

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

120. JAHRGANG

1949

ERSTES HALBJAHR

SEITE 653—1444

APRIL BIS JUNI



P. 52/49 / Ib

Herausgeber und für den Inhalt verantwortlich: Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanien-Allee 35, für den Verlag: Hans Kaesser, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79. Verlag: Akademie-Verlag GmbH., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 35 02, 42 64 12 u. 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 350 21. Bestell- und Verlagsnummer dieses Vierteljahrsbandes: 1007/120/II-Qu. Preis DM 55,—, zuzüglich Porto- und Versandkosten.

Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 273/4022 — Nr. 519. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.

Nr. 13/14  
S. 653—756

1949. I.  
6. April

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

I. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH., Berlin

## Inhalt

Geschichte der Chemie .....		653	
A. Allgemeine und physikalische Chemie .....	654	b) Organische Verbindungen .....	717
A <sub>1</sub> Aufbau der Materie .....	650	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren .....	718
A <sub>2</sub> Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie .....	661	d) Medizinische und toxikologische Analysen .....	719
A <sub>3</sub> Thermodynamik, Thermochemie .....	663		
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung, Kolloidchemie .....	664	H. Angewandte Chemie .....	720
B. Anorganische Chemie .....	665	I. Allgemeine chemische Technologie .....	720
C. Mineralogische und geologische Chemie .....	666	II. Feuerschutz, Rettungswesen .....	—
D. Organische Chemie .....	667	III. Elektrotechnik .....	720
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie .....	667	IV. Wasser, Abwasser .....	721
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie, Naturstoffe .....	675	V. Anorganische Industrie .....	722
Kohlenhydrate .....	691	VI. Siliciumchemie, Baustoffe .....	724
Glucoside .....	691	VII. Agrilkulturchemie, Schädlingsbekämpfung .....	726
Alkaloide .....	694	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallverarbeitung .....	728
Terpen-Verbindungen .....	—	IX. Organische Industrie .....	732
Natürliche Farbstoffe .....	—	X. Färberei, Organische Farbstoffe .....	737
Gallensäuren .....	—	XI. Farben, Anstriche, Lacke, Harze, Plastische Massen .....	739
Sterine .....	—	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata .....	742
Hormone .....	—	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik .....	—
Vitamine .....	695	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke .....	—
Proteine .....	695	XV. Gärungsindustrie .....	743
Andere Naturstoffe .....	696	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel .....	744
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin .....	697	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungsmittel, Wachse, Bohnermassen usw. ....	747
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	—	XVIII. Faser- und Spinnstoffe, Holz, Papier, Cellulose, Kunstseide usw. ....	749
E <sub>2</sub> Enzymologie, Gärung .....	697	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle .....	753
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ....	699	XXI. Leder, Gerbstoffe .....	—
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	701	XXII. Leim, Gelatine, Klebmittel usw. ....	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	703	XXIII. Tinte, Hektographenmassen n. a. Spezialpräparate .....	—
E <sub>6</sub> Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, Hygiene .....	706	XXIV. Photographie .....	—
F. Pharmazie, Desinfektion .....	710		
G. Analyse, Laboratorium .....	712		
a) Elemente und anorganische Verbindungen .....	713		
Bibliographie: 653. 656. 661. 665. 637. 697. 701. 700. 710. 712. 720. 721. 727. 732. 747. 758.			

Buchbesprechungen: 661. 719. 732.

## Namenregister

- Alekin [667].  
 Allied Chemical & Dye Corp. 727.  
 Aluminum Co. of America 731.  
 American Cyanamid Co. 723, 730, 735, 737, 739.  
 American Enka Corp. 752.  
 American Viscose Corp. 733, 752.  
 Anderson, G. W. 686.  
 Anderson, R. B. 665.  
 Angelo 680.  
 Anyan, v. 706.  
 Arbusow 653.  
 Archer 685.  
 Aries 732.  
 Arley 658.  
 Atamanenko 712.  
 Atlantic Refining Co. 756.  
 Austenal Labor. Inc. 731.  
 Bagotzki 662.  
 Bakken 665.  
 Baldwin 718.  
 Bardin 728.  
 Barker 695.  
 Barnes 717.  
 Barrick 681.  
 Barsukow 726.  
 Bartenev 725.  
 Basset 701.  
 Bates 673.  
 Batujew 679.  
 Becker 754.  
 Beckwith 739.  
 Beke 742.  
 Belcher 714.  
 Belitzin 749.  
 Beljankin 725.  
 Bellamy 716.  
 Below 660.  
 Benfield 656.  
 Benjaminowitsch 720.  
 Berenbljum 712.  
 Beresina 749.  
 Berg 717.  
 Beringer 708.  
 Berkowitsch 746.  
 Berman 685.  
 Bernardini 657.  
 Bernstorff 729.  
 Berthier, G. 671.  
 Berthier, J. 703.  
 Bertrand 697.  
 Besborodow 653.  
 Betts 659.  
 Beyler 695.  
 Bird 738.  
 Black 701.  
 Blackman 664.  
 Bloch 704.  
 Bochvar 728.  
 Boehm 711.  
 Bograchow 681.  
 Boki 660.  
 Bonnier 702.  
 Booser 755.  
 Booth [661].  
 Boucher 743.  
 Bowland 705.  
 Bradshaw 712.  
 Bras 676.  
 Braun 755.  
 Bridge 658.  
 Bridgman 665.  
 Brown 668.  
 Bruens 708.  
 Brunninghaus 671.  
 Burkhardt 731.  
 Burndy Engng. Co., Inc. 720.  
 Burnett 676.  
 Burton 669.  
 Butusow 655.  
 Byerly 667.  
 Cacciapuoti 657.  
 Cădăriu 716.  
 California Research Corp. 736.  
 Camerino 669.  
 Cameron 750.  
 Campardou 753.  
 Campbell 673.  
 Cannon 706.  
 Carter 685.  
 Caulfield 730.  
 Celanese Corp. of America 737, 751.  
 Chaikin 673.  
 Chaikoff 701.  
 Chapelle 671.  
 Charitonow 745.  
 Chasan 729.  
 Chatterjee 749.  
 Cheetham 754.  
 Chenot 661.  
 Chernack 667.  
 Chlebnikowa 710.  
 Chlopin 653.  
 Choppin 670.  
 Choucroun 700.  
 Chripatsch 716.  
 Ciba Pharmaceutical Products Inc. 736.  
 Clark, J. C. 658.  
 Clark, N. O. 664.  
 Clément 670.  
 Colby 663.  
 Cole 714.  
 Connell jr. 663.  
 Cooke 660.  
 Cottrell 674, 675.  
 Council on Pharmacy and Chemistry of the American Medical Association, Philadelphia and London [712].  
 Cowley 672.  
 Crane Co. 731.  
 Cunha 705.  
 Cutforth 667.  
 Dashiell 754.  
 Daudel, P. 671.  
 Daudel, R. 671.  
 Dawwalter 725.  
 Davies 657.  
 Davoll 694.  
 Day 675.  
 Deal 712.  
 Decius 670.  
 Deekenbrock 703.  
 Defay 655.  
 Deicha 660.  
 Dekatow 727.  
 Demarcq 747.  
 Dergunow 655.  
 Despo Mfg. Co., Ltd. 732.  
 Dessert 686.  
 Diezfulusy 700.  
 Diemair 748.  
 Dikiss 746.  
 Di-Met Proprietary Ltd. 739.  
 Dinsley 739.  
 Do All Co. 747.  
 Dobrjanski 653.  
 Donn 754.  
 Dow Chemical Co. 756.  
 Drake 674.  
 Driver-Harris Co. 731.  
 Drobis 709.  
 Dubois 754.  
 Ducet 718.  
 Duchesne 671.  
 Dulmage 673.  
 Du Pont de Nemours, E., L., & Co. 726, 733, 740, 741.  
 Durou 742.  
 Eastman Kodak Co. 738.  
 Eaton 674.  
 Eck 673.  
 Eckert 750.  
 Ehbrenberger 702.  
 Elliot 704.  
 Ellis-Foster Co. 741.  
 Elsaesser 709.  
 Emslie 656.  
 English 664.  
 Ensminger 705.  
 Eppendahl [753].  
 Erdmann 748.  
 Erdmann-Jesnitzner 729.  
 Euler, v. 684, 700.  
 Evans, R. L. 677.  
 Evans, T. H. [701].  
 Ewing 713.  
 Farrar 695.  
 Fearing 673.  
 Federal Telephone and Radio Corp. 721.  
 Fedorow 739.  
 Feiert 751.  
 Felsing 673.  
 Fenske 755.  
 Ferretti 753.  
 Ferris 684.  
 Finck 663.  
 Fischer 710.  
 Fling 678, 701.  
 Flörcken 708.  
 Fox 678.  
 Fraenkel 703.  
 Frankel 657.  
 Freudenberg 691.  
 Fruton 696.  
 Gad 721.  
 Gallicco 669.  
 Gavard 697.  
 Gen 675.  
 General Aniline & Film Co. 753.  
 Gesburg 725.  
 Giauque 674.  
 Gibbs 730.  
 Giehler 738.  
 Giella 678.  
 Ginzler 738.  
 Glatt 671.  
 Gleditsch 665.  
 Glucheni 705.  
 Goetz 740.  
 Goldfarb 684.  
 Golubzowa 706.  
 Gorbunow 660.  
 Gordon 674.  
 Gore 717.  
 Gorkowa 726.  
 Gould 654.  
 Gräser 710.  
 Grammaticakis 680.  
 Gregor 665.  
 Gries 708.  
 Griffiths 720.  
 Grudskaja 710.  
 Grummitt 680.  
 Guiter 715.  
 Gulland 695, 696.  
 Gupta 656.  
 Haab 697.  
 Haar, ter 715.  
 Haas 708.  
 Haeseler 744.  
 Hahn [697].  
 Haley [710].  
 Halford 662, 665.  
 Hall, R. H. 683.  
 Hall, W. K. 665.  
 Hall Laboratories, Inc. 756.  
 Hanahan 701.  
 Hann [653].  
 Hanson 704.  
 Harnsnape 660.  
 Harkness 703.  
 Harrison 737.  
 Harting 659.  
 Harvey 659.  
 Haskelberg 677.  
 Hasselquist 684.  
 Haszler 708.  
 Hayden 654.  
 Hazen 658.  
 Headington 679.  
 Heilbron 695.  
 Herrington [747].  
 Hersh 755.  
 Herzberg 709.  
 Hess jr., C. 654.  
 Heß, P. [710].  
 Heuberger 720.  
 Hey 683, 685.  
 Heyden Chemical Corp. 740.  
 Hibbert [701].  
 Hilditch 748.  
 Hinshelwood 667, 699, 700.  
 Hirst 691.  
 Hoare 730.  
 Hodgson 737.  
 Hoffmann 656.  
 Holland 693.  
 Holterhoff 752.  
 Holzman 717.  
 Homerberg [732].  
 Horowitz 701.  
 Hovis 729.  
 Huettig 729.  
 Huffman 674.  
 Hughes 656.  
 Hutington 656.  
 Industrial Rayon Corp. 736.  
 Inghram 654.  
 Irvam 702.  
 Iwanow 725.  
 Jackman 685.  
 Jacob 691.  
 Jacobsen 657.  
 Jacquier 681.  
 Jantowski 675.  
 Jedlicka 720.  
 Jödicke 755.  
 Johnson 661.  
 Johnson & Johnson 752.  
 Jones, G. 663.  
 Jones, J. K. N. 691.  
 Jones, S. T. 753.  
 Kainarski 724.  
 Kallmann 714.  
 Kamnew 746.  
 Kaplan 709.  
 Karger 708.  
 Karrer 697.  
 Kasanski 679.  
 Katscherowa 712.  
 Kawejew 666.  
 Kegel 722.  
 Kenner 691.  
 Kerr 676.  
 Ketelaar 659.  
 Kewdin 719.  
 Keyes 663.  
 Kiel [727].  
 King 719.  
 Kisewetter 745.  
 Kitaigorodski 653, 724.  
 Kleiner [706].  
 Klemm 653.  
 Klimow 754.  
 Kljutscharew 751.  
 Knisely 704.  
 Knunjanz 675.  
 Koch 755.  
 Koefoed 710.  
 Koepfli 677.  
 Kofoed-Hansen 657.  
 Kondakowa 684.  
 Konokotin 745.  
 Konokotina 746.  
 Kosharin 747.  
 Koslow 695.  
 Kosterlitzky 732.  
 Krause 708.  
 Krause, D. 707.  
 Kreschkow 724.  
 Kretschmer 673.  
 Kröber 710.  
 Landgraf jr. 729.  
 Laning 655.  
 La Planche 728.  
 Larenkow 724.  
 Latner 704, 719.  
 Leduc 754.  
 Lee 717.  
 Lehmann [719]\*.  
 Leman 675.  
 Lennox 655.  
 Leonard 695.  
 Lepoutre 675.  
 Lessnitschenko 724.  
 Levi 674.  
 Lewin 707.  
 Lewis, K. G. 728.

- Lewis, P. R. 699.  
700.  
Lewschin 660.  
Liberman 679.  
Libman 722.  
Lindsley 714.  
Liosnjanskaja 725.  
Lipatow [663].  
Lissak 706.  
Lobunetz 717.  
Lüüv 684.  
Loedhkarew 725.  
Louisfert 659.  
Lukjanow 745.  
Lythgoe 691. 693.  
694.  
McBain 672.  
Machu 730. [732]\*.  
McKag 747.  
MacLagan 719.  
Maddison 748.  
Majumdar 656.  
Maimykin 725.  
Manil 702.  
Manthey 721.  
Marielalla 684.  
Marks 729.  
Marsden jr. 672.  
Marsh 680.  
Marston 699.  
Masters [747].  
Matetzki 749.  
Mathieson Chemical  
Corp. 747.  
Matsen 712.  
Matson 755.  
Mattos, de 744.  
Maxted 668. 669.  
Maynard 677.  
Mead 677.  
Meggers 654.  
Meixner 656.  
Melnick 705.  
Melpolder 679.  
Merten 698.  
Meulen, van der 655.  
Mille, De [720].  
Miller 686.  
Minajew 706.  
Minard 678.  
Misgeld 709.  
Mitchell 702.  
Monsanto Chemical  
Co. 711. 735. 742.  
Montclair Research  
Corp. 741.  
Morgan 751.  
Morton 750.  
Mosskwin 720.  
Motailenko 745.  
Mourgue 697.  
Mousseron 681.  
Mowbray 704.  
Moyle 718.  
Mulvaney 677.  
Murphy 677.  
National Distillers  
Products Corp. 744.  
Nicaro Nickel Co.  
725.  
Nicholson 673.  
Nieder 740.  
Nieman 717.  
Nikischkina 727.  
Nikolajew 746.  
Nikolajewa 707.  
Nipa Laboratories,  
Ltd. 711.  
Nolken 724.  
Nowakowska 673.  
Oliver 674.  
Ordin 687.  
Oriani 672.  
Oser 705.  
Oserow 755.  
Overbeck [665].  
Pader 705.  
Paille 701.  
Pappas 665.  
Paquot 747.  
Parker 717.  
Parsons jr. 713.  
Paschke 710.  
Pauling 654.  
Peacocke 700.  
Pearson 662.  
Peck jr. 658.  
Penner 663.  
Pennsylvania Salt  
Mfg. Co. 725.  
Perdue 708.  
Pereplettschik 748.  
Peschanski 712.  
Peterson 684.  
Petrov 689.  
Petschorf 753.  
Pfisterer 660.  
Pierson 678.  
Planck [653].  
Platt 688.  
Plyler 670.  
Polinkowskaja 724.  
Ponomarewa 696.  
Popowa 660.  
Porter 744.  
Posin 664.  
Pottevin 754.  
Preacher 706.  
Prey 666.  
Price 658. 670.  
Prigogine 655.  
Proske 743.  
Pullman 671.  
Quaker Chemical  
Products Corp. 734.  
Querzoli 657.  
Quintin 662.  
Rapport 677.  
Ratschow 707.  
Raub [732].  
Ray 681.  
Redemann 675.  
Rein 751.  
Remesow 726.  
Reynolds Metals Co.  
725.  
Rheinländer 754.  
Richtmyer [653].  
Riebeling 706.  
Rienäcker 656.  
Rindk 713.  
Rippel 743.  
Roberts 671.  
Robinson 662.  
Rodie 697.  
Rodiumow 655.  
Roesch 728.  
Rohner 675.  
Romanischina 719.  
Roser 658.  
Rothaug [706].  
Ruby [706].  
Rudall 703.  
Rudeman 720.  
Rueggeberg 667.  
Rumjanzewa 729.  
Rytina 682.  
Saba 749.  
Saikowa 746.  
Salsbury 714.  
Sann [706].  
Šantavý 694.  
Saper 689.  
Saretzki 728. 729.  
Sarkar 749.  
Sarry 656.  
Sattler 691.  
Savary 677.  
Searisbrick 718.  
Scharkow 702.  
Schiessler 682.  
Schindler 711.  
Schmidt 728.  
Schmidt-Hieber [656].  
Schöberl 717.  
Schrüder 748.  
Schubert 660.  
Schulek 714.  
Schantz 704.  
Schulz, J. J. 710.  
Schulz, W. 709.  
Schurygina 660.  
Schwab [697].  
Sease 717.  
Seelich 748.  
Selwood 667.  
Semljannikow 745.  
Senear 677.  
Shapiro 656.  
Sheehan 680.  
Silverstein 723.  
Sirkar 749.  
Skark 751.  
Skelly Oil Co. 755.  
Skobetz 712.  
Skorodumow 676.  
Skworzow 653.  
Slankis 703.  
Slater 722.  
Smith, C. H. 670.  
Smith, H. 696.  
Smith, N. O. 655.  
Smyth 672.  
Socony-Vacuum Oil  
Co., Inc. 756.  
Sognnaes 705.  
Sommer 676.  
Souhay 712.  
Squibb, E. R., &  
Sons 711.  
Srebniak 745.  
Ssenmenski 753.  
Sserebrjakow 749.  
Ssidjakin 753.  
Ssobetzki 702.  
Ssokolik 675.  
Ssolomin 724.  
Stafford 717.  
Stalberg 746.  
Standard Oil Co.  
756.  
Standard Oil Deve-  
lopment Co. 733.  
752.  
Steucl 698.  
Stevenson 654. 670.  
Stockes 662.  
Stroh 747.  
Strunz [661]\*.  
Sugden 658. 670.  
Sulphite Products  
Corp. 736.  
Svidershaya 728.  
Swain 668.  
Swift 717.  
Szwarc 671.  
Tarbell 676.  
Tatarinowa 747.  
Taylor 663.  
Teague 708.  
Teas 701.  
Temple 676.  
Tennessee Products  
Corp. 752.  
Teterkin 721.  
Thelin 655.  
Therapeutic Research  
Corp. Ltd. 711.  
Thiele 721.  
Thiemens [710].  
Thienes [710].  
Thomas 754.  
Thomsen 709.  
Tietze 710.  
Timler Engng. Co.  
741.  
Tinkler [747].  
Tishler 678.  
Tkatschenko 716.  
Todd 691. 693. 694.  
Tschenzowa 666.  
Tully 674.  
Turner & Newall  
Ltd. 725.  
Tylecot 750.  
Tyler [720].  
Tyndall [653].  
Uebel 738.  
Umstätter 664.  
United Shoe Machi-  
nery Corp. 752.  
United States of  
America, Secretary  
of Agriculture 733.  
United States Gyp-  
sum Co. 726.  
United States Rub-  
ber Co. 741. 743.  
Upjohn Co. 734.  
Urin 744.  
Vavon 680.  
Verwey [665].  
Vico Products Inc.  
711.  
Völker 707.  
Vogel 663.  
Waldner 691.  
Walker 669.  
Wallerstein Co., Inc.  
711.  
Walsh 654.  
Walther 754.  
Walton 706.  
Warner 704.  
Webber 661.  
Wedenejewa 666.  
Weed 739.  
Weizmann 681.  
Wexler 728.  
Wereschtschagina  
746.  
Westerveld 715.  
Whitmore 676. 682.  
Whittington 703.  
Wickert 730.  
Wiebe 675.  
Willard 669.  
Williams, R. R. 657.  
Williams, R. S. [732].  
Williams, V. Z. 717.  
Windisch 743.  
Winogradow 754.  
Winternitz 681.  
Wirén 750.  
Wolfe, J. K. 676.  
Wolfe, W. C. 702.  
Wolfenden 674. 675.  
Woltschanow 724.  
Wood, J. W. 702.  
Wood, S. E. 674\*.  
Wood, W. S. 722.  
Woodbridge 679.  
Wootton 719.  
Wrinch 695.  
Wwedenski 725.  
Yagoda 658.  
Yoc 714.  
Zapffe 729.  
Zerban 691.  
Zigler 725.  
Zjutupa 660.  
Zublin 747.

## Chemisches Zentralblatt

Der Anschluß an das 1. Quartal 1945 wird hergestellt durch die als Sonderbände erscheinenden

Ergänzungsbände und Register

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N

In der neuen Schriftenreihe: „Scientia Chimica“ ist  
soeben erschienen

Walter Bauklöh

## Physikalisch-chemische Grund- lagen der Metallurgie

Die moderne Metallurgie verdankt ihre jüngsten Fortschritte der sinnvollen Anwendung physikalisch-chemischer Grundgesetze auf das Studium metallurgischer Reaktionen. Die Beherrschung metallurgischer Verfahren setzt die Kenntnis aller Beziehungen voraus, welche man einhalten muß, um das beabsichtigte Endziel, d. h. die gewünschte Endanalyse des zu erschmelzenden Metalles, anzustreben.

In der Praxis hat die physikalisch-chemische Denkweise nur sehr zögernd ihren Einzug gehalten, da die vorhandenen einschlägigen Lehrbücher nur vereinzelt die Anwendungsmöglichkeit der physikalisch-chemischen Beziehungen auf die Metallurgie klarer erkennen lassen.

Der Verfasser hat sich aus diesem Grunde die Aufgabe gestellt, die physikalisch-chemische Betrachtungsweise an einer größeren Zahl metallurgischer Reaktionen zu erläutern. Neben der Ableitung der wichtigsten Grundgesetze werden jeweils einschlägige Beispiele aus der Praxis durchgesprochen. Das Buch richtet sich daher sowohl an der Studierenden der Metallurgie als auch an den in der Praxis stehenden Metallurgen.

XVI + 304 Seiten

1949

Broschiert DM 20.—, gebunden DM 25.—

(Bestell- und Verlagsnummer: 2019/1)

Bestellungen an eine wissenschaftliche Buch-  
handlung oder direkt an den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

# Chemisches Zentralblatt

1949. I. Halbjahr

Nr. 13/14

6. April

## Geschichte der Chemie.

W. M. Rodionow, *Alexander Je. Arbusow*. Vf. gibt eine Beschreibung der wissenschaftlichen Tätigkeit des Akademikers A. JE. ARBUSOW auf den Gebieten der organ. u. physikal. Chemie anlässlich dessen 70jährigen Geburtstages. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR.] 18. Nr. 1. 62—66 Jan. 1948.) 297.1

I. I. Kitaigorodski, *Ilja Wassiljewitsch Grebenschtschikow und die Rolle des Glases in der gegenwärtigen Technik*. Gedenkworte aus Anlaß des 60. Geburtstages des sowjet. Akademiemitgliedes I. W. GREBENSCHTSCHIKOW (geb. 25. November 1887), dessen Tätigkeit (1915—1947) eng mit der Entw. der sowjet. Glasindustrie, bes. der Herst. opt. Gläser verbunden ist. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 153—57. März/April 1948. Moskau.) 146.1

—, *Professor Dr.-Ing. Hans Leberle zum 70. Geburtstag*. Am 29. August 1948 beging der o. Prof. Dr.-Ing. HANS LEBERLE, Inhaber des Lehrstuhles für chem. Technologie der Mälzerei u. Brauerei an der Brauwissenschaftlichen Fakultät der TH München-Weihenstephan u. Vorstand der Versuchs- u. Lehrbrauerei Weihenstephan, seinen 70. Geburtstag. Seine wissenschaftliche u. literar. Tätigkeit wird gewürdigt. — Lichtbild im Original. (Brauwelt 1948. 350. 19/8.) 149.1

A. Je. Arbusow, *Alexander Michailowitsch Butlerow*. (Zum 120. Jahrestage seiner Geburt). Erinnerungsworte auf den am 25. August (6. September) 1828 in Tschistopol (Gouvernement Kasan) geborenen u. am 5. (17.) August 1886 verstorbenen russ. Organiker BUTLEROW, der sich auch bes. Verdienste um die St. Petersburger Akademie der Wissenschaften erworben hatte. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1948. Nr. 8. 32—35. Aug.) 146.1

Klemm, *D. N. Prjanischnikow* † Nachruf auf den am 7. November 1865 in Kjachta (Sibirien) geborenen u. am 30. April 1948 mit 83 Jahren verstorbenen russ. Agrikulturchemiker, Professor der TIMRJASEW-Akademie bei Moskau. — Lichtbild. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst 2. 62. März/April 1948.) 149.1

—, *Dimitrij N. Prjanischnikow* †. (Vgl. vorst. Ref.). (Dtsch. Landwirtschaft. 2. 81. Juni 1948.) 149.1

A. F. Dobrjanski, *Jewgeni Wladimirowitsch Alexejewski (1893—1947)*. Nachruf auf den bes. auf analyt. Gebiet tätigen Chemiker. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 301—03. 1947.) 240.1

N. G. Chlopın, *Dreißig Jahre sowjetische Histologie*. Übersichtsbericht. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 24. 229—46. Sept./Okt. 1947.) 183.2

W. I. Skworzow, *Die Pharmakologie während dreißigjähriger Sowjetmacht*. Ausführliche Wiedergabe der auf dem Gebiet der Pharmakologie in der UdSSR in den letzten 30 Jahren geleisteten Arbeit. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] 10. Nr. 5. 3—48. Sept./Okt. 1947.) 146.2

M. A. Besborodow, *Die physikalische Chemie der Silicate in den Arbeiten russischer Wissenschaftler des 18. Jahrhunderts*. Zusammenfassende Übersicht mit zahlreichen Literaturangaben. Als Begründer der Silicatechemie Rußlands hat neben GMELIN (1709) u. WINOGRADOW (1720—1758) LOMONOSSOW zu gelten, der ab 1752 Kurse zur physikal. Chemie leitete, in deren Rahmen auch Silicatprobleme behandelt wurden. (Природа [Natur] 37. Nr. 7. 70—74. Juli 1948.) 146.2

Raymond M. Hann and Nelson K. Richtmyer, *The Collected Papers of C. S. Hudson*. Vol. 2. London: H. K. Lewis and Co., Ltd. 1948. (XVI+899—1694 S.)

Max Planck, *Wissenschaftliche Selbstbiographie*. Mit einem Bildnis und der von Max v. Laue gehaltenen Traueransprache. Leipzig: Joh. Ambrosius Barth. 1948. (34 S.) DM 2,40.

John Tyndall, *Vision and Experiment. Faraday and seine Entdeckungen*. Ulm: Ebner-Verlag. 1948. (169 S.) 8°. = Forschung und Humanität. Bd. 5. DM 6,80.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Linus Pauling, *Ungelöste Probleme der Strukturchemie*. Zusammenfassender Vortrag über noch ungelöste Fragen der Struktur u. Konstitution, speziell anorgan. Verbindungen. Kurz berührt werden auch Fragen der organ. u. biolog. Chemie. (Chem. Engng. News 25. 2970—73. 3045. 13/10. 1947. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)

110.10

Robert F. Gould, *Benennung des Elements 61*. Für das Element 61 wurden bisher die Bezeichnungen Illinium, Florentium u. Cyclonium vorgeschlagen. Die Prioritätsansprüche werden kurz gestreift. (Chem. Engng. News 25. 2555—56. 8/9. 1947.)

110.12

William F. Meggers, *Elektronenkonfiguration der Elemente der seltenen Erden*. An Hand der vorliegenden Literatur werden tabellar. die Elektronenkonfigurationen der Elemente mit den Atomnummern 58—71 u. 90—96 aufgeführt. (Science [New York] 105. 514—16. 16/5. 1947. Washington, National Bureau of Standards.)

110.12

D. P. Stevenson, *Über die Massenspektren von Wasserstoff und Deuterium*. Auf Grund plausibler Annahmen über die Wahrscheinlichkeit von elektronenstoßbindierten Übergängen bei H u. D wurde ausgerechnet, daß die relative Intensität von H<sup>+</sup> im Massenspekt. von H 2,3 mal so groß sein müßte wie die von D<sup>+</sup> im Massenspekt. von D bei Ionisation durch Elektronen von weniger als 35 eV. Dieser Wert wird mit den experimentellen verglichen: 2,8 für 22 eV, 1,5 für 30 eV, 1,9 für 100 eV (vgl. BLEAKNEY, C. 1937. II. 2129 u. BAUER u. BEACH, J. chem. Physics 15. [1947.] 150). (J. chem. Physics 15. 409—11. Juni 1947. Emeryville, Calif., Shell Development Co.)

194.13

Mark G. Inghram, C. Hess jr. und Richard J. Hayden, *Isotopenzusammensetzung des Samariums*. Die Isotopenzus. des Sm wird elektrometr. bestimmt, so daß sie unabhängig von anderen Messungen wird. Die Ergebnisse sind: 144: 3,16 ± 0,10%; 147: 15,07 ± 0,15%; 148: 11,27 ± 0,11%; 149: 13,84 ± 0,14%; 150: 7,47 ± 0,07%; 152: 26,63 ± 0,26%; 154: 22,53 ± 0,22%. Aus dieser Isotopenzus. wird ein Atomgewicht von 150,35 berechnet, während der chem. bestimmte Wert 150,37 beträgt. Die oberen Grenzen für ein mögliches Vork. der übrigen Isotopen von 140—158 werden angegeben. Die α-Aktivität, die bisher dem Isotop mit der M. 146 zugeschrieben wurde, müßte demnach eine Halbwertszeit von höchstens 2 · 10<sup>7</sup> Jahren haben, was mit den geolog. Schlüssen in Widerspruch steht, so daß die α-Aktivität vielleicht einem häufiger vorkommenden Isotop zugeschrieben werden muß. (Physic. Rev. [2] 73. 180. 15/1. 1948. Chicago, Ill., Argonne National Labor.)

204.13

A. D. Walsh, *Einflußgrößen auf die Festigkeit von Bindungen*. Vers. einer vorwiegend qualitativen Behandlung der wichtigsten Faktoren, die für die Stärke von Bindungen von Bedeutung sind (vgl. auch C. 1947. 1357). Als Maß für die Festigkeit der Bindungen in einem Mol. wird die Bindungsenergie E eingeführt, die nur im Falle des Wasserstoffes streng ident. mit der Dissoziationsenergie D ist, jedoch bei anderen zweiatomigen Moll. nur noch näherungsweise gleich D ist. Für mehratomige Moll. können häufig beträchtliche Abweichungen zwischen D u. E auftreten, da die Festigkeit der einzelnen Bindungen in ihnen voneinander abhängen u. sich bei Dissoziation die übrigbleibenden Bindungen in ihrer Stärke ändern. So ist in H<sub>2</sub>O die OH-Bindung stärker als im OH-Radikal. Es ist dabei D (H—OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (~118) > E(H—OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (~110) > D(O—H)<sub>OH<sub>rad</sub></sub> (~100 kcal/Mol). Die Bindungsfestigkeit kann nicht als absolut konstant, sondern muß von Mol. zu Mol. als variierend angesehen werden. Je elektronegativer eines oder beide Atome eines Mol. sind, desto größer ist die Bindungsfestigkeit, so daß mithin E(H—F)<sub>HF</sub> = 148 > E(H—OH)<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 110 > E(N—H)<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 93 > E(C—H)<sub>CH<sub>rad</sub></sub> = 80 kcal/Mol ist. Bei Bindungen zwischen Atomen der gleichen Art nimmt die Festigkeit derselben mit dem Atomgewicht innerhalb jeder Gruppe des Period. Systems ab, wie z. B. E(F<sub>2</sub>) = 64 > E(Cl<sub>2</sub>) = 58 > E(Br<sub>2</sub>) = 46 > E(I<sub>2</sub>) = 36 kcal/Mol. Da ein 2 p-Elektron vom Kern weiter entfernt ist als ein 2 s-Elektron, ist ein Atom elektronegativer, wenn es eine 2 s- statt einer 2 p-Valenz tätigt u. die 2s-Bindung daher stärker als die 2 p-Bindung ist. In den Wasserstoffverb. wirkt daher ein Atom um so elektronegativer, je größer der s-Anteil in seiner Valenzbetätigung ist, z. B. Vinyl-X- gegenüber Äthyl-X-Bindungen. Auch bei C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X ändert sich die Festigkeit der zentralen C—C-Bindung mit dem stärkeren oder schwächeren elektronegativen Charakter der X-Gruppe. Der Acetylenkohlenstoff übt ebenfalls eine stärkere Elektronenanziehung aus als der Äthylenkohlenstoff; dementsprechend ist die Dissoziationskonstante von CH<sub>3</sub>C·CO<sub>2</sub>H wesentlich höher als die von CH<sub>2</sub>:CH·CO<sub>2</sub>H. Außerdem nimmt die Bindungsfestigkeit einer



Bindung mit der Polarität ab. Die geringsten Änderungen der Bindungsfestigkeit bei Wechsel der Polarität sind zu erwarten bei niedrigen Kernladungen u. wenn beim negativsten Atom keine einsamen Elektronenpaare auftreten wie z. B. bei den CH-Bindungen in 4wertigen C-Verbindungen. An Hand von Peroxyden, Halogenen u. Glyoxal wird die Tatsache erörtert, daß überstarke Elektronegativität die Bindungsfestigkeit auch verringern kann, wenn die Atome so dicht zusammentreten, daß eine merkliche Abstoßung der Kerne resultiert. Weitere Schwächungsmomente der Bindungsfestigkeit sind in der Abstoßung durch parallele gefüllte Elektronenschalen zu erblicken. (J. chem. Soc. [London] 1948. 398—406. April. Cambridge, England, Labor. of Phys. Chem.) 300.15

W. P. Butusow, *Über den kovalenten Radius des Sauerstoffs*. Die kovalenten Radien der wichtigsten Elemente wurden von PAULING u. HUGGINS (C. 1934. I. 3303) eingeführt; inzwischen verbesserte Werte bes. für F, N, O bei SCHOMAKER u. STEVENSON (C. 1941. II. 2049). Für den kovalenten Radius von O ergibt sich danach auf Grund der Unters. an  $H_2O_2$  (statt 0,66 Å) 0,74 Å. BERNAL u. Mitarbeiter (C. 1936. I. 2901) geben für  $BaO_2$  den kovalenten Radius O—O zu 0,64 Å an. Dieses Resultat wird vom Vf. angegriffen u. wie bei  $H_2O_2$  zu 0,735 Å gefunden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1411—13. 1/12. 1947.) 421.15

I. Prigogine und R. Defay, *Über die Zahl der unabhängigen Bestandteile und die Phasenregel*. Kurze krit. Betrachtung zur Feststellung der unabhängigen Bestandteile der Phasenregel. (J. chem. Physics 15. 614—15. Aug. 1947. Brüssel, Univ.) 205.23

Je. P. Dergunow, *Schmelzdiagramme ternärer Systeme aus den Fluoriden von Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium*. Die Schmelzdiagramme tern. Systeme der Alkalifluoride haben wegen der Bldg. fester Legg. u. eutekt. Schmelzen mit hoher F.-Erniedrigung theoret. Interesse. Während beim bin. Syst. LiF-RbF eine F.-Erniedrigung um  $330^\circ$  von der niedriger schmelzenden Komponente (Rb,  $780^\circ$ ) bis zum Eutektikum auftritt, ist die F.-Erniedrigung im tern. Syst. LiF-NaF-RbF demgegenüber nur geringfügig größer ( $354^\circ$ ), was wahrscheinlich darauf beruht, daß bereits beim bin. Syst. die dichtest mögliche Packung (im wesentlichen) erreicht ist. Übersicht über die Eigg. der Alkalifluoride einzeln u. der sechs möglichen tern. Systeme. Beim tern. Syst. LiF-KF-RbF geht die Krystallisationskurve als Gerade von der Seite LiF-RbF zur Seite LiF-KF im Schmelzdiagrammdreieck LiF-KF-RbF (F. 450 bis  $492^\circ$ , Krystallisationszone der festen Lsg. 75,4%, von LiF 24,6%); beim Syst. NaF-KF-RbF zeigt die Krystallisationskurve ein Minimum in der Nähe der Seite NaF-RbF (F. 644— $710^\circ$ ; Krystallisationszone der festen Lsg. 55,6, von NaF 44,4%). Im Gegensatz zu diesen beiden Systemen sind beim Syst. LiF-NaF-RbF 3 Krystallisationszonen vorhanden (NaF 59,4; LiF 21,1; RbF 19,5%). Tern. eutekt. Punkt bei  $426^\circ$ ; Mol-% NaF 6,5; LiF 46,5; RbF 47. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1369—72. 1/12. 1947.) 421.23

Jack H. Thelin und P. A. van der Meulen, *Das System Ammoniumnitrat-Ammoniumsulfamat*. Der F. des Ammoniumsulfates der Amidosulfonsäure wird zu  $132,9^\circ$  bestimmt, eine dilatometr. Unters. ergibt die Existenz nur einer kryst. Modifikation zwischen  $47^\circ$  u. dem Schmelzpunkt. Der eutekt. Punkt des Syst.  $NH_4NO_3-NH_4SO_3NH_2$  liegt bei  $75,3^\circ$  u. einem Geh. von ca. 54,8% Ammoniumsulfamat, die festen Bodenkörper sind  $NH_4NO_3$  u.  $NH_4SO_3NH_2$ . Die Umwandlungstemp. von  $NH_4NO_3$  (I)  $\rightleftharpoons$   $NH_4NO_3$  (II) wird zu  $125,7^\circ$  ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1796—98. Mai 1948. New Brunswick, Univ.) 205.23

Stephen H. Laning und P. A. van der Meulen, *Die Systeme Ammoniumsulfamat-Natriumsulfamat und Natriumsulfamat-Natriumnitrat*. (Vgl. vorst. Ref.) Ammoniumsulfamat u. Natriumsulfamat bilden die Verb.  $2NH_4SO_3NH_2 \cdot 5NaSO_3NH_2$ , welche bei  $213 \pm 1^\circ$  kongruent schmilzt. Das Eutektikum zwischen Ammoniumsulfamat u. der 2:5-Verb. liegt bei  $118,8^\circ$ , die Schmelze enthält dabei 16,95% Natriumsulfamat. Das Eutektikum zwischen Natriumsulfamat u. der 2:5-Verb. liegt in der Nähe von  $212^\circ$ , die dazugehörige Schmelze enthält 73,0% Natriumsulfamat. Natriumsulfamat u. Natriumnitrat geben die Verb.  $NaSO_3NH_2 \cdot NaNO_3$ , welche bei  $205,7^\circ$  schmilzt. Das Eutektikum zwischen Natriumsulfamat u. der 1:1-Verb. liegt bei  $199^\circ$ , wobei die Schmelze 28,5%  $NaNO_3$  enthält, das Eutektikum zwischen  $NaNO_3$  u. der 1:1-Verb. liegt bei  $205^\circ$ , die Schmelze enthält 43,4%  $NaNO_3$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 1799 bis 1800. Mai 1948. New Brunswick, Univ.) 205.23

Norman O. Smith und Charles S. Lennox, *Die Systeme Chromammoniumsulfat-Ferriammoniumsulfat-Wasser und Chromammoniumsulfat-Aluminiumammoniumsulfat-Wasser bei  $25^\circ$* . Die beiden Systeme zeigen vollständige Mischbarkeit in festem Zustande bei der Untersuchungstemp. von  $25^\circ$ , die Zuss. der koexistierenden festen u. fl. Phase

gehörchen der Beziehung  $\log R_{II} = \log R_s + \text{const}$ , wobei  $R_{II}$  u.  $R_s$  die Molverhältnisse in der fl. bzw. festen Phase bedeuten. Beide Systeme sind daher dem Typ I der Klassifizierung nach ROOZEBOOM zuzuordnen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1793—96. Mai 1948. Winnipeg, Univ.) 205.23

Günther Rienacker und Brigitte Sarry, *Die Parawasserstoffumwandlung an Kupfer-Platin-Mischkristallen*. XII. Mitt. (XI. vgl. C. 1944. II. 98.) Vff. untersuchten Cu, Pt u. Cu-Pt-Legierungen (Mischkristalle) auf ihre katalyt. Wirksamkeit gegenüber 47%ig. Parawasserstoff (I). Vorbehandlung der Bleche, wie früher beschrieben. Die Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit erfolgt nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode. Für jeden Meßwert wird das Katalysatorgefäß mit 230—240 mm I gefüllt; nach verschied. Zeiten werden dann 40 mm Gas in die Wärmeleitfähigkeitszelle abgefüllt. Die Verss. ergeben eine gute Wirksamkeit des Pt, eine sehr geringe des Cu (Pt: Meßtemp. 120—180°,  $E_A = 8$  kcal; Cu: Meßtemp. 400—600°,  $E_A = 12—13$  kcal; Aktivitätsunterschied Pt-Cu: 4 Größenordnungen). Die Wirksamkeit des Pt-reichen Legierungen bis zu 16 Atom-% Pt entspricht der des reinen Pt bzw. übertrifft sie in einigen Fällen noch; die Cu-reichen Legierungen sind Cu-ähnlich unwirksam. Dazwischen besteht ein ausgeprägter Wirksamkeitssprung. Die Aktionskonstanten  $\log \alpha$  steigen stetig mit wachsender Pt-Konz. an. Durch Tempern bei den Legierungen mit 16,5 und 67,5 Atom-% Pt hervorgerufene regelmäßige Atomverteilung äußert sich in einem Absinken der Aktivierungsenergie (Erhöhung der katalyt. Wirksamkeit) um fast 5 kcal, verbunden mit einer geringen Verminderung der Aktivität, die auf das gleichzeitige starke Absinken von  $\log \alpha$  zurückgeführt wird. Wirksamkeitssprung und Überstruktureffekt entsprechen den früher bei C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrierung (l. c.) u. HCOOH-Dehydrierung (C. 1941. II. 3027) gefundenen Ergebnissen. Vff. führen die Übereinstimmung des katalyt. Verh. der Cu-Pt-Legierungen gegenüber den drei verschied. Substraten auf eine bei allen drei Rkk. in ähnlicher Weise stattfindende Wasserstoffaktivierung zurück u. diskutieren die bei der I-Umwandlung erfolgende Aufspaltung der H<sub>2</sub>-Molekel auch für Hydrierungsreaktionen. Beschreibung der zur Durchführung der Verss. benutzten Apparaturen. (Z. anorg. Chem. 257. 41—58. Aug. 1948. Rostock, Univ., Chem. Inst.) 404.31

H. B. Huntington, A. G. Emslie und V. W. Hughes, *Ultraschallverzögerungsglieder*. I. Mitt. Es werden theoret. Betrachtungen über die Ausbreitung des Ultraschalls angestellt u. ein Ersatzschaltbild angegeben. Die Zerstreuungs- u. Absorptionsverluste im umgebenden Medium werden diskutiert. (J. Franklin Inst. 245. 1—23. Jan. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.60

A. G. Emslie, H. B. Huntington, H. Shapiro und A. E. Benfield, *Ultraschallverzögerungsglieder*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Bau von Verzögerungsgliedern mit Verzögerungszeiten von 3 msec u. weniger, zum Gebrauch in der Funkmeßtechnik, wird an Hand von Beispielen beschrieben. (J. Franklin Inst. 245. 101—15. Febr. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.60

Oskar Schmidt-Hieber, *Chemie für Techniker. Lehrbuch für Maschineningenieure, Bauingenieure und Architekten*. 41.—43. Aufl. Stuttgart: Wittwer. 1948. (VIII+216 S. m. 81 Fig.) Gr. 8°. DM 4,50.

—, *Das Periodische Gesetz von D. I. Mendelejew und seine philosophische Bedeutung. Sammlung von Abhandlungen. Gospolitdat. 1947. (246 S.) 10 Rbl. [in russ. Sprache].*

## A<sub>1</sub>. Aufbau der Materie.

Josef Meixner, *Über den Zusammenhang der Eigenwerte der Heisenbergschen S-Matrix mit den stationären Zuständen*. Vff. benützt für einen neuen Beweis des von KRAMERS gefundenen Zusammenhanges zwischen der HEISENBERGSCHEN S-Matrix u. den stationären Zuständen die zweifache Darst. der GREENSCHEN Funktion der eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Teilchen: einmal als Lsg., welche den Rand-u. Austrahlungsbedingungen genügt u. eine Unstetigkeit in der Ableitung besitzt, dann nach den Eigenfunktionen des diskreten u. kontinuierlichen Spektrums entwickelt. Durch Gleichsetzen beider Ausdrücke ergibt sich das Gesuchte. Auch im Dreidimensionalen ist diese Darst. möglich. (Z. Naturforsch. 3a. 75—78. Febr. 1948. Aachen, TH, Inst. für theor. Physik.) 388.78

Banesh Hoffmann, *Die Gravitations-, elektromagnetischen und vektoriellen Mesonenfelder und die Ähnlichkeitsgeometrie*. Kurze Mitt. zu der C. 1948. II. 929 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 531. 1/3. 1948. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Sci.) 110.78

R. C. Majumdar und S. N. Gupta, *Über die Eigenenergie der Elektronen*. Die Eigenenergie eines sich bewegenden Elektrons wird quantenelektrodynam. untersucht. Die

Wechselwirkungsenergie eines Elektrons mit dem elektromagnet. Feld, die dynam. u. die stat. Eigenenergie werden berechnet. Die Divergenz der Eigenenergie in der gesamten Theorie ist logarithm. infolge der Symmetrisierung im Verh. des Elektrons hinsichtlich der Emission u. Absorption von Photonen in seinem Ausgangszustand. (Proc. nat. Inst. Sci. India 13. 187—95. April/Juni 1947. Delhi, Indien, Univ.) 194.81

S. Frankel, *Ein Betastrahlenspektrometer mit quadratischer Beziehung zwischen Auflösung und Strahlwinkel*. Kurze Besprechung einer günstigen Blendenanordnung im  $\beta$ -Spektrometer bei der Verwendung von Strahlenquellen geringer Intensität. (Physic. Rev. [2] 73. 804. 1/4. 1948. Los Angeles, Calif.) 204.81

J. C. Jacobsen und O. Kofoed-Hansen, *Über den Rückstoß des Kernes beim  $\beta$ -Zerfall des  $^{88}\text{Kr}$* . An aus Uranspaltprozessen gewonnenem  $^{88}\text{Kr}$  werden für die Rückstoßkerne eine Maximalenergie von  $(51,5 \pm 2)$  eV u. eine mittlere Energie von  $(29 \pm 1)$  eV gemessen. Neutrale Rückstoßatome sind in meßbarem Anteil nicht gefunden worden. Die experimentellen Bedingungen werden eingehend besprochen. Die in Absorptionsmessungen bestimmte maximale  $\beta$ -Energie entspricht gut der der Rückstoßenergie entsprechenden von  $(2,43 \pm 0,06)$  MeV. Eine Entscheidung, ob  $^{88}\text{Kr}$  auch  $\gamma$ -Strahlung aussendet, kann mit der App. nicht getroffen werden; es wird jedoch bes. aus der guten Entsprechung von Rückstoß- u.  $\beta$ -Energie als wahrscheinlich angenommen, daß die  $\beta$ -Umwandlung in den Grundzustand des  $^{88}\text{Rb}$  führt. (Physic. Rev. [2] 73. 675—79. 1/4. 1948. Kopenhagen, Dänemark, Univ., Inst. für theoret. Physik.) 204.85

R. R. Williams, *Die Szillard-Chalmers-Reaktion im Kettenreaktionspile*. Die SZILLARD-CHALMERS-Rk., die die Trennung der aktivierten Atome vom Trägermaterial durch die  $\gamma$ -Rückstoßstrahlen bewirkt, kann unter günstigen Umständen die spezif. Aktivität des akt. Materials vermehren. Im theoret. Teil werden die hierfür notwendigen Bedingungen betrachtet. Im experimentellen Teil wird die Anreicherung der spezif. Sb- u. Fe-Aktivität durch Bestrahlen von  $\text{NH}_4\text{SbF}_6$  bzw.  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit langsamen Neutronen gezeigt u. gefunden, daß die Trennung mit der Bestrahlungsdauer abnimmt, so daß auf eine Gegenrk. während der Bestrahlung geschlossen wird. (J. physic. colloid Chem. 52. 603—11. März 1948. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.) 286.85

T. H. Davies, *Chemische Effekte bei der Kernelektronenemission*. Die bei der induzierten Radioaktivität auftretenden Prozesse können 2 verschied. Vorgängen zugeschrieben werden: Die Kernstrahlung kommt mit den Bahnelektronen in Wechselwrkg. u. erzeugt so ein stark elektr. angeregtes Atom, das dann reagieren u. dessen chem. Endzustand von dem Anfangszustand ganz verschied. sein kann. Im Gegensatz dazu kommt die emittierte  $\gamma$ -Strahlung mit den Bahnelektronen nicht in Wechselwrkg., sondern gibt dem strahlenden Atom einen Rückstoß in der Größenordnung von mehreren 100 eV, der dann die chem. Bindung des Mol. aufspaltet. Die durch  $\beta$ -Zerfall aus  $^{143}\text{La}$ ,  $^{83}\text{Sc}$ ,  $^{84}\text{Se}$  u.  $^{132}\text{Te}$  entstehenden entsprechenden  $^{143}\text{Ce}$ -,  $^{83}\text{Br}$ -,  $^{84}\text{Br}$ - u.  $^{132}\text{J}$ -Verbb. werden auf die auftretenden chem. Effekte (Umladungen, Wertigkeitsänderungen) untersucht u. diese durch chem. Methoden nachgewiesen. (J. physic. colloid Chem. 52. 595—603. März 1948. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Nuclear Studies.) 286.92

G. Bernardini, B. N. Cacciapuoti und R. Querzoli, *Die Elektronenkomponente der kosmischen Strahlung in der unteren Atmosphäre*. I. Mitt. *Theoretischer Teil*. Zur Prüfung des Problems, ob die Elektronenkomponente der kosm. Strahlung mit der Mesonenkomponente im Gleichgewicht steht oder nicht, werden die theoret. Beziehungen für die Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Teilchenenergie angegeben u. es werden berechnet: 1. die Zahl der in Pb erzeugten sek. Elektronen, die in Gleichgewicht mit der Mesonenkomponente stehen (für verschied. Energien), 2. die Zahl der Anstoßelektronen in der freien Atmosphäre zwischen Seehöhe u. 3500 m, 3. die Zahl der Zerfallselektronen unter verschied. Bedingungen. Aus einem kurzen Vgl. mit experimentellen Ergebnissen anderer Autoren wird geschlossen, daß die Elektronenkomponente in 3000 m Höhe größtenteils aus Elektronen besteht, die nicht Sekundäre der gewöhnlichen Mesonen sein können. (Physic. Rev. [2] 73. 328—34. 15/2. 1948. Rom, Italien, Univ., Physikal. Inst.) 204.100

G. Bernardini, B. N. Cacciapuoti und R. Querzoli, *Die Elektronenkomponente der kosmischen Strahlung in der unteren Atmosphäre*. II. Mitt. *Experimenteller Teil*. Mit einer Dreifachkoinzidenzanordnung wird die Intensität der Mesonen- u. der Elektronenkomponente in Seehöhe u. 3500 m Höhe gemessen. Die Schauerbildung wird durch gleichzeitige Kontrolle in weiteren Koinzidenzanordnungen festgestellt. Durch Vgl. mit den theoret. Ergebnissen der Vff. (vgl. vorst. Ref.) wird geschlossen, daß mindestens in 3—4000 m Höhe die Elektronenkomponente nicht im Gleichgewicht mit der Mesonenkomponente steht, u. zwar unabhängig von der Existenz u. Anzahl der

langsamen Mesonen ( $< 200$  MeV). Außerdem werden in dieser Höhe energiereiche Elektronen gefunden, die sicher nicht Sekundäre der Mesonen mit  $2 \cdot 10^{-6}$  Sek. Lebensdauer sind. Sie werden auf kurzlebige Mesonen ( $\tau = 10^{-8}$  Sek.) zurückgeführt. Es finden sich keine Anzeichen, daß diese kurzlebigen Mesonen nicht auch den Hauptteil der in Seehöhe vorhandenen Mesonenkomponente ausmachen. Die Anzahl der langsamen Mesonen in Seehöhe ist vernachlässigbar, die Intensität steigt jedoch mit der Höhe stark an, etwa in dem Umfange wie die Elektronenkomponente. Es kann daher vermutet werden, daß die langsamen Mesonen Sekundäre der Elektronenphotonenkomponente sind, die auch sehr energiereiche Elektronen enthält. (Physic. Rev. [2] 73. 335—39. 15/2. 1948. Rom, Italien, Univ., Physikal. Inst.) 204.100

H. Bridge, W. E. Hazen und B. Rossi, *Weitere Ergebnisse über die Schauererzeugung durch energiereiche kosmische Strahlenteilchen*. In Übereinstimmung mit früheren Messungen von BRIDGE, ROSSI u. WILLIAMS (Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 257) wird bei Messungen zwischen 3300 u. 4200 m Höhe ein gegenüber dem n. Anstieg der Mesonenanzahl stärkeres Anwachsen der Zahl derjenigen ionisierenden Teilchen gefunden, die nach 15 cm Pb noch groß in einer Ionisationskammer registrierte Schauer erzeugen. Zur Kontrolle wird eine Nebelkammer über der Ionisationskammer angeordnet, in welcher mehrere dünnere Bleiplatten angebracht sind. Es wird eine Aufnahme gezeigt, welche die Erzeugung eines teilchenreichen Elektronenschauers darstellt, dessen Energie nicht größer als  $10^{10}$  eV sein kann. Die Anwesenheit von schweren Teilchen, vor allem Mesonen, ist möglich, kann jedoch wegen der Teilchendichte der Elektronen hier nicht nachgewiesen werden. Wegen der rapiden Zunahme dieser Ereignisse mit der Höhe wird angenommen, daß die schauerauslösende Strahlung aus prim. Protonen besteht u. die beobachtete Schauerbildung ein relativ häufiger Sekundärprozeß der prim. Protonenstrahlung (eventuell auf dem Umweg über die Bldg. schwerer Mesonen) ist. (Physic. Rev. [2] 73. 179—80. 15/1. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Labor. for Nuclear Sci. and Engng.) 204.100

Herman Yagoda, *In einer Emulsion festgestellte Kernzertrümmerung in Seehöhe*. In großen Höhen treten Kernzertrümmerungen öfter auf als in Seehöhe. In einer 165 Tage in 89 m Höhe aufbewahrten EASTMAN-NTA-Emulsion wurde die Zertrümmerung eines  $^{14}\text{N}$ -Atoms beobachtet, das offenbar in  $^4\text{He} + 5^1\text{H} + 5^1\text{n}$  zerfiel. Da die Bruchstücke mit etwa 74 MeV behaftet waren u. der Zerfallsprozeß mit 76 MeV endotherm ist, bedeutet das einen notwendigen Energieaufwand von 150 MeV. Es wird angenommen, daß die Kernzertrümmerung durch ein Meson verursacht wurde. (Physic. Rev. [2] 73. 263—64. 1/2. 1948. Bethesda, Md.) 205.100

Niels Arley, *Über die Anwendung von Fesselballonen zum Tragen photographischer Emulsionen*. Vf. schlägt zur photograph. Meth. der Höhenstrahlungsforschung vor, die Emulsion von einem an einem Nylonfaden hängenden Fesselballon in sehr große Höhe tragen zu lassen. (Physic. Rev. [2] 72. 1253. 15/12. 1947. Kopenhagen, Univ., Inst. für theoret. Physik.) 286.104

R. A. Peck jr., *Eine Eichung der Eastman-Protonenplatten*. Bei einer Sendung EASTMAN-Platten wurde das Bremsvermögen der Emulsion als Funktion der Protonenenergie ermittelt u. in einer Kurve dargestellt. Das Bremsvermögen ist bis zu 5 MeV herab konstant u. steigt mit abnehmender Energie an. Die relative Feuchtigkeit hat einen großen Einfl. auf das Bremsvermögen. (Physic. Rev. [2] 72. 1121. 1/12. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) 286.104

J. C. Clark, *Röntgenaufnahmen sehr kurzer Entladungsdauer*. Es wurden Dauer u. Natur von Röntgenlichtblitzen aus einer Anordnung von SLACK u. EHREK untersucht, indem ein dünner, an ein Stück Sprengstoff hoher Detonationsgeschwindigkeit gekitteter Bleistreifen in dem Maße aufgenommen wurde, wie die Detonation fortschritt. Die Lichtblitze dauern danach  $1-3 \cdot 10^{-6}$  Sek. u. haben im allg. unterbrochenen oder oscillator. Charakter. Es gelang, mit 60—100 kV einen einzelnen, einfachen Röntgenstrahlstoß von  $10^{-7}$  Sek. zu erzeugen. (Physic. Rev. [2] 72. 741. 15/10. 1947. Los Alamos, Labor.) 235.110

W. C. Price und T. M. Sugden, *Die Ionisierungsspannungen vielatomiger Moleküle*. I. Mitt. *Einführung und Ionisierungsspannungen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$* . (Vgl. C. 1949. I. 670). Unters. über die Ionisierungsspannungen mehratomiger Moll., vorwiegend organ. Natur mit einer Elektronenstoßmethode. Die angewendete App. wird einleitend genau beschrieben. Mit dieser wurde zunächst von einer Reihe von Stoffen die niedrigste Ionisierungsspannung bestimmt u. mit den aus der Literatur bekannten spektroskop. Werten (Konvergenzgrenzen der RYDBERG-Serien) verglichen. Die Übereinstimmung war recht gut (s. Tabelle). Anschließend werden die Untersuchungsergebnisse bei  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{H}_2\text{S}$  eingehend dargelegt u. die den verschied. gefundenen Ionisierungsspannun-

gen zuzuordnenden Termübergänge diskutiert. Bei H<sub>2</sub>O wurden folgende Ionisierungsspannungen gefunden:  $12,6 \pm 0,1$ ;  $14,5 \pm 0,3$ ;  $16,2 \pm 0,3$  u.  $18,0 \pm 0,5$ . Bei H<sub>2</sub>S lagen die Werte bei  $10,5 \pm 0,1$ ;  $12,2 \pm 0,2$  u.  $14,0 \pm 0,2$  V. Es beträgt die Ionisierungsspannung in Volt nach der spektroskop. Meth. (u. der Elektronenstossmeth.): bei CH<sub>2</sub>J 9,49 ( $9,5 \pm 0,1$ ); bei CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 10,20 ( $10,1 \pm 0,1$ ); bei CS<sub>2</sub> 10,027 ( $10,3 \pm 0,1$ ); bei H<sub>2</sub>S 10,42 ( $10,5 \pm 0,1$ ); bei CH<sub>3</sub>Cl 11,17 ( $11,3 \pm 0,1$ ); bei H<sub>2</sub>O 12,56 ( $12,6 \pm 0,1$ ); bei CO<sub>2</sub> 13,73 ( $13,9 \pm 0,1$ ); bei N<sub>2</sub> 15,58 ( $15,7 \pm 0,1$ ). (Trans. Faraday Soc. 44. 108—116. März 1948. Cambridge, Labor. of Phys. Chem.) 300.136

R. H. Betts und B. G. Harvey, *Absorptionsspektrum von sechswertigem Plutonium*. Vff. messen das Absorptionsspektr. von PuO<sub>2</sub><sup>++</sup>-Ionen in 0,9nHNO<sub>3</sub> zwischen 3600 u. 10000 Å. Im kurzwelligen Gebiet zwischen 3900 u. 4300 Å werden vier Banden mit ungefähr gleichem Abstand ( $\sim 657 \text{ cm}^{-1}$ ) gefunden, die auch bei UO<sub>2</sub><sup>++</sup> auftreten. Außerdem wird eine scharfe PuO<sub>2</sub><sup>++</sup>-Bande bei 8330 Å beobachtet, die Elektronenübergängen in der 5f-Elektronenschale zugeordnet wird u. erwartungsgemäß bei UO<sub>2</sub><sup>++</sup> nicht auftritt. Bei sechswertigem Pu in alkal. Lsg. verschwindet die Bandenstruktur im kurzwelligen Teil u. wird durch breite kontinuierliche Absorption ersetzt. Die Bande 8330 Å erscheint etwas verbreitert u. nach längeren Wellen verschoben. (J. chem. Physics 16. 1089—90. Nov. 1948. Chalk River, Ontario, Canada, National Res. Council, Atomic Energy Project.) 345.136

Jeannine Louisfert, *Absorptionsspektren im nahen Ultrarot in polarisiertem Licht*. Absorptionsspektren zwischen 0,8 u. 2,5  $\mu$  mit polarisiertem Licht wurden von folgenden 12 kristallwasserhaltigen Mineralien aufgenommen: 4 Zeolithe, Topas, Muskovit, Beryll, Brucit, Gips, Cadmiumsulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat. Aus der Frequenzlage der Hydroxylschwingungen werden Angaben über die verschied. starke Bindung des Kristallwassers gemacht, im CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O hat das W. 2 verschied. Bindungszustände, im Gips sind die Bindungsverhältnisse sehr kompliziert. Aus den verschied. Intensitäten der Banden im polarisierten Licht werden Schlüsse auf die geometr. Lage der Wassermoll. im Kristallgitter gezogen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 44—46. April/Mai 1948. Paris, Sorbonne, Labor. des Rech. phys.) 345.137

J. A. A. Ketelaar, *Die Wasserstoffbindung im festen Zustand*. Vf. untersucht im festen Zustand die Ultrarotabsorption zwischen 3 u. 15  $\mu$  von KHF<sub>2</sub>, KDF<sub>2</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Tabelle der Frequenzen u. Abb. der Spektren (zum Teil schon in früheren ähnlichen Arbeiten: C. 1941. II. 2410; 1942. I. 3069). Er findet eine Verdoppelung der Grundschwingung, die 0,1, 2 u. 3 mal mit einer anderen Frequenz kombiniert. Diese, 550 cm<sup>-1</sup>, ist ident. für KHF<sub>2</sub> u. KDF<sub>2</sub> u. wird der inakt. symm. Schwingung des HF<sub>2</sub>-Ions zugeschrieben. Die aufgespaltene Frequenz, 1220 u. 1450 cm<sup>-1</sup>, ist die antisymm. Schwingung des HF<sub>2</sub>-Ions. Die Aufspaltung führt Vf. darauf zurück, daß das Proton zwischen den Fluoratomen eine Potentialkurve mit zwei Minima besitzt. Diese Protonresonanz trägt nicht zur Energie der Wasserstoffbindung bei, die nach seiner Ansicht rein elektrostat. Natur ist. Der H-F-Abstand beträgt 0,78 Å, der F-F-Abstand 2,26 Å. Die Unters. der Absorption der prim. K-Phosphate zeigt, daß deren ferroelektr. Verh. nicht durch Protonresonanz erklärt werden kann. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 72—78. April/Mai 1948. Amsterdam, Univ., Labor. de Chim. Gén. et Inorg.) 345.137

H. Harting, *Einige Brechzahlen des Bergkristalls*. In der zentralen Prüfabteilung von CARL ZEISS in Jena wurden 1943 u. 1944 spektrometr. die Brechzahlen des Bergkristalls  $n_{\omega}$  u.  $n_{\epsilon}$  bei 20° mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,00005$  gemessen. Sie lassen sich in folgende Interpolationsformeln zusammenfassen: I.  $n_{\omega}$ : Bereich a)  $\lambda$  1083 bis 400  $\mu$   $1/n_{\omega}^2 = + 0,424142 + (7,32118)\lambda^{-2} - (7,26428)\lambda^{-2} - (5,48349)\lambda^{-4} + (4,08025)\lambda^{-6}$ ; b)  $\lambda$  400 bis 240  $\mu$   $1/n_{\omega}^2 = + 0,421289 + (8,00260)\lambda^{-2} - (7,18718)\lambda^{-2} - (5,50912)\lambda^{-6} + (3,47470)\lambda^{-6}$ . II.  $n_{\epsilon}$ : Bereich a)  $\lambda$  1083 bis 400  $\mu$   $1/n_{\epsilon}^2 = + 0,419728 + (7,27254)\lambda^{-2} - (7,31984)\lambda^{-2} + (5,20253)\lambda^{-4} - (4,32887)\lambda^{-6}$ ; b)  $\lambda$  400 bis 240  $\mu$   $1/n_{\epsilon}^2 = + 0,420762 - (7,00000)\lambda^{-2} - (7,33379)\lambda^{-2} + (4,19677)\lambda^{-4} - (3,61225)\lambda^{-6}$ . Die eingeklammerten Zahlen sind dekad. Logarithmen, die Wellenlängen  $\lambda$  sind in  $\mu = 0,001 \text{ mm}$  anzusetzen. Aus den Formeln Ia u. b ist für die Brechzahlen  $n_{\omega}$  eine Tafel berechnet. (Dtsch. opt. Wschr. 65. 68—69. 1/5. 1948.) 143.138

H. Harting, *Die optische Lage einiger Alaune*. In der zentralen Prüfabteilung von CARL ZEISS in Jena wurde die opt. Lage des KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O durch Messung der Brechzahlen bei 20° für eine Reihe von Wellenzahlen bestimmt u. folgende Interpolationsformel für den Bereich der Wellenlängen von 800 bis 400  $\mu$  abgeleitet:  $1/n^2 = + 0,481657 + (6,40485)\lambda^{-2} - (7,66579)\lambda^{-2} + (6,68080)\lambda^{-4} - (5,52420)\lambda^{-6}$ . Die eingeklammerten Zahlen sind dekad. Logarithmen, für  $\lambda$  ist der Wert in  $\mu$  einzusetzen.

Für den Bereich zwischen den Wellenlängen 660 u. 400  $\mu$  ergab sich für  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  folgende Interpolationsformel:  $1/n^2 = + 0,475678 + (7,52815)\lambda^2 - (7,45058)\lambda^{-2} + (6,09894)\lambda^{-4} - (4,98156)\lambda^{-6}$ . Die SORETSCHEN Werte über Alaune in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl. 1905, S. 197 e/f worden diskutiert. (Dtsch. opt. Wschr. 65. 138—41. 15/9. 1948.) 143.138

W. L. LEWSCHIN, *Von den verschiedenen Prozessen beim Ausleuchten der Krystallphosphore*. Die alten Schemata zur Darst. des Leuchtens der Krystallphosphore ersetzt Vf. durch ein Schema mit wenigstens 2 Aktivatoren u. 3 Systemen von Lokalisationsniveaus (der Elektronen), das allerdings nur zur Erläuterung der Lumineszenz der einfachsten realen Krystallphosphore ausreicht. Es wird das Ausleuchten durch Temperatursteigerung, durch Belichtung (opt. Ausleuchten) betrachtet, das Auffüllen des Lokalisationsniveaus, der Einfl. der Art des Ausleuchtens, die Wechselwrkg. der Aktivatoren, die Prozesse kürzester Dauer ( $10^{-2}$  bis  $10^{-6}$  Sek.) u. das energet. Gleichgewicht der verschied. Leuchtarten. Wesentlich ist die Verteilung der Elektronen auf die verschied. Lokalisations-(Energie?)-Niveaus u. die Wechselwrkg. der Aktivatoren für die Kinetik des Lumineszenzvorgangs (des Ausleuchtens). Von den 3 gewöhnlich unterschiedenen Vorgängen ist die *Phosphoreszenz* der einfachste Vorgang, das „*Aufblitzen*“ enthält sek. Phosphoreszenz, das *Leuchten im Moment der Anregung* ist der komplizierteste dieser Vorgänge. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique. 12. 217—38. Mai/Juni 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.] 261.140

P. W. COOKE und J. N. HARESNAPE, *Der Einfluß von Dampf auf einige Strukturumlagerungen von Aluminiumoxyden*. Die Umwandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  u. Boehmit in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  u. das Krystallwachstum von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  werden bei konstanter Temp. durch Erhöhung des Wasserdampfdruckes beschleunigt. Es konnte nicht entschieden werden, ob der Dampf katalyt. wirkt, oder ob die Umwandlung über den Dampf als Lösungsm. geht. (Trans. Faraday Soc. 43. 395—98. Juli 1947. Sunbury-on-Thames, Middlesex, Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.) 296.144

Georges DEICHA, *Toleranz gegenüber den Tatsachen der Isomorphie, der Zwillingsbildung und der Epitaxie*. Ausgehend von einer allg. Diskussion über strukturell-morpholog. Toleranzgrenzen bei Mischkrystallen, Zwillingen u. orientierten Verwachsungen (Epitaxie) wird kurz über den Fall einer Aufwachsung von KCl auf Glimmer berichtet. Bei den Verss. zeigte es sich, daß die KCl-Würfel mit [110] parallel [100] bzw. [010] von Glimmer aufwachsen. Dabei ergibt sich eine zweidimensionale Strukturanalogie mit den rechteckigen Maschen 8,92·5,15 Å für Glimmer u. 8,84·4,42 Å für KCl. In einer Auseinandersetzung mit ROGER wird darauf hingewiesen, daß man bei dem erwähnten Beispiel nicht nur von einer Quasiidentität der Dimensionen, sondern auch von einer solchen der Formen reden sollte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 412 bis 413. 2/2. 1948.) 139.144

N. I. GORBUNOV, I. G. ZJURUPA und Je. A. SCHURYGINA, *Röntgenographische und thermographische Charakteristik der Montmorillonitone*. Vff. berichten über Unterss. an *Montmorillonit* in Tonen (Bentoniten) verschied. Lagerstätten u. in Bodenkolloiden. Zweck der Arbeit war die Gewinnung von Standarddiagrammen zur Identifizierung von Montmorillonit in der Rohfraktion von Böden. Auf Grund der röntgenograph. Unterss. wird der Montmorillonit in 2 Gruppen aufgespalten. Die Thermogramme verschied. Bentonite zeigen nur geringe Abweichungen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 252—59. April.) 371.147

Konrad SCHUBERT und Hermann PFISTERER, *Krystallstruktur von  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$* . Aus Drehkrystall- u. Pulveraufnahmen wurde folgende Struktur erhalten: Hexagonale Translationsgruppe,  $a = 4,32_3$  Å,  $c = 12,93_1$  Å, 10 Atome in der Elementarzelle. In der Raumgruppe  $D_{3h}^6 - C_{6h}/mmc$  besetzen 4 Pt die Lage (f) mit  $z_{\text{Pt}} = 0,14_2$ , 4 Sn die Lage (f) mit  $z_{\text{Sn}} = -0,07_0$  u. 2 Sn die Lage (b). — Die Struktur erweist sich als ein Übergangstyp zwischen B 8 u. C 1, ist also eng verwandt mit  $D_{5h}^2$  u.  $D_{5h}^3$ . (Z. Naturforsch. 3a. 128. Febr. 1948.) 244.147

N. W. BELOW, G. B. BOKI und L. A. POPOVA, *Untersuchung der Struktur des Gerhardschen Salzes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{-trans}]$  nach der Methode der harmonischen Analyse*. Für GERHARDS Salz  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{-trans}]$  wurden folgende Konstanten ermittelt. Die Gitterkonstanten sind  $a = 5,72$  Å;  $c = 10,37$  Å. Die Zahl der Moll.  $[\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3]$  in der Elementarzelle  $Z = 2$ . Tetragonales quazisentr. Gitter. Raumgruppe  $D_{2h}^{14} = \text{Pm}^2\text{-}2\text{-}nm$ . Parameter der Atome: Pt(2): a)  $x = y = z = 0$ ; b)  $x = y = z = 0$ ; Cl(3): a)  $x = y = 0,193$ ;  $z = 0,165$ ; b)  $x = y = 1,107$ ;  $z = 1,705$ ;  $\text{NH}_3$ (4): a)  $x = y = 0,292$ ;  $z = 0$ ; b)  $x = y = 1,67$ ;  $z = 0$ . Atomabstände im Mol.: Pt-NH<sub>3</sub> = 2,35 Å(2); Pt-Cl =

2,31 Å(4); NH<sub>3</sub>-Cl = 3,30 Å(8). Rechteck aus 4 Cl um Pt: Cl-Cl = 3,41, Cl-Cl = 3,12. Valenzwinkel beim Pt  $\alpha$  = 85°. Der sehr kurze Abstand Cl-Cl = 3,12 Å hat eine Analogie Cl-Cl = 3,18 Å in PdCl<sub>2</sub>. Abstände zwischen den nächsten Atomen: für Cl: Cl-Pt = 2,31 Å(1), Cl-Cl = 3,12 Å(1), Cl-NH<sub>3</sub> = 3,30 Å(2), Cl-Cl = 3,41 Å(1), Cl-Cl = 3,43 Å(4), Cl-NH<sub>3</sub> = 3,44 Å(2), Cl-NH<sub>3</sub> = 3,48 Å(1), Cl-Cl = 4,15 Å(2); für NH<sub>3</sub>: NH<sub>3</sub>-Pt = 2,35 Å(1), NH<sub>3</sub>-Cl = 3,30 Å(4), NH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> = 3,39 Å(1), NH<sub>3</sub>-Cl = 3,44 Å(4), NH<sub>3</sub>-Cl = 3,48 Å(2). (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 249—58. Mai/Juni. Kurnakow-Inst. für allg. u. organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 240.147

A. D. Booth, *Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis*. Cambridge: Univ. Press. 1948. (VII+106 S.) 12 s. 6 d.

Hugo Strunz, *Struktur und Gestalt, eine leichtverständliche Einführung in die Kristallkunde*. München: Ferdmann. 1948. (16 S. m. 200 Fig. u. 1 Tafel.) Brosch. DM 2,80. — Eine kurze, aber klare Einführung in die Begriffswelt und Symbolsprache der Kristallographie, mit reichem Abbildungsmaterial und einer besonders anschaulichen und umfassenden Tabelle. 10.144

## A<sub>2</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Madeleine Chenot, *Versuche über die Hochfrequenzentladung*. Die Beobachtung der Lichterscheinungen von Hochfrequenzentladungen bei schwachen Drucken u. die Unters. ihrer Wrkg. auf einen HERTZschen Resonator ermöglichen es, die Ausbreitung elektr. Teilchen in einem Entladungsrohr durch Bewegungsquellen klarzustellen. Ausgehend von Systemen ortsfester Wellen, die durch passende Erregung des Rohres erhalten worden, ist die Geschwindigkeit der Ausbreitung gemessen worden. Die theoret. Deutung der Ergebnisse ist noch zweifelhaft; Vf. stellt die verschied. Forschungsergebnisse, die die Frage der Oscillation elektr. Teilchen in den Plasmen behandeln, krit. zusammen. Der Vorgang der Ausbreitung, die gleichzeitig das elektr. Feld der Raumladungen u. den Elektronengasdruck im Sinne der kinet. Theorie zur Mitwrkg. bringt, erscheint bedeutungsvoll; es hängt jedoch von den Ergebnissen zahlreicher, noch auszuführender Verss. ab, ob dieser Vorgang als richtig oder falsch gedeutet angesehen werden muß. Bes. die Messung der bei diesen Entladungen auftretenden Elektronendichten scheint von größter Wichtigkeit zu sein; da die Anwendung von Sonden schwierig oder unmöglich ist, werden weitere Fortschritte ohne Zweifel von der Einführung neuer Verff. abhängig sein. Die durch Messungen des Explosionspotentials in H<sub>2</sub> bei Wellenlängen zwischen 4 u. 300 m u. Drucken von 10<sup>-4</sup> bis 1,5 mm Hg erhaltenen Kurven bestätigen das von anderen Forschern festgestellte Vorhandensein plötzlicher Schwankungen des Explosionspotentials. Vf. zeigt den grundlegenden Einfl. der Abmessungen u. der Anordnung der angewandten Elektroden auf die beobachteten Erscheinungen u. ermittelt durch Verss. einige Beziehungen zwischen den auftretenden Größen, u. zwar: die Beziehung zwischen der Länge der Erregerwelle u. dem Druck, bei dem sich die entsprechenden, plötzlichen Schwankungen abspielen; den Einfl. der Rohrlänge; die Beziehung zwischen dem Druck u. dem Umfang der Potentialschwankung. Die Unters. des Minimums des Explosionspotentials hat ebenfalls wichtige Erkenntnisse vermittelt. Vf. erklärt die plötzlichen Schwankungen mit der Einw. der Frequenz, die der ionisierten Gassäule im Zeitraum der Vorentladung eigentümlich ist. — Die Frage bleibt aber doch sehr verwickelt, u. die vorgeschlagenen Deutungen sind wegen der noch vorhandenen Unklarheiten mehr Arbeitshypothesen als wirklich begründete Theorien. Daher muß das Gebiet der Hochfrequenzentladungen als noch ungenügend erforscht angesehen werden. (Ann. Physique [12] 3. 277—375. Mai/Juni 1948. Sévres, Ecole Normale Supérieure.) 397.163

Gerald W. Johnson, *Ionisation in divergenten Feldern in Wasserstoff und Luft*. Nach eingehender krit. Besprechung der bisherigen Messungen der Ionisation in divergenten Feldern sowie der theoret. Ansätze zur Beherrschung derselben werden zwischen konzent. zylindr. Elektroden die charakterist. Daten der Entladung, bes. der TOWNSEND-Koeff.  $\alpha$  in Abhängigkeit von Druck (0,01 ... 760 Torr) u. Feldstärke für trockene, Hg-freie Luft u. gereinigten H gemessen. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen anderer Autoren u. den theoret. Erwartungen. Die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf geometr. andere Versuchsanordnungen wird eingehend besprochen. (Physic. Rev. [2] 73. 284—97. 15/2. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics.) 204.163

Robert T. Webber, *Der Einfluß des Ausglühens und des Gasgehaltes auf die Supraleitfähigkeit des Tantals*. Das Ziel der vorliegenden experimentellen Unters. war es, gewisse Diskrepanzen bzgl. der Zahlenangaben über die Supraleitfähigkeit des Tantals

aufzuklären. Bes. wurde der Einfl. geprüft, den vorheriges Ausglühen sowie etwaige Gasgehalte der Proben ausüben. Die Proben wurden zum Teil bis zu 2500° ausgeglüht (2 Stdn.), dann mit Unterbrechungen so lange im Vakuum ausgeheizt, bis der Widerstand bei Zimmertemp. ein Minimum erreichte. Eine andere Probe wurde nach dem Ausglühen bei 1200° in Luft von 10<sup>-3</sup> mm Hg für wenige Min. geglüht u. so mit Gas beladen. Der Reinheitsgrad des Tantals betrug durchweg 99,9%. Bei einer ungeglühten Probe lag die Sprungtemp. bei 4,156° K, bei zwei ausgeglühten bei 4,30 bzw. 4,32° K. Das Widerstandsverhältnis  $R_0/R_{273}$  ( $R_0$  = Widerstand unmittelbar oberhalb der Sprungtemp.,  $R_{273}$  = Widerstand bei Zimmertemp.) betrug im ersten Fall 0,152, in den beiden letzteren 0,07 bzw. 0,105. Die Änderung des krit. Magnetfeldes  $H_c$  mit der Temp.  $T$   $dH_c/dT$  (Gauß/Grad K) war bei der unausgeglühten Probe größer (1360) als bei den geglühten (600). (Physic. Rev. [2] 72. 1241—45. 15/12. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 251.166

Angus Pearson, *Temperaturkoeffizient des Widerstandes von Natrium-Ammoniak-Lösungen*. Der Widerstand der Lsgg. von Na in NH<sub>3</sub> wurde mit 500-periodigem Wechselstrom bestimmt. Im Koexistenzgebiet zweier fl. Phasen ist die Widerstandsänderung mit der Temp. mittels eines zweigliedrigen Ausdrucks darstellbar. Der Temperaturkoeff. des Widerstandes ist negativ. (Physic. Rev. [2] 73. 655. 15/3. 1948. Houston, Tex., Rice Inst.) 205.168

R. H. Stockes und R. A. Robinson, *Ionenhydratation und Aktivität in Elektrolytlösungen*. Durch die Ionenhydratation werden Lösungsmittelmoll. festgelegt u. die Zahl der freien Lösungsmittelmoll. wird vermindert. Aus dieser Tatsache ergibt sich gewissermaßen eine höhere Konz. der Lsg., als sie der Zus. entspricht. Berücksichtigt man dies bei der DEBYE-HÜCKELschen Theorie, so erhält man eine Gleichung mit zwei Variablen für den Aktivitätskoeff., die einen größeren Gültigkeitsbereich hat als die übliche Gleichung nach DEBYE-HÜCKEL. Bei Chlor-, Brom- u. Jodwasserstoff sowie deren Alkalisalzen kann eine vereinfachte Gleichung mit nur einer Variablen benutzt werden, desgleichen bei den *Erdalkalihalogeniden* u. sonstigen n. dissoziierenden zweiwertigen Metallhalogeniden. Es wird in diesen Fällen nur die wirksame Hydratationszahl des Kations benötigt, um die gemessenen Aktivitätskoeffizienten, gewöhnlich bis zur Ionenstärke vier, wiederzugeben. Bei sehr konz. Lsgg. haben die Ionen mehr oder minder ausgebildete Hydratationsschalen, die untereinander im Gleichgewicht stehen. Dieses Bild ähnelt dem des Adsorptionsvorganges, daher werden die Vorstellungen von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (C. 1940. I. 1477) auf den vorliegenden Fall angewandt. Die erhaltenen Gleichungen geben die Aktivität des W. in sehr konz. (bis 29 mol.) Lsgg. von neun Elektrolyten mit überraschender Genauigkeit wieder. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1870—78. Mai 1948. Nedlands, Univ. of Western Australia u. New Haven, USA., Univ.) 205.169

Marguerite Quintin, *Untersuchung der Fällung von Schwermetallsalzen mittels der elektrometrischen Methode*. Der Vorgang der Ausfällung von CdSO<sub>4</sub> durch KOH wurde durch Verfolgung der Konzentration jedes in der Lsg. vorhandenen Ions mittels der potentiometr. Meth. untersucht. [H<sup>+</sup> mittels Glaselektrode; Cd<sup>2+</sup> mittels einer Cd-Amalgam-Elektrode (12% Cd); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mittels einer PbHg (3% Pb)/PbSO<sub>4</sub>-Elektrode]. Die Messungen wurden während der Fällung ausgeführt. Die Aktivität bzw. Konz. der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen blieb während der Ausfällung konstant. Es findet kein Einbau von SO<sub>4</sub> in den Nd. statt im Gegensatz zur Hypothese eines bas. Salzes. In einer Tabelle wurden die Bedingungen der Bldg. von Cd(OH)<sub>2</sub> zusammengestellt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 494—98. 9/2. 1948.) 222.169

W. Ss. Bagotzki, *Die Abhängigkeit der Überspannung des Wasserstoffs an der Quecksilberkathode von der Zusammensetzung der Lösung*. Die von LEWINA u. SARINSKI (C. 1938. I. 3309; II. 664) an LaCl<sub>3</sub> geprüfte Gleichung von FRUMKIN (C. 1933. I. 3903) wird an *salzsauren KCl-Lsgg.* geprüft u. ergibt bis zu einer Konz. von 0,33 Äquivalenten/liter folgende Zahlenwerte:  $\eta = 1,460 + \frac{2 RT}{F} \ln i + \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln i [H^+] V$  ( $\eta$  Überspannung,  $i$  Stromdichte,  $\psi_1$  Potential des diffusen Anteils der elektr. Doppelschicht). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Acad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1387 bis 1390. 1/12. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ.) 421.174

### A<sub>3</sub>. Thermodynamik. Thermochemie.

J. O. Halford, *Thermodynamische Eigenschaften des inneren Rotators. Doppeltes Minimum mit Abstößungskräften*. Tabellen der thermodynam. Funktionen für Moll. mit innerer Rotation stammen von FITZER u. GWINN. Grundlage der Berechnung ist



hier die Wellenmechanik mit einer einfachen Cosinusfunktion für die potentielle Energie. Vf. zeigte in einer Veröffentlichung (C. 1948. II. 279), daß die Quantisierungsregel von WILSON u. SOMMERFELD die freien Energien der Tafel gut wiederzugeben gestattet. In der vorliegenden Veröffentlichung werden mit Hilfe der alten Quantentheorie gewonnene Energiestufen des gehemmten Rotators zur Berechnung der thermodynam. Funktionen herangezogen. Eine unsymm., von der einfachen Form verschiedene Cosinusfunktion wird dazu benutzt. Über den Fall von opt. Isomeren mit einem doppelten Minimum, bei dem die Kräfte, die die freie Rotation hemmen, abstoßender Natur sind, ist in Tabellen berichtet. Es wurde gefunden, daß die Entropie eines solchen Syst. um ca. 0,5 Einheiten größer ist als bei Zugrundelegung einer symm. Cosinusfunktion. (J. chem. Physics 16. 410—19. April 1948. Michigan, Univ., Dep. of Chem.) 224.179

J. O. Halford, *Thermodynamische Eigenschaften des inneren Rotators. Doppeltes Minimum mit anziehenden Kräften.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine früher (vgl. C. 1948. II. 279) besprochene Meth. zur Berechnung der thermodynam. Eigg. des unsymm. inneren Rotators wird auf eine doppelte Potentialmulde angewandt, wobei die beiden Maxima von gleicher, die Minima von verschied. Höhe sind. Die Entropie ist hier geringer als bei einem Rotator mit zwei gleich tiefen Potentialmulden, bzw. auch bei nur einer Mulde. Der Unterschied kann bei genügend großer Hemmung  $R \ln 2$  betragen. Dieser Abfall verschwindet bei Annäherung an die freie Rotation, wenn die Hemmung kleiner als  $RT$  wird. (J. chem. Physics 16. 560—64. Juni 1948. Ann Arbor, Mich., Univ.) 205.179

J. L. Finck, *Der zweite Hauptsatz vom Standpunkt der Zustandsgleichung.* (Physic. Rev. [2] 73. 655. 15/3. 1948. Fink Labor. — C. 1949. I. 171.) 205.179

S. S. Penner, *Freie Volumina der metallischen Elemente bei ihren Schmelzpunkten.* Es wird in Anlehnung an LENNARD-JONES eine Beziehung für das freie Vol. metall. Elemente als Funktion der Temp., des At.-Gew. u. der charakterist. Schwingungsfrequenz gegeben. Für 40 Elemente sind die berechneten Werte tabuliert. Die freien Voll. liegen überwiegend zwischen  $10-50 \cdot 10^{-27}$  ccm. (J. chem. Physics 16. 745—46. Juli 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 205.181

M. Y. Colby und L. F. Connell jr., *Bestimmung thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Kristallen auf röntgenographischem Wege.* Bei KJ unterscheidet sich der aus hohen Beugungswinkeln erhaltene therm. Ausdehnungskoeff. um 14% von dem auf makroskop. Wege erhaltenen. Bei NaCl beträgt der Unterschied nach den beiden Meßmethoden 9%. (Physic. Rev. [2] 73. 653. 15/3. 1948. Texas, Univ.) 205.181

Grinnell Jones, E. Folger Taylor und Richard C. Vogel, *Die scheinbare molare Ausdehnung von Kalium-, Barium- und Lanthanchlorid als Funktion von Konzentration und Temperatur.* Mit einem Präzisionsdilatometer werden die therm. Ausdehnungskoeffizienten von W. von  $20-10^{\circ}$ , von 0,06—2,8 mol. KCl-Lsgg. in  $10^{\circ}$ -Intervallen von  $25-75^{\circ}$ , von 0,06—1,0 mol. BaCl<sub>2</sub>-Lsgg. u. LaCl<sub>3</sub>-Lsgg. von  $25-55^{\circ}$ , ebenfalls in  $10^{\circ}$ -Intervallen, bestimmt. Daraus wird die scheinbare mol. Ausdehnung der drei Verb. in wss. Lsg. berechnet. Bei  $25^{\circ}$  bewirken die drei Salze eine Erhöhung des Ausdehnungskoeff. des W., für jedes Salz existiert eine bestimmte Temp., bei der der Koeff. unabhängig von der Konz. ist. Das durch die Gleichung von GUCKER dargestellte Grenzgesetz für die scheinbare mol. Ausdehnung konnte nicht bestätigt werden. Eine Entscheidung über die Gültigkeit des Grenzgesetzes könnte erst durch weitere Messungen bei noch niedrigeren Konz. bei gleichzeitig noch höher getriebener Meßgenauigkeit gefällt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 966—77. März 1948. Cambridge, Mass., Univ.) 205.181

Frederick G. Keyes, *Die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser von 0—150°.* VI. Mitt. (V. vgl. COLLINS, C. 1938. II. 1377.) Die 1934 auf der dritten Internationalen Dampf tafelkonferenz beschlossenen Unterss. zur Festlegung der Eigg. von W. unterhalb  $200^{\circ}$  liegen nun fast vollständig vor. Die neu erhaltenen Werte zeigen im Temp.-Bereich von  $0-150^{\circ}$  sehr gute thermodynam. Übereinstimmung zwischen therm. Daten, Dampfdrucken u. der Zustandsgleichung. Die angegebenen Dampfdrucke sind auf  $\pm 0,002^{\circ}$  genau. Neue Dampfdruckmessungen im genannten Temp.-Bereich sind jedoch zur Klärung einiger Diskrepanzen wünschenswert, die aber nur bei äußerster Genauigkeit der Temp.- u. Druckmessung Aussicht auf Erfolg haben. Mitgeteilt werden tabellar. die Dampfdrucke, Volumina, Verdampfungswärmen, Enthalpien u. die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur. Ferner wird eine für niedrige Drucke im Temp.-Bereich von  $0-400^{\circ}$  geltende Zustandsgleichung für den Dampfzustand angegeben. (J. chem. Physics 15. 602—12. Aug. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 205.183

A<sub>4</sub>. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

N. O. Clark und M. Blackman, *Der Dispersionsgrad der Gasphase im Schaum*. Um den Dispersionsgrad eines Gases im Schaum zu bestimmen, der eine wichtige Eig. u. a. als Maß für dessen Stabilität darstellt, wird die spezif. Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Als spezif. Oberfläche wird die totale Oberfläche in qcm der Gas/Fl.-Grenzfläche in 1 cem Schaum definiert. Ihre Veränderungen, die über ein bestimmtes Zeitintervall beobachtet werden, zeigen folgenden Mechanismus: Große Blasen haben die Tendenz, sich zu vergrößern, während kleine bis zum völligen Verschwinden immer kleiner werdende Durchmesser aufweisen, d. h. Diffusion von Luft findet aus der Region mit hohem Druck (kleine Blasen) in die niedrigeren Druckes (große Blasen) statt. Eine Theorie dieses Prozesses wird entwickelt, die experimentellen Unters. an Schäumen aus Isopropyl-naphthalinsulfonat u. hydrolysiertem Leim bestätigen die mathemat. Ableitung dieser Theorie, desgleichen Messungen der spezif. Oberflächenveränderungen an Schäumen aus Al-Protein-Hydrolysaten mit verschied. Gasen (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Luft). (Trans. Faraday Soc. 44. 1—7. Jan./Febr. 1948. Teddington, Chem. Res. Labor.; London, Imperial Coll.) 311.198

N. O. Clark und M. Blackman, *Die Lichtfortpflanzung im Schaum*. Die verhältnismäßige Undurchsichtigkeit disperser Systeme, z. B. einer Schicht, wird durch die Zerstreung des einfallenden Lichtes infolge Brechung u. Reflexion verursacht. Vff. untersuchen den Verlust an Licht dabei als eine Funktion des Dispersionsgrades von Luft mit Hilfe der früher beschriebenen Methode (vgl. vorst. Ref.). Der Verlust an Licht wird als „Verlustfaktor“ ausgedrückt, der als das Verhältnis von einfallendem zu zerstreutem Licht definiert ist. Eine Beziehung zwischen spezif. Oberfläche u. Verlustfaktor für Schäume (aus einer Lsg. von einer K-Cocosaßölseife hergestellt) wird aufgestellt u. experimentell bestätigt. Sie scheint für Schäume nicht absorbierender Fl. linear zu sein; dabei ist die spezif. Oberfläche dem (Verlustfaktor-1) proportional. Somit kann diese Meth. als ein schnelles Hilfsmittel zur Messung von spezif. Oberflächen dienen. Bei absorbierenden Lsgg. liegen kompliziertere Verhältnisse vor. Hierbei muß Licht von einer Wellenlänge, die nur wenig von der Fl. absorbiert wird, ausgewählt werden, wodurch es möglich wird, die Meth. auch dann zur Best. von spezif. Oberflächen zu verwenden, wenn die Schäume aus absorbierenden Fl. entstanden sind. (Trans. Faraday Soc. 44. 7—13. Jan./Febr. 1948. London, Imp. Coll.; Teddington, Chem. Res. Labor.) 311.198

W. N. English, *Coronaentladung an Wassertropfen*. Ein Capillarrohr nach ZELÉNY liefert eine fl. „Spitze“ als Ansatz einer Corona u. dann fallende Tropfen, die positiv oder negativ geladen sind. Verschied. Coronaerscheinungen bei verschied. Spannungen u. die damit verknüpften Veränderungen der Tropfenformen werden in der Notiz beschrieben. (Physic. Rev. [2] 72. 741. 15/10. 1947. Berkeley, Calif., Univ.) 235.199

H. Umstätter, *Ein Viscogramm für Petroleumprodukte*. Es wird ein Viscogramm beschrieben, mit dem man graph. Berechnungen der Viscosität aus nur zwei gemessenen Werten für folgende Viscositätsfunktionen durch einfache Interpolation durchführen kann: Viscositäts-Temp.-Funktion, Viscositäts-Druck-Funktion, Viscositäts-Konz.-Funktion (Titration), Viscositäts-D.-Funktion (Mischungsdiagramm), Viscositäts-Mol.-Gew.-Funktion. Das Diagramm gilt auch für Viscositätswerte unter 10 cP bis herauf zur Viscosität der Asphaltbitumina von 10<sup>10</sup> P. Es eignet sich auch zur Darst. der Fließkurven (Tangentialdruck-Geschwindigkeitsgefälle-Funktion) u. der Relaxationskurven (Scherspannungs-Zeit-Funktion). An Hand zweier Nomogramme kann der Tangentialdruck bzw. das Geschwindigkeitsgefälle aus den Capillardimensionen u. Versuchsbedingungen (Durchflußgeschwindigkeit u. Transpirationsdruck) berechnet werden. (Straßen- u. Tiefbau 2. 185—90. Juli 1948. Berlin-Dahlem, KWI für Phys., Chem. u. Elektrochem.) 147.204

M. Je. Posin, *Theorie der Chemosorption*. IX. Mitt. *Theoretische Grundlagen der Skrubberabsorption*. (Vgl. C. 1949. I. 181.) Der Partialkoeff. der Absorption durch einen Flüssigkeitsfilm von inertem Absorbens  $k_{fl}$  ist proportional  $u^{0.5} \cdot \gamma_{fl}^{0.17} \cdot (1/d)^{0.5} \cdot \eta_{fl}^{0.83}$  ( $u$  = mittlere lineare Geschwindigkeit der Fl.,  $\gamma_{fl}$  = D. der Fl.,  $l$  = Höhe des Füllkörperelements,  $d$  = dessen Äquivalentdurchmesser,  $\eta_{fl}$  = Viscosität der Fl.), der Partialkoeff. der Masseübertragung durch den Gasfilm  $k_g$  ist proportional  $(1/d) \cdot \gamma_g^{0.25/d^{0.25}} \cdot \eta_g^{0.75}$  ( $\gamma_g$  = D. des Gases,  $\eta_g$  = Viscosität des Gases). Es besteht starke Abhängigkeit des  $k_g$  von der Bewegungsrichtung des Gases im Skrubber. Bei gleichem Wirkungsgrad muß ein Skrubber mit Gegenstrom stets größer dimensioniert sein als ein solcher mit Gleichstrom. Bei wenig lösl. Gasen ist die Intensivierung des Absorptionsvorgangs durch Gleichstrom weniger ausgeprägt, da der Diffusionswiderstand der Gasschicht hier weniger Bedeutung hat. Bei Gleichstrom kann in der Funktion  $k_g \sim v^{-1}$

( $v =$  mittlere Gasgeschwindigkeit) der Exponent  $a$  nicht konstant sein, sondern muß von  $u/v$  abhängen, bei Gegenstrom liegt  $a$  zwischen 0,75 u. 1, meist bei 0,8. In NUSSELI-, REYNOLDS- u. PRANDTL-Zahlen ausgedrückt gilt für die Skrubberabsorption  $Nu'' \sim Re^a \cdot Pr^b \cdot \Gamma^c$  ( $\Gamma =$  geometr. Ähnlichkeitskriterium). (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 58—81. Jan. 1948. Leningrad, Technolog. Inst.) 185.205

Robert B. Anderson und W. Keith Hall, *Abgeänderte Formen der Gleichung nach Brunauer, Emmett und Teller*. II. Mitt. Bei der vorliegenden Ableitung der Gleichung nach BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (vgl. C. 1940. I. 1477) wird berücksichtigt, daß bei der Adsorption in Capillaren die aufeinanderfolgenden Adsorptionsschichten infolge wachsenden Platzmangels immer weniger Moll. enthalten müssen, ferner werden verschied. Adsorptionsenergien in den verschied. Adsorptionsschichten in Rechnung gestellt. Unter der Annahme, daß die Adsorptionsenergie in der ersten Schicht sowie den folgenden gleich der Kondensationswärme ist, können die Isothermen des Typs I (nach BRUNAUER, DEMING u. TELLER, C. 1940. II. 3456) befriedigend wiedergegeben werden, bei Annahme einer geringeren Adsorptionwärme als der Kondensationswärme werden die Isothermen des Typs IV befriedigt. Die Gleichung gestattet die Wiedergabe von Isothermen mit Hilfe von vier Konstanten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1727—34. Mai 1948. Pittsburgh, Bureau of Mines.) 205.207

Harry P. Gregor, *Eine allgemeine thermodynamische Theorie über Ionenaustauschprozesse*. Wird ein saurer (Sulfonsäure) Harzaustauscher mit Ionen der Alkalimetalle beladen, so ergibt sich mit wachsender Konz. der Lsg. ein Fallen des spezif. Volumens. Das Harz ist ein osmot. Syst. mit fixierten, anion. Gruppen, die nicht diffusionsfähig sind u. sich so verhalten, als ob sie durch eine semipermeable Membran zurückgehalten würden. Dies dient als Grundlage zur Entw. einer allg. Theorie des Austauschprozesses, die auch auf kation. Harze u. auch auf nicht wss. Systeme anwendbar ist u. Voraussagen über den Separationsfaktor aus meßbaren physikal. Größen gestattet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1293. März 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) 205.207

Ss. M. Lipatow, *Physikalische Chemie der Kolloide*. M.-L. Geschmidsdt. 1948. (374 S.) 12 Rbl. 30 Kop. [in russ. Sprache].

E. J. W. Verwey and J. T. G. Overboek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam. 1948. Elsevier. 22 s. 6d.

## B. Anorganische Chemie.

P. W. Bridgman, *Ein experimenteller Beitrag zum Problem der Diamantsynthese*. Vf. beschreibt ausführlich seine neuesten Verss. zur Umwandlung von Graphit (I) in Diamant (II) (vgl. C. 1942. I. 458). Die angewandten Drucke, die mit einer 1000-Tonnen-Presse erzeugt wurden, betragen bis zu 30 000 kg/qcm, in einem Fall 45 000 kg/qcm; die Temp. lagen oberhalb 2000°. Das Ausgangsmaterial war entweder I allein oder I mit Diamantsplittern als Krystallkeimen. Das Erhitzen wurde auf 2 Arten durchgeführt: 1. Das Material wurde elektr. erhitzt, schnell in das Druckgefäß gebracht u. dann der Druck erzeugt. 2. Die Temp. wurde im Druckgefäß selbst erzeugt, indem durch den angewandten Druck ein Gemisch aus  $KClO_3$ , Zucker,  $Na_2O$ , u. Mg zur Rk. gebracht wurde. Bei keinem Vers. war eine Umwandlung von I in II zu beobachten. Bei den nach der 2. Meth. durchgeführten Verss. wurde festgestellt, daß oberhalb des F. von Mo das Maß der Umwandlung von II in I eine Funktion des Druckes ist. Es ergab sich bei 15 000 kg/qcm 100%ig. u. bei 30 000 kg/qcm 0%ig. Umwandlung von II in I. Eine lineare Extrapolation für noch höhere Drucke würde die reversible Umwandlung von I in II anzeigen. Ein experimenteller Beweis dieser Annahme konnte jedoch nicht erbracht werden. Der durch Umwandlung aus II erhaltene I zeigte das gleiche Röntgendiagramm wie gewöhnlicher I. Aus theoret. Erwägungen wird die Folgerung gezogen, daß die weitere lineare Extrapolation der Gleichgewichtskurve zwischen I u. II aus den experimentellen Daten bis zu 1000° zu hohe Druckwerte für den für die Umwandlungsgeschwindigkeiten günstigen Bereich oberhalb 2000° ergeben würde. Die Gleichgewichtskurve wird also wahrscheinlich steiler werden. Vf. bezweifelt die Angaben von GÜNTHER, GESELLE u. REBENTISCH (C. 1943. I. 1867), die bei ihren Verss. Drucke von 100 000 kg/qcm erreicht haben wollen. (J. chem. Physics 15. 92—98. Febr. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Physics.) 236.270

Ruth Bakken, Ellen Gleditsch und A. C. Pappas, *Die Uranerze*. Unterss. an U-Erzen ergeben, daß das Verhältnis  $UI'/UVI$ , das man aus der Formel  $U_2O_8 = UO_2 \cdot 2UO_3$  zu 0,47 berechnet, zwischen 0,3 u. 4 liegt. Diese Abweichung kann durch äußere Einfl.

(Oxydation, Auswaschung, Infiltration) bedingt sein, aber auch durch radioakt. Veränderungen wie nach:  $UO_2 \rightarrow (RaG)O + O$  (I). Von norweg. Cleveit der Zus. 0,31(%)  $SiO_2$ , 0,09 Gangart, 12,05  $PbO$ , 2,58  $ThO_2$ , 2,74 Oxyde seltener Erden, 2,98  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ , 79,22  $U_3O_8$  wird ein Einzelkrystall, vom Zentrum ausgehend, in 4 Schichten unterteilt, die analysiert werden. Pb u. Fe nehmen nach außen hin ab, finden sich aber in der äußersten Schicht angereichert; der  $ThO_2$ -Geh. bleibt konstant, in der Außenschicht ist er aber ebenfalls angereichert. U nimmt vom Zentrum aus leicht ab, die Außenschicht zeigt starke Verarmung. Das Verhältnis  $UO_2/UO_3$  nimmt ständig ab. Entgegen der Ansicht von GOLDSCHMIDT wird festgestellt, daß das RaG (Pb-Isotop) nicht als Dioxyd vorliegt, sondern daß die Umwandlung des  $UO_2$  nach I wahrscheinlich ist. Um über den Verbleib des O (im Krystallgitter oder für Oxydationen) Aufschluß zu erhalten, werden die Gas mengen, die beim Erhitzen auf 850 u. 880° in Ar abgegeben werden, bestimmt. Aus den gefundenen O-Mengen u. der Analyse des erhitzt gewordenen Cleveits ergibt sich, daß  $UO_2$  zugenommen,  $UO_3$  abgenommen hat u. zwar annähernd im stöchiometr. Verhältnis nach:  $UO_3 = UO_2 + 1/2O_2$ . Ar läßt sich bei entsprechender Arbeitsweise durch N ersetzen. Man kann aus den Unters. schließen, daß das Pb-Isotop im nicht durch äußere Einfl. veränderten Krystall völlig aus radioakt. Zerfallsprodd. besteht. Das Alter des Minerals berechnet sich zu  $1,25 \cdot 10^9$  Jahren. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 515—17. Mai/Juni 1948.) 407.339

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. Ss. Kawejew, *Über einige geochemische Prozesse in den permischen Ablagerungen der Erdöllagerstätte von Ssarabikulowo*. Im südöstlichen Teil der Tatar. Republik ist das Vork. von Erdöl vorwiegend an die Gesteine der oberen Ufaserie (Perm) gebunden. In der recht eingehenden petrograph. Beschreibung wird bes. auf Erscheinungen hingewiesen, die sich auf die Eignung als Speichergesteine beziehen. Bemerkenswert ist dabei, daß die grüne Farbe einiger klast. Gesteine dort vom erheblichen Chloritgeh., die Rotfärbung in anderen von den Zersetzungsprodd. des Chlorits herrühren soll. Für die Umwandlung von Chlorit in Quarz, Chalcedon, Opal, Carbonate u. Hydroxyde des Eisens u. Aluminiums wird folgende Gleichung angegeben:  $4H_3(Mg, Fe) 5Al_2Si_2O_{13} + 4CO_2 + 15O_2 + Aq = 4Al_2O_3 \cdot nH_2O + 12SiO_2 + 20Mg(HCO_3)_2 + 2Fe(OH)_3 + Aq$ . Wasseranalysen scheinen den Ablauf einer derartigen Rk. insofern zu bestätigen, als im Grundwasser dieser Schichten das Verhältnis Ca: Mg < 1 ist, während sonst allg. das Verhältnis Ca: Mg > 1 angetroffen wurde. Genannte Rk. vollzieht sich nur bei einem Überschuß an  $CO_2$ . Dieser entsteht nach GERLING durch Oxydation von KW-stoffen unter Einw. von Sulfaten.  $CaSO_4 + CH_4 + O_2 = H_2S + Ca(HCO_3)_2$ . Schließlich wird  $CaCO_3$  unter Bldg. freier  $CO_2$  ausgefällt.  $Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O$ . Hiermit werden Beobachtungen erklärt, nach denen im Grundwasser mit Überschuß an freier  $CO_2$  eine bedeutende Verminderung des Sulfatgeh. u. eine krasse Umkehr des Verhältnisses Ca: Mg zugunsten des letzteren stattfindet. — Zusammenfassend deuten die Untersuchungsergebnisse auf den Ablauf folgender geochem. Prozesse in den Gesteinen der Ufaserie bei Ssarabikulowo hin: Die Oxydation der KW-stoffe durch Sulfate führt 1. zur Bldg. von  $H_2S$  u. Pyrit, 2. zur Ausfällung von Calciumcarbonat, 3. zur Bldg. überschüssiger  $CO_2$ . Bei Einw. von Grundwasser mit überschüssiger  $CO_2$  auf klast. Gesteine werden die eisenhaltigen Al-Silicate (bes. die Chlorite) zerstört u. das Verhältnis der Ionen  $Ca^{++}$ :  $Mg^{++}$  wird verändert. Durch den Ablauf dieser Prozesse werden die klast. Gesteine zerstört. Sie gehen in einen zunehmend dispersen Zustand über u. der Porenraum wird langsam durch das ausfallende Calciumcarbonat ausgefüllt. Damit nimmt die Speicherfähigkeit der erdölführenden Horizonte laufend ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 429 bis 431. 1947. Geol. Inst. der Akad. der Wiss. Zweigstelle Kasan.) 371.378

A. Prey, *Die modernen Methoden und Ergebnisse der Geophysik*. In der zusammenfassenden Arbeit wird in verschied. Abschnitten über Best. der Abplattung aus Schwere-messungen, Best. der mittleren D. der Erde, Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erdbebenwellen, Isostatic, Festigkeit der Erde, Flutreibung u. Geschichte des Mondes u. Kontinentalverschiebung, Polflucht u. Westdrift berichtet. (Experientia [Schweiz] 4. 88—100. 15/3. 1948. Wien, Univ.) 286.378

N. Je. Wedenejewa und L. G. Tschenzowa, *Thermische Ausbleichung von Rauchquarz*. Angaben über Entstehung u. Verh. der Färbung in natürlichen u. künstlichen Rauchquarzen. Der Temp.-Unterschied für den Beginn der Ausbleichung ( $\sim 220^\circ$  u.  $\sim 180^\circ$ ) läßt vermuten, daß die Färbungszentren in natürlichen u. künstlichen Rauchquarzen ihrer Natur nach verschieden sind. Durch Verss. wird das Verh. der Farb-

zentren an natürlichen Rauchquarzen festgestellt. Als Maß für den Verlust an Färbungszentren bei der Erhitzung dient die Verminderung der opt. D. im sichtbaren Spektrum. Die Versuchsergebnisse deuten auf das Vorhandensein von Farbzentren unterschiedlicher therm. Beständigkeit. Es gelingt aber nicht, auf diesem Wege die künstliche Färbung von der natürlichen abzugrenzen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 441—44. 1947. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 371.380

O. A. Alekin, Allgemeine Hydrochemie. (Die Chemie der natürlichen Wässer.) L. Gidrometeoizdat. 1948. (208 S.) 16 Bbl. [in russ. Sprache].

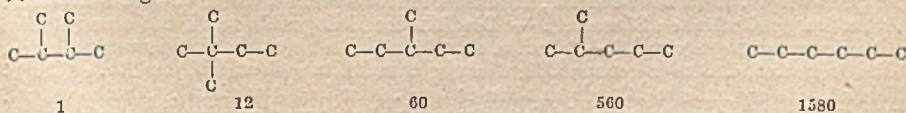
## D. Organische Chemie.

### D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Walter H. C. Rueggeberg und Jacob Chernack, *Alkoholyse von Äthylphosphat. Die Darstellung gemischter Äthyl-Butyl-Phosphate.* Eine Mischung von *n*-Butanol u. Äthylphosphat setzt sich selbst bei 160° nicht merklich um. Natriumbutylat beschleunigt die Alkoholyse katalyt. sehr stark zwischen 90 u. 120°. Es entstehen Diäthyl-*n*-butylphosphat u. Äthyl-di-*n*-butylphosphat, durch Alkylierung des Butylat-Ions entsteht in einer Nebenrk. Äthylbutyläther. Das Mengenverhältnis der entstehenden Prodd. hängt vom Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe ab. Äthylphosphat verhält sich demnach als wahrer Ester, bei dem Alkoholyse auftritt, ferner wirkt es als Alkylierungsmittel. So wird z. B. *Morpholin* durch Äthylphosphat in am N substituiertes Äthylmorpholin umgewandelt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1802—04. Mai 1948. Maryland, Army Chemical Center, Chemical Corps Technical Command.) 205.400

Ward Byerly, Howard G. Cutforth und P. W. Selwood, *Magnetische Untersuchungen über die Dissoziation und Disproportionierung einiger Hexaaryläthane.* Aus magnet. Messungen werden die scheinbaren Dissoziationsgrade u. Gleichgewichtskonstanten folgender Verbb. ermittelt: Hexaphenyläthan, Di-*o*-tolyltetraphenyläthan, Di- $\alpha$ -naphthyltetraphenyläthan, Tetra-*o*-tolylidiphenyläthan, Di-*o*-chlorphenyltetraphenyläthan u. Di- $\beta$ -naphthyltetraphenyläthan. Die Daten werden für mehrere Tempp. ermittelt, für 20° werden ebenfalls der Dissoziationsgrad sowie Enthalpie- u. Entropieänderung des Vorgangs angegeben. Die Dissoziationswärmen sind weitgehend unabhängig vom Substituenten, die Entropieänderung wird wesentlich stärker beeinflusst. Der Dissoziationsgrad ist stark von ster. Einfl. abhängig. Für Di-*p*-tolyltetraphenyläthan werden die Geschwindigkeitskonstanten für die Disproportionierung ermittelt. Im Hellen gehen Farbverlust u. Sinken des Paramagnetismus parallel, im Dunkeln bleibt die Lsg. gefärbt, auch wenn das freie Radikal nicht mehr vorhanden ist. Ins Helle gebracht, verschwindet die Farbe in wenigen Augenblicken. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1142—43. März 1948. Evanston, Ill., Univ.) 205.400

C. N. Hinshelwood, *Einige Ansichten über die Chemie der Kohlenwasserstoffe.* Betrachtungen über Probleme der KW-stoff-Chemie vor allem in Hinblick auf Struktureinfl. auf die Reaktionskinetik. Nach eingehender Erörterung der besonderen Bindungsverhältnisse in KW-stoffen wird die Oxydation von Paraffin-KW-stoffen bei hohen u. niederen Tempp. behandelt. Der Oxydationsbetrag nimmt rasch mit wachsender Kettenlänge in der *n*-Paraffin-Reihe zu. So betragen nach den experimentellen Unters. von CULLIS u. MÜLCAHY die Relativwerte im Vgl. mit Pentan bei Propan 0,1, Butan 0,5, Pentan 1, Hexan 7,5, Octan 200 u. bei Decan 1380. Sehr groß sind die Unterschiede zwischen den Isomeren, wie die folgenden Relativzahlen bei den Hexan-Isomeren zeigen:



Verzweigung u. Länge der Ketten haben also einen entgegengesetzten Einfl., was formal darauf zurückgeführt werden kann, daß jede Methylgruppe einen hemmenden Einfl. auf die Oxydationsgeschwindigkeit ausübt, der durch dazwischentretende CH<sub>2</sub>-Gruppen gedämpft wird. Auch an Hand von Paraffinsubstitutionsprodd. läßt sich die besondere Bedeutung der Methylgruppen feststellen. Aber nicht nur vom strukturellen u. valenztheoret. Charakter des KW-stoffes, sondern auch von der Natur des Reaktionspartners

hängt die Reaktionskinetik ab. Während das Verhältnis der Oxydationsbeträge zwischen n-Hexan u. Dimethylbutan in der Größenordnung von 1000 ist, verläuft die Rk. mit Schwefel bei beiden Isomeren ungefähr gleich schnell. (J. chem. Soc. [London] 1948. 531—38. April.) 300.400

D. J. Brown, *Die thermische Zersetzung von Benzoylperoxyd*. Die Reaktionsordnung der Zers. von *Benzoylperoxyd* in Benzol bei 90° u. in *Nitrobenzol* bei 80° wird bestimmt. Da die DE. des Lösungsm. nur einen geringen Einfl. auf die Zersetzungsgeschwindigkeit hat, wird keine Ionenrk. als Startrk. angenommen. Die Zers. halogensubstituierter Benzoylperoxyde wird gleichfalls untersucht. Als Anfangsrk. wird einfache Dissoziation unter Bldg. von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff angenommen, gefolgt von zwei parallel laufenden Reaktionen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1208—09. März 1948. Lincoln, Nebr., Univ.) 205.400

C. Gardner Swain, *Kinetischer Wahrscheinlichkeitsbeweis für einen trimolekularen Mechanismus bei Substitutionsreaktionen von Triphenylmethylhalogeniden in benzolischer Lösung*. Nucleophile Substitutionsrk. tert. Halogenide, die nach dem Ionisierungsmechanismus verlaufen, wurden bisher im allg. in OH-Gruppen-haltigen Lösungsmitteln untersucht, so daß die wahre Reaktionsordnung nicht zu erkennen ist, da das im Überschuß vorhandene Lösungsm. selbst am Reaktionsmechanismus beteiligt ist, wie u. a. aus Verss. mit gemischten Lösungsmitteln hervorgeht. Bei der Umsetzung von Methanol mit Triphenylmethylchlorid oder -bromid wird in Bzl. als inertem Lösungsm. die Reaktionsordnung in bezug auf alle anwesenden nucleophilen u. elektrophilen Moll. untersucht. Methanol (I) reagiert mit dem Halogenid in benzol. Lsg. in Ggw. von überschüssigem Pyridin (II) bei 25° rasch unter Bldg. des Methyläthers. Die Rk. ist innerhalb der Meßfehler exakt von erster Ordnung in bezug auf Halogenid u. von zweiter Ordnung in bezug auf I, während II nur zur Aufnahme des Halogenwasserstoffs dient u. die Rk. irreversibel machen soll. Die etwa 5 Zehnerpotenzen stärkere Base Triäthylamin gibt annähernd die gleiche Geschwindigkeit wie II. Die entsprechende Rk. mit Phenol (III) zum Phenyläther erfolgt 50mal langsamer als die mit I. Die inverse Abhängigkeit von der II-Konz. zeigt in diesem Falle an, daß etwa die Hälfte des III durch das II komplex gebunden ist. Die langsamere Rk. des III kann am besten durch die Annahme einer gleichzeitig erforderlichen Solvataion des C-Atoms erklärt werden, wobei das größere III weniger wirksam sein sollte als das kleinere I. Ist sowohl I als auch III zugegen, so bildet sich bis zum Verbrauch des I nur Methyläther mit einer Geschwindigkeit, die 7mal größer als die Summe der Geschwindigkeiten mit I u. mit III allein ist. Augenscheinlich ist die hohe Geschwindigkeit nicht Salzeffekten (deren Größe durch Zusatz der Halogenide tert. Amine untersucht wird) oder einer Komplexbldg. zwischen I u. III zuzuschreiben. Die Geschwindigkeit ist proportional dem Prod. der Konz. von I, III u. Halogenid, obwohl III in der raschen Phase der Rk. nicht verbraucht wird. Diese Beobachtung macht wahrscheinlich, daß bei der Substitution des Halogenids allg. 1 Mol. I oder III eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Halogenatom eingeht, wodurch dessen Bindung an das C-Atom geschwächt wird, während gleichzeitig ein anderes Mol. das C-Atom zum Carbonium-Ion solvatisiert. III solvatisiert Halogen besser als ein C-Atom, während für I das Umgekehrte gilt. Aus diesem Grunde verläuft der trimol. Prozeß bei gleichzeitiger Anwesenheit von III u. I, die dann beide ihre optimale Wrkg. entfalten können, bes. schnell. — Die relative Reaktionsfähigkeit einer Reihe von Verbb. gegenüber Triphenylmethylbromid wird in benzol. Lsg. gemessen. p-Nitrophenol ist infolge seiner starken Neigung zur Bldg. von Wasserstoffbindungen erheblich wirksamer als III. Beim Vgl. der Reaktionsfähigkeiten sind mindestens 2 Faktoren zu berücksichtigen: 1. ster. Hinderung (zum Unterschied von III reagiert Triphenylcarbinol nicht, ebenso II in Ggw. von III nicht), 2. Basizität des Atoms, das das C-Atom solvatisiert (p-Toluidin reagiert wie W. unmeßbar schnell, Thioresol fast so schnell wie I, obwohl S kein bas. Atom im gewöhnlichen Sinne ist). — Die Rk. des Halogenids mit I hat eine niedrige Aktivierungsenergie von  $6,6 \pm 1$  kcal u. damit eine hohe negative Aktivierungsentropie. Dies bedeutet, daß sehr genaue Orientierung zum Zustandekommen der Rk. erforderlich ist, die eigentliche Rk. dann aber energez. sehr leicht verläuft. Andere trimol. Rk. in fl. Phase werden zum Vgl. herangezogen, der Anwendungsbereich des hier festgestellten Mechanismus wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1119—28. März 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem., u. California Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor.) 254.400

E. B. Maxted, *Untersuchungen über die Entgiftung von Katalysatorgiften*. VI. Mitt. *Verwendung einer regenerierbaren Filtersäule*. (V. vgl. C. 1948. II. 1391.) Die in der vorangehenden Mitt. beschriebene Meth. zur Entgiftung von thiophenhaltigem Bzl.

hatte den Nachteil, daß bei höheren Giftgehh. eine mehrfache Behandlung zur völligen Entfernung des Giftes erforderlich war. Sie wird daher in der Weise abgewandelt, daß das Bzl. durch eine Seicht von Pt-Schwarz filtriert wird, die das Gift adsorbiert. Die Entgiftung bleibt dabei bis zur Erschöpfung der Aufnahmefähigkeit des Pt vollständig. 10 g Pt-Schwarz nahmen 0,5 mMol S als Thiophen auf. Anschließend wird die Säule mit verd. wss. Na-Molybdat-Lsg. regeneriert. Da in diesem Fall das adsorbierte Gift selbst, nicht aber wie früher die zu entgiftende Substanz mit dem entgiftenden Oxydationsmittel in Berührung kommt, kann die Meth. auch zur Reinigung von Stoffen wie Phenol oder Pyridin (vgl. nachst. Ref.) verwandt werden, die keiner Oxydationswrkg. ausgesetzt werden dürfen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1091—93. Aug. Bristol, Univ.) 254.400

E. B. Maxted und A. G. Walker, *Untersuchungen über die Entgiftung von Katalysatorgiften*. VII. Mitt. *Der Selbstvergiftungseffekt bei der Hydrierung von Pyridin*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Bei der Hydrierung von Cyclohexen in Cyclohexanlsng. an Pt-Schwarz bei 27° wirkt Pyridin (I) als Katalysatorgift von etwa  $\frac{1}{10}$  der tox. Wrkg. des Thiophens. I wurde zu den Verss. nach der im vorst. Ref. beschriebenen Meth. sorgfältig gereinigt. Die Hydrierung von I in Cyclohexan ist etwa 12mal langsamer als die von Bzl. u. 65mal langsamer als die von Cyclohexen, was einem Selbstvergiftungseffekt infolge zu starker Adsorption sowohl von I als auch von Piperidin auf Grund des Vorliegens einsamer Elektronenpaare in diesen beiden Verbb. zuzuschreiben ist. Auch in W. als Lösungsm. ist die Hydrierung von I kaum rascher als in Cyclohexan. Der Selbstvergiftungseffekt kann aber durch Zusatz von Säure (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), das heißt Überführung von I in Pyridinium-Ion mit abgeschirmter Elektronenstruktur, unterdrückt werden. Die Hydrierungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem Säurezusatz, das heißt mit Annäherung an den Neutralpunkt, sehr rasch an; die Maximalgeschwindigkeit wird aber erst bei einer Säurekonz. erreicht, die beträchtlich höher ist, als dem Neutralpunkt entspricht. Bei noch höheren Säurekonz. fällt die Geschwindigkeit wieder stärker ab. Die Ursache dieses Abfalls ist noch ungeklärt, soll aber noch untersucht werden. Trockenes NH<sub>3</sub> ist zum Unterschied von wss. Ammoniak u. Ammonsalzen ebenfalls ein Katalysatorgift für die Hydrierung von Cyclohexen in Cyclohexanlsng. entsprechend der oben entwickelten Theorie. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1093 bis 1097. Aug. Bristol, Univ.) 254.400

Milton Burton, *Strahlenchemie*. IV. Mitt. *Eine Untersuchung des Einflusses des Zustands auf das Verhalten einiger organischer Verbindungen und Lösungen*. (Vgl. auch C. 1948. II. 944.) Es werden die in der Radiolyse auftretenden Prozesse bei einigen organ. Verbb. betrachtet. Die Größe des stoßenden Teilchens spielt bei Gasen keine ausschlaggebende Rolle, kann jedoch in Fl. von Bedeutung werden. Der Zustand des bestrahlten Mediums hat auf den Primärprozeß nur eine geringe Wirkung. Die prim. Anregung mit Strahlung großer Energie ist ähnlich der in der Photochemie. Die Mannigfaltigkeit der im Primärprozeß erzeugten Ionen spielt für die Reaktionsfähigkeit keine Rolle. Bzl. wird mit anderen KW-stoffen verglichen; seine geringe Reaktionsfähigkeit ist zum Teil seiner geringen photochem. Reaktionsfähigkeit u. der Beständigkeit des C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>-Ions zuzuschreiben. Der Stabilisierungseffekt von fl. Bzl. u. von Bzl. als Lösungsm. wird diskutiert. (J. phys. colloid Chem. 52. 564—78. März 1948. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.) 286.400

John E. Willard, *Reaktionen von Tetrachlorkohlenstoff mit durch isomere Kernübergänge und durch Neutronen- $\gamma$ -Reaktion aktiviertem Brom*. Während das durch Einfangen eines langsamen Neutrons gebildete <sup>82</sup>Br mit einer Halbwertszeit von 34 Stdn. unter  $\beta$ -Emission in <sup>82</sup>Kr übergeht, besitzt das Isotop <sup>80</sup>Br 2 Energiezustände. Das im höheren Zustand befindliche geht mit einer Halbwertszeit von 4,4 Stdn. unter  $\gamma$ -Strahl- oder Konversionselektronenmission in den niederen Zustand mit einer Halbwertszeit von 18 Min. über u. bildet dann unter  $\beta$ -Emission <sup>80</sup>Kr. Der isomere Übergang <sup>80</sup>Br (4,4 Stdn.)  $\rightarrow$  <sup>80</sup>Br (18 Min.) wird betrachtet bei *Zerfallsrkk.*, z. B. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> <sup>80</sup>Br (4,4 Stdn.)  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> <sup>80</sup>Br (18 Min.) +  $\epsilon$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> <sup>80</sup>Br (18 Min.)  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + <sup>80</sup>Br (18 Min.)<sup>+</sup>; bei *Additionsrkk.*, z. B. CCl<sub>4</sub> + <sup>80</sup>Br (18 Min.)<sup>+</sup> +  $\epsilon$   $\rightarrow$  CCl<sub>3</sub> + <sup>80</sup>Br (18 Min.) + Cl, CCl<sub>2</sub> + <sup>80</sup>Br (18 Min.)  $\rightarrow$  CCl<sub>3</sub> <sup>80</sup>Br (18 Min.) u. <sup>80</sup>Br (18 Min.) + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> <sup>80</sup>Br (18 Min.), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> <sup>80</sup>Br (18 Min.) + HBr  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> <sup>80</sup>Br (18 Min.) + Br. Der Reaktionsmechanismus beim Neutronen- $\gamma$ -Prozeß ist infolge der hohen kinet. Energie ähnlich dem oben skizzierten. Bei der Rk. von CCl<sub>4</sub> mit aktiviertem Br entstehen CCl<sub>3</sub>Br, CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> u. höher sd. Verbindungen. (J. phys. colloid Chem. 52. 585—94. März 1948. Madison, Wis., Univ., Dep. of Chem.) 286.400

E. Gallico und B. Camerino, *Reduzierende Wirkung der Röntgenstrahlen auf eine Methylenblaulösung*. Wss. Methylenblaulsg. wird durch Röntgenbestrahlung red.,

alkohol. jedoch nicht. Verschied. gesätt. u. ungesätt. Verbb. schützen in verschied. Ausmaß das Methylenblau vor der Reduktion. (Experientia [Schweiz] 4. 109—10. 15/3. 1948. Mailand.) 286.400

D. P. Stevenson, *Analyse der Propanisotope*. Es werden zunächst die notwendigen Bedingungen der spektroskop. Massenbestimmungen kurz diskutiert. Es wurde gefunden, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit der <sup>12</sup>C-<sup>12</sup>C-Bindung im isotopen Propan etwa 4—5% größer ist als diejenige für n. Propan. Quantitative Aussagen über die <sup>13</sup>C-<sup>12</sup>C-Bindung können nicht gemacht werden. (Physic. Rev. [2] 73. 537. 1/3. 1948. Shell Development Co.) 286.400

J. C. Decius, *Berechnung der Kraftkonstanten bei einigen Halogenderivaten des Methans*. Aus den beobachteten Grundschiebungsfrequenzen bei der Reihe CX<sub>4</sub>, . . . , CY<sub>4</sub> (X schrittweise durch Y ersetzt, X = Cl oder Br, Y = H oder D) werden die Kraft- u. Wechselwirkungskonstanten berechnet. Mit der Annahme, daß die Kraftkonstanten für die verschied. Moll. invariant sind, u. nach Vernachlässigung einiger Wechselwirkungskräfte wurde die Zahl der Konstanten von 53 auf 28 red. u. mit diesen 100 Grundschiebungsfrequenzen berechnet, die in einer Tabelle mit 82 experimentell ermittelten Frequenzen verglichen werden. Die Abweichung beträgt nicht mehr als ca. 1%. 22 Frequenzen, die zur Konstantenberechnung nicht benutzt wurden, lassen sich richtig voraussagen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit älteren, von STEFANOV (Acta physicochim. URSS 20. [1945.] 174) aus Br-, Cl- u. F-Derivv. berechneten. (J. chem. Physics 16. 214—23. März 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chemical Labor.) 431.400

T. M. Sugden und W. C. Price, *Die Ionisierungsspannungen vielatomiger Moleküle*. II. Mitt. *Die Ionisation einfacher Aldehyde und Ketone*. (I. vgl. C. 1949. I. 658.) Best. der Ionisierungsspannungen nach einer Elektronenstoßmeth. (I. c.) von Form- aldehyd (I), Acetaldehyd (II) u. Aceton (III). Die gefundenen Werte in V waren bei I 10,8 ± 0,1; II 11,8 ± 0,2 u. 13,1 ± 0,2; bei II 10,4 ± 0,1; 11,3 ± 0,1; 12,3 ± 0,1 u. 13,5 ± 0,2; bei III 10,2 ± 0,1; 11,3 ± 0,1; 12,2 ± 0,1 u. 13,6 ± 0,2. An Hand der Ergebnisse werden unter Heranziehung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. O<sub>2</sub> die wahrscheinlichsten Elektronenkonfigurationen der 3 Moll. u. ihre verschied. Terme festgestellt u. der Einfl. der Alkylsubstitution auf die Ionisierungsspannung näher erörtert. (Trans. Faraday Soc. 44. 116—23. März 1948.) 300.400

A. R. Choppin und C. H. Smith, *Schwingungsanalyse bei Benzolderivaten*. I. Mitt. *Die Kohlenstoffschwingungen des Toluols vom Typ A<sub>1</sub>*. Vff. hatten (C. 1948. II. 1392) die UV-Absorptionsspektren von Deuterium-substituierten Toluolen gemessen u. das Spektr. kurz interpretiert. Es ergaben sich Differenzen mit anderen Arbeiten, u. a. wegen der Zuordnung der Frequenz 623 cm<sup>-1</sup>. Deshalb werden hier mit einem vereinfachten Valenzkraftpotentialsyst. u. den Kraftkonstanten von Bzl. u. Athan die Schwingungsformen u. Frequenzen der Kohlenstoffschwingungen vom Typ A<sub>1</sub> neu berechnet u. mit den Spektren verglichen. Danach gehört die beobachtete Frequenz 623 cm<sup>-1</sup> nicht zum Schwingungstyp A<sub>1</sub>, sondern nur die 4 Frequenzen 620, 786, 1003 u. 1210 cm<sup>-1</sup>. Die Frequenzen 1029 u. 1379 cm<sup>-1</sup> gehören zu symm. Wasserstoffvalenzschwingungen. Zwei Kohlenstoffschwingungen des Typs A<sub>1</sub> sind entweder im RAMAN- oder im nahen UV-Spektr. inaktiv. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2520—23. Juli 1948. Louisiana State Univ., Coates Labor.) 345.400

Earle K. Plyler, *Schwingungsbanden, gemessen mit einem Thalliumbromidjodid-Prisma*. Nachdem Vf. in früheren Arbeiten (C. 1948. II. 1216) auf die Meßmethodik beim Gebrauch dieses Prismenmaterials eingegangen ist, wird hier als erstes Ergebnis eine Auswahl von neu vermessenen Ultrarotbanden im Gebiet zwischen 20 u. 40 μ mitgeteilt, deren Vorhandensein zum Teil von der Theorie bereits vorausgesagt war. Folgende Banden wurden gefunden (Frequenzen in cm<sup>-1</sup>): C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub> 448, 386, 278; C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 427, 403, 347, 287; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 286; CCl<sub>4</sub> 328, 310; CHBr<sub>3</sub> 433, 388, 379; CHBr<sub>2</sub>CHBr<sub>2</sub> 446, 398, 282; CS<sub>2</sub> 397; CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 369; Bzl. 403; Toluol 348; 1.3.5-Trimethylbenzol 333, 275; Isobutylbenzol 444, 422, 402, 346. (J. chem. Physics 16. 1008. Okt. 1948. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.) 345.400

Pierre Clément, *Zwischenmolekulare Wechselwirkung durch Wasserstoffbindung*. Löst man Carbonylverbb. (z. B. Benzylacetat) in organ. Lösungsmitteln, so zeigt die ultrarote CO-Frequenz 1745 cm<sup>-1</sup> je nach dem Lösungsm. eine Verschiebung um 10—20 cm<sup>-1</sup>, die vom Vf. auf Wasserstoffbindung folgender Art zurückgeführt wird: >C=O → H-O-CH<sub>3</sub> oder >C=O → H-C-R<sub>3</sub> (R = Cl oder NO<sub>2</sub>). Hexan u. CCl<sub>4</sub> als Lösungsm. ergeben keine Verschiebung der Frequenz 1745 cm<sup>-1</sup>, KW-stoffe erst, wenn die CH-Bindung durch mehrfache Cl- oder NO<sub>2</sub>-Substitution der anderen Wasserstoffe polarisiert u. aktiviert ist. Dieselbe Frequenzverschiebung beobachtet Vf. auch bei den



CO-Frequenzen anderer Ester u. Ketone in verschied. Lösungsmitteln. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 104—06. April/Mai 1948.) 345.400

Leonard Glatt, *Dichroismus im nahen Ultrarot, hervorgerufen durch orientierte CH<sub>2</sub>-Ketten*. Vt. untersucht den Dichroismus an Stoffen, die lange einfach gebundene CH<sub>2</sub>-Ketten enthalten. Starke Effekte werden bei gestreckten Polyäthylenen gefunden, mehrere beobachtete Banden Kombinations- u. Oberschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet. Die Bande 4216 cm<sup>-1</sup> tritt nur auf, wenn eine E-Vektorkomponente parallel zur Mol.-Achse liegt. Halbkristalline „Parowax“-Filme von 40—500 μ Dicke werden durch Abkühlen einer Schmelze auf heißem W. hergestellt. Spektrogramme dieser Filme mit polarisiertem u. unpolarisiertem Licht ergaben vorwiegende Orientierung der Mol.-Achsen senkrecht zur Oberfläche. (Physic. Rev. [2] 73. 535. 1/3. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of Calif.) 345.400

Jules Duchesne, *Das Ramanspektrum von Tetraäthylorthosilicat*. Eine Tabelle von 20 RAMAN-Linien des fl. Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> wird angegeben. Die vier Linien 2975, 2929, 2888 u. 2867 cm<sup>-1</sup> werden CH-Valenzschwingungen zugeordnet, die Linien 1392, 1443, 1456 u. 1483 cm<sup>-1</sup> den CH-Deformationsschwingungen. 2718 u. 2766 sind wahrscheinlich erste Oberschwingungen von 1390 u. 1443 cm<sup>-1</sup>. Zuordnung weiterer Linien ist ohne genaue Analyse der Normalschwingungen schwer möglich. Den Schwingungen der SiO<sub>4</sub>-Gruppe werden nach kurzer Diskussion folgende 4 Frequenzen zugeordnet: 652, 236, 1087 u. 280 cm<sup>-1</sup>. Damit erhält man für die Kraftkonstante der SiO-Valenzschwingung 5·10<sup>5</sup> dyn/cm u. für die der Deformationsschwingung 0,2·10<sup>5</sup> dyn/cm. Nach diesen Ergebnissen scheint die SiO<sub>4</sub>-Gruppe symm. Tetraederstruktur zu besitzen, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- u. SiO<sub>4</sub>-Gruppen scheinen sich in den Schwingungen nicht zu beeinflussen, der Si-O-Abstand ist in diesem Silicat ähnlich wie in Polysiloxanen. (J. chem. Physics 16. 1009—10. Okt. 1948. Liège, Belgique, Univ., Inst. d'Astrophysique.) 345.400

J. Chapelle, *Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Ramanspektrums eines Einkristalles von Seignettesalz*. Die im RAMAN-Spektr. von Seignettesalz bei Temp. von -70 bis +30° beobachteten Änderungen erstrecken sich auf die Frequenzhöhe u. Breite zweier Banden bei 3400 u. 3470 cm<sup>-1</sup> u. auf den kontinuierlichen Untergrund. Es handelt sich jedoch um keine plötzlichen Änderungen, wie sie bei anderen Bigg. von Seignettesalz beobachtet werden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 79—81. April/Mai 1948.) 238.400

L. Bruninghaus, *Die Emissionsdauer fluoreszierender Lösungen*. Vt. beschreibt ein neues Fluorometer, dessen Wrkg. auf der Elektro-Doppellichtbrechung des piezoelektr. Quarzes beruht u. nach Überwindung großer, im einzelnen beschriebener Schwierigkeiten gebaut worden ist. Die erhaltenen Meßwerte liegen innerhalb der Grenzen der Genauigkeit des Gerätes, u. zwar in der erwarteten Größenordnung. Die Versuchsmessungen sind zunächst mit Fluorescein ausgeführt worden, das wegen der Stärke seiner Fluoreszenz gewählt wurde, obgleich seine Haltbarkeit gering ist. Dagegen entspricht die Haltbarkeit von Chininsulfat in saurer Lsg. den Anforderungen, die die Genauigkeit des Gerätes stellen kann. Die mit Chininsulfat ausgeführten Messungen bewegen sich zwischen 4·10<sup>-8</sup> sec u. 8·10<sup>-9</sup> sec. Das auf der Fluoreszenz polarisation beruhende Verf. der indirekten Schätzung erreicht nicht die Genauigkeit der vorliegenden Messungen. (Ann. Physique [12] 3. 199—274. März/April 1948.) 397.400

Gaston Berthier und Bernard Pullman, *Die Elektronenstruktur von Divinylmethan, Divinyläthan, Diphenylmethan und Diphenyläthan*. Mit Hilfe der Meth. der Mol.-Bahnen werden Elektronendiagramme von Divinylmethan (I) u. -äthan (II), Diphenylmethan (III) u. -äthan (IV) konstruiert. Vgl. der Diagramme von I u. Cyclopentadien zeigt, daß die Öffnung des Ringes eine Verminderung der „Überkonjugation“ der CH<sub>2</sub>-Gruppe herbeiführt, eine Tatsache, auf die die Abschwächung der sauren Eigg. zurückzuführen ist. Verlängerung der C-Kette (Übergang von I zu II) u. Ersatz der Vinylgruppen durch Phenylgruppen rufen ebenfalls Verminderung des Anteils der Überkonjugation der CH<sub>2</sub>-Gruppe hervor. Den so für IV errechneten Ergebnissen sind die der Röntgenanalyse gegenübergestellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 788—93. Juli/Aug. 1948. Paris, Inst. du Radium.) 407.400

M. Szwarc und J. S. Roberts, *Die C-H-Bindungsenergie in Fluortoluolen*. Es wird der therm. Zerfall von 3 Fluortoluolen untersucht u. gezeigt, daß der Zerfallsmechanismus der gleiche ist wie beim Zerfall von Toluolen u. Xylole (vgl. C. 1948. II. 25). Die C-H-Bindungsenergie ist etwa die gleiche wie bei den Toluolen — etwa 78 kcal/Mol. (J. chem. Physics 16. 609—11. Juni 1948. Manchester, England, Univ., Dep. of Chem.) 286.400

Pascaline Daudel und Raymond Daudel, *Die Methode der Moleküldiagramme*. Für eine Reihe organ. Verb. wird das Quadrat der Wellenfunktion berechnet u. auf *Bzl.*, *Naphthalin*, *Anthracen* angewandt. Auf diese Weise wird die Resonanzenergie für

Naphthalin zu 73 kcal/Mol u. für Anthracen zu 104,2 kcal/Mol gefunden. Die Hypothese O. SCHMIDTS, wonach Moll. mit vielen  $\pi$ -Elektronen carcinogene Eigg. haben sollen, wird durch diese Unters. ebenso bestätigt wie die von SVARNROLM, wonach Moll. mit vielen  $\pi$ -Elektronen zu Additionsrkk. neigen. (J. chem. Physics 16. 639—43. Juli 1948. Paris, Inst. du Radium, Labor. Curie.) 286.400

Sullivan S. Marsden jr. und James W. McBain, *Röntgenbeugung an wässrigen Lösungen von Dodecylsulfonsäure*. Durch Röntgenbeugungsaufnahmen an verschied. Konz. der wss. Lsg. von Dodecylsulfonsäure werden deren kristalline Strukturen einer Aufklärung näher geführt. Bis 23% ist die Lsg. isotrop. Durch Zusatz von Bzl. kann diese schließlich anisotrop werden, wobei große Netzebenenabstände u. lamellare Struktur bemerkbar werden. Die 23—70%ig. Phasen Lg.-Kristall enthalten koll. Partikel, die aus parallelliegenden Fasern in hexagonaler Anordnung bestehen. Durchmesser in Größenordnung der doppelten Mol.-Länge, konzentrationsabhängig, während die kleinen Mol.-Abstände in Faserrichtung statist. verteilt sind. Die Struktur erinnert an die des Tabakmosaikvirus u. unterscheidet sich wesentlich von den lamellaren Strukturen der anderen bekannten seifenartigen Röntgenuntersuchungsobjekte. Auch die 85%ig. Phase u. die feste Säure zeigen lamellare Strukturen mit verschied. Zickzackstellung der Seifenmoll. eines Paares, zwischen denen es keine kontinuierlichen konzentrationsabhängigen Übergänge mehr zu geben scheint. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1973—74. Mai 1948. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 277.400

J. M. Cowley, *Elektronenbeugung an Fettsäureschichten auf Metalloberflächen*. Im Zuge von Unters. über die Ursachen der „Grenzschmierungs“-Wrkg. wurde die Struktur von Palmitinsäureschichten auf polierten Flächen von Pt, Ag, Cu, Cd u. Stahl durch Elektronenbeugung in einer FINCH-Kamera mit kalter Kathode (Gasreste, Fettdämpfe?) untersucht. Die Proben konnten in der Kamera während der Beobachtung auf 300° erhitzt werden. Die bekannte Orientierung dicker Schichten verschwand bereits im Temp.-Bereich 35—55° (unterhalb des F. 63°). Monomol. Schichten verloren ihre eigentümliche Orientierung erst bei 105° innerhalb eines Bereichs weniger Grade. Diese Umwandlungstemp. war unabhängig von dem Unterlagematerial u. trat auch bei Cd-Palmitat auf Pt oder Cd ein. Chem. Rkk. dieser monomol. Schichten mit dem Unterlagematerial sind daher wohl als ausgeschlossen zu betrachten. Bes. eingehend untersucht wurde eine neue Struktur, die häufig zusätzlich nach linearem Verreiben dieser Schicht mittels beliebigen Drückgeräts (Glasstab, Lappen u. a.) auftrat. Mitunter wurde diese Struktur erst einige Min. nach Einsetzen der Elektronenbestrahlung beobachtet. Die Elementarzelle hat eine Grundebene mit den Gitterkonstanten  $a = 5,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4 \text{ \AA}$ . Die lange Kette des Mol. liegt bei Orientierung nahezu parallel zur Oberfläche u. senkrecht zur Richtung des Reibens, b-Achse senkrecht zur Oberfläche. Die orientierte Schicht überdauert vielstündiges Baden in üblichen Fettlösungsmitteln u. Erhitzen in der evakuierten Kamera auf 300°, wird vielmehr durch diese Behandlungen in Elektronenbeugungsaufnahmen gerade relativ vorherrschend. Erhitzen in Luft auf 400—800° bringt allmählich die Orientierung zum Verschwinden, ändert aber nichts an der Kristallitstruktur: orthorhomb. Gitter,  $c = 2,54 \text{ \AA}$ . Dieselbe orientierte Struktur wurde auf Ag- u. Stahl-, schwach ausgeprägt auf Cu-Unterlage, gar nicht auf Cd, dem chem. aktivsten der untersuchten Metalle, erhalten. Chem. Rkk., Verseifung, Verunreinigungen durch anorgan. Substanzen sind daher unwahrscheinlich. Im Hinblick auf ähnliche Erfahrungen anderer Autoren an verwandten Substanzen wird als wahrscheinliche Ursache Polymerisation der Moll. durch starke seitliche Bindungskräfte, gefördert durch Elektronenbestrahlung, angenommen. (Trans. Faraday Soc. 44. 60—68. Jan./Febr. 1948. Adelaide, South Australia, Univ., Phys. Dep.) 277.400

Richard A. Oriani und Charles P. Smyth, *Dipolmomente und innere Rotation in einigen substituierten Kohlenwasserstoffen*. Die innere Rotation von Moll. ist mit am besten durch Messung der Temp.-Empfindlichkeit des Dipolmoments zu erforschen. Solche Messungen liegen an Lsgg. vor, doch sind ihre Ergebnisse wegen des ungeklärten Lösungsm.-Einfl. unsicher. Messungen im Gaszustand sind nur spärlich, weshalb Vff. eine größere Reihe von Gasmessungen begannen. Deren erste Ergebnisse sind: 1.2-Dichlorpropan (I)  $\mu = 1,45$ —1,68 bei 70—235°; 2.3-Dichlorpropan (II)  $\mu = 1,74$ —1,77 bei 125—245°; 1.1.2-Trichloräthan (III)  $\mu = 1,45$ —1,47 bei 105—258° mit einem Minimum von  $\mu = 1,40$  bei 170°; 1.3-Dichlorpropene: Das 104°-Isomere  $\mu = 1,78$  von 120—208° u. das 112°-Isomere  $\mu = 1,81$  von 120—230°; 1.4-Dichlorbutan  $\mu = 2,22$  bei 160—235°. Die Höhe der Potentialschwelle der Rotationsbehinderung wurde berechnet für I zu 2500, II zu 2075 u. III zu 2820 cal/Mol. (J. chem. Physics 16. 930. Sept. 1948. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chemical Labor.) 345.400

Jean-Louis Eck, *Untersuchung der Erscheinungen, die bei Stromunterbrechung in einem flüssigen Halbleiter auftreten*. Vf. untersuchte den Stromverlauf in Nitrobenzol mit Pt-, Cu-, Al-, Ni- u. Zn-Elektroden. Bei Stromdurchgang erhärtet man nach einigen Std. oder Tagen eine Abnahme bis zu einem Grenzwert der Stromdichte  $i_{\infty}$ . Nach Unterbrechung des Stromes tritt einerasche Zunahme auf. In einer besonderen Versuchs-anordnung werden Pt, Zn u. Ni in Nitrobenzol u. bei 25 V/cm als Elektroden verwendet. Durch die Verss. des Vf. wird bewiesen, daß es sich nicht um stromleitende Verunreinigungen des Nitrobenzols handelt, da in jedem Fall die gleichen Werte für  $i_{\infty}$  erhalten wurden. Es sollen sich nach Vf. Ionen aus der Lsg. selbst bilden. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 226. 472—73. 9/2. 1948.) 222.400

Roger G. Bates, *Bestimmung des Produktes der Konstanten für den sich überschneidenden Dissoziationsbereich schwacher Säuren durch Messung elektromotorischer Kräfte*. Die genaue Best. thermodynam. Dissoziationskonstanten vieler schwacher zwei- u. dreibas. Säuren ist durch das Überlappen aufeinanderfolgender Ionisations-schritte schwierig, bes. wenn das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Konstanten geringer als 500 bis 1000 ist. Aus der Kette Pt, H<sub>2</sub>, saures Salz, MCl (M = Alkalimetall), AgCl, Ag, die keine Flüssigkeitsbrücke hat, kann das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Dissoziationskonstanten bestimmt werden, so daß bei Kenntnis der einen die zweite berechnet werden kann. Zur Benutzung gelangen dabei geeignete prim. u. sek. Salze unter Zufügung von Alkalichlorid. Fünf mögliche Fälle für zwei- u. dreibas. Säuren werden entwickelt u. am speziellen Beispiel der *Phthalsäure* bei 25° prakt. angewendet. Das Ergebnis ist mit älteren Bestimmungen der Konstanten in Übereinstimmung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1579—84. April 1948. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.) 205.400

H. O. Day und D. E. Nicholson unter Mitarbeit von W. A. Felsing, *Die Dampfdrucke und einige verwandte Eigenschaften von 1-Penten zwischen 0 und 200°*. Zur Unters. gelangte ein 1-Penten, das nach der Gefrierpunktmeth. eine Reinheit von 99,34% aufwies, die Hauptverunreinigung bestand aus Isopentan. Die D. wird von 0—50° wiedergegeben durch  $d(g/cm) = 0,6630 - 0,001034t$ , als Kp.<sub>760</sub> werden  $30,07 \pm 0,02^{\circ}$  bestimmt. Der Dampfdruck wird durch die Gleichungen  $\log p = 7,40607 - 1372,194/T$  zwischen 0 u. 35°, durch  $\log p = 7,31561 - 1342,407/T$  zwischen 40 u. 95° gegeben; Angabe höherer Dampfdrucke bis 200°. Nach der exakten Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON berechnen sich die Verdampfungswärmen bei 0 u. 30,07° zu 6225 u. 6117 cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1784—85. Mai 1948. Austin, Univ.) 205.400

A. N. Campbell und W. J. Dulmage, *Flüssigkeits- und Dampfcurven im System Äthylalkohol-Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei konstantem Druck*. Von den bin. Systemen A.-Bzl., A.-CCl<sub>4</sub> u. Bzl.-CCl<sub>4</sub> werden die Kpp.<sub>760</sub> in Abhängigkeit von der Zus. untersucht. Die Gleichgewichtskonz. sowohl der fl. als auch gasförmigen Phasen werden mit einer Genauigkeit von 0,3 Gew.-% bestimmt. Die Kpp. des tern. Syst. werden unter den gleichen Bedingungen ermittelt, die Genauigkeit der Temp.-Angaben beträgt 0,05°. Das Syst. Bzl.-CCl<sub>4</sub> zeigt kein azeotropes Minimum auf der Kp.-Kurve. Tern. Systeme bestimmter Konzentrationsbereiche können in einen Rückstand von reinem A., in ein Destillat der azeotropen Mischung A.-CCl<sub>4</sub> u. in eine sich der azeotrop. Zus. des Syst. A.-Bzl. nähernde Mischung zerlegt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1723—27. Mai 1948. Winnipeg, Univ.) 205.400

C. Ernst Redemann, Saul W. Chaikin und Ralph B. Fearing, *Flüchtigkeit und Dampfdruck von zehn substituierten 2-Chloräthylaminen*. Zur besseren Beurteilung der Gift-wirk. u. blasenziehenden Eig. der Chloräthylamine wurden die Flüchtigkeiten nach der Mitführungsmeth. (mit Luft) untersucht. Nach den Gleichungen  $\log p = A - B/T$  u.  $\log WT = A' - B/T$  werden im Temp.-Bereich von 0—60° die Dampfdrucke u. Flüchtigkeiten W (in mg/l) durch Angabe der Konstanten A, A', u. B von Verb. von vorwiegend der allg. Formel R-N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub> [R = niedrigere Alkyle] festgelegt. Aus der Dampfdruckkurve werden die Verdampfungswärmen berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1648—50. April 1948. Chicago, Ill., Univ., Toxicity Labor.) 205.400

Carl B. Kretschmer, Janina Nowakowska und Richard Wiebe, *Dichten und das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht des Systems Athanol-Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) zwischen 0 und 50°*. Die DD. von Athanol, Isooctan u. deren Mischungen werden bei 0, 25 u. 50° bestimmt. Die DD. von A. u. Isooctan werden durch Gleichungen als Funktion der Temp. dargestellt. Die bei der Vermischung der Komponenten auftretende Vol.-Vermehrung wächst stark mit zunehmender Temperatur. Stat. Dampfdruckmessungen werden bei 0 u. 25° durchgeführt, bei 25 u. 50° werden die Dampf-Fl.-Gleichgewichte nach einem besonderen Verf. ermittelt, das exakte Werte liefert. Die ermittelten Dampfdruckwerte stehen in guter Übereinstimmung mit den nach DUHEM-MARGULES

berechneten. Die von einer idealen Mischung abweichenden Werte der freien Energie, Entropie u. Enthalpie worden angegeben, ebenso die Aktivitätskoeffizienten. Die Entropie zeigt überraschenderweise eine negative Abweichung von den Werten der idealen Mischung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1785—90. Mai 1948. Peoria, Northern Regional Res. Labor.) 205.400

Scott E. Wood, *Die Mischungsentropie binärer flüssiger Gemische*. Die Abweichung der Mischungsentropie gegenüber der idealen bin. Mischung kann auf folgende drei hier untersuchte Faktoren zurückgeführt werden: Die relativen Voll. der Moll., die räumliche Verteilung um ein Bezugsmol. sowie nicht völlige Unordnung in der Orientierung der Moleküle. Die räumliche Verteilung, die von der Mischungsentropie abhängt, hat den geringsten Einfluß. Sie ergibt einen negativen Beitrag zu dem von der idealen Mischungsentropie abweichenden Betrag u. wird bei unendlicher Verdünnung Null. Der aus dem unterschiedlichen Vol. der Moll. sich ergebende Betrag ist stets positiv u. kann beträchtlich sein. Der größte Beitrag ergibt sich aus dem Orientierungseffekt. Eine Abschätzung des Beitrages, der sich aus der nicht vollständigen Orientierungs-unordnung der reinen Komponenten ergibt, ist möglich auf Grund des Unterschieds der Verdampfungsentropie der Komponenten gegenüber Argon bei übereinstimmenden Zuständen. Der Unterschied ist positiv u., zumindest der Größenordnung nach, vergleichbar mit der beobachteten Abweichung von der idealen Mischungsentropie bei konstantem Druck u. unendlicher Verdünnung bei den aus  $C_6H_6$ ,  $CCl_4$ , Cyclohexan u. Methanol zusammengesetzten sechs bin. Gemischen. Im einzelnen setzt sich der Beitrag sowohl aus der Orientierungsverteilung des gelösten Stoffes wie auch des Lösungsm. zusammen. (J. chem. Physics 15. 358—63. Juni 1947. New Haven, Univ.) 205.400

Joseph Gordon und W. F. Giaque, *Die Entropie von Äthylchlorid*. Die Molwärme von 13—287° K. Dampfdruck, Schmelz- und Verdampfungswärme. Das Äthylchlorid wurde durch Krystallisation u. Dest. sorgfältig gereinigt, aus dem Schmelzverh. wird auf eine Verunreinigung von 0,02 Mol-% geschlossen. Im Temp.-Bereich von 217 bis 286° K wird der Dampfdruck dargestellt durch:  $\log P(\text{cm Hg}) = -1777,378/T - 0,0115789 T + 1,06734 \cdot 10^{-5} T^2 + 10,54417$ , der Kp. liegt bei 285,37° K, der F. bei  $134,80 \pm 0,05^\circ$  K. Die Molwärmen ( $C_p$ ) wurde von 13° K bis zum Kp. bestimmt, bei 270, 280 u. 290° K sind die Molwärmen 24,12; 24,40 u. 24,69 cal/grad Mol. Die Schmelzwärme beim F. beträgt  $1064 \pm 1$ , die Verdampfungswärme beim Kp.  $5892 \pm 6$  cal/Mol. Die Entropie beim Kp.<sub>760</sub> wird aus den experimentellen Daten zu 65,31 cal/grad Mol berechnet, u. zwar für das ideale Gas gültig. Auf statist. Wege konnte der Entropieanteil von der inneren Rotation nicht berücksichtigt werden, dieser ergibt sich daher aus der Differenz der aus dem Translations-, Schwingungs- u. Rotationsanteil eines starren Mol. berechneten Entropie gegenüber dem experimentellen Wert zu 1,55 cal/grad Mol. Es handelt sich um eine gehemmte Rotation mit drei Potentialminima per Umdrehung. Für das ideale Gas ergibt sich die Entropie bei 298,1° K u. 1 at zu 65,91 cal/grad Mol. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1506—10. April 1948. Berkeley, Calif., Univ.) 205.400

George D. Oliver, Margaret Eaton und Hugh M. Huffman, *Molwärme, Schmelzwärme und Entropie von Benzol*. Da die thermodynam. Daten für Bzl. aus verschied. Messungen berechnet sind, wurde die Molwärme im Temp.-Bereich von 12—341° K bestimmt, um so zuverlässige Werte aus einer einzigen Meßreihe zu erhalten. Das sehr sorgfältig gereinigte Bzl. wurde nach der F.-Meth. untersucht, danach ergibt sich eine Verunreinigung von etwa 0,03 Mol-%. Die Entropie für den idealen Gaszustand ergibt sich bei 298,16° K zu  $64,457 \pm 0,12$ , beim Kp.<sub>760</sub> (353,26° K) zu  $68,125 \pm 0,12$  cal/grad Mol. Die Entropien des fl. Bzl. bei den beiden Temp. sind 41,411 u. 47,177 cal/grad Mol. Die experimentellen Werte stimmen mit den auf statist. Wege erhaltenen gut überein. Die Molwärmen der Fl. betragen bei 298,16° K 32,52, bei 353,26° K 35,70 cal/grad, die Schmelzwärme beim F. 278,69° K beträgt  $2358,1 \pm 0,5$  cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1502—05. April 1948. Bartlesville, Okla., Bureau of Mines.) 205.400

T. L. Cottrell, G. W. Drake, D. L. Levi, K. J. Tully und J. H. Wolfenden, *Die Thermochemie von Lösungen*. V. Mitt. *Die Ionisationswärmen einiger organischer Säuren*. (IV. vgl. Moss, C. 1939. I. 2937.) Gemessen werden die Wärmetönungen beim Umsatz der Na-Salze organ. Säuren mit einem 10%ig. HCl-Überschuß bei 10, 20 u. 30°. Die Wärmetönung entspricht der  $Rk.A' + H^+ = HA$ , zusätzlich der Verdünnungswärme der überschüssigen HCl. Die Hauptsicherheit liegt in der Extrapolation der Wärmetönung auf unendliche Verdünnung; da jedoch stark verd. Lsgg. gemessen werden, ist die anzubringende Korrektur gering. Gemessen werden folgende Säuren (mit den daraus berechneten Werten für  $\Delta H^0_{298,1}$  u.  $\Delta S^0_{298,1}$  in Klammern): *Buttersäure* (—698;

—24,4), *Isobuttersäure* (—775; —24,8), *Capronsäure* (—644; —24,5), *Isovaleriansäure* (—1168; —25,7),  $\beta$ -*Chlorpropionsäure* (—593; —20,2), *Benzoessäure* (+110; —18,9), *p*-*Oxybenzoessäure* (+363; —19,8), *m*-*Oxybenzoessäure* (+159; —18,1), *m*-*Nitrophenol* (+4705; —22,1), *p*-*Nitrophenol* (+4570; —17,4), *o*-*Chlorphenol* (+4590; —23,5). Diese aus den gemessenen Wärmetönungen u. den Dissoziationskonstanten erhaltenen Werte können in einem Fall, dem der *Buttersäure*, mit nur aus der Temp.-Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten erhaltenen Werten verglichen werden. Für  $\Delta H^0$  wird gute Übereinstimmung gefunden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1016—19. Juli. Oxford, Physical Chem. Labor.) 205.400

T. L. Cottrell und J. H. Wolfenden, *Die Thermochemie von Lösungen*. VI. Mitt. *Die Ionisationswärme von Bernsteinsäure*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die beiden Ionisationswärmen wurden in der Weise ermittelt, daß Mononatriumsuccinat (mit einem Überschuß an Bernsteinsäure) bzw. Dinatriumsuccinat mit überschüssiger HCl versetzt wurden. Die Messungen wurden bei zwei Konz. im Temp.-Bereich von 5—30° durchgeführt. Es werden  $\Delta C_p^0$ ,  $\Delta H^0$  u.  $\Delta S^0$  bei 298,1° für die erste Ionisationsstufe angegeben mit —31,5; +602; —17,0, für die zweite mit —52,2; +42; —25,5. Die erhaltenen Werte werden mit anderen bei zweibas. Säuren erhaltenen Ergebnissen verglichen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1019—24. Juli. Oxford, Physical Chem. Labor.) 205.400

Alfred Leman und Gérard Lepoutre, *Verbrennungswärmen der Naphthole*. Die Verbrennungswärmen von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthol werden zu 8232,9 bzw. 8213,1 cal/g bestimmt, die der Acetate dieser Verbb. zu 7525,0 bzw. 7505,9 cal/g, die des Benzoats des  $\beta$ -Naphthols zu 7914,2 cal/g. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1976—78. 14/6. 1948.) 205.400

A. Ss. Ssokolik, M. Ja. Gen und Ss. A. Jantowski, *Die „kalten Flammen“ und die Selbstentzündung in zwei Stadien in Gemischen Benzol-Luft*. Methodik u. App. ist dieselbe wie in der früheren Arbeit (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 13): Registrierung des Vorentflammungsprozesses, beim Eintritt des Gemisches in die erhitzte Bombe, mittels opt. Differentialmanographen, wobei die Zuführung des Gemisches u. der Manograph eine geringe Verbesserung erfuhren u. die Registrierung mittels Oscillographenschleife eines 50 periodigen Stromes als Zeitskala erfolgt. Die Gemische hatten eine Zus. von  $\alpha = 0,15$ —0,65 (Koeff. des Luftüberschusses). Es werden unter bestimmten Temp.- u. Druckbedingungen (Untersuchungsbereich: T = 400—700°, p = 0—8at) eine „kalte“ u. eine „blaue“ Flamme als Vorstadien der eigentlichen Detonation nachgewiesen. Der grundsätzliche Unterschied zwischen den zwei Brennstoffklassen (Paraffine u. Benzolderiv.) verschwindet: auch Bzl. wird detonationsfähig, jedoch in viel reicheren Gemischen ( $\alpha < 0,8$ , gegenüber  $\alpha \sim 1,0$ —1,05 bei Paraffinen) u. bei höheren Drucken u. Temperaturen. Temp.-Koeff. u. Aktivierungsenergie ändern sich scharf bei T = 580°: für T < 580° ist E ~ 20 000, bei T > 580° ist es ~ 57 000 cal. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1263—68. Nov. 1947. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.400

## D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

I. L. Knunjanz, *Über die Reaktion aliphatischer Oxyde mit Fluorwasserstoff*. Äthylenoxyd gibt beim Erwärmen mit HF in 1,5—2% W. enthaltendem Ae. im geschlossenen Stahlkolben auf dem Wasserbad 40% Äthylenfluorhydrin; außerdem entstehen Glykol- $\beta$ -fluoräthyläther, dessen Struktur durch Umwandlung in  $\beta$ , $\beta'$ -Fluorchloräthyläther u. durch Synth. aus Äthylenoxyd u. Glykolfuorhydrin sichergestellt wird, Polyäthylenfluorhydrin u. Glykolmonoäthyläther (durch Mitreagieren des Lösungsmittels). Analog verhalten sich Propylenoxyd, Epichlorhydrin, Epifluorhydrin u. Isobutylenoxyd. Die Konst. der Prodd. wird bewiesen; z. B. gibt das aus Epichlorhydrin erhaltene Glycerinfluorchlorhydrin durch Oxydation 1,3-Fluorchloracetone u. durch Behandeln mit KOH Epifluorhydrin. — Äthylenfluorhydrin,  $\text{CH}_2\text{F}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , Kp. 102—104°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,102; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3640;  $\alpha$ -Naphthylurethan Nadeln, F. 125—127°. —  $\text{CH}_2\text{F}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , Kp. 107—108°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,021, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3822;  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 81—83°. — Glycerinfluorchlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{F}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , Kp. 153—156°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,300, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4360. —  $\text{CH}_2\text{F}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{F}$ , Kp. 40/50°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,244, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3800. —  $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O}(\text{H}))\cdot\text{CH}_2\text{F}$ , Kp. 82/58°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,961, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3913. — Glykol- $\beta$ -fluoräthyläther,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{F}$ , Kp. 172 bis 174°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,1150, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4130. — Epifluorhydrin,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OF}$ , Kp. 85—86,5°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,090, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3730. — Glykolmonoäthyläther,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Kp. 132—135°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9588, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4085. (Зоклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 227—30. 21/1. 1947.) 260.440

D. S. Tarbell und J. F. Burnett, *1,4-Dimethoxy-2-buten und 1,4-Dimethoxy-3-chlor-2-butanol*. Durch Hydrierung von 1,4-Dimethoxy-2-buten in Ggw. von RANEY-Ni bei Raumtemp. entsteht *1,4-Dimethoxy-2-buten*,  $C_6H_{12}O_2$ (1), Kp. 138—138,5°,  $n_D^{20} = 1,4201$ ,  $D_4^{20} = 0,8958$ . Bei der Rk. von I mit  $HClO_4$ -Lsg. bildet sich *1,4-Dimethoxy-3-chlor-2-butanol*,  $C_6H_{13}O_2Cl$ , Kp. 97—97,5°,  $n_D^{21} = 1,4542$ . (J. Amer. chem. Soc. 70, 1290—91. März 1948. Rochester, N. Y., Univ.) 218.446

G. I. Bras und W. A. Skorodumow, *Über die Reaktion von Äthylenimin mit aliphatischen Aminen*. Bei 11std. Erhitzen von Äthylenimin (I) mit Diäthylamin (II) in Ggw. von wenig (3 Mol-%) Diäthylaminhydrochlorid im Rohr ohne Lösungsm. bei 160—170° entstehen 20% *N,N-Diäthyläthylendiamin* (III). Analog verläuft die Rk. mit Dipropylamin u. Dibutylamin. Aus I u. II in absol. A. in einer Stahlbombe bei 170—175° wird ebenfalls III (31%), neben *N,N-Diäthyl-N'-β-aminoäthylendiamin* (IV) (21%) erhalten. Auch nach dem A. P. 2 318 729 kann in wss. Lsg. aus I u. II III erhalten werden. Vff. zeigen, daß in Ggw. von HCl die Ausbeuten besser werden; bei 3 Mol-% HCl 32% III, bei mol. Verhältnis von HCl u. I 44% III, neben 12,6% IV. *N,N-Diäthyläthylendiamin*,  $C_8H_{18}N_2$ , Kp.<sub>115</sub> 89°; Pikrat,  $C_8H_{16}N_2 + 2C_6H_5O_7N_3$ , F. 201—204° Zers. — *N,N-Dipropyläthylendiamin*,  $C_8H_{20}N_2$ , Kp.<sub>29</sub> 87—88°,  $n_D^{20} = 1,4437$ ,  $D_4^{15} = 0,8266$ ; Pikrat,  $C_8H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , Tafeln, F. 192—193,5° Zers. — *N,N-Dibutyläthylendiamin*,  $C_{10}H_{24}N_2$ , Kp.<sub>21</sub> 107°,  $n_D^{20} = 1,4449$ ,  $D_4^{20} = 0,8255$ ; Pikrat,  $C_{10}H_{24}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , F. 187—190° Zers. — *N,N-Diäthyl-N'-β-aminoäthylendiamin*,  $C_8H_{21}N_3$ , Kp.<sub>23</sub> 112—114°,  $n_D^{20} = 1,4629$ ,  $D_4^{20} = 0,8761$ ; Pikrat,  $C_8H_{21}N_3 \cdot 3C_6H_5O_7N_3$ , F. 204,5—205,5° Zers. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 319—21. 1/2. 1947. Inst. für Pharmakol.) 260.526

John K. Wolfe und Kenneth L. Temple, *Die Darstellung der Nitrite von Alkylaminen*. Vff. beschreiben eine neue Meth. zur Darst. von Alkylaminnitriten (I). Die entsprechenden Amine werden dabei mit  $NaNO_2$ , festem  $CO_2$ , Methanol u. wenig W. nach der Gleichung  $2RNH_2 + CO_2 + H_2O + 2NaNO_2 \rightarrow 2RNH_2 \cdot HNO_2 + Na_2CO_3$  umgesetzt. Bei Abwesenheit von W. bilden sich bei der Rk. leicht sublimierbare Verb. vom Typ  $(RNH_2)_2CO_2$ . Die Ausbeuten bei der Meth. liegen über 75%, Zers. der I u. Bldg. von Nitrosaminen wird durch die tiefe Reaktionstemp. verhindert, das entweichende  $CO_2$  hält Sauerstoff fern u. hemmt so die Entstehung von Nitraten. Verwendung von  $NaNO_2$  statt  $KNO_2$  u. von Methanol als Lösungsm. ist nach Verss. der Vff. am günstigsten. — Die Nitrite der niedrigmol. prim. Amine u. tert. Amine sind im Gegensatz zu denen sek. Amine hygroskop., sehr verzweigt-kettige sek. Amine bilden die beständigsten Salze. — Die I wurden bei —40 bis —60° auskristallisiert. *Diisopropylammoniumnitrit*,  $C_6H_{16}O_2N_2$ , aus Isopropanol, F. 136—137°. — *Triäthylammoniumnitrit*,  $C_8H_{20}O_2N_2$ , Platten aus Isopropanol, F. 145—146°. — *Triäthylammoniumnitrit*,  $C_6H_{16}O_2N_2$ , Nadeln aus Ae., F. 96,5—98° (im Einschlußrohr). — *Isopropylammoniumnitrit*, F. 49—50° (im Einschlußrohr). — *Dicyclohexylammoniumnitrit*,  $C_{12}H_{24}O_2N_2$ , Platten aus Methanol, F. 178—180° Zers. — *N-Nitrosodicyclohexylamin*,  $C_{12}H_{24}ON_2$ , aus Dicyclohexylaminacetat mit  $NaNO_2$  in wss. Essigsäure, aus Aceton F. 104—105°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1414—16. April 1948. Washington, Naval Res. Labor.) 218.526

Leo H. Sommer, George T. Kerr und Frank C. Whitmore, *Reaktionen von Trimethylsilylsulfat*. (XIV. Mitt. über Organosiliciumverbindungen.) (XIII. vgl. BAILLY, C. 1948. II. 1177.) *Trimethylsilylsulfat* (I) konnte durch Eintropfen von *Hexamethyldisiloxan* (II) in eisgekühlte konz.  $H_2SO_4$  u. Extrahieren der Reaktionsmasse mit Pentan in guter Ausbeute erhalten werden; nach dem Abdampfen des Lösungsm. Kristalle. — *Trimethylchlorosilan* (III) entstand aus einer Lsg. von I in Heptan durch Einleiten von HCl in Ggw. von  $(NH_4)_2SO_4$ , F. 56—58° (vgl. Flood, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 1735). Die Hydrolyse von I liefert II zurück. — Da III mit konz.  $H_2SO_4$  nur wenig HCl unter Rückbildg. von I entwickelt, kann III in Ggw. von  $(NH_4)_2SO_4$  direkt, durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von II in konz.  $H_2SO_4$ , erhalten werden. — *Hexamethyldisilazan*, Kp. 124°,  $n_D^{20} = 1,4077$ , wird erhalten, wenn man die äther. Lsg. von I mit gasförmigem  $NH_3$  behandelt. Eine Mischung von II u. *Trimethylsilan* (IV) liefert die Umsetzung einer äther. Lsg. von I mit 20%ig. NaOH; nach dem Abdampfen des Ae. wurden aus dem Rückstand eine azeotrope II-IV-Mischung, Kp. 90—93°,  $n_D^{20} = 1,3778$  bis 1,3790, u. IV, Kp. 97—100°,  $n_D^{20} = 1,3774$ , herausdestilliert. — 83,5% *Äthyltrimethylsilan*, Kp. 62°,  $n_D^{20} = 1,3820$ , 55% *n-Propyltrimethylsilan*, Kp. 40°,  $n_D^{20} = 1,3929$ , u. 51,5% bzw. 34% *Isopropyltrimethylsilan*,  $C_8H_{18}Si$ , Kp. 89°,  $n_D^{20} = 1,3958$ , werden erhalten, wenn I in Ae. mit Äthyl-, Propyl- bzw. Isopropylmagnesiumbromid umgesetzt wird. — In geringer Ausbeute entsteht III, wenn I u.  $NH_4Cl$  zusammen der trockenen Dest. unterworfen werden, Kp. 56—58°, Ausbeute 42%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 445—47. Febr. 1948. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Physics.) 179.573

Pierre Savary, *Reaktionen zwischen Salzen von Fettsäuren und Halogenhydrinen mehrwertiger Alkohole*. Bei der Herst. partieller Ester zwischen Fettsäuren u. mehrwertigen Alkoholen aus fettsäuren Salzen u. Halogenhydrinen der betreffenden Alkohole entsteht nach KRAFFT (Ber. dtsch. chem. Ges. 36. [1903.] 4339) ein Gemisch von Mono-, Di- u. Triestern durch Umlagerung, die bes. durch die Ggw. von Alkalisceifen begünstigt wird. Es wurde gefunden, daß diese Umesterung auch bei der Rk. zwischen K- oder Pb-Seifen mit 2,2-Dibrommethylpropan-1,3-diol zur Herst. von *Pentaerythritdiestern* eintritt. Es findet dabei nicht nur eine Bldg. höherer Ester, sondern auch eine Bldg. von Monoester statt, der in den zur Isolierung der Ester verwendeten Lösungsmitteln unlöslich ist. Mit K-Palmitat erhält man daher nur 55% des gesuchten *Dipalmitats*, mit Pb-Palmitat nur 45%. — Diesebe Erscheinung tritt auch bei der Rk. zwischen K-Palmitat u. *Glykolmonochlorhydrin* auf, wobei nur 70% des herzustellenden Esters entstehen. Die Menge des erzeugten partiellen Esters hängt in allen Fällen vom Unterschied der Geschwindigkeiten der Esterbildg. u. Umesterung ab; je größer die erstere gegenüber der letzteren ist, desto mehr bildet sich partieller Ester. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 89—90. 5/1. 1948.) 121.640

John F. Mulvaney, James G. Murphy und Ralph L. Evans, *Ester der Dithiodiglykolsäure*. Elf neue Ester der Dithiodiglykolsäure wurden dargestellt, indem je 0,5 Mol der Säure mit 1,0—1,1 Mol des fraglichen Alkohols u. 150 ccm Bzl. oder Toluol in Ggw. von Benzol-Toluolsulfonsäure zum Sieden erhitzt u. das gebildete W. abgefangen wurde. Die Ausbeute an rohem Ester betrug durchschnittlich etwa 95%. In reinem Zustand waren die Ester ungefärbt u. prakt. geruchlos. *Dithiodiglykolsäure-n-propylester*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 104—106°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4903, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,1380. *Dithiodiglykolsäureisopropylester*, Kp.<sub>0.1</sub> 91—93°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4838, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,1240. *Dithiodiglykolsäure-n-butylester*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 121,5—122,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4870, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,1018. *Dithiodiglykolsäureisobutylester*, Kp.<sub>0.1</sub> 112—114°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4839, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,0936. *Dithiodiglykolsäure-n-octylester*, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.5</sub> 202—207°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4780, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,0096. *Dithiodiglykolsäure-n-dodecylester*, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4769, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9678. *Dithiodiglykolsäure-n-tetradecylester*, C<sub>32</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 34,5—35°. *Dithiodiglykolsäure-n-hexadecylester*, C<sub>38</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 44—44,5°. *Dithiodiglykolsäure-n-octadecylester*, C<sub>40</sub>H<sub>78</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 52,0—52,5°. *Dithiodiglykolsäuremethylecellosolveester* (-methylglykolester), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.3</sub> 150—154°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4990, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,2337. *Dithiodiglykolsäurecyclohexylester*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 55—56°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1069. März 1948. New York, N. Y., Evans Res. and Development Corp.) 198.679

L. Haskelberg, *Einige Derivate der Lävulinsäure*. Lävulinsäurediäthylamid, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (I), aus Lävulinsäure u. Diäthylamin im Autoklaven bei 250° (Ausbeute 60%) oder aus  $\gamma$ -Chlorvalerolacton u. Diäthylamin in kaltem Ac. (Ausbeute 70%); Kp.<sub>0.9</sub> 108°; n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,457; lösl. in Wasser. — Lävulinsäuredibutylamid, C<sub>8</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, analog vorst. Verb., Kp.<sub>2</sub> 140°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4241. —  $\gamma$ -Oxy-n-valeroyldiäthylamid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I bei der Hydrierung in W. bei Ggw. von RANEY-Ni oder beim Erhitzen mit Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol, Kp.<sub>0.05</sub> 90°; n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4642; Ausbeute 92%. —  $\gamma$ -Amino-n-valeriansäurediäthylamid, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, aus I bei der Hydrierung in alkohol. NH<sub>3</sub> bei 70° in Ggw. von RANEY-Ni unter 40 at Druck, Kp.<sub>0.1</sub> 85—90°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2830—31. Aug. 1948. Rehovoth, Israel, Weizmann Inst. of Sci. u. Daniel Sieff Res. Inst.) 117.794

M. M. Rapport, J. F. Mead, J. T. Maynard, A. E. Senear und J. B. Koepfli, *Derivate des Taurins und  $\beta$ -Alanins*. Beider Suche nach Antimalariamitteln stellten Vf. Deriv. des Taurins u.  $\beta$ -Alanins dar.

Versuche:  $\gamma$ -Oxybutyryltaurin-Na-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>NSNa (I), durch 5std. Erhitzen von taurinsaurem Na auf 115° mit einem Überschuß von  $\gamma$ -Buttersäurelacton, Krystalle aus A., F. 204—210°. —  $\gamma$ -Oxybutyryltaurinamid, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (II), aus Taurinamid u.  $\gamma$ -Buttersäurelacton durch 12std. Erhitzen auf 120°, aus Aceton-Ac. kryst. bei 4°, aus absol. A. Prismen, F. 66—69°. — *p*-Nitrobenzoyltaurinamid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S (III), aus Taurinamidhydrochlorid, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. *p*-Nitrobenzoylchlorid, F. 197—198°. — *p*-Aminobenzoyltaurinamid, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S (IV), aus III in Dioxan mit RANEY-Ni bei 80° u. hohem Druck, F. 152—153°. — *p*-Nitrobenzoyltaurinamid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (V), aus Taurinamidhydrochlorid u. *p*-Nitrobenzoylsulfonylchlorid wie oben, F. 139 bis 141°. — *p*-Aminobenzoylsulfonyltaurinamid, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (VI), wie IV, F. 121 bis 123°. — *N*<sup>1</sup>-Phenylacetoxyacetyltaurinamid, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S (VII), aus Taurinamidhydrochlorid u. NaHCO<sub>3</sub> mit Acetylmandelsäurechlorid, aus Isopropanol, F. 145—147°. — *Mandeloyltaurinamid*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (VIII), aus VII mit Ba-Methylat in Methanol durch 2tägiges Stehen, aus Ac.-PAc. (Kp. 30—60°), F. 100—102°. — *N*-Carboboxy- $\beta$ -amino-

*β*-phenylpropionylchlorid, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl (IX), aus N-Carbobenzoxy-*β*-phenyl-*β*-alanin u. PCl<sub>5</sub>, aus PAc. (Kp. 30—60°) Nadeln, F. 89—91°. — N-Carbobenzoxy-*β*-amino-*β*-phenylpropionyllaurinamid, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (X), aus IX, Taurinamidhydrochlorid u. NaHCO<sub>3</sub> bei 4°, F. 183—186°. — *β*-Amino-*β*-phenylpropionyllaurinamid, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (XI), aus X in absol. Methanol mit Pd-Schwarz bei hohem Druck, F. 152—154°. — N-Carbobenzoxy-*β*-amino-*β*-[4-nitrophenyl]-propionsäure, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (XII), aus *β*-Amino-*β*-[4-nitrophenyl]-propionsäure, NaOH u. Carbobenzoylchlorid unter Eis-Kochsalz-Kühlung, aus A. Krystalle, F. 150—151°. — N-Carbobenzoxy-*β*-amino-*β*-[4-nitrophenyl]-propionyllaurinamid, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S (XIII), aus XII mit PCl<sub>5</sub> in absol. Ae. (Säurechlorid F. 89—91°), dann Taurinamidhydrochlorid u. NaHCO<sub>3</sub>, F. 200—202°. — N-Carbobenzoxy-*β*-amino-*β*-[4-aminophenyl]-propionyllaurinamid, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S (XIV), aus XIII in absol. Methanol durch katalyt. Hydrierung mit Pd-Schwarz bei hohem Druck, F. 177—179°. — *β*-Amino-*β*-[4-aminophenyl]-propionyllaurinamid, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S (XV), aus XIII wie oben durch katalyt. Hydrierung, Abspaltung der Carbobenzoxygruppe durch Red. bei n. Druck, über das Acetat (F. 150—151°), aus absol. A. F. 135—136°. — N-Carbobenzoxy-*β*-alanylamid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (XVI), aus N-Carbobenzoxy-*β*-alanin mit PCl<sub>5</sub> in absol. Ae., Einleiten von NH<sub>3</sub>, aus Essigester F. 163—164°. — (+)-Pantolylasparaginsäurediäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N (XVII), aus Pantolacton u. Asparaginsäurediäthylester, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = +9,5°. — *β*-Amino-*β*-[4-aminophenyl]-propionsäure, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (XVIII), aus *β*-Amino-*β*-[4-nitrophenyl]-propionsäure durch katalyt. Hydrierung in Essigsäure mit PdO<sub>2</sub> bei hohem Druck, aus wss. A. F. 210—211°. — (+)-Na-*β*-Pantoylamido-*β*-[4-nitrophenyl]-propional, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Na (XIX), aus dem trocknen Na-Salz der *β*-Amino-*β*-[4-nitrophenyl]-propionsäure mit l-Pantolacton u. einigen Tropfen absol. A. bei 105°, aus Isopropyläther Krystalle. — (+)-Na-*β*-Pantoylamido-*β*-[4-aminophenyl]-propional, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Na, aus XIX durch katalyt. Hydrierung in 80%ig. A. bei hohem Druck über PdO<sub>2</sub>, aus Essigester u. absol. A. kristallisiert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2561—63. Okt. 1947. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chem.) 380.831

Earl Pierson, Mario Giella und Max Tishler, *Synthese von dl-Methionin*. Vff. synthetisierten Methionin aus *β*-Methylmercaptopropionaldehyd (I) 1. nach der STRECKER-Meth. ohne Benutzung von fl. Blausäure in 25%ig. Ausbeute u. 2. über das Hydantoin nach der BÜCHERER-Meth. in 50%ig. Ausbeute. I wurde durch Anlagerung von Methylmercaptan an Acrolein bei Ggw. von Cu<sup>++</sup> erhalten.

Versuche: *β*-Methylmercaptopropionaldehyd, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OS (I), durch Einleiten von 48 g Methylmercaptan in eine Lsg. von 56 g Acrolein u. 0,5 g Cu(II)-Acetat bei 35 bis 40°. Nach Istd. Rühren ergab Vakuumdest. 87 g I, Kp.<sub>11</sub> 52—54, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4850, D.<sub>20</sub> = 1,036; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 116—119°. — *α*-Oxy-*γ*-methylmercaptobutyronitril, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ONS (II), aus der Bisulfitverb. von I u. NaCN in wss. Lsg. unterhalb 35°. Vakuumdest. des Benzolzusatzes liefert II in 90%ig. Ausbeute. — 5-(*β*-Methylmercaptodihyl)-hydantoin, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (III), aus 26 g I, 113 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 24,5 g NaCN in 335 cem A. u. 335 cem W. durch 4std. Erhitzen auf 50—55° unter Rühren. Das bei 60° auf 300 cem eingeengte Filtrat wurde mit 50 cem konz. HCl angesäuert u. 5 Min. auf 90° erhitzt. III in 70%ig. Ausbeute, F. 103—105°. — III aus II u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in wss. Methanol durch 2 1/2std. Erhitzen auf 50—55°. Aufarbeitung wie vorstehend. — *dl*-Methionin, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS (IV), aus 17,4 g III u. 8,8 g NaOH in 75 cem W. durch 6std. Kochen am Rückfluß im Stahlgefäß. Nach Zugabe von weiteren 4,4 g NaOH Fortsetzen des Erhitzens auf insgesamt 24 Stunden. Neutralisieren liefert 12,5 g Rohprod., umkristallisierbar aus wss. Alkohol. — IV aus II durch Einleiten von NH<sub>3</sub> u. 30 Min. langes Erhitzen auf 60°. Nach Lösen in Bzl. u. Vertreiben der überschüssigen NH<sub>3</sub> wurde der mit verd. HCl erhaltene Auszug mit NH<sub>3</sub> alkal. gemacht. Der Benzolzusatz hinterläßt rohes *Methioninnitril* (V) (40%ig. Ausbeute). 5 1/2std. Hydrolyse von V mit konz. HCl u. Vakuumdest. liefert Rückstand, der mit heißem A. extrahiert wird. Neutralisation mit Pyridin ergibt IV in 75%ig. Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1450—51. April 1948. Rahway, N. J., Merck u. Co., Inc.) 248.870

Marguerite Fling, Frederick N. Minard und Sidney W. Fox, *Prolyl- und Phthalyl-derivate der enantiomorphen Formen des Valins und Leucins*. Zur Darst. der Prolylderiv. des d- u. l-Valins u. d- u. l-Leucins wurde die Meth. von FISCHER u. SUZUKI (Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 2842) benutzt, jedoch die *α,δ*-Dibromvaleriansäure auf einem direkteren Wege aus Cyclopentanon gewonnen.

Versuche: *δ*-Brom-*n*-valeriansäure, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br (I), aus Cyclopentanon nach der modifizierten Meth. von WESTERFELD (C. 1943. I. 527) durch Oxydation mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkal. Lsg., Eindampfen im Vakuum u. Bromierung des Rückstandes mit 48%ig. HBr in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. — *α,δ*-Dibrom-*n*-valeriansäure, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (II),



nach der abgeänderten Meth. von MERCHANT, WICKERT u. MARVEL (J. Amer. chem. Soc. 49. [1927.] 1829) aus I mit rotem P bei 120°, Kp.<sub>2</sub> 135—142°. —  $\alpha$ - $\delta$ -Dibrom-n-valerylchlorid, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>OClBr<sub>2</sub>, aus II mit PCl<sub>5</sub>. — Die Prolylaminosäuren wurden nach der Meth. von ABDERRALDEN u. SICKEL (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 159. [1926.] 166) aus d- u. l-Valin u. d- u. l-Leucin gewonnen. Prolyl-d-valin, C<sub>7</sub><sub>0</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 220°,  $[\alpha]_D^{26} = +57 \pm 6^\circ$  (W.). — Prolyl-l-valin, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 221°,  $[\alpha]_D^{26} = -58 \pm 5^\circ$  (W.). — Prolyl-d-leucin, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 225°,  $[\alpha]_D^{26} = +57 \pm 6^\circ$  (W.). — Prolyl-l-leucin, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 228°,  $[\alpha]_D^{26} = -54 \pm 6^\circ$  (W.). — Die Phthalylaminosäuren wurden aus einer Mischung von Phthalsäureanhydrid u. der betreffenden Aminosäure bei 150° dargestellt, mit sd. Ac. extrahiert u. mit Hexan ausgefällt. Phthalyl-d-valin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, F. 113—114°,  $[\alpha]_D^{27} = +69,0 \pm 0,9^\circ$  (absol. A.). — Phthalyl-l-valin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, F. 114—115°,  $[\alpha]_D^{27} = -68,5 \pm 1,0^\circ$  (absol. A.). — Phthalyl-d-leucin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 118—119°,  $[\alpha]_D^{27} = 22,8 \pm 1,0^\circ$ . — Phthalyl-l-leucin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 118 bis 119°,  $[\alpha]_D^{27} = -22,1 \pm 1,0^\circ$  (absol. A.). (J. Amer. chem. Soc. 69. 2466—67. Okt. 1947. Iowa State Coll., Chem. Labor.) 380.838

B. A. Kasanski, A. L. Liberman und M. I. Batujew, Ringschluß bei Paraffinkohlenwasserstoffen mit quaternärem Kohlenstoffatom und Mechanismus ihrer Überführung in aromatische Kohlenwasserstoffe an platinierter Kohle. Der Übergang von Paraffin-KW-stoffen in arom. an platinierter Kohle kann auf zweierlei Art vor sich gehen: entweder entsteht der arom. KW-stoff direkt (I) oder unter intermediärer Bldg. von Hexamethylen-KW-stoffen (II). Die früheren Vers., aus den Reaktionsprodd. Hexamethylen-deriv. zu isolieren, scheiterten daran, daß die Dehydrierungsgeschwindigkeit dieser KW-stoffe ihre Bildungsgeschwindigkeit wesentlich übertraf. Da später gefunden wurde, daß 1.1-Dimethylcyclohexan viel langsamer dehydriert wird als Cyclohexan u. seine Homologen keine Substituenten in gem.-Stellung enthalten, wurde untersucht, ob Paraffin-KW-stoffe mit quaternärem C-Atom bei Ggw. von platinierter Kohle geminal substituierte Cyclohexanderiv. geben, die im Reaktionsprod. enthalten sind, wodurch ihre intermediäre Bldg. während der Rk. nachgewiesen wäre. Die gegenwärtigen, bei niedrigeren Temp. ausgeführten Vers. mit 3.3-Dimethylhexan (III) ergaben, daß neben Toluol u. m-Xylol 1.1-Dimethylcyclohexan (IV) gebildet wird, die Rk. also nach dem Schema II verläuft. — Die Vers. wurden unter den bereits von KASANSKI u. LIBERMAN (C. 1948. II. 1066) angegebenen Bedingungen ausgeführt, der Katalysator nach ZELINSKI u. TUROWA POLJAK (Ber. dtsh. chem. Ges. 58. [1925.] 1298) bereitet. Der verwendete KW-stoff III zeigte Kp.<sub>752</sub> 111,5—111,8°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,7103, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4010; die Rk. wurde bei 306—346° u. bei 290—300° ausgeführt. Im ersten Falle wurden als Reaktionsprodd. H<sub>2</sub>, Methan, Toluol u. m-Xylol erhalten, im zweiten außerdem IV; Nachweis von IV spektrograph., Linie 705 (F). — Beim analog ausgeführten Vers. mit 2.2-Dimethylhexan, Kp.<sub>752</sub> 106,0 bis 106,2°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,6953, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3937, bei 300° wurde eine wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet; neben dem unveränderten KW-stoff wurden Toluol u. m-Xylol aus dem Katalysat isoliert, die Fraktion, die IV enthalten sollte, wurde jedoch in einer zur Unt. zu geringen Menge gewonnen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 67—70. 1/7. 1948.) 119.1140

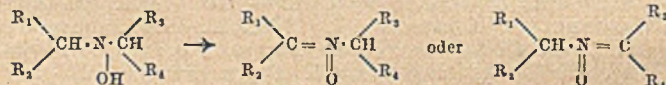
F. W. Melpolder, J. E. Woodbridge und C. E. Headington, Isolierung und physikalische Eigenschaften der Diisopropylbenzole. Aus hochsd. Nebenprodd. (Kp. 200—215°) der Cumolherst. wurden die drei isomeren Diisopropylbenzole (I) in fast reinem Zustand isoliert. Das Ausgangsmaterial, das 6% o-, 36% m- u. 42% p-I enthielt, wurde durch Dest. in eine Fraktion vom Kp. 203—204° (Gemisch von o- u. m-I) u. eine Fraktion vom Kp. 210—211° (im wesentlichen p-I) getrennt. Aus der o- u. m-Fraktion ließ sich durch wiederholtes Sulfonieren u. anschließende Dest. mit überhitztem Wasserdampf (135°) das reine m-I gewinnen, während o-I nach der Wasserdampfdest. bis 160° erst durch weiteres Fraktionieren u. schließliches Filtrieren über eine hinreichend lange Silicagelsäule rein erhalten wurde. Die rohe p-Fraktion lieferte nach weiteren fraktionierten Destillationen durch fraktionierte Krystallisation bei tiefen Temp. (Trockeneis) das reine p-I. Die Reinheit der so erhaltenen Prodd. wurde mit Hilfe der Zeit-Temp.-Gefrier- u. Schmelzpunktmeth. nach GLASGOW, STREIFF u. ROSSINI bestimmt. Zur Sicherstellung der Konst. wurden die Prodd. oxydativ abgebaut u. die Abbauprodd. identifiziert. Dabei zeigte sich eine besondere Widerstandsfähigkeit des o-I gegen Oxydation, indem es dem Angriff von KMnO<sub>4</sub> u. CrO<sub>3</sub> selbst bei 100° standhielt, wohl aber in Dampfform über Vanadiumoxydkatalysat bei 350° in guter Ausbeute o-Phthalsäure lieferte. — o-Diisopropylbenzol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> (Reinheitsgrad 99,7%), F. — 56,68°, Kp.<sub>760</sub> 203,75°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,87007, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,49603, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,49373. m-Diisopropylbenzol

(Reinheitsgrad 99,6%), F. — 63,13°, Kp.<sub>760</sub> 203,18°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,85593, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,48883, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,48748. *p*-Diisopropylbenzol (Reinheitsgrad 99,8%), F. — 17,07°, Kp.<sub>760</sub> 210,37°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,85676, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,48983, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,48758. Außer dem F., dem Kp., der D., den Brechungsindices werden mitgeteilt die kryoskop. Konstanten, die Kpp. bei 300, 100 u. 50 Torr, die Antoinekonstanten, die spezif. Dispersionen bei 25° sowie die Absorptionskurven im UV (220—280 mμ) u. im Ultrarot (3—15 μ). (J. Amer. chem. Soc. 70. 935—39. März 1948. Philadelphia, Pa., Atlantic Refining Co.) 198.1146

Oliver Grummitt und Dean Marsh, *Di-(p-anisyl)-methylcarbinol*. Das *Di-(p-anisyl)-methylcarbinol* (I) spaltet beim Stehen oder in Ggw. von Säuren sehr leicht W. ab unter Bldg. von 1,1-Di-(*p*-anisyl)-äthylen. Vff. konnten I jetzt durch Hydrolyse der GRIGNARD-Verb. aus Di-(*p*-anisyl)-keton u. Methyl-Mg-Bromid mit Eiswasser u. NH<sub>4</sub>Cl u. Krystallisation aus warmem, NaOH-haltigem A. isolieren. — I, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 82—83,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1289—90. März 1948. Cleveland, O., Western Reserve Univ.) 218.1262

Gustave Vavon und Benjamin Angelo, *Asymmetrische Synthese einiger Alkylphenylcarbinole*. Die von den Vff. früher ausgeführte asymm. Hydrierung von Acetophenon zu opt.-akt. Methylphenylcarbinol (vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 959) wurde nun auch zur Darst. von *Athyl-* (I), *Propyl-* (II), *Isopropyl-* (III), *Butyl-* (IV) u. *Pseudobutylphenylcarbinol* (V) benutzt. Die Ausbeuten u. Konstanten sind für I: 50%, +10,60°, Kp.<sub>15</sub> 105—107°; für II: 50%, +26,70°, Kp.<sub>15</sub> 116—117°; für III: 80%, 26,40°, Kp.<sub>15</sub> 112°; für IV: 44%, 21,10°, Kp.<sub>15</sub> 125°; für V: 90%, 25,9°, Kp.<sub>15</sub> 116—117°. Die hohe Ausbeute an Verb. mit verzweigter Kette beweist, daß die n. Rk. durch ster. Hinderung erschwert wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1435—37. 19/5. 1947.) 121.1493

Panos Grammaticakis, *Eine allgemeine Darstellungsmethode für N-substituierte Oxime*. Durch Anwendung eines Analogieverf. zu der vom Vf. ausgearbeiteten Darst. von Hydrazonen u. Iminen der allg. Formel R<sub>2</sub>(R<sub>1</sub>)C = N·N(R<sub>2</sub>)R<sub>4</sub> u. R<sub>2</sub>(R<sub>1</sub>)C = NR<sub>3</sub> (C. 1940. II. 3466) konnten durch Oxydation von N,N-Dialkylhydroxylaminen N-substituierte Ketoxime nach folgendem Reaktionsschema mit guter Ausbeute dargestellt werden:



(Hierbei bedeuten R<sub>1</sub>—R<sub>4</sub> H-Atome, Alkyl- oder Arrylgruppen.) So konnte z. B. durch Oxydation von *N,N*-Bis-[1-phenylpropyl]-hydroxylamin, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>ON, [CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH]<sub>2</sub>NOH (Chlorhydrat F. 188° Zers., Acetylderiv. F. 112°, Phenylurethanderiv. F. 113°), durch Oxydation mit K-Ferricyanid in alkal. Lsg. mit gelbem HgO usw. fast quantitativ das *N*-[1-Phenylpropyl]-oxim von Propiophenon, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C=N(O)·CH·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] als viscoses Fl. gewonnen werden. Die Hydrolyse mit HCl gibt Propiophenon u. N-[1-Phenylpropyl]-hydroxylamin. — Durch Oxydation von N-Acyl-N-

alkylhydroxylaminen erhält man fast quantitativ die entsprechenden N-Acyloxime nach nebenst. Schema. Danach konnte durch Oxydation von *N*-Acetyl-*N*-benzylhydroxylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·N(OH)·CO·CH<sub>3</sub>, F. 127°, in Chlf.-Lsg. mit HgO das *N*-Acetylbenzaldoxim, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>·CH = N(O)·COCH<sub>3</sub>, F. 15°, dargestellt werden. Es ist ident. mit dem aus Essigsäureanhydrid u. Benzaldoxim hergestellten α-Acetylbenzaldoxim. Analog dazu liefert die Oxydation von *N*-Phenylcarbamyl-*N*-benzylhydroxylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·N(OH)·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 166° Zers., das *N*-Phenylcarbamylbenzaldoxim, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH = N(O)·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 136°, das auch durch Rk. von Phenylisocyanat mit Benzaldoxim gewonnen werden kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1066—68. 9/4. 1947.) 121.1572

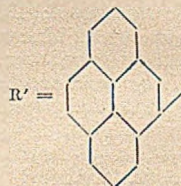
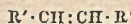
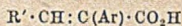
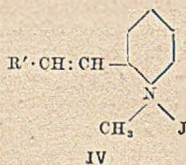
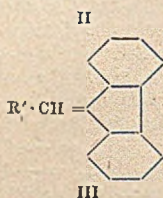
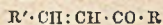
John T. Sheehan, *p*-Aminosalicylsäure (4-Amino-2-oxibenzoessäure). Bei der Rk. von *m*-Aminophenol u. Ammoncarbonat bei 110° unter Druck (DRP. 50835, Frdl. 2. 139) entsteht eine *Aminosalicylsäure* (I), deren Struktur als *p*-Verb. Vf. durch Überführung in 4-Chlorsalicylsäure (II) u. Vgl. dieser Verb. mit auf anderem Wege dargestellter II beweisen. I kann als Hydrochlorid oder als Ba-Salz isoliert werden, sie ist als Tuberkulosemittel von Interesse. — I, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, F. 146—147°. — II, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl, durch SANDMEYER-Rk. von I oder aus 2,4-Dichlorbenzoessäure mit Ba(OH)<sub>2</sub> in Ggw. von Cu-Bronze im Einschlußrohr bei 160—170°, aus W. F. 211°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1665—66. April 1948. New Brunswick, N. J., Squibb Inst. for Med. Res.) 218.1738

Max Mousseron, Robert Jacquier und François Winternitz, *Oxydationen einiger alicyclischer Verbindungen*. I. Durch Oxydation mit  $\text{SeO}_2$  wurden erhalten: aus 1-Chlorcyclohexen nach dem Verf. von GUILLEMONAT (C. 1939, II. 614) ein Acetat,  $Kp_{15}$  107 bis 108°;  $D_{25}^{25} = 1,168$ ;  $n_D = 1,4805$ , daraus durch Verseifung 2-Chlor-2-cyclohexen-1-ol,  $Kp_{15}$  86—87°;  $D_{25}^{25} = 1,184$ ;  $n_D = 1,5066$ . Diese Verb. wurde durch Oxydation mit Chromschwefelsäure in 2-Chlor-2-cyclohexen-1-on, F. 170° (Semicarbazon F. 195 bis 198° Zers.) übergeführt. — Aus 1-Chlorcyclopenten nach dem Verf. von DANÉ, SCHMITT u. RAUTENSTRAUCH (C. 1938, I. 590) ein Acetat,  $Kp_{18}$  85—87°;  $D_{25}^{25} = 1,160$ ;  $n_D = 1,4749$ , verseift zum Alkohol,  $Kp_{18}$  70—72°;  $D_{25}^{25} = 1,179$ ;  $n_D = 1,4890$ . Mit Chromschwefelsäure 1-Chlor-1-cyclopenten-3-on; Semicarbazon, F. 235—237° Zers. — Aus 1-Methyl-3-chlor-3-cyclohexen mit  $\text{SeO}_2$  das Acetat,  $Kp_{15}$  120°, verseift zum Alkohol,  $Kp_{20}$  98—99°, analog oxydiert zu 1-Methyl-3-chlor-3-cyclohexen-2-on,  $Kp_{20}$  105—106°; Semicarbazon, F. 188°, durch Hydrierung in Ggw. von Pd-Schwarz 1-Methyl-3-chlor-2-cyclohexanon,  $Kp_{15}$  95°. — Aus 1-Chlor-2-cyclohexen in geringer Menge ein Ester,  $Kp_{15}$  105°, wahrscheinlich 1-Chlor-2-cyclohexen-4-ol-acetat. — Aus Methenylcyclohexan in guter Ausbeute ein Acetat,  $Kp_{15}$  85°, durch Verseifung 2-Methenylcyclohexanol; Phenylurethan, F. 61°. — Aus dem rac. Gemisch von 1-Methyl-3-cyclohexen in überwiegender Menge 1-Methyl-3-cyclohexen-5-ol, durch Oxydation des Alkoholgemisches u. anschließende Red. mit  $\text{H}_2$  in Ggw. von Pd-Schwarz opt. akt. 2-Methylcyclohexanon; Semicarbazon, F. 190—191°;  $[\alpha]_{540} = +6,2^{\circ}$ , u. partiell racemisiertes 3-Methylcyclohexanon,  $[\alpha]_{546} = -10,6^{\circ}$ . — Aus opt. akt. 1,3-Dimethyl-3-cyclohexen Acetat,  $Kp_{15}$  95°, verseift zum Alkohol,  $Kp_{15}$  84°; mit Chromschwefelsäure 1,3-Dimethyl-3-cyclohexen-2-on,  $Kp_{15}$  82°; Semicarbazon, F. 165°;  $[\alpha]_{546} = -46,6^{\circ}$ ; katalyt. hydriert zum 1,3-Dimethyl-3-cyclohexen-2-on,  $Kp_{15}$  80°;  $[\alpha]_{546} = -4,7^{\circ}$ ; Semicarbazon F. 215—216°. — II. Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  an 1-Chlorcyclohexen ergab in der Hauptmenge 1-Chlor-1-cyclohexen-3-on neben einem geringen Anteil von 1-Chlor-1-cyclohexen-6-on. — III. Oxydationen mit Pb-Tetraacetat ergaben nach dem Verf. von CRIGEE (Liebigs Ann. Chem. 481. [1930.] 263) aus 1-Methylcyclohexen ein Acetat,  $Kp.$  88—90°, hieraus durch Verseifung einen Alkohol u. mit Chromschwefelsäure ein Gemisch gleicher Mengen von 1-Methyl-1-cyclohexen-3-on (Semicarbazon, F. 200°) u. 1-Methyl-1-cyclohexen-6-on (Semicarbazon, F. 210°), aus 1-Chlorcyclohexen analog 1-Chlor-1-cyclohexen-3-on neben geringen Mengen von 1-Chlor-1-cyclohexen-6-on. Aus 1-Chlorcyclopenten fast ausschließlich 1-Chlor-1-cyclopenten-3-on. — Aus Methenylcyclohexan ein Diacetat,  $Kp_{15}$  125°, verseift zu 1-Methylcyclohexanon, F. 76—77°, daneben eine geringe Menge des Enols von Methylcyclohexan,  $Kp_{15}$  70—72°, verseift zum Aldehyd; Semicarbazon, F. 170°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1230—31. 28/4. 1947.) 121.1968

Francis Earl Ray und James G. Barrick, 3-Nitrofluorenon. Um die Widersprüche in den Literaturangaben über die physikal. Daten des 3-Nitrofluorenon (I) u. seines Oxims aufzuklären, haben Vff. I auf einem neuen Wege dargestellt u. seine Eigg. untersucht. Die Differenzen in den FF. des I-Oxims können eventuell durch cis-trans-Isomerie erklärt werden, bei dem öfter erwähnten I vom F. 210° müssen unreine Prodd. vorgelegen haben. — 2-p-Toluolsulfonamidobiphenyl (II), aus 2-Aminobiphenyl u. p-Toluolsulfochlorid in Pyridin, F. 98—99°. — 5-Nitro-2-p-toluolsulfonamidobiphenyl (III), aus II in Eisessig mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) bei 90°, gelbe Nadeln aus A., F. 168—169°. — 5-Nitro-2-aminobiphenyl (IV), aus III durch Hydrolyse mit starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus A. F. 125°. — 5-Nitro-2-cyanbiphenyl (V), durch SANDMEYERSCHE Rk. aus IV, F. 134 bis 135°. — 5-Nitrobiphenyl-2-carbonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  (VI), durch Hydrolyse von V mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus A., F. 180°. — 3-Nitrofluorenon,  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  (I), durch Cyclisierung von VI mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 120°, aus A., F. 235—236°; Oxim, aus A. F. 224—225°. — 3-Aminofluorenon, aus I durch Red. mit  $\text{Na}_2\text{S}$  in A., F. 142—146°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1492—94. April 1948. Cincinnati, Univ.) 218.2765

M. Weizmann und E. Bograchov, *Reaktionen des Pyrenaldehyds-(3)*. Vff. beschreiben Kondensationsrkk. des Pyrenaldehyds-(3) mit Methylketonen, Phenyllessigsäure,  $\alpha$ -Naphthyllessigsäure u. den Methyljodiden des Picolins, Lutidins u. Chinaldins. Ferner wurde durch Erhitzen von polymerem Pyrenthioaldehyd-(3) in Benzoesäureäthylester oder Naphthalin bei Ggw. oder Abwesenheit von RANEY-Ni symm. Di-[pyrenyl-(3)]-äthylen gewonnen. Pyrenyliden-(3)-aceton,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$  (II,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ), aus Pyrenaldehyd-(3) (I) u. Aceton bei Ggw. von konz. wss.  $\text{NaOH}$ , gelbe Krystalle aus Essigsäure oder Butanol, F. 152°, Ausbeute fast quantitativ. Phenylthiohydrazon,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , orangefelbe Plättchen aus Butanol, F. 238°. — Pyrenyliden-(3)-pinakolon,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$  (II,  $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), aus I u. Pinakolon in Na-Äthylat-Lsg., gelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 155°; Ausbeute 80%. Pikrat, rote Blättchen, F. 150°. — Pyrenyliden-(3)-acetophenon

(II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), aus I u. *Acetophenon* in Na-Äthylat-Lsg., tiefgelbe Krystalle aus Eisessig, Xylol oder Butanol, F. 158°; Ausbeute fast quantitativ. *Phenylhydrazon*, C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus Xylol, F. 236°. — α-[Naphthoyl-(2)]-β-[pyrenyl-(3)]-äthylen, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O (II, R = β-Naphthyl), aus β-Acetylnaphthalin analog vorst. Verb., Krystalle aus Xylol oder Eisessig, F. 184°, Ausbeute fast quantitativ. *Phenylhydrazon*, C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus Xylol, F. 246°. — 9-[Pyrenyliden-(3')]fluoren, C<sub>30</sub>H<sub>18</sub> (III), aus I u. *Fluoren* in Na-Äthylat-Lsg., orangegelbe Krystalle aus Xylol, Butanol oder Eisessig, F. 210°. — α-Phenyl-β-[pyrenyl-(3)]-acrylsäure, C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (V, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), aus I u. *Na-Phenylacetat* in sd. Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 259°; Ausbeute 30%. — α-[Naphthyl-(1)]-β-[pyrenyl-(3')]acrylsäure, C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (V, Ar = α-Naphthyl), analog vorst. Verb., gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 290°. — α-[Pyrenyl-(3)]-β-[pyridyl-(2')]äthylenmethyljodid, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>NJ (IV), aus I u. α-Picolinmethyljodid in absol. A. bei Ggw. von wenig Piperidin bei 180°, rote Krystalle aus Nitrobenzol, F. 295°; Ausbeute 65%. — α-[Pyrenyl-(3)]-β-[6'-methylpyridyl-(2')]äthylenmethyljodid C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>NJ, aus I u. 2,6-Lutidinmethyljodid analog vorst. Verb., rote Krystalle aus Nitro-



benzol, F. 275°; Ausbeute 70%. — α-[Pyrenyl-(3)]-β-[chinolyl-(2')]äthylenmethyljodid, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>NJ, aus I u. *Chinaldinmethyljodid* analog vorst. Verb., rotvioletter, unlösl. Körper, F. 285°; Ausbeute 75%. — *Pyrenthioaldehyd*-(3), (C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>S)<sub>x</sub>, beim Leiten von HCl u. H<sub>2</sub>S in eine kalte Lsg. von I in trockenem Bzl., gelber Nd., wird beim Kochen in hochsd. Lösungsmitteln zers.; schm. roh bei 260–270°. — *Symm. Di*-[pyrenyl-(3)]-äthylen, C<sub>34</sub>H<sub>20</sub> (VI), aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit Naphthalin in Ggw. von RANEY-Ni, Krystalle aus Benzoesäureäthylester, F. 315°; Ausbeute 75%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2829–30. Aug. 1948. Jerusalem, Univ.) 117.2776

Robert W. Schiessler, Anton W. Rytina und Frank C. Whitmore, *Höhere Kohlenwasserstoffe*. V. Mitt. *Alkylanthracene* und *Alkylphenanthrene*. (IV. vgl. C. 1948. I. 451.) Mittels einer modifizierten Meth. von STIEGLITZ u. MARX (Ber. dtsh. chem. Ges. 56. [1923.] 1619) werden durch Umsetzung der Alkylmagnesiumhalogenide mit *Anthron* (I) u. nachfolgende Wasserbspaltung der erhaltenen Carbinole 9-*n*-Butyl-(II) u. 9-*n*-Dodecylanthracen (III) dargestellt. Die Addition von *Lauronitril* (IV) an 9-Phenanthrylmagnesiumbromid u. die anschließende Hydrierung des dabei gebildeten Ketons nach WOLFF-KISNER liefert 9-*n*-Dodecylphenanthren (V). Die durchgreifende Hydrierung von II, III u. V über Ni-Katalysatoren bei 100–230° unter hohem Druck führt zu den Perhydroverbb. als Mischung ihrer geometr. Isomeren von unbekannter Zusammensetzung. — *n*-Butylbromid, Kp.<sub>733</sub> 100°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4392. — *Laurylbromid*, aus Laurylalkohol mit HBr bei 120°, Kp.<sub>4</sub> 122°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4586, Ausbeute 50%. — I, durch Red. von Anthrachinon, F. 156–157°. — 9-Bromphenanthren, nach AUSTIN (J. chem. Soc. [London] 1908. 1762), F. 65–66°. — IV, durch Einleiten von NH<sub>3</sub> in geschmolzene Laurinsäure vom F. 44–44,5° (vgl. IV. Mitt., l. c., u. früher) in Ggw. von 85%ig. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> als Katalysator. — III, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>, durch Umsetzung von Laurylmagnesiumbromid in Ae. mit einer äther. Suspension von I bei 15°; nach der Zers. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Eis, Ausschütteln der Toluollsg. des Reaktionsprod. mit wss. NaOH u. Reinigen der Pentanlsg. in einer Silicagelkolonne Kp.<sub>1</sub> 236,5°, F. 49,3°, D.<sup>98,9</sup> = 1,9256, η<sub>98,9</sub> (Viscosität) = 6,593 (cP), Ausbeute 49,5%. — II, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>, analog, Kp.<sub>1</sub> 162°, F. 48,9°, D.<sup>98,9</sup> = 1,0007, η<sub>98,9</sub> = 4,630, Ausbeute 43%. — 9-Phenanthrylhendecylketon, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O, aus der GRIGNARD-Verb. von 9-Bromphenanthren in sd. Ae. + Bzl. mit IV u. Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Eis, F. 72–73°, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 145–145,5°, Ausbeute 80%. V, C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>, aus dem Letztgenannten mit 73%ig. Ausbeute durch Red. nach WOLFF-KISNER, F. 78–79°, Kp.<sub>1</sub> 237°, D.<sup>98,9</sup> = 1,9292, η<sub>98,9</sub> = 5,979. — 9-*n*-Dodecylperhydroanthracen, C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>, aus III über Ni-Kieselgel bei 100–230° u. 2250–1000 lbs./sq.in. H<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 174°, Kp.<sub>1</sub> 214,5°, F. 34,5°, D.<sup>98,9</sup> = 1,8522, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4911 (unterkühlte Schmelze), η<sub>98,9</sub> = 5,147. — 9-*n*-Butylperhydroanthracen, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>, Kp.<sub>0,3</sub> 105°, Kp.<sub>1</sub> 133,5°, F. 38,3°, D.<sup>98,9</sup> = 1,8877, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5049 (unterkühlte Schmelze), η<sub>98,9</sub> = 3,311. — 9-*n*-Dodecylperhydrophenanthren, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 178°, Kp.<sub>1</sub> 213°, Glas, D.<sup>98,9</sup> = 1,8571,

$n_D^{20} = 1,4931$ ,  $\eta_{inh}^{20} = 5,134$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 529—30. Febr. 1948. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Physics.) 179,2778

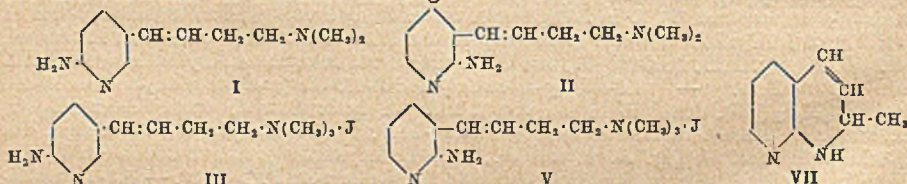
R. H. Hall und D. H. Hey, *Methyl-derivate des 1.4.5.8-Tetraaminoanthrachinons*. Die Synth. der beiden Diamino-bis-(methylamino)-deriv. IV u. VIII des Anthrachinons gelang ziemlich glat. daduren, daß die 1.5- bzw. 1.8-Bis-(methylamino)-verb. bromiert und in den entstandenen Bromderiv. die Br-Atome gegen Aminogruppen ausgetauscht wurden. Die Bromierergk. ergab bis zu 80%ig. Ausbeuten an Dibromverb., wenn bei Zimmertemp. in Nitrobenzol statt nach D.R.P. 164791 in Pyridin bei 40° gearbeitet wurde. Die Einführung der Toluolsulfamidgruppe gelang mit Ausbeuten von 95 bzw. 90%, während die hydrolyt. Abspaltung der Toluolsulfonsäure zum freien Amin quantitativ verlief. Unmöglich war es, IV durch Nitrieren der 1.5-Bismethoxyverb. u. Red. der erwarteten Dinitroverb. zu erhalten, da die Nitrierung gleich zu einem nicht genauer definierten Tetranitroderiv. weiterging. Auch die Methylierung des 4.8-Dinitro-1.5-diaminoanthrachinons nach E. P. 282853 führte nicht zum Ziel. Verss., das 1.4.5.8-Tetrakis-(methylamino)-anthrachinon (IX) darzustellen, indem die Bromverb. II mit Toluolsulfonylmethylamid oder direkt mit Methylamin umgesetzt wurde, blieben ohne Erfolg. Auch war es unmöglich, die als Vorprod. von IV erhaltene Toluolsulfonylverb. III oder die Tetraacetylverb. des 1.4.5.8-Tetraaminoanthrachinons zu methylieren. Die Synthesen des 1.5-Dimethoxyanthrachinons (das nach E. P. 442726, C. 1936. II. 1251, als Ausgangsprod. für die Darst. von IX aus 4.8-Diamino-1.5-dimethoxyanthrachinon gebraucht wurde) entweder aus 1.5-Anthrachinondisulfonsäure oder aus 1.5-Dinitroanthrachinon ergaben in sehr mäßiger Ausbeute zwei verschieden aussiehende Prodd. von gleichem Schmelzpunkt.

Versuche: 5-Chlor-1-methylaminoanthrachinon,  $C_{15}H_{10}O_2NCl$ , durch Erhitzen von 1.5-Dichloranthrachinon mit Methylamin u. Pyridin unter Druck auf 110°, goldglänzende Nadeln vom F. 194—196° nach Sublimation im Hochvakuum bei 135° u. Umkrystallisieren aus Eisessig; Acetylverb.,  $C_{17}H_{12}O_2NCl$ , aus sd. Methylglykol bräunlichgelbe Nadeln vom F. 201—202° Zers. — 4.8-Dibrom-1.5-bis-(methylamino)-anthrachinon  $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2$  (II), durch Eintropfen von  $Br_2$  zu einer Suspension von 1.5-Bis-(methylamino)-anthrachinon (I), 1. in Nitrobenzol unter Zusatz von geschmolzenem Na-Acetat bei 20°, 2. in Pyridin bei 40°, Reinigung durch Waschen nacheinander mit Methanol, sd. W., 20%ig. HCl, heißem W., aus Chlorbenzol rötlichbraune Krystalle vom F. 212 bis 215° Zers. — 4.8-Bis-(p-toluolsulfamido)-1.5-bis-(methylamino)-anthrachinon,  $C_{30}H_{28}O_6N_4S_2$  (III), durch Erhitzen von II mit p-Toluolsulfamid, wasserfreiem  $K_2CO_3$  u. wenig Cu-Acetat in Nitrobenzol auf 170—190°, Wasserdampfdest., Ausziehen des Rückstandes mit 90%ig. A. u. mit W., nach Umkrystallisieren aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol dunkelblaue bronzerotglänzende Krystalle vom F. > 330°. — 4.8-Diamino-1.5-bis-(methylamino)-anthrachinon,  $C_{16}H_{16}O_2N_4$  (IV), durch 12std. Einw. der 20fachen Menge 90%ig.  $H_2SO_4$  auf III bei Zimmertemp. u. 3std. Erhitzen auf dem Wasserbad, nach dem Eingießen in W., Neutralisieren mit  $NH_3$  u. Umkrystallisieren aus Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder Nitrobenzol dunkelblaue bronzerotglänzende Mikrokrystalle vom F. 253—255°. — Tetranitroderiv. des 1.5-Bis-(methylamino)-anthrachinons,  $C_{16}H_{10}O_{10}N_8$ , durch allmähliches Eintragen von I in  $HNO_3$  (D. 1,42) unter Rühren bei 30°, Füllen mit W., Ausziehen mit 20%ig. HCl u. Waschen mit W., aus Amylalkohol + A. explosive rötlichviolette Krystalle vom F. 220° Zers. — Methylierung von 4.8-Dinitro-1.5-diaminoanthrachinon durch Erhitzen mit einem Gemisch von Ameisensäure u. wss. Formaldehyd; aus dem Reduktionsprod. (mit  $Na_2S$ ) konnte keine reine Verb. isoliert werden, F. 270—280°, anscheinend hauptsächlich 1.4.5.8-Tetraaminoanthrachinon. — 1.8-Bis-(methylamino)-anthrachinon,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$  (V), durch Erhitzen von 1.8-Dichloranthrachinon in Pyridin mit Methylamin unter Druck auf 160—180°, nach Sublimation u. Umkrystallisieren aus Eisessig, Pyridin oder Methylglykol grünlänzende purpurne Prismen vom F. 215—217°. — 4.5-Dibrom-1.8-bis-(methylamino)-anthrachinon,  $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2$  (VI), durch Bromieren von V, 1. in Nitrobenzol + Na-Acetat bei 20° u. 12std. Stehenlassen, 2. in Pyridin bei 40° u. 3std. Erhitzen auf dem Wasserbad, nach Waschen mit A. u. mit heißem W. u. Umkrystallisieren aus Chlorbenzol oder Methylglykol bräunlichviolette grünlichgoldenglänzende Prismen vom F. 228—230° Zers. — 4.5-Bis-(p-toluolsulfamido)-1.8-bis-(methylamino)-anthrachinon,  $C_{30}H_{28}O_6N_4S_2$  (VII), durch Erhitzen von VI mit p-Toluolsulfamid in Nitrobenzol bei Ggw. von wasserfreiem  $K_2CO_3$  u. Cu-Acetat auf 180—190°, Wasserdampfdest., Ausziehen mit sd. W. u. Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, blaue goldbronzeglänzende Prismen vom F. 300—303° Zers. — 4.5-Diamino-1.8-bis-(methylamino)-anthrachinon,  $C_{16}H_{16}O_2N_4$  (VIII), durch 12std. Einw. der 20fachen Menge 95%ig.  $H_2SO_4$  auf VII bei Zimmertemp. u. 3std. Erhitzen auf dem Dampfbd, Eingießen in W., Neutralisieren mit  $NH_3$  u. Umkrystallisieren des Nd. aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol, dunkelblaue rotbronzeglänzende

Mikrokrystalle vom F. 227—229°. — 1.5-Dimethoxyanthrachinon, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, 1. durch 80std. Erhitzen zum Sieden von Na-Anthrachinon-1.5-disulfonat in der 10fachen Menge Methanol mit der 2,5fachen Menge 30%ig. wss. NaOH, aus A. gelbe Nadeln vom F. 234—236°, 2. durch 50std. Erhitzen zum Sieden von 1.5-Dinitroanthrachinon mit der 0,4fachen Menge NaOH in der 7fachen Menge Methanol, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig (+Tierkohle), Sublimation im Hochvakuum u. Umkrystallisieren aus A. rote Nadeln vom F. 233—235°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 736—40. Juni. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol.) 198.2796

H. v. Euler, H. Hasselquist und U. Lööv, *Furan und Furanerivate*. I. Mitt. Vff. beschreiben Versuchsreihen zur katalyt. Hydrierung von *Furfurol* (I), *Furylalkohol* (II) u. *Furan* (III) in wss.-alkohol. Lösung. Als Katalysator wurde dabei PtO<sub>2</sub> nach ADAMS benutzt, das durch Zusatz von FeCl<sub>2</sub> aktiviert war. Auch so sank jedoch die Aktivität des Katalysators während der Hydrierung in kurzer Zeit u. mußte durch mehrmalige Oxydation wiederhergestellt werden. Der Verlauf der H<sub>2</sub>-Aufnahme bei wechselnder Katalysatormenge ist für I, II u. III graph. dargestellt. I ist etwas schneller hydrierbar als II, bei III ist die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrierung in saurer Lsg. um 20% größer als in neutraler Lsg. u. in alkal. Lsg. um 20% kleiner. — Durch Best. der Löslichkeitserhöhung von III in saurer oder alkal. Lsg. gegenüber neutraler Lsg. versuchten Vff. festzustellen, ob III bas. oder saure Eig. besitzt, der Effekt liegt jedoch an den Grenzen der Meßbarkeit. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 25. Nr. 10. 1—6. Juni 1948. Stockholm, Univ.) 218.2852

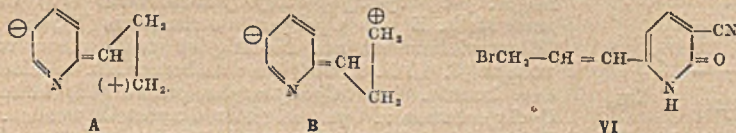
Ja. L. Goldfarb und M. Ss. Kondakowa, *Über Aminoderivate des 1-(β-Pyridyl)-butadiens-(1.3)*. Bei den aus den Jodmethylaten des α- u. α'-Aminonicotins entstandenen Des-Basen I u. II (vgl. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 48. [1945.] 511) wird der Hofmannsche Abbau durchgeführt. Aus I entsteht über III bei der Spaltung neben Trimethylamin α'-Amino-β-(butadienyl-1)-pyridin (IV). In analoger Weise wird II über V in α-Amino-β-(butadienyl-1)-pyridin (VI) übergeführt; in letzterem Falle wird als Nebenprod. eine isomere Verb. gebildet, der mit Vorbehalt die Struktur VII zugeschrieben wird.



Versuche: III, aus I u. CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>OH, F. 210°. Zerfällt in sd. Alkalilauge in Trimethylamin u. IV. Die aus III mit Ag<sub>2</sub>O erhaltene quaternäre Base zerfällt schon beim Verdampfen ihrer wss. Lsg. unter Bldg. der gleichen Produkte. — IV, Nadeln, F. 125—126° Zers. — V, nach langer Aufbewahrung krystallisierendes Öl, liefert schon bei gelindem Erwärmen mit Alkali Trimethylamin, VI u. VII. — VI, F. 74°, beständig im Vakuum. Das mit Maleinsäureanhydrid in Bzl. erhaltene Reaktionsprod. enthält die Komponenten im Verhältnis 1:1. — VII, Krystalle aus Bzl., F. 136°, mit H<sub>2</sub>O-Dampf nicht flüchtig, wird aus Ae. durch CO<sub>2</sub> gefällt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 619—21. 1/3. 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 280.3326

Raymond P. Mariella, Lowell F. A. Peterson und Robert C. Ferris, *Synthese und Spektrum von 2-Cyclopropylpyridin*. Die Elektronen des Cyclopropanrings sind wegen der ungewöhnlichen Bindungswinkel bes. stark polarisierbar, der Ring besitzt daher eine gewissen Grad an Ungesättigtheit. Vff. bewiesen dies jetzt durch Vgl. der Spektren des von ihnen synthetisierten 2-Cyclopropylpyridins (I), 2-n-Propylpyridins (II) u. des 2-Vinylpyridins (III). Bei I ist das Maximum gegenüber II zu längeren Wellenlängen, nach dem Maximum von III hin, verschoben, Vff. deuten das durch Annahme einer Konjugation des Cyclopropanrings mit dem Pyridinern. Im angeregten Zustand spielen dann für die Struktur von I polare Formen wie A u. B eine Rolle; da der Dreiring nicht coplanar zum Pyridinring liegen muß, ist der Einfl. dieser Strukturen gering, die Verschiebung des Maximums im Spektr. daher klein. — Na-Salz des Oxymethylenmethylecyclopropylketons, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>COCH = CHO)Na (IV), aus Methylene cyclopropylketon u. Äthylformiat in Ae. mit Na. — 3-Cyan-6-cyclopropylpyridin-2, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub> (V), aus IV u. Cyanacetamid in Ggw. von Pyridinacetat, aus A. F. 239—240° Zers.; bei der Bromierung in Eisessig nimmt V nur ein Br-Atom auf unter Bldg. von VI, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Br, aus Bzl. F. 221—222°. — 6-Cyclopropyl-2-oxo-3-pyridincarbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N (VII),

durch Hydrolyse von V mit konz. HCl, aus Eisessig-W. F. 248—250° Zers. — 2-Cyclopropylpyridol, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON (VIII), in geringer Ausbeute aus VII durch therm. Decarboxylierung u. Sublimation des Reaktionsprod., F. 165—166°, FeCl<sub>3</sub>-Rk. tiefrot. — 2-Cyclopropyl-6-chlorpyridin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NCl (IX), aus VIII mit PCl<sub>5</sub> in POCl<sub>3</sub> bei 165°, Kp.<sub>16</sub> 107—108°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5512. — In saurer Lsg. wird IX bei Ggw. von Pd-Kohle zu II



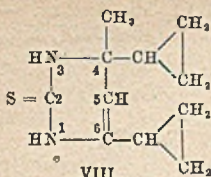
hydriert, in alkohol. KOH entsteht I, Kp.<sub>760</sub> 174—175°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5110, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,956; Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln, F. 115—117°; Chloroaurat, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NCl<sub>4</sub>Au, F. 111—113°; Chloroplatinat, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt, F. 159—160°. — Conyrim (II), aus α-Picolin u. Äthylbromid mit NaNH<sub>2</sub>, Kp.<sub>765</sub> 165—166°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4897, D.<sub>4</sub><sup>26</sup> = 0,9121; Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln, F. 64°; Chloroplatinat, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt, orange Platten, F. 163—164°; Chloroaurat, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NCl<sub>4</sub>Au, F. 77°. — III, Kp.<sub>17</sub> 60°, n<sub>D</sub><sup>31</sup> = 1,5442, D.<sub>4</sub><sup>31</sup> = 0,9661; Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 152—154°; Chloroplatinat, F. 174—175°; Chloroaurat, F. 143°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1494—97. April 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 218.3326

P. R. Carter und D. H. Hey, Die Einwirkung von Chlor auf wäßrige Ammoniumsulfinalösungen. Nach dem Verf. von D.R.P. 122567 (BASLER CHEM. FABRIKEN) ergab die Einw. von Cl<sub>2</sub> oder NaOCl auf die Lsgg. der Ammonsalze von p-Acetamidobenzolsulfinsäure (I), p-Nitrobenzolsulfinsäure (II) u. ω-Acetamido-p-toluolsulfinsäure (III) die entsprechenden Sulfonamide. Übertragung der Rk. auf die Salze dieser Sulfinsäuren mit heterocycl. prim. Aminen gelang wegen verschied. Nebenrkk. schlecht; mit 2-Aminopyridin konnten 2-[p-Acetamidobenzolsulfonamido]-pyridin (IV) u. 2-[p-Nitrobenzolsulfonamido]-pyridin (V) in mäßiger Ausbeute erhalten werden. Verss. mit 2-Aminothiazol, 2-Aminopyrimidin u. 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin führten nicht zum Erfolg.

Versuche: p-Acetamidobenzolsulfinsäure (I), aus p-Acetamidobenzolsulfonylchlorid mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nach SMILES u. BERE (Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 7), F. 156° Zers. — p-Nitrobenzolsulfinsäure (II), aus diazotiertem p-Nitroanilin u. SO<sub>2</sub> in Ggw. von Cu (vgl. HANKE, J. Amer. chem. Soc. 45. [1923.] 1325), hellgelbe Nadeln aus W., F. 160° Zers. (Sintern bei 136°); auch erhältlich aus p-Nitrobenzolsulfonylchlorid mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> entsprechend vorigem. — ω-Acetamido-p-toluolsulfinsäure, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS (III), aus ω-Acetamido-p-toluolsulfonylchlorid durch 2std. Schütteln mit kalter konz. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg., wobei durch Zusatz von konz. NaOH die Lsg. gerade alkal. gehalten wurde, nach Ansäuern Platten aus W., F. 138°. — p-Acetamidobenzolsulfonamid, durch Durchleiten von 450 ccm Cl<sub>2</sub> durch eine 35—40° warme Lsg. von 4 g I in 4 ccm NH<sub>4</sub>OH (D. 0,88), 4 ccm W. u. 6 ccm A., Nadeln aus W., F. 219°; wurde unter ähnlichen Bedingungen auch mit NaOCl an Stelle von Cl<sub>2</sub> erhalten. — p-Nitrobenzolsulfonamid, aus II wie voriges, hellgelbe Nadeln aus W., F. 177°; lieferte bei Red. mit Eisenfeilicht u. HCl p-Aminobenzolsulfonamid, Prismen, F. 163°. — ω-Acetamido-p-toluolsulfonamid, aus III mit Cl<sub>2</sub> wie oben, Nadeln aus A., F. 173°. — 2-[p-Acetamidobenzolsulfonamido]-pyridin (IV), durch Einleiten von 225 ccm Cl<sub>2</sub> in eine Lsg. von 2 g I u. 2 g 2-Aminopyridin in 50 ccm W. (0°, 10 Min.), wobei sich Acetamid-p-disulfon, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, abschied. Aus dem Filtrat nach 2tägigem Stehen IV, aus 70%ig. A. F. 225°. Verseifung mit 2nNaOH ergab 2-[p-Aminobenzolsulfonamido]-pyridin, Prismen aus A., F. 190°. — 2-[p-Nitrobenzolsulfonamido]-pyridin, aus II u. 2-Aminopyridin in sodaalkal. Lsg. mit Cl<sub>2</sub>, hellgelbe Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 180°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 147—49. Febr. Alderley Edge, Cheshire, Brit. Schering Res. Inst.) 173.3353

Mary Jackman, A. J. Berman und S. Archer, Die Darstellung einiger in 6-Stellung substituierter 2-Thiouracile. In Anbetracht der Bedeutung der Thiouracile für die Behandlung der Schilddrüsenhypertrophie (vgl. z. B. ASWOOD, C. 1945. I. 803) wird durch Kondensation von β-Ketosäureestern mit Thioharnstoff eine Reihe in 6-Stellung substituierter 2-Thiouracile dargestellt u. ihre Wirksamkeit geprüft. Die Herst. der notwendigen β-Ketosäureester erfolgte je nach der Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien nach 3 Methoden. (A) Durch Kondensation eines Esters mit Essigester in Ggw. von Na-Alkoholat: R·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + CH<sub>3</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → R·CO·CH<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ein Verf., nach dem Furoylessiger (I) u. Nicotinoylessiger (II) erhalten wurden. (B) Mit einer Ausnahme wurde alle beschriebenen β-Ketosäureester durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit Na-Acetessiger dargestellt: R·CO·Cl + CH<sub>3</sub>·

CO-CH(Na)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → R·CO-CH(COCH<sub>3</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → R·CO-CH<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. (C)  
 $\beta$ -Cyclopropyl- $\beta$ -ketopropionsäureester (III) wurde nach dem Schema: R·CO·CH<sub>3</sub> +



(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>CO → R·CO·CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> aus Methylcyclopropylketon u. Diäthylcarbonat in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> erhalten; nach der Meth. B war die Ausbeute an III wesentlich geringer.  $\beta$ -Cyclopentyl- $\beta$ -ketopropionsäureester (IV) entstand nach Meth. B aus Cyclopentancarbonsäure (V), die aus 2-Chloreyclohexanon mit Na-Äthylat nach einer von F. A. VORSKI (C. 1915. I. 984) beschriebenen Rk. erhalten werden konnte. Die Cyclopentyllessigsäure (VI) konnte aus Cyclopentanon u. Cyanessigester dargestellt werden.

Versuche: III, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, durch Eintropfen von Diäthylcarbonat in eine aus NaNH<sub>2</sub> u. Methylcyclopropylketon in absol. Ae. erhaltene Mischung in der Kälte u. anschließendes Kochen am Rückfluß, Kp.<sub>11</sub> 99—101°, Ausbeute 57%. —  $\gamma$ -Cyclopropyl- $\alpha,\gamma$ -diketobuttersäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, durch Umsetzung von Methylcyclopropylketon mit Oxalester in absol. A. in Ggw. von Na-Alkoholat, Kp.<sub>23</sub> 149°, Ausbeute 55%. — V, aus Chloreyclohexanon durch Eintropfen in alkohol. Na-Alkoholat, Kp.<sub>27</sub> 120—123°, Ausbeute 53%. — 36% IV, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus V, Kp.<sub>1,8</sub> 91—94°. — Cyclopentylidencyanessigsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus einer Mischung von Cyanessigestern, Cyclopentanon, Ammoniumacetat u. Essigsäure in sd. Bzl. in einer von CORE u. Mitarbeitern (C. 1942. II. 2021) beschriebenen App., Kp.<sub>18</sub> 152—156°, aus PAe. F. 55—57°, Ausbeute 82%. — VI, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>, aus dem letztgenannten durch Red. mit ADAMS Katalysator u. Verseifen des erhaltenen gesätt. Cyanessigesters in sd. wss. KOH, Kp.<sub>27</sub> 135—137°. — 41%  $\beta$ -Cyclohexylmethyl- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>12</sub> 143—145°. 19%  $\beta$ -Cyclobutyl- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>19</sub> 112—115°. 27%  $\beta$ -Cyclohexyläthyl- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,8</sub> 115—118°. 17%  $\beta$ -Cyclohexylpropyl- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 139—142°. 28%  $\beta$ -Cyclopentylmethyl- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>2</sub> 105—106°. 35%  $\beta$ -( $\alpha$ -Phenyläthyl)- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>1,2</sub> 148—154°. 41%  $\beta$ -( $\alpha$ -Phenylpropyl)- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>1,5</sub> 124—133°. — Die zu den beiden letztgenannten Ketosäureestern notwendigen Säuren wurden aus Phenylmalonestern mit Jodmethyl bzw. Jodäthyl nach dem Schema: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + RJ → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CR(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHR·COOH gewonnen. 12%  $\beta$ -(Methylthiomethyl)- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S, Kp.<sub>20</sub> 142—156°, aus Methylthioessigsäurechlorid, erhalten aus Thioessigsäure, nach Meth. B. — 42% 6-Cyclopropyl-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S (VII), aus Thioharnstoff in sd. absol. A. u. einem rohen Präp. von III in Ggw. von Na-Alkoholat, aus sd. W. F. 234 bis 235°, neben 4,6-Dicyclopropyl-4-methyl-2-thiotetrahydropyrimidin, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S (VIII), als in Alkali unlösl. Fraktion, aus A. F. 204—206°. VII entsteht auch bei Verwendung eines reinen III, wenn ein Überschuß verwendet wird (vgl. auch FOLKERS u. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 3367). — 77% 6-Cyclobutyl-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, aus W. F. 211—212°. 69% 6-Cyclopentyl-2-thiouracil, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, aus IV, aus verd. Essigsäure F. 220—222°. 38% 6-Cyclohexylmethyl-2-thiouracil, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, aus verd. Essigsäure F. 238—239,5°. 63% 6-Cyclohexyläthyl-2-thiouracil, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S, aus A. F. 194—195,4°. 72% 6-Cyclohexylpropyl-2-thiouracil, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>S, aus A. F. 181,5 bis 182,8°. 68% 6-Cyclopentylmethyl-2-thiouracil, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, aus verd. Essigsäure F. 197 bis 200°. 59% 6-( $\alpha$ -Phenyläthyl)-2-thiouracil, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, aus verd. Essigsäure F. 204,5 bis 206°. 80% 6-( $\alpha$ -Phenylpropyl)-2-thiouracil, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, aus verd. Essigsäure F. 241,5 bis 242,5°. 60% 6-(Methylthiomethyl)-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S, aus verd. Essigsäure F. 231—233°. 23% 6-Furyl-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus I, aus A. F. 284—286°. 27% 6-( $\beta$ -Pyridyl)-2-thiouracilchlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>ClS (IX), aus HCl F. ca. 291°. Die Wrkg. von VII ist am stärksten, die von IX am geringsten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 497—500. Febr. 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthoop Res. Inst.) 179.3526

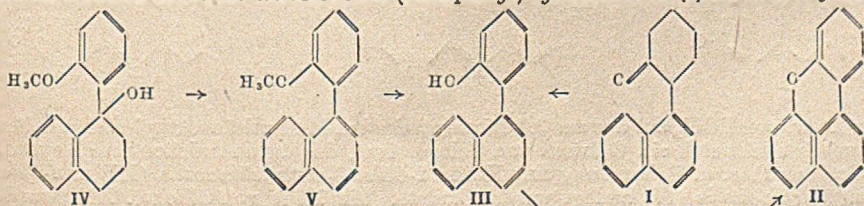
Wilbur H. Miller, Alice M. Dessert und George W. Anderson, Die Synthese einiger in 6-Stellung substituierter 2-Thiouracile. Die Darst. einiger durch Kondensation von  $\beta$ -Ketosäureestern mit Thioharnstoff erhältlichen Thiouracile (vgl. vorst. Ref. u. ANDERSON u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2197) u. ihre antithyroide Wirksamkeit werden beschrieben. Die zu den Kondensationen notwendigen  $\beta$ -Ketosäureester wurden nach der Malonsäure-tert.-butylester-Meth. mit Säurechloriden erhalten (vgl. BRESLOW u. Mitarbeiter, C. 1945. II. 636).  $\gamma$ -(*p*-Nitrophenyl)- $\beta$ -ketobuttersäureäthylester (I) u.  $\beta$ -(3-Pyridyl)- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester wurden zweckmäßiger nach der Acetessigestern-Meth. (vgl. vorst. Ref., Meth. A) dargestellt.  $\beta$ -Mesityl- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester (II) konnte, offenbar aus ster. Gründen, mit Thioharnstoff nicht kondensiert werden. Die Kondensation von 3-Keto-4 (bzw. 5)-hexensäureäthylester (III u. IV) u. Cinnamoylessigestern lieferte undefinierte Prodd.; aus dem Reaktionsprod.,



das mit einem nicht gereinigten IV-Präp., erhalten aus Cyanessigester u. Allylmagnesiumbromid, gewonnen werden konnte, ließ sich 6-Amino-2-thiouracil isolieren. — Von den beschriebenen Thiouracilen besitzt das 6- $\alpha$ -Äthylpropyl-2-thiouracil (V) die stärkste antithyreoidische Wirksamkeit, doch ist diese geringer als die von 6-n-Propyl- u. 6-Benzyl-2-thiouracil (vgl. Astwood, C. 1945. I. 803).

Versuche: 80%  $\alpha$ -Äthylbuttersäurechlorid, Kp. 138—142°, 88%  $\alpha$ -Phenylbuttersäurechlorid, Kp.<sub>15</sub> 111—114°, 86% *p*-Isopropylphenylacetylchlorid, Kp.<sub>5</sub> 107—110°, 91% *p*-Chlorphenylacetylchlorid, Kp.<sub>15</sub> 127—129°, 91% *m*-Chlorbenzoylchlorid, Kp.<sub>12</sub> 104 bis 106°, 70% 2-Thienylacetylchlorid, F. 47—48°, u. 84% Nicotinylnchlorid, Kp.<sub>15</sub> 89—91°, wurden mit SOCl<sub>2</sub>; u. 57% Methoxyacetylchlorid, Kp. 112—113°, 52% Crotonylchlorid, Kp. 120—122,5°, u. 72% Acrylylchlorid, Kp. 73—74°, nach der Benzoylchloridmeth. (vgl. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 1025) erhalten. — 40%  $\gamma$ -Methoxy- $\beta$ -ketobuttersäureäthylester, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>5</sub> 68—71°, 37%  $\gamma$ -Äthyl- $\beta$ -ketocapronsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 95—96,5°, 47%  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -ketocapronsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>15</sub> 126—128°, 38%  $\gamma$ -(*p*-Isopropylphenyl)- $\beta$ -ketobuttersäureäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0.5</sub> 135—140°, 41%  $\gamma$ -(*p*-Chlorphenyl)- $\beta$ -ketobuttersäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 139—140°, 43%  $\beta$ -(*m*-Chlorphenyl)- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>0.2</sub> 118—121°, 22%  $\gamma$ -(2-Thienyl)- $\beta$ -ketobuttersäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S, nach den Angaben von BRESLOW (l. c.) u. RIEGEL u. LILLENFELD (C. 1947. 25) unter Verwendung von Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure bei der Zers. des acylierten tert.-butylester-Meth. bzw. Acetessigester-Meth., F. 78,5—79,5°. 41% II, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, unter Verwendung von  $\omega$ -Cyan-2.4.6-trimethylacetophenon, Kp.<sub>15</sub> 125—125,5°. 46% III, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>15</sub> 105—108°. IV, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus Cyanessigester, Kp.<sub>10</sub> 89—90°. 17%  $\alpha$ -Äthylbutyrylmalonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>12</sub> 148—152°. 2-Thienylacetylmalonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S, Kp.<sub>15</sub> 150—152°. Hieraus nach bekannten Methoden (vgl. ANDERSON, l. c.): 40% 6-Trifluormethyl-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S, aus  $\beta$ -Trifluormethyl- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, erhalten nach SWARTS (Bull. Acad. roy. M $\acute{e}$ d. Belgique 5. [1926.] 12) mit 83% Ausbeute, Kp.<sub>25</sub> 47—49°, aus W. F. 247—249°. 6% 6-Methoxymethyl-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, nach der Extraktion der Reaktionsmasse mit A., aus W. F. 221—222°. 24% V, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 223—224°. 53% 6-( $\alpha$ -Phenylpropyl)-2-thiouracil, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>S, nach der Extraktion der Reaktionsmasse mit A., aus Eisessig F. 244—244,5° (vgl. vorst. Ref.). 63% 6-(*p*-Isopropylbenzyl)-2-thiouracil, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S, gereinigt durch verschied. Extraktionen mit heißem A., F. 229—229,5°. 64% 6-(*p*-Chlorbenzyl)-2-thiouracil, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>ClS, aus Eisessig F. 242—243°. 21% 6-(*m*-Chlorphenyl)-2-thiouracil, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>ClS, aus Eisessig F. 266—266,5°. 22% 6-(*m*-Methoxyphenyl)-2-thiouracil, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, nach der Extraktion mit heißem A., aus Eisessig F. 226—227°. 7% 6-(2-Furyl)-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus  $\beta$ -(2-Furyl)- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester vom Kp.<sub>12</sub> 139—140°, erhalten nach BARGER, ROBINSON u. SMITH (C. 1937. II. 787) mit 48% Ausbeute, aus Eisessig F. 298—300° Zers.; 16% 6-(3-Pyridyl)-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>S, gereinigt durch Fällen mit Säure (pH 4) u. Extrahieren des Nd. mit Aceton, F. 296—298° Zers.; 37% 6-(2-Thienyl)-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Eisessig F. 248—250°. — *p*-Nitrophenyllessigsäure-tert.-butylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus A. F. 37—38°, Ausbeute 30%. 88% *p*-Nitrophenyllessigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, aus dem letztgenannten mit *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in sd. Bzl., F. 150—154°. *p*-Nitrophenyllessigester bleibt unter den gleichen Bedingungen unverändert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 500—02. Febr. 1948. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co., Res. Labor., Chemotherapy Div.) 179.3526

Milton Orchin, Aromatische Cyclodehydrierung. VI. Mitt. Die Synthese von Sauerstoffverbindungen. (V. vgl. C. 1948. II. 392.) Die Konstitutionsermittlung des im Verlauf anderer Unterr. erhaltenen 2-(1-Naphthyl)-cyclohexanons (I) durch Dehydrie-



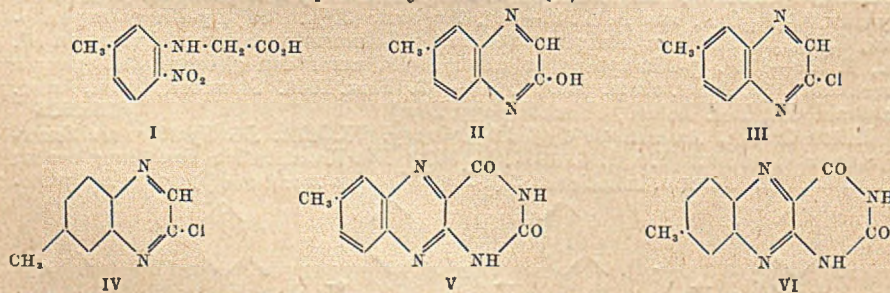
(ung mit Pd-Kohle in fl. Phase ergab 1.9-Benzoxanthen (II), das von KRUBER (C. 1937. II. 1922) aus dem Steinkohlenteer isoliert worden war. Daß die Dehydrierungsk. des I über 2'-Oxy-1-phenyl-naphthalin (III) als Zwischenstufe verläuft, ergab sich aus

dem Befund, daß das aus 1-Tetralon u. o-Anisylmagnesiumbromid über 1-o-Anisyl-1-oxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (IV) u. 1-o-Anisyl-naphthalin (V) erhaltene III bei der Dehydrierung gleichfalls III lieferte. Ein ähnlicher Dehydrierungsvers. von o-Phenylphenol ergab neben Diphenyl Diphenylenoxyd.

Versuche: I, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O, aus 1-Naphthylmagnesiumbromid u. o-Chlorcyclohexanon in Ae. + Bzl. u. späterem Kochen der Reaktionsmischung am Rückfluß, zunächst als viscoses Öl, Kp.<sub>1</sub> 170–240°. Nach der Reinigung über das Semicarbazon, aus einer konz. benzol. Lsg. mit PAe., Krystalle aus PAe., F. 83,5–85°; Semicarbazon, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>, aus Dioxan + A. Pulver, F. 213–215°. — II, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O, aus I mit 30%ig. Pd-Kohle (vgl. LINSTAD u. THOMAS, C. 1941. I. 2237) bei 310–320°, später bei 325 bis 340°; aus der stark fluoreszierenden Fraktion des Chromatogramms des neutralen Anteils der Lsg. des Reaktionsprod. in Bzl., F. 107–108°, aus Methanol Nadeln, F. 107,4 bis 108°; Pikrat, aus A. F. 123–123,8°; Trinitrobenzolverb., C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, rote Krystalle aus Methanol, F. 147,8–148,4°. — IV, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus o-Anisylmagnesiumbromid u. 1-Tetralon in sd. absol. Ae., aus PAe. F. 98,5–100°; nach dem Abdampfen der Mutterlange ein Rückstand vom Kp.<sub>2</sub> 145–160°, der mit S zu V dehydriert werden konnte. — 1-o-Anisyl-3.4-dihydronaphthalin, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O (VII), aus IV in sd. 90%ig. Ameisensäure, Kp.<sub>2-3</sub> 160–162°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6265, aus PAe. Krystalle, F. 66,6–67,6°. — V, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O, durch Schmelzen von IV oder III mit 30%ig. Pd-Kohle bei 240–250°, später bei 250 bis 300°, aus A. Krystalle, F. 91,2–92,6°, aus PAe. u. nach dem Schmelzen F. 98,6 bis 99,8°, nach der erneuten Krystallisation aus A. F. 91,2–92,6°. — III, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O, aus V mit 48%ig. HBr in sd. Eisessig, Kp.<sub>3</sub> 163–170°, aus A. oder PAe. Nadeln, nach der chromatograph. Reinigung F. 60–61,5°. Die Extraktion von III mit wss. Alkalien erwies sich als unzuweckmäßig. — II, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O, aus III durch Schmelzen mit Pd-Kohle unter N<sub>2</sub> bei 320–350°, isoliert als Trinitrobenzolverb., dunkelbraune Krystalle aus Eisessig, F. 214–214,6°, aus A. lange Nadeln, F. 107,5–108°. — Aus der neutralen PAe.-Lsg. einer aus VI u. Pd-Kohle bei 285–290° erhaltenen Schmelze oder aus einer solchen, die bei 315° im Rohr erhalten worden war, konnten durch Chromatographieren 8% bzw. 14% Diphenyloxyd u. 8% Diphenyl isoliert werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 495–97. Febr. 1948. Pittsburgh, Pa., US. Bureau of Mines, Central Exp. Stat.)

179.3282

Bertie C. Platt, 2-Oxy- und 2-Aminoderivate von 6- und 7-Methylchinoxalin. Das von HINSBERG (Ber. dtsch. chem. Ges. 18. [1885.] 1230) durch Umsetzung von 3.4-Diaminotoluol mit Alloxan u. nachfolgende Hydrolyse u. Decarboxylierung gewonnene Prod. vom F. 241° war anfänglich als 2-Oxy-6-methylchinoxalin aufgefaßt, später aber als ein Gemisch von 2-Oxy-6-methylchinoxalin u. 2-Oxy-7-methylchinoxalin angesehen worden. Da die genannte Verb. trotzdem in der Literatur als 2-Oxy-6-methylchinoxalin beschrieben worden ist (BEILSTEIN, 4. Aufl., 24. 166), wurde das wahre 2-Oxy-6-methylchinoxalin nunmehr unzweideutig aus 4-Nitro-m-tolylglycin (I) synthetisiert u. sein F. zu 274° gefunden. Eine Mischung annähernd gleicher Teile von 2-Oxy-6- u. 7-methylchinoxalin schmolz bei 242–246°. Das aus 3.4-Diaminotoluol u. Bromessigsäure in Ggw. von Zink u. das aus 3.4-Diaminotoluoldihydrochlorid u. Mesoxalsäureäthylester erhaltene Gemisch schmolz ebenfalls bei 241°; durch fraktionierte Krystallisation mit W. konnte daraus reines 2-Oxy-6-methylchinoxalin (II) vom F. 274° isoliert werden. Bei



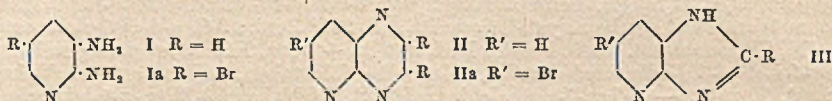
der Einw. von POCl<sub>3</sub> auf das aus 3.4-Diaminotoluol u. Mesoxalsäureäthylester erhaltene Gemisch bildet sich ein Gemisch von Chlorderiv., das durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. u. Behandlung mit HCl in 2-Chlor-6-methylchinoxalin (III) u. 2-Chlor-7-methylchinoxalin (IV) zerlegt werden konnte. Mit Hilfe von alkohol. NH<sub>3</sub> wurden die beiden Chlorderivate in die entsprechenden 2-Aminoderiv. verwandelt. Aus 3.4-Diaminotoluoldihydrochlorid u. Alloxan bildet sich ein Gemisch von 6- u. 7-Methylalloxazin (V u. VI), das bei Behandeln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nachfolgender Decarb-

oxylierung ein Gemisch von 2-Amino-6- u. -7-methylchinoxalin ergibt. Vers., die erhaltenen Gemische von 6- u. 7-Methylalloxazin, 2-Amino-6- u. -7-methylchinoxalin-carbonsäure-(3) oder 2-Amino-6- u. -7-methylchinoxalin zu trennen, verliefen ergebnislos. Für die Darst. von 6- u. 7-Methylalloxazin ist es unnötig, das durch Red. von 3-Nitro-p-toluidin gewonnene 3,4-Diaminotoluol oder sein Hydrochlorid vor der Umsetzung mit Alloxan zu isolieren. Durch Zusatz von Borsäure ließ sich die Ausbeute von 6- u. 7-Methylalloxazin von 37% auf 81% erhöhen.

Versuche: 4-Nitro-m-toluidin wurde von beigemengtem 3-Nitro-p-toluidin befreit durch Überführung in die entsprechenden Mono- u. Bis-benzolsulfonylderiv., deren FF. weit auseinander liegen. 3-Nitro-4-benzolsulfonylaminotoluol, F. 99—100°. 3-Nitro-4-bis-[benzolsulfonylamino]-toluol, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 199—200°. 4-Nitro-3-benzolsulfonylaminotoluol, Krystalle aus PAc., F. 136—138°. 4-Nitro-3-bis-[benzolsulfonylamino]-toluol, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, blaßgelbe Plättchen aus A., F. 155°; unlösl. in 2%ig. NaOH. — 4-Nitro-m-toluidin, Krystalle aus PAc., F. 110—111°. — 4-Nitro-m-tolylglycin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (I), beim Erhitzen von 4-Nitro-m-toluidin mit Jodessigsäure auf dem Wasserbad, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 208° Zers.; 2-Oxy-6-methylchinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> (II), aus vorst. Verb. bei der Red. mit Sn + konz. HCl neben geringen Mengen 2-Oxy-6-methyl-3,4-dihydrochinoxalin, blaßgelbe Blättchen, sublimiert im Vakuum bei 200°, F. 274°. — 2-Oxy-7-methylchinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus 3-Nitro-p-tolylglycin bei der Red. mit Sn + HCl, Krystalle aus W., F. 270—272°. — Beim Erhitzen von 3,4-Diaminotoluol mit Bromessigsäure u. Zinkstaub auf dem Wasserbad entsteht ein Gemisch von 2-Oxy-6- u. -7-methylchinoxalin vom F. 240—243°. — 2-Oxy-3-carbälthoxy-6- u. -7-methylchinoxalin, bei der Red. von 3-Nitro-p-toluidin mit Fe + konz. HCl u. nachfolgender Umsetzung des Reduktionsprod. mit Mesoxalsäureäthylestermonohydrat, gelber Nd., zers. sich bei 195°. — 2-Oxy-6- u. -7-methylchinoxalin, aus vorst. Gemisch durch Hydrolyse mit 10%ig. NaOH auf dem Wasserbad, zers. sich bei 219°. — 2-Oxy-6- u. -7-methylchinoxalin, aus vorst. Gemisch beim Erhitzen auf 240°. Durch wiederholte Krystallisation aus W. ließ sich 2-Oxy-6-methylchinoxalin abtrennen. — 2-Chlor-6- u. -7-methylchinoxalin, aus dem Gemisch der Oxychinoxaline beim Kochen mit POCl<sub>3</sub>. Durch fraktionierte Krystallisation aus PAc. ließ sich 2-Chlor-6-methylchinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl (III), in Form dünner Plättchen vom F. 105—107° abtrennen. 2-Chlor-7-methylchinoxalin, Krystalle, F. 76°. — 2-Amino-6-methylchinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus dem 2-Chlorderiv. beim Erhitzen mit einer gesätt. Lsg. von NH<sub>3</sub> in absol. A. im Autoklaven auf 155—165°, blaßgelbe Krystalle aus W., F. 181—182°. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, gelbe Krystalle, F. 278—280° Zers. — 2-Amino-7-methylchinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Oxy-7-methylchinoxalin beim Erhitzen mit POCl<sub>3</sub>, Cu-Pulver u. einer gesätt. Lsg. von NH<sub>3</sub> in absol. A. im Autoklaven auf 165—180°, sublimiert im Vakuum in Form blaßgelber Krystalle vom F. 178—180°. Pikrat, Krystalle aus A., F. 259—262° Zers. — 6- u. 7-Methylalloxazin, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (V u. VI), bei der Red. von 3-Nitro-p-toluidin mit Fe + konz. HCl u. Umsetzung des Reaktionsprod. mit Alloxan bei Ggw. von Borsäure auf dem Wasserbad, gelber Nd., zers. sich bei 360°. — 2-Amino-6- u. -7-methylchinoxalincarbonsäure-(3), C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus vorst. Gemisch beim Erhitzen mit NH<sub>3</sub> im Autoklaven auf 170—178°, gelbe Krystalle aus W., zers. sich bei 204°. Das trockne Ammoniumsalz des so erhaltenen Säuregemisches liefert beim Kochen mit Benzoesäureäthylester ein Gemisch von 2-Amino-6- u. -7-methylchinoxalin, das sich mit HNO<sub>2</sub> in ein Gemisch von 2-Oxy-6- u. -7-methylchinoxalin überführen läßt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1310—13. Sept. London N. W. 1, Wellcome Laborr. of Tropical Med.) 117.3572

V. Petrow und J. Saper, Einige 5-Azachinoxaline und 4-Azabenzimidazole. Das Studium des Ringsystems von möglicherweise biolog. Interesse wurde auf Derivv. des 5-Azachinoxalins (II) u. 4-Azabenzimidazols (III) ausgedehnt. Das für die Darst. von 2,3-Diaminopyridin (I) benötigte 3-Nitro-2-aminopyridin konnte nach der Meth. von CALDWELL u. KORNFIELD (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1696) nur in 1—2%ig. Ausbeute gewonnen werden u. diese ließ sich nach TSCITSCHIBABIN (Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. physik.-chem. Ges.] 46. [1914.] 1236) nur gelegentlich auf 5% steigern. Die Red. von 3-Nitro-2-aminopyridin wurde statt mit Sn + konz. HCl (vgl. TSCITSCHIBABIN u. KIRSANOV, Ber. dtsch. chem. Ges. 60. [1927.] 773) mit red. Fe u. angesäuertem verd. A. vorgenommen u. dabei ein 2,3-Diaminopyridin von höherem F. (F. 119,5°) als in der Literatur angegeben (F. 113°) gewonnen. Auch das daraus dargestellte 2,3-Diphenyl-5-azachinoxalin (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) schmolz höher als bisher erwähnt. Zwecks Darst. von 5-Azachinoxalin, 2,3-Dimethyl-5-azachinoxalin u. 2,3-Diphenyl-5-azachinoxalin sowie der entsprechenden 7-Bromderivv. wurde I oder 5-Brom-2,3-diaminopyridin mit Glyoxalatriumdisulfid, Diacetyl oder Benzil kondensiert. Mit Phenanthrenchinon wurde 7-Bromphenanthro-[9.10':2.3]-5-azachinoxalin in analoger Weise umgesetzt. 2,3,6-Triaminopyridin oxydiert sich an

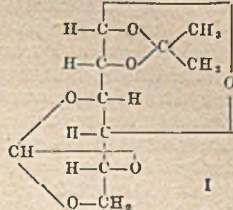
der Luft äußerst rasch zu einem blauen Farbstoff. Zwecks Darst. von 6-Amino-2.3-diphenyl-5-azachinoxalin wurde 3-Nitro-2.6-diaminopyridin mit red. Fe in angesäuertem verd. A. oder 3-Nitroso-2.6-diaminopyridin mit Na<sub>2</sub>S oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S red. u. anschließend mit Benzil kondensiert. Verss., die erwähnten Azachinoxaline in ihre N-Oxyde überzuführen, bereiteten Schwierigkeiten, da 2.3-Dimethyl-5-azachinoxalin (II, R = CH<sub>3</sub>) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig bei 70° nicht reagiert u. das aus 2.3-Diphenyl-5-azachinoxalin (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhaltliche Oxydationsprod. sich nicht befriedigend reinigen ließ. 7-Brom-5-azachinoxalin (IIa, R = H) lieferte dagegen ein Mono-N-oxyd. 4-Azabenzimidazol (III; R = R' = H) ließ sich durch Kochen von I mit HCO<sub>2</sub>H synthetisieren. 6-Brom-2-methyl-4-azabenzimidazol (III, R = CH<sub>3</sub>, R' = Br) entsteht beim Erhitzen von 5-Brom-2.3-diacetaminopyridin über seinen Schmelzpunkt. 2-Oxy-4-azabenzimidazol (III, R = OH, R' = H) u. sein 6-Bromderiv. (III, R = OH, R' = Br) wurden durch Verschmelzen von I u. Ia mit Harnstoff dargestellt. Die entsprechenden Thiole ließen sich durch Einw. von alkohol. CS<sub>2</sub> auf die Diaminobasen gewinnen.



Versuche (Alle FF. sind korr.): 2.3-Diaminopyridin, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (I), bei der Red. von 3-Nitro-2-aminopyridin mit red. Fe u. konz. HCl in sd. verd. A., Nadeln, F. 118,5—119,5°. — 2.3-Diphenyl-5-azachinoxalin, F. 146—148°. — 5-Azachinoxalin, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (II, R = H), aus 2.3-Diaminopyridin u. Glyoxalatriumdisulfid in verd. A. auf dem Wasserbad, Nadeln, F. 147—148°. — 2.3-Dimethyl-5-azachinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (II, R = CH<sub>3</sub>), aus 2.3-Diaminopyridin u. Diacetyl in sd. Bzl., strohfarbene Nadeln aus Bzl., F. 148—149°. — 5-Brom-3-nitro-2-aminopyridin, aus 5-Brom-2-aminopyridin u. rauchender HNO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,4) anfangs bei 0°, später bei Zimmertemp. u. zuletzt bei 50—60°, gelbe Nadeln aus A., F. 211—212°. — 5-Brom-2.3-diaminopyridin, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Br (Ia), aus vorst. Verb. durch Red. mit red. Fe u. konz. HCl in sd. verd. A., Plättchen aus Bzl., F. 164—165°. — 5-Brom-2.3-diformaminopyridin, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br, aus vorst. Verb. beim Kochen mit HCO<sub>2</sub>H, Nadeln aus A. + PAe., F. 230—231° (erweicht bei 179°). — 5-Brom-2.3-diacetaminopyridin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br, Nadeln aus Bzl., F. 214 bis 215°, Zers. bei 255°. — 7-Brom-5-azachinoxalin, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br (IIa; R = H), aus 5-Brom-2.3-diaminopyridin u. Glyoxalatriumdisulfid in verd. A. auf dem Wasserbad, Nadeln aus PAe., F. 167°. — 7-Brom-2.3-dimethyl-5-azachinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Br (IIa, R = CH<sub>3</sub>), aus 5-Brom-2.3-diaminopyridin u. Diacetyl in sd. A., hellgraue Nadeln aus PAe., F. 150° Zers. — 7-Brom-2.3-diphenyl-5-azachinoxalin, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Br (IIa, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), gelbe Nadeln aus PAe., F. 156—158°. Trimethyljodid, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>BrJ<sub>3</sub>, rote Nadeln aus A., F. 192° Zers. — 7-Bromphenanthro-[9'.10'; 2.3]-5-azachinoxalin, C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Br, aus 5-Brom-2.3-diaminopyridin u. Phenanthrenchinon in sd. Eisessig, goldgelbe Nadeln aus Bzl. u. Essigsäure, F. 222°. — 2.3.6-Triacetaminopyridin, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, beim Leiten von H<sub>2</sub>S in eine Suspension von 3-Nitroso-2.6-diaminopyridin in alkohol. NH<sub>3</sub> u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsprod. mit überschüssigem Acetanhydrid, Prismen aus A. + PAe., F. 251—252°. — 6-Amino-2.3-diphenyl-5-azachinoxalin, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>, beim Kochen von 3-Nitro-2.6-diaminopyridin mit red. Fe u. konz. HCl in verd. A., oder beim Erhitzen von 3-Nitroso-2.6-diaminopyridin mit H<sub>2</sub>S in alkohol. NH<sub>3</sub> u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprod. mit Benzil in A., hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 273°. — 7-Brom-5-azachinoxalinmono-N-oxyd, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>3</sub>Br, aus 7-Brom-5-azachinoxalin u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig bei 70°, schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 286° Zers. — 4-Azabenzimidazol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (III; R = R' = H), beim Kochen von 2.3-Diaminopyridin mit HCO<sub>2</sub>H (98%), Nadeln aus A. + PAe., F. 153—154°. — 6-Brom-2-methyl-4-azabenzimidazol, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Br (III, R = CH<sub>3</sub>, R' = Br), aus 5-Brom-2.3-diacetaminopyridin beim Erhitzen auf 315°, Nadeln aus A., F. 299°. — 2-Oxy-4-azabenzimidazol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub> (III, R = OH, R' = H), beim Verschmelzen von 2.3-Diaminopyridin mit Harnstoff bei 130—140°, Nadeln aus A., F. 274°. — 6-Brom-2-oxy-4-azabenzimidazol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>3</sub>Br + ½CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H (III, R = OH, R' = Br), beim Verschmelzen von 5-Brom-2.3-diaminopyridin mit Harnstoff bei 160—170°, Krystalle aus Eisessig, schm. oberhalb 300°. 4-Azabenzimidazolthiol-(2), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S (III, R = SH, R' = H), aus 2.3-Diaminopyridin beim Kochen mit CS<sub>2</sub> in A., schwach gelbliche Nadeln, schm. oberhalb 300°. — 6-Brom-4-azabenzimidazolthiol-(2), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>BrS (III, R = SH, R' = Br), beim Kochen von 5-Brom-2.3-diaminopyridin mit CS<sub>2</sub> in alkohol. KOH oder beim Verschmelzen von 5-Brom-2.3-diaminopyridin mit Thioharnstoff bei 180°, hellgelbe Nadeln aus A., schm.

oberhalb 300°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1389—92. Sept. London, Univ., Queen Mary Coll.) 117,3572

Karl Freudenberg und Wilhelm Jacob, *Einige Beobachtungen an Zuckern*. (Vgl. C. 1941. I. 2657.) Ebenso wie 2.3.6-Trimethylglucose werden 3.5.6-Trimethyl-, 2.3.4.6-Tetramethyl-, 3-Methyl- u. 2.3-Dimethylglucose sowie Glucose selbst u. Galaktose von einem Gemisch aus Methanol u. Orthoameisensäuremethylester in Ggw. von HCl bei 20° vollständig glucosidiert. In den 4 letzten Fällen entsteht ein Gemisch von Furanosiden u. Pyranosiden, bei der Glucose 85% Pyranosid, bei der Galaktose 83% Pyranosid, u. zwar vorwiegend die  $\beta$ -Formen. Monoacetonglucose liefert dagegen die 3.5.6-Orthoformyl-1.2-monoacetonglucose, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (I), die aus dem Reaktionsgemisch zum größten Teil direkt auskristallisiert; aus Bzl. Nadeln vom F. 200—201°, unlösl. in W., wenig lösl. in A. u. Ae., leicht lösl. in Chlf.; ist leicht sublimierbar, gegen alkohol. NaOH beständig (40°), dagegen von geringen Mengen Säure schon in der Kälte leicht angreifbar. I entsteht auch aus Diacetonglucose mit Orthoameisensäureester oder aus Monoacetonglucose u. Ameisensäure-Essigsäure-anhydrid. — inakt. Erythrit gibt mit dem gemischten Anhydrid das Tetraformial, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (II), aus viel Methanol Krystalle, F. 154°. Das Prod. enthielt jedoch noch eine Acetylverb., entsprechend 0,6% Essigsäure. II ist unlösl. in W. u. Bzl., sehr wenig lösl. in Ae., Chlf., kalten Alkoholen. — Mannit u. Sorbit gaben keine einheitlichen Produkte. (Chem. Ber. 80. 325—26. Juli 1947. Heidelberg, Univ.) 167,910



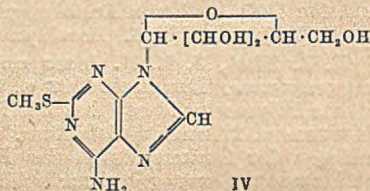
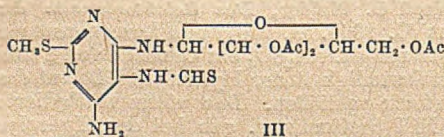
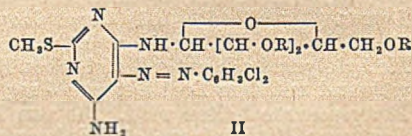
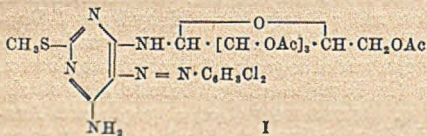
Louis Sattler und F. W. Zerban, *Flüchtige Zersetzungsprodukte der Zucker in wässriger Lösung*. Glucose u. Maltose geben bei der Dest. ihrer 20%ig. Lsgg. bei konstant gehaltenem Vol. nicht nur, wie ENDERS u. SIGURDSSON (C. 1945. I. 73) fanden, Methylglyoxal, sondern beträchtliche Mengen Acetol, das mit Hilfe der Rk. von BAUDISCH u. DEUEL (C. 1923. IV. 281) durch Kondensation mit p-Aminobenzaldehyd als 3-Oxy-chinaldin mit Hilfe reiner, intensiv blauer Fluoreszenz nachgewiesen wurde. 1g Methylglyoxal gab unter den gleichen Bedingungen nur eine ganz schwache Fluoreszenz, während mit dem Destillat von 5 mg Glucose (in Bicarbonatlg.) bereits eine starke Fluoreszenz erhalten wird. Die von ENDERS u. SIGURDSSON (l.c.) angegebenen Ausbeuten an Methylglyoxal sind daher zu hoch, da die von ihnen zur Best. derselben angewendeten Rkk. auch von Acetol gegeben bzw. verstärkt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1975—76. Mai 1948. Brooklyn u. New York, Trade Labor.) 167,910

E. L. Hirst, J. K. N. Jones und Winifred O. Walder, *Das Galaktomannan des Luzernensamens*. Das nach MAY u. SCHULZE (C. 1936. II. 1007) aus Luzernensamen isolierte Polysaccharid gab bei der Hydrolyse mit sd. nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Gemisch von 1 Teil d-Mannose u. 2 Teilen d-Galaktose. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse läßt auf das Vorliegen der Zuckerreste in der Pyranoseform schließen. Das völlig methylierte Galaktomannan war gegen methylalkohol. HCl beständig u. gab bei der Hydrolyse mit Eisessig + HCl: ca. 30% 2.3.4.6-Tetramethylmethyl-d-galaktosid (I), identifiziert als Anilid der Tetramethyl-d-galaktose, 2.4.6-Trimethyl-d-methylgalaktosid (II), identifiziert als 2.4.6-Trimethyl-d-galaktose u. ihr Anilid, u. 3.4-Dimethyl-d-methylmannosid (III), identifiziert als 3.4-Dimethyl-d-mannonamid. Die Ausbeute an I beweist, daß das Galaktomannan eine verzweigte Kette besitzt u. daß die Hälfte der Galaktosegruppen als Endgruppen vorliegt. Die Ausbeuten an II u. III konnten nicht genau ermittelt werden, aber angenähert ist das mol. Verhältnis von I: Trimethylmethylhexosid: Dimethylmethylhexosid gleich 1:1:1. Mindestens 1/3 der Trimethylmethylhexosidfraktion bestand aus II, mindestens 1/3 der Dimethylmethylhexosidfraktion aus III.

Versuche: Die gepulverten Samen wurden bei 100° 8 Stdn. mit 8 Teilen 10%ig. NaOH extrahiert, der Extrakt in 16 Teile A. eingerührt, der Nd. durch Umfällen aus W. mit A. gereinigt. Stärkereste wurden durch Takadiastase (0,05%) bei 37° in 12 Stdn. entfernt. Weitere Reinigung durch Fällung als Cu-Salz aus heißer alkohol. Lösung. Weißes Pulver, das viscoso wss. Lsgg. gibt u. FEHLINGSCHE Lsg. nicht red.,  $[\alpha]_D^{20} = +89^\circ$ . — Die Methylierung erfolgte mit Dimethylsulfat u. NaOH in N<sub>2</sub>-Atmosphäre, dann mit TiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. CH<sub>3</sub>J. Durch fraktionierte Fällung aus Chlf. mit PAe. wurden 4 Fraktionen erhalten, deren Drehungen sich nur wenig unterscheiden. Die Hauptfraktion (ca. 60%) hatte  $[\alpha]_D^{20} = +71^\circ$  (Chlf.; c = 1,1). (J. chem. Soc. [London] 1947. 1443—46. Nov. Bristol u. Manchester, Univv.) 167,958

G. W. Kenner, B. Lythgoe und A. R. Todd, *Versuche zur Synthese von Purin-nucleosiden*. XVII. Mitt. Die Darstellung von 4-Glykofuranosidaminopyrimidinen und eine Synthese des 9-l-Arabo-furanosido-2-methylthioadenins. (XVI. vgl. C. 1948. II. 1418.) Vff. beschreiben Modellverss. zur Darst. von 4-Glykosidaminopyrimidinen als Zwischen-

prodd. der Synth. der natürlichen Purinnucleoside. Die Kondensation von Amino-pyrimidinen u. Zuckern in Ggw. saurer Katalysatoren in sd. A. liefert Pyranoside; d-Xylosyl-1-amin reagierte zwar in der Kälte mit Anilin unter Bldg. von Anilin-d-xylosid, aber nicht mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin. Ebensovien gelang die Umsetzung von 5-Benzoyl-d-ribofuranose mit 4.6-Diaminopyrimidin, 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin oder 4.6-Diamino-5-thioformamidopyrimidin in sd. A. in Ggw. saurer Katalysatoren. Es wurde nun 2.3.5.6-Tetraacetyl-d-galaktofuranose mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin in sd. A. in Ggw. von HCl in früher (vgl. III. Mitt., BADDILEY, C, 1945. I. 657) beschriebener Weise kondensiert u. das Rohprod. mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin gekuppelt. Es entstand hierbei 6-Amino-4-tetraacetylgalaktofuranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolato)-2-methylthiopyrimidin im Gemisch mit der entsprechenden zuckerfreien Azoverb. im Verhältnis 3:1. Ein reines Prod. wurde erhalten durch Entacetylierung des rohen Kupplungsprod., chromatograph. Reinigung u. Reacetylierung; es war nicht ident. mit dem (von H. SMITH) in analoger Weise aus 6-Amino-4-d-galaktopyranosidamino-2-methylthiopyrimidin dargestellten entsprechenden Pyranosid. Da nun Benzaldehyd mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin die SCHIFFSCHE Base lieferte, wurden an Stelle des ersteren acetylierte Aldehydzucker angewandt. Kondensation mit 2.3.4.5.6-Pentaacetylglucose ergab nach Entacetylierung mit Na-Methylat, Kupplung mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin u. Acetylierung 6-Amino-4-tetraacetyl-d-glucopyranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolato)-2-methylthiopyrimidin (I), das mit einem in gleicher Weise aus kryst. 6-Amino-4-d-glucopyranosidamino-2-methylthiopyrimidin hergestellten Präp. ident. war. Die erhöhte Reaktivität des 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidins im Vgl. zum 4.6-Diaminopyrimidin zeigt sich auch hier wieder; letzteres reagiert, ebenso wie 4.6-Diamino-5-thioformamido-2-methylthiopyrimidin, nicht mit Pentaacetylaldehydglucose. Die Bldg. der pyranoiden Form ließ sich bei den Pentosen verhindern durch Benzoylierung am



C-Atom 5, dessen OH-Gruppe prim. ist u. die Benzoylgruppe so fest hält, daß sie sich wohl mit Na-Methylat, aber nicht mit methanol. NH<sub>3</sub> abspalten läßt. 5-Benzoyl-l-arabinosediäthylmercaptal (LIESER u. SCHWEIZER, C. 1935. II, 3106) wurde über das 2.3.4-Triacetylderiv. in 5-Benzoyl-2.3.4-triacetylaldehyd-l-arabiose übergeführt, letztere mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin kondensiert, das Reaktionsprod. mit methanol. NH<sub>3</sub> entacetyliert, mit Na-Methylat entbenzoyliert u. mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin gekuppelt; nach chromatograph. Reinigung u. Reacetylierung wurde 6-Amino-4-triacetyl-l-arabofuranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolato)-2-methylthiopyrimidin (II, R = COCH<sub>3</sub>) erhalten. Mit methanol. NH<sub>3</sub> wurde hieraus das Azoglykosid (II, R = H) dargestellt. Ausgehend von der l-Arabinose wurden zum Vgl. in analoger Weise 6-Amino-4-triacetyl-l-arabopyranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolato)-2-methylthiopyrimidin u. das entsprechende Azoglykosid dargestellt; beide Verb. waren mit II (R = COCH<sub>3</sub> bzw. H) nicht identisch. α-β-Isomerie wurde durch Perjodsäureoxydation ausgeschlossen. Red. von II (R = COCH<sub>3</sub>) mit RANEY-Ni oder Zn-Staub in schwach saurer Lsg. u. Umsetzung des entstandenen 5-Aminoderiv. mit Dithioameisensäure ergab 6-Amino-5-thioformamido-4-triacetyl-l-arabofuranosidamino-2-methylthiopyrimidin (III), das beim Kochen mit Na-Alkoholat unter Ringschluß 9-l-Arabofuranosido-2-methylthioadenin (IV) lieferte. Vff. bemerken nachträglich, daß der zu IV führende Weg unzuverlässig ist, da er 2—3 Mol Perjodsäure/Mol. verbraucht, so daß die Frage der Homogenität von Zwischenprodd. wie II offen bleibt.

Versuche: Anilin-d-xylosid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, aus Anilin mit d-Xylosyl-1-amin in verd. A. (12tägiges Stehen) oder in Methanol mit n-alkohol. HCl (10 Tage Schütteln),

Nadeln aus A., F. 131°. — 5-Benzoyl-2.3-isopropylidenmethyl-d-ribofuranosid, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus 2.3-Isopropylidenmethyl-d-ribofuranosid mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl in Pyridin-Chlf., Kp. 0,01 170°. — 5-Benzoyl-1.2.3-triacetyl-d-ribose, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>, aus vorigem mit sd. 0,4nHCl 5-Benzoyl-d-ribose, die in Pyridin mit Acetanhydrid acetyliert wurde, Platten aus A., F. 117—118°. — 6-Amino-4-tetraacetyl-d-galaktofuranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolazo)-2-methylthiopyrimidin, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S, Tetraacetyl-d-galaktofuranose mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin in sd. A. (4 n-alkohol. HCl) unter azotroper Abdest. des gebildeten W. mit Bzl. umgesetzt u. erhaltene Lsg. mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin gekuppelt, nach chromatograph. Reinigung an akt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelbes Pulver aus A., F. unsehbar 140°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -335° ± 20° (c = 0,17 in Chloroform). — 6-Amino-4-d-galaktopyranosidamino-2-methylthiopyrimidin, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S, aus d-Galaktose mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin, Nadeln, F. ca. 176° Zers., [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -58° ± 0,6° (c = 0,3507 in Wasser). — 6-Amino-4-tetraacetyl-d-galaktopyranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolazo)-2-methylthiopyrimidin, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S, aus vorigem mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin u. folgende Acetylierung, orange Nadelchen aus A. (+ etwas Essigester), F. 242—243°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -443° ± 10° (c = 0,26 in Chloroform). — 6-Amino-4-tetraacetyl-d-glucopyranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolazo)-2-methylthiopyrimidin, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S (I), 1. aus Pentaacetylaldehyd-d-glucose mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin, Entacetylierung, chromatograph. Reinigung, Kupplung mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin u. Reacetylierung, Nadeln aus A., F. 218—219°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -456° ± 40° (c = 0,08 in Chloroform); 2. aus 6-Amino-4-d-glucopyranosidamino-2-methylthiopyrimidin (dargestellt von A. HOLLAND) durch Kuppeln mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin zu einer kryst. Azoverb. (aus A.-Pyridin, F. 268°) u. Acetylierung, gelbe Nadelchen aus Bzl., F. 220—221°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -486° ± 10° (c = 0,25 in Chloroform). — 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-l-arabinosediäthylmercaptopal, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, aus 5-Benzoylarabinosediäthylmercaptopal mit Acetanhydrid in Pyridin, aus Methanol-W. F. 44—45°, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = -26,8° (c = 2,0 in Chloroform). — 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-l-arabinose, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>, aus vorigem mit CdCO<sub>3</sub> u. HgCl<sub>2</sub> in Aceton, nach Hochvakuumdest. gelblicher Sirup. — 6-Amino-4-triacetyl-l-arabofuranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolazo)-2-methylthiopyrimidin, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S (II, R = COCH<sub>3</sub>), voriges mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin umgesetzt, mit methanol. NH<sub>3</sub> entacetyliert, mit Na-Methylat entbenzoyliert u. mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin zu II (R = H) gekuppelt. Aus diesem nach chromatograph. Reinigung, Acetylierung u. abermaliger Reinigung II (R = COCH<sub>3</sub>), aus A. gelbes amorphes Pulver, F. ca. 135°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -124° ± 10° (c = 0,25 in Chloroform). — 6-Amino-4-l-arabofuranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolazo)-2-methylthiopyrimidin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S (II, R = H), aus vorigem mit methanol. NH<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 217—218°. — 6-Amino-4-triacetyl-l-arabopyranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolazo)-2-methylthiopyrimidin, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S, aus l-Arabinose mit 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin, Kupplung mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin u. Acetylierung, aus A. (+ etwas Essigester) orange Prismen, F. 213—214° (Sintern bei 160°), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -209° ± 5° (c = 0,42 in Chloroform). — 6-Amino-4-l-arabopyranosidamino-5-(2'.5'-dichlorbenzolazo)-2-methylthiopyrimidin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S, aus vorigem mit Na-Methylat, orange Prismen aus Pyridin-A., F. 233—234°. — 9-l-Arabofuranosido-2-methylthioadenin, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>S (IV), II (R = COCH<sub>3</sub>) in Essigster mit Zn-Staub u. Eisessig red., mit Dithioamensäure in Essigster in das Thioformamid (III) übergeführt u. dieses mit Na-Methylat in absol. A. erhitzt, Nadeln aus W., F. 274° Zers., [α]<sub>D</sub><sup>13</sup> = +46° ± 10° (c = 0,13 in W.), λ<sub>max</sub> 2200 Å (c = 15 900), 2680 Å (ε = 16 300) in n/20HCl, λ<sub>max</sub> 2340 Å (ε = 21 400) u. 2755 Å (ε = 15 500) in n/20NaOH. Bei der Titration wurden 2,1 Mol Perjodsäure verbraucht, [α]<sub>D</sub><sup>13</sup> des Spaltprod. 5000° ± 3000°. Katalyt. Hydrierung von II (R = COCH<sub>3</sub>) in Essigster mit RANEX-Ni (90 at bei 80°) u. Behandlung wie oben lieferte ebenfalls IV. (J. chem. Soc. [London] 1948. 957—64. Juli. Cambridge, Univ.) 413.3690

A. Holland, B. Lythgoe und A. R. Todd, *Versuche zur Synthese von Purinnucleosiden*. XVIII. Mitt. Eine Synthese des 9-d-Glucopyranosidoadenins. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Natürliches Adenosin u. das Adeninglucosid von FISCHER u. HELFERICH (Ber. dtsh. chem. Ges. 47. [1914.] 210) tragen den Zuckerrest in der gleichen Stellung (XII. Mitt., DAVOLL, LYTHGOE u. TODD, J. chem. Soc. [London] 1946. 833). Der chem. Beweis, daß das Prod. von FISCHER u. HELFERICH wirklich ein 9-Glykosid darstellt, würde das gleiche vom Adenosin aussagen. Zwei Synthesen wurden durchgeführt: 1. Kondensation von 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin mit d-Glucose (vgl. III. Mitt., C. 1945. I. 657) lieferte 6-Amino-4-d-glucosidamino-2-methylthiopyrimidin (vgl. XI. Mitt., J. chem. Soc. [London] 1945. 556), das über die 5-Nitroverb. u. die entsprechende Aminverb. in 6-Amino-5-thioformamido-4-d-glucosidamino-2-methylthiopyrimidin verwandelt wurde. Mit Na-Methylat in A. wurde der Ring zum 9-d-Glucosido-2-methylthioadenin ge-

geschlossen (vgl. XIII. Mitt., J. chem. Soc. [London] 1946. 852). Die CH<sub>3</sub>S-Gruppe wurde durch H ersetzt beim Kochen der alkohol. Lsg. des Triacetylderiv. mit Ni, das adsorbierten Wasserstoff enthält. Nach Entacetylierung wurde das 9-d-Glucosidoadenin als Pikrat isoliert, das sich als ident. erwies mit dem Pikrat, das aus der Meth. von FISCHER u. HELFERICH resultiert. 2. 6-Amino-4-d-glucosidaminopyrimidin (aus den Komponenten) wurde mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin gekuppelt zum 6-Amino-5-(2',5'-dichlorbenzolazo)-4-d-glucosidaminopyrimidin. Das Tetraacetylderiv. wurde katalyt. red. zum 5.6-Diamino-4-tetraacetyl-d-glucosidaminopyrimidin, aus dem 9-d-Glucopyranosidoadenin (isoliert als Pikrat) erhalten wurde.

Versuche: 6-Amino-4-d-glucosidamino-2-methylthiopyrimidin, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S · ½H<sub>2</sub>O, aus 4.6-Diamino-2-methylthiopyrimidin mit d-Glucose (+ NH<sub>4</sub>Cl) in absol. A., wobei das gebildete W. durch period. Zugabe von Bzl. azetrop herausdest. wurde; nach chromatograph. Reinigung Nadeln aus W., die bei 145° erweichen u. keinen definierten F. besaßen, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -112° (c = 4,56 in Wasser). — 6-Acetamido-4-tetraacetyl-d-glucosidamino-2-methylthiopyrimidin, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus vorigem mit Acetanhydrid + Acetylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad, Nadeln aus A., F. 194°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -33° (c = 1,13 in Pyridin). — 6-Amino-5-thioformamido-4-d-glucosidamino-2-methylthiopyrimidin, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, vorvoriges mit NaNO<sub>2</sub> in W. (+ etwas Eisessig) in das blaue Nitrosoderiv. übergeführt, dieses in W. unter Zusatz von NH<sub>4</sub>-Sulfid mit H<sub>2</sub>S red. u. der mit heißem W. ausgezogene Verdampfungsrückstand mit Na-Dithioformiat umgesetzt, Krystalle aus W., F. des Monohydrats 204—205°; Tetraacetat, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, aus A.-Chlf. F. 218—219°. — 9-d-Glucosido-2-methylthioadenin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>S · H<sub>2</sub>O (I), aus vorigem durch Erhitzen mit Na-Methylat in absol. A. (5 Stdn.), schwach braunes Pulver aus A., F. 173—176°. — 6-Amino-4-d-glucosidaminopyrimidin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, aus 4.6-Diaminopyrimidin mit d-Glucose in alkohol. HCl (40 Stdn. Kochen), verfilzte Nadeln, F. bei schnellem Erhitzen 191°, dann Erstarren u. endgültiges Schmelzen bei 208—209°. — 6-Amino-4-tetraacetyl-d-glucosidamino-5-(2',5'-dichlorbenzolazo)-pyrimidin, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, aus vorigem mit diazotiertem 2.5-Dichloranilin u. folgende Acetylierung, nach chromatograph. Reinigung Nadeln aus Bzl., F. 236—237°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -360° (c = 3,76 in Chloroform). — 6-Amino-4-d-glucosidamino-5-(2',5'-dichlorbenzolazo)-pyrimidin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Entacetylierung des vorigen mit Na-Methylat bzw. durch Reinigung des bei der vorigen Umsetzung erhaltenen rohen Kupplungsprod., aus A.-Pyridin F. 225° Zers. — 5.6-Diamino-4-tetraacetyl-d-glucosidaminopyrimidin, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>, durch Hydrierung des vorvorigen in Ggw. von RANEY-Ni, Nadelbüschel aus Essigester, Sintern bei 80°, ohne charakterist. F. — 9-d-Glucopyranosidoadenin, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, I. aus I durch Acetylierung u. Red. der Acetylverb. in Ggw. von RANEY-Ni in A., isoliert als Pikrat, F. 246° Zers.; 2. aus vorigem mit Dithioameisensäure u. Kochen des erhaltenen Harzes in absol. A. (+ Na-Methylat; 3 Stdn.); mit Pikrinsäure das Pikrat, F. 245° Zers. Beide Pikrate waren identisch. (J. chem. Soc. [London] 1948. 965—67. Juli. Cambridge, Univ.) 413.3690

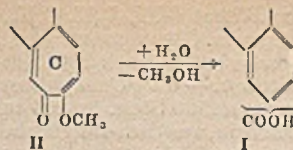
J. Davoll, B. Lythgoe und A. R. Todd, Versuche zur Synthese von Purinnucleosiden. XIX. Mitt. Eine Synthese des Adenosins. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation des Ag-Salzes des 2.8-Dichloradenins mit roher Acetochlor-d-ribofuranose u. anschließende Entacetylierung lieferte 2.8-Dichlor-9-β-d-ribofuranosidoadenin, das bei der katalyt. Hydrierung in Ggw. von Pd-BaSO<sub>4</sub> Adenosin (9-β-d-Ribofuranosidoadenin) ergab.

Versuche: 2.8-Dichlor-9-β-d-ribofuranosidoadenin, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, Acetochlor-ribofuranose (aus 1.2.3.5-Tetraacetyl-d-ribofuranose mit trockener, gesätt. äther. HCl) mit dem Ag-Salz des 2.8-Dichloradenins in trockenem Xylol erhitzt (5½ Stdn.), die AgCl-freie Lsg. mit PAe. versetzt u. erhaltene lederfarbene Krystalle (aus A.) verseift, Nadeln, F. 232° Zers. Verbrauch bei der Titration 1 Mol Perjodsäure. Das Spaltprod. hatte [M]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +9050°. — Adenosin, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von Pd-BaSO<sub>4</sub> in W. (+ etwas NaOH), aus W., F. 234—235°, [α]<sub>D</sub><sup>9</sup> = -58,2° (c = 0,658 in W.); Perjodsäureverbrauch: 1,1 Mol; das Spaltprod. zeigte [M]<sub>D</sub><sup>9</sup> = -8700°. Die Röntgenaufnahmen von natürlichem u. synthet. Material waren identisch. Das Pikrat hatte allein oder in Mischung mit authent. Adenosinpikrat F. 180—185° Zers. (J. chem. Soc. [London] 1948. 967—69. Juli. Cambridge, Univ.) 413.3690

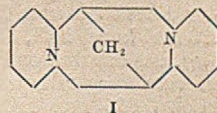
Fr. Šantavý, Darstellung von Colchicinsäure aus Colchicin. Durch Erhitzen mit methanol. Na-Methylat, auch in Ggw. von CH<sub>3</sub>J, im Rohr gehen Colchicin (II) u. Iso-colchicin in eine Colchicinsäure (I) genannte Säure C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>9</sub>N, F. 262—266°, über. Colchicein, das als Nebenprod. entsteht, liefert unter denselben Bedingungen kein I. I enthält 3 OCH<sub>3</sub>-Gruppen, ist nicht acetylierbar u. bildet mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> einen Methylester, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N, F. 261—262°, [α]<sub>D</sub> = -141,7° (Chlf.). Unter Zugrundelegung der von DEWAR



(Nature [London] 155. [1945.] 141. 479) vorgeschlagenen II-Formel wird die Entstehung von I als CANNIZZARO-Rk. wie nebenst. gedeutet. (Helv. chim. Acta 31. 821—26. 30/4. 1948. Olomouc, CSR., Univ. Palacky, Inst. de biologie de la Faculté de médecine, u. Basel, Univ., Inst. de pharmacie.) 169.3700



Nelson J. Leonard und Roger E. Beyler, *Die Totalsynthese des Sparteins*. Die Synth. des *d*-Sparteins (I) geht aus vom *Pyridyl-2-essigsäureäthylester*, der mit Orthoameisensäureester zu *1-Carbäthoxy-4-keto-3-(2'-pyridyl)-pyridocolin* (II) mittels Essigsäureanhydrid kondensiert wird. II wird sodann in Dioxan durch Kupferchromit-H<sub>2</sub> bei 250° u. 350 atm. reduktiv cyclisiert. Nach Dest. wurden aus der Fraktion vom Kp.,<sup>22</sup> 120—126° ein *Monopikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 136—137°, u. ein *Dipikrat*, C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, F. 208°, gewonnen, die mit den Pikraten des aus *d*-Lupatin gewonnenen I ident. sind. Das synthet. I wurde ferner mit alkali. Kaliumferricyanid zu *d*-Oxy-sparteine, F. 110—111°, oxydiert. Die Infrarotspektren des synthet. I-Dipikrats u. des *l*-Sparteindipikrats (F. 208°) sind identisch. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2298—99. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) 197.3700



Ian Heilbron, *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet des Vitamins A*. In zusammenfassendem Vortrag werden an Hand zahlreicher Formelbilder die verschied. Verff. geschildert, nach denen *Vitamin A<sub>1</sub>* (I), *Vitamin A-Säure*, *Vitamin A-Methyläther* u. solche Homologe des I dargestellt werden können, die weniger Methylverzweigungen als I enthalten. Auf die Zusammenhänge zwischen Konst. u. physiol. Wrkg. wird jeweils hingewiesen. Die Struktur des *Vitamins A<sub>2</sub>* u. Verss. zu seiner Synth. werden diskutiert. Abschließend werden die Zusammenhänge zwischen *I-Aldehyd* u. seinem Sehpurpurkomplex, dem *Rhodopsin*, sowie zwischen *Retinen<sub>2</sub>* (= *Vitamin A<sub>2</sub>*) u. seinem Proteinkomplex *Porphyropsin* besprochen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 386—93. März.) 197.4000

N. Ss. Koslow, *Die Chemie der Eiweißstoffe*. Zusammenfassende, allgemeinverständliche Darst. in Form eines Lehrganges. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1948. Nr. 9. 28—35. Sept.) 146.4010

Dorothy Wrinch, *Das native Eiweiß*. Zusammenfassender Bericht über die heutigen Vorstellungen des Proteinmol., sowie eine Theorie der Biosynthese. (Science [New York] 106. 73—76. 25/7. 1947. Northampton, Mass., Smith Coll., Dep. of Physics.) 160.4010

Geoffrey R. Barker, Kathleen R. Farrar und J. Masson Gulland, *Die Konstitution der Heferibonucleinsäure*. X. Mitt. Weitere Untersuchungen über die Natur der Kohlenhydratradikale. (VIII. vgl. C. 1945. I. 555.) Es konnte festgestellt werden, daß die Kohlenhydratradikale der Purinnucleotide von Hefepentosenucleinsäuren aus Resten von *d*-(-)-Ribose bestehen. Die Identifizierung der Ribose erfolgte nach einem bekannten, schon früher mitgeteilten Verf. (vgl. C. 1944. II. 20; 1945. I. 1254) durch Charakterisierung des Benzimidazols der durch Oxydation mit Brom in Ggw. von Ba-Benzooat (vgl. HUDSON u. ISBELL, J. Res. nat. Bur. Standards 3. [1929.] 57) erhaltenen entsprechenden Aldonsäure. Eine Prüfung des Ergebnisses, daß das Benzimidazol der Ribonsäure (I) mit dem der Arabonsäure (II) zusammen auftrat (vgl. hierzu auch die Unterss. von DIMLER u. LINK, C. 1945. I. 27; u. RICHTMYER u. HUDSON, C. 1943. II. 1621), ergab, daß bei der Kondensation der I mit *o*-Phenylendiamin nach MOORE u. LINK (C. 1942. II. 1790) eine Epimerisation auftrat, deren Verlauf von der HCl-Konz. abhängig ist. Während in Ggw. von 1,4 Moläquivalenten HCl Ribobenzimidazol (III) u. Arabobenzimidazol (IV) nebeneinander entstehen, liefert die Kondensation in Ggw. von 2,48 Moläquivalenten HCl lediglich III. Damit ist die Annahme von LEVENE bestätigt, daß der Kohlenhydratbestandteil der Purinnucleotide von Hefepentosenucleinsäure eine *d*-(-)-Ribose darstellt.

Versuche: 15 g Guanosin aus Hefenucleinsäure (vgl. BREDERECK, MARTINI u. RICHTER, C. 1941. II. 488) in 2,5 Liter 0,1nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Stdn. kochen, 20 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugeben, nach 24 Stdn. Ag mit H<sub>2</sub>S u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ba(OH)<sub>2</sub> fällen, die erhaltene Pentose (6,45 g) nach HUDSON u. ISBELL (l. c.) oxydieren u. die Aldonsäure als Ca-Salz isolieren. Hieraus bei 130—140° mit *o*-Phenylendiamin (1,58 Mol), 1,98 Mol HCl, 8 ccm W. u. 2 ccm A. *d*-IV, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus W. Nadeln, F. 240—241°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = -49,5° (c = 2 in 5%ig. wss. Citronensäure) (vgl. RICHTMYER u. HUDSON, l. c.); Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>11</sub>N<sub>5</sub>, F. 158—159°; Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 230—232° (vgl. MOORE u. LINK, l. c.). Aus

dem Filtrat *d*-III, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus W. Nadeln, F. 189—191°,  $[\alpha]_D^{20} = +22,5^\circ$  ( $c = 2$  in 5%ig. wss. Citronensäure) (vgl. DIMLER u. LINK, l. c.); *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>11</sub>N<sub>5</sub>, F. 184—186°; *Chlorhydrat*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 200—202°. In Ggw. von 2,48 Mol HCl wurde kein IV gefunden. — 6,3 g *Guanylsäure*, nach BUELL u. PERKINS (J. biol. Chemistry 72. [1927.] 21) gewonnen, 96 Stdn. in 100 cem 50%ig. wss. Pyridin rückfließend gekocht, liefert ein Guanosin, aus dem das gleiche III entsteht. — *Adenosin*, ebenfalls nach BREDERECK (l. c.) gewonnen, liefert, wie Guanosin behandelt, das gleiche *d*-III. — Beim Verseifen von Hefenucleinsäure durch 6std. Kochen mit 0,1nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht die gleiche Aldose, die nach dem gleichen Vorgang *d*-III vom F. 190—191°; *Pikrat*, F. 184—185°; *Chlorhydrat*, F. 201—202°, liefert. — 50 g *Hefenucleinsäure* werden mit 0,1nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Brom verseift; nach dem Entfernen von Brom u. Fälln mit PbCO<sub>3</sub>, Behandeln mit H<sub>2</sub>S u. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kann ein aldonsaures Ca isoliert werden, das, mit *o*-Phenylendiamin kondensiert, ebenfalls *d*-III vom F. 190—191° liefert. *Best. des Verlustes an HCl während der Kondensation*: 4 g *d*-arabonsaures Ca, aus *d*-(-)-Arabinose, werden mit 1,48 Mol *o*-Phenylendiamin, 1,3 Mol konz. HCl, 8 cem W. u. 2 cem A. bei 130—140° kondensiert (2 Stdn.). Die wss. Lsg. des erhaltenen Reaktionsprod., mit 2nNaOH u. etwas NH<sub>3</sub> lackmusneutral gestellt u. vom ausgefallenen IV befreit, enthält, wie argentometr. festgestellt werden konnte, noch 0,025 Mol HCl. (J. chem. Soc. [London] 1947. 21—24. Jan. Nottingham, Univ. Coll.) 179.4010

J. Masson Gulland und H. Smith, *Die Konstitution der Heferibonucleinsäure*. XI. Mitt. *Synthese der Uridin-2'-phosphorsäure*. (X. vgl. vorst. Ref.) Die bisher unbewiesene angenommene Struktur der Uridylsäure (I) als 3'-Phosphoderiv. des Uridins wird durch übersichtliche Synth. der Uridin-2'-phosphorsäure (II) gesichert. — 3'.5'-*Benzylidenuridin*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, durch Kondensation von Uridin u. Benzaldehyd mittels ZnCl<sub>2</sub> unter 12 std. Schütteln bei Raumtemp., Nadeln aus W., F. 189—190°. Rk. mit den Stellungen 2'.5' schließt sich durch stereochem. Überlegungen aus, mit 2'.4', unter Umwandlung in die Pyranoseform, durch Rückgewinnung von Uridin mit unveränderten Eigenschaften. — 3'.5'-*Benzyliden-2'-diphenylphosphoryluridin*, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P, aus vorst. Verb. u. Diphenylphosphorylchlorid in wasserfreiem Pyridin unter Kühlung u. 2std. Rühren, amorphes Pulver, F. 56—60°, bildet intensiv gelbe Lsg. in kaltem Alkali. *Uridin-2'-phenylphosphorsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P, durch Erhitzen der vorst. Verb. mit NaOH u. dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fällung als Pb-Salz; *Brucinsalz*, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P, mikrokristallin aus A., F. 222—225° (sintert ab 218°). — *Uridin-2'-phosphorsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P (II), durch Behandeln der vorst. Verb. mit H<sub>2</sub> u. PtO<sub>2</sub> bei Raumtemp.; *Dibrucinsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P·2 C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>, Prismen aus W., F. 177—180°,  $[\alpha]_D^{17} = -76,1^\circ$  (Pyridin). — II wird verglichen mit I u. Uridin-5'-phosphorsäure hinsichtlich der Säure- u. Alkalihydrolyse, Fällungsbedingung ihrer Pb-Salze, Löslichkeiten der Ba-Salze u. Krystallform, Löslichkeit, FF. u. Drehung der Brucinsalze. II ist von Uridylsäure völlig verschieden. — Die Alkalieinw. ist beim 2'- u. 3'-Deriv. nicht merklich verschieden, was der Ansicht entgegensteht, die leichte Alkalispaltbarkeit der internucleotiden Bindung sei eine Folge der Labilität der Esterbindung in 2'. Es scheint sich vielmehr um eine Eigentümlichkeit des Polynucleotids zu handeln. (J. chem. Soc. [London] 1947. 338—42. März. Nottingham, Univ. Coll.) 392.4010

Joseph S. Fruton, *Ein mit Gramicidin verwandtes Peptidderivat*. Das aus Carbobenzoxy-d-leucylazid u. *l*-Tryptophan synthetisierte Diketopiperazin zeigt in Konz. von 1—10  $\gamma$  pro cem Kulturmedium keine antibakterielle Wrkg. auf Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Clostridium welchii u. Brucella abortus u. nur eine geringe auf Streptococcus haemolyticus. — *N*-Carbobenzoxy-d-leucyl-*l*-tryptophanmethylester C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>2</sub> (I). 3 g Carbobenzoxy-d-leucinhydrazid, gelöst in 25 cem W., 1 cem Eisessig u. 5 cem konz. HCl, wurden bei 0° langsam mit 0,7 g NaNO<sub>2</sub> in 10 cem W. versetzt. Das sich als Öl abscheidende Azid wird mit Ae. extrahiert u. die getrocknete Ae.-Lsg. zu einer äther. Lsg. von 2,5 g *l*-Tryptophanmethylester gegeben. Nach 18 Stdn. wird mit verd. HCl, W., wss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. W. gewaschen, getrocknet u. im Vakuum eingedg. Nach Zugabe von PAe. Krystalle, aus Essigester-PAe. umkryst., F. 125—127° (2,7 g Ausbeute). — *d*-Leucyl-*l*-tryptophandiketopiperazin, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch Hydrierung von 1 g I in 15 cem Methanol u. 0,2 g Eisessig mit Pd-Schwarz. Das Filtrat liefert nach 2tägigem Stehen mit 30 cem NH<sub>3</sub>-gesätt. Methanol beim Einengen Krystalle, aus absol. A. umkryst., Ausbeute 0,56 g, F. 218—219° Zers. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1280. März 1948. New Haven, Conn., Univ., Dep. of Physiol. Chem.) 248.4010

W. W. Ponomarewa, *Über die Darstellungsmethoden und die chemische Natur der Fulvosäuren*. Das bei pH von ca. 5,0 bereitete frische Gel der Al-Verbb. der Fulvosäuren wurde 1/2 Stde. 3—4mal mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf dem Wasserbade behandelt, wobei eine allmähliche u. prakt. vollständige Auflösung der Säuren unter Abscheidung des

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stattfand. Nach Abdampfen des NH<sub>3</sub>-Überschusses wurden die NH<sub>4</sub>-Salze frei von Beimischungen mit einem Geh. an Solen von 1—5% erhalten. Aus einer Suspension von 200—300 ml mit 2—3 g der Salze der Fulvosäuren wurden die Säuren mit Gleichstrom von 80—110 V in 50—70 Stdn. durch Elektrodialyse abgeschieden. Der Dissoziationsgrad u. die Basenbindung ist bei den dunkelgefärbten Fulvosäuren wesentlich höher als bei den Huminsäuren, ihr Äquivalentgewicht jedoch beträchtlich niedriger. Durch ihr Verh. bei der Elektrodialyse ist der Koll.-Charakter u. die hochmol. Zus. der Hauptmasse der Fulvosäuren nachgewiesen, deren Dispersitätsgrad wesentlich höher als der der Huminsäuren ist. (Почвоведение [Pedology] 1947. 714—23. Dez. Leningrad, Univ., Lehrstuhl für exper. Bodenkunde.) 240.4050

Friedrich Hahn, Über die Reaktion zwischen Acetylendicarbonäuredimethylester und Cyanessigsäuremethyl-ester in Gegenwart von Pyridinacetat. Ein Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Dien-Synthese. (28. gez. Bl.) 4<sup>e</sup>. (Maschlnenschr.) Kiel, Phil. F., Diss. vom 6/9. 1948.

Gustav E. Schwab, Überblick über die Chemie der Sterine und ihre Verbreitung in der Natur. Zürich: Jacques Bollmann. (130 S.) sfr. 15.—.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

P. Karrer und F. Haab, Über die enzymatische Decarboxylierung von  $\beta$ -Ketocarbonsäuren. Trockenpulver verschied. Penicilliumarten wirken decarboxylierend auf n-Butyrylessigsäure, Capronylessigsäure u. Oenanthyllessigsäure u. führen sie in Ketone über. Das sehr unbeständige wirksame Enzym war bisher nicht in Extraktform zu gewinnen. Die wasserlösl. Vitamine, Cocarboxylase, Pyridoxalacetalphosphat u. Metalle (Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+</sup>, Mn<sup>++</sup>, Cu<sup>+</sup>, Zn<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>) hatten keinen Einfl. auf seine Wirksamkeit; es ist somit von der Carboxylase u. den  $\alpha$ -Aminosäuredecarboxylasen verschieden. Die Verss. wurden nach der WARBURG-Methodik durchgeführt. (Helv. chim. Acta 31. 795—98. 30/4. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 343.4210

Didier Bertrand und Raymond Gavard, Die Cytochromoxydase des Herzmuskels. Ihr Vergleich mit der Laccase. Die Darst. der Cytochromoxydase (I) erfolgte aus Herzmuskelbrei nach den beiden im Prinzip gleichen Methoden von KEILIN u. HARTREE (C. 1940. I. 1209) u. von HAAS (J. biol. Chemistry 107. [1934.] 97). Zur Best. der Wirksamkeit diente der QO<sub>2</sub>, das ist die Anzahl cmm Sauerstoff, die von einer Fermentmenge von 1 mg Trockensubstanz bei Ggw. von Cytochrom c pro Stde. absorbiert wird, abzüglich des Verbrauches in einem Parallelvers. mit durch Erhitzen unwirksam gemachtem Ferment. Vff. erhielten für ihre nach beiden Methoden hergestellten Präpp. übereinstimmende QO<sub>2</sub>, fanden aber, daß die Wirksamkeit mit steigender Phosphatpufferkonz. stark absinkt. Die QO<sub>2</sub> für Cytochrom c, p-Phenylendiamin u. Hydrochinon verhielten sich wie 1 : 0,94 : 0,156 bei I, und wie 1 : 13,3 : 14,3 bei Laccase (II). Die sehr empfindliche Farbrk. von II mit 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenyl wird von I nicht gegeben; beide Fermente sind demnach als 2 Körper von deutlich unterschiedener Wirksamkeit zu betrachten. Aus den stark voneinander abweichenden Veränderungen des QO<sub>2</sub> für p-Phenylendiamin u. Cytochrom c bei alternden Fermentpräpp. schließen Vff., daß auch die Indophenoloxydase, die bisher für mit I ident. gehalten wurde, ein selbständiges Ferment darstellt. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 930 bis 936. Okt./Dez. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Service de Chim. Biol. et Service des Fermentations.) 343.4210

Jean Roche und Marcel Mourgue, Über die Spezifität der Leberarginase. Es wurden über 20 synthet. Guanidin (I)-Verbb. (I-Fettsäuren, I-Amine u. Di-I-amine, I-Alkohole, I-Oxy- u. -Aminosäuren, I-Schwefelverbb.) auf ihre Spaltbarkeit durch Leberarginase (II) untersucht. II wurde einmal durch wiederholte Extraktion von Hundeleber mit Glycerin (nach LEUTEHARDT), zum anderen als gereinigtes Präp. nach RICHARDS u. HELLERMANN bereitet. Die Verss. wurden jeweils 24—48 Stdn. mit den 1—10 fachen derjenigen Menge Enzym durchgeführt, die eine der Probesubstanz äquimol. Menge Arginin in 2—3 Stdn. hydrolysierte. Sie wurden sowohl bei pH 7,2 als auch bei pH 9,2, sowie mit u. ohne Mangansulfatzusatz angestellt. Es wurden hydrolysiert: Argininsäure in 2 Stdn. zu 40—45%, Octopin in 4 Stdn. zu 20—24%, Glykokoll-I-acetamid in 24 Stdn. zu 50—56%, die meisten übrigen Verbb. erwiesen sich als widerstandsfähig gegenüber II. Vff. konnten im Gegensatz zu RICHARDS u. HELLERMANN keine II-Wrkg. auf Agmatin feststellen.  $\delta$ -I-Valeriansäure war, wenn auch langsam, hydrolysierbar,  $\beta$ -I-Propionsäure dagegen nicht, ebenso war Argininsäure hydrolysierbar, die  $\beta$ -I- $\alpha$ -Oxypropionsäure aber nicht. Wiederum wurde das Homologe des Arginins, die  $\epsilon$ -I- $\alpha$ -Aminocaprinsäure angegriffen. Als l. Voraussetzung der Spaltbarkeit durch II ergab sich

das Vorhandensein der I-Gruppe, der Carboxylgruppe u. mit einigen Ausnahmen der Aminogruppe; dabei ist die Carboxylgruppe wichtiger als die Aminogruppe. Monosubstituierte Derivv. der letzteren sind noch hydrolysierbar, disubstituierte nicht mehr. Ausschlaggebend für die Hydrolyse scheint in jedem Fall die Länge der Kette zwischen Carboxyl- u. Aminogruppe einerseits u. der I-Gruppe andererseits zu sein. Dieser Abstand ist wichtiger als die Natur der Kette selbst (die sogar Sauerstoffglieder tragen kann), wie aus dem Beispiel des leicht hydrolysierbaren Canavins,  $\text{NH} = \text{C}(\text{NH}_2) - \text{NH} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ , u. des Glykokoll-I-acetamids hervorgeht. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 889—95. Okt./Dez. 1947. Marseille, Fac. de Méd. et Pharm., Labor. de Chim. biol.) 343.4210

**Hermann Steudel, Lipasestudien.** Im Anschluß an seine Methoden der künstlichen Verdauung von Eiweiß bzw. Kohlenhydraten zwecks einer von Stoffwechselverss. unabhängigen Orientierung über die Verdaulichkeit von Lebensmitteln (C. 1935. I. 2533) hat Vf. eine entsprechende Meth. der künstlichen Verdauung von Fetten ausgearbeitet. Bei den üblichen Methoden zur Best. der Lipase kommt die Enzymwrkg. nach gewisser Zeit infolge Hemmung durch die freigewordenen Fettsäuren zum Stillstand. Dies vermeidet Vf. durch Zusatz von Ca-Acetat; neutralisiert man von Zeit zu Zeit mit 0,5nNaOH, so fallen die Fettsäuren als unlösl. Ca-Salze aus, u. man kann so, da das entstehende Na-Acetat die Enzymwrkg. nicht stört, vollständige Spaltung der Fette erzielen. In einer Flasche mit eingeschlifffem Stopfen von 200—250 ccm werden zu 20 ccm einer heiß bereiteten Lsg. von 50 g Ca-Acetat in 200 ccm W. gegeben:  $\frac{1}{2}$ —1 Tablette eines guten Pankreaslipasepräp., 0,2 g Thymol, 2—3 Tropfen alkohol. Lsg. von Phenolphthalein, 5 g des zu untersuchenden Fettes u. 0,25 g Rindergalle zugesetzt; dann füllt man mit 50 ccm W. auf. Der Zusatz der Galle darf erst zuletzt erfolgen; Rindergalle kann nicht durch Schweinegalle ersetzt werden, da letztere aus unbekanntem Gründen das Ferment unwirksam macht. Als Vgl. wird ein Ansatz mit Butter oder Olivenöl gemacht. Der Ansatz bleibt 7 Tage bei 37°; täglich wird mit 0,5nNaOH bis zur schwachen Rotfärbung neutralisiert. Olivenöl wird unter diesen Bedingungen vollständig gespalten: Man vergleicht den gesamten Laugenverbrauch bei dem zu untersuchenden Fett mit dem Verbrauch für vollständige Spaltung von Olivenöl (33,3 ccm 0,5nNaOH auf 5 g) u. erhält den Prozentsatz der Verdaulichkeit bzw. ein Maß dafür, um wieviel langsamer dieses Fett verdaulich ist. — Bei Durchrechnung der Versuchszahlen zeigt sich, daß die immer langsamer werdende Spaltung der Menge des noch verbliebenen Fettes proportional ist. Dies entspricht dem „Abklingungsfaktor“  $e^{-t/T}$ . Bestimmt man T, das heißt die Zeitspanne, in der die ursprüngliche Fettmenge auf den e-ten Teil, auf 0,3678 ihres ursprünglichen Wertes, abgenommen hat, so erhält man, wenn man für t die Zeiten einsetzt, an denen die Titrationswerte erhalten wurden, eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten. Vf. nimmt an, daß man auch für andere Fermente, bei denen bisher die Reaktionsgeschwindigkeit als Maß diente, das Gleiche finden wird. — Vf. schlägt vor, von der bisher üblichen Bewertung der Lipasepräpp. nach WILLSTÄTTER abzugehen u. die vollständige Spaltung von 5 g Olivenöl in 7 Tagen gleich 100 Lipaseeinheiten zu setzen u. darauf die an anderen Präpp. erhaltenen Werte zu beziehen. (Biochem. Z. 318. 205—10. 1947. Berlin, Univ.) 256.4210

**Richard Merten, l- und d-Dipeptidasen.** Die Frage, ob für die Aufspaltung von d-Peptiden eine besondere d-Peptidase verantwortlich ist oder ob hier lediglich ein Übergreifen der l-Peptidase vorliegt, glaubt Vf. dahin entscheiden zu können, daß zwei völlig verschied. Fermentwrkgs. vorliegen. (Biochem. Z. 318. 167—84. 1947.) 256.4210

**Richard Merten, l- und d-Peptidasen in den Formelementen des menschlichen und tierischen Blutes.** (Vgl. vorst. Ref.) d-Peptidasen wurden im Serum, Plasma u. auch in den Formelementen nachgewiesen. Bes. hoch ist die Wrkg. der hämolysierten Erythrocyten von Kranken mit stärkeren Infekten, Entzündungsprozessen u. Carcinom, sowie von Lymphocyten, die aus Blut einer lymphat. Leukämie u. einem bes. lymphocytenhaltigen Pleuracypomyem isoliert wurden. — Bei gesunden Kaninchen erfolgt Spaltung von d-Alanylglycin u. d-Leucylglycin durch Plasma oder Formelemente erst nach Aktivierung mit Co als optimalem Metallaktivator. Anders als die d-Dipeptidasen befindet sich die Aminopolypeptidase, welche d-Alanylglycylglycin spaltet, in vollakt. Zustand in den Formelementen, in Spuren auch im Plasma; ein Aktivator für d-tripeptidspaltende Fermente wurde nicht gefunden. — In Abwehrkr. gegen artfremdes Eiweiß (Eiklar, Lebereiweiß oder Tuberkelbacilleneiweiß) wird nach subcutaner Injektion die Hydrolyse von d-Di- u. Tripeptiden gesteigert. (Biochem. Z. 318. 185—97. 1947. Köln, Univ.) 256.4210

H. R. Marston, *Die Vergärung von Cellulose in vitro durch Organismen aus dem Schafmagen*. Mit Hilfe einer sinnreichen App. wurde die *Cellulosevergärung* in vitro unter möglichst ähnlichen Bedingungen verfolgt, wie sie im Schafmagen vorliegen. Dazu ließ man eine Bakteriensuspension in Stickstoffatmosphäre bei 40° auf reine Cellulose (I) bei pH 6,8 einwirken u. bestimmte die Reaktionsprodd. quantitativ. Als gasförmige Prodd. entstanden CO<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub> (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 3,0–3,8), H<sub>2</sub> wurde nicht freigesetzt. Aus der Gärmasse wurden nach eingehend beschriebener Meth. *Propionsäure* (II) u. *Essigsäure* (III), neben geringen Mengen *Buttersäure* u. *Ameisensäure*, isoliert. Reduzierende Zucker fehlten; als Zwischenprodd. wurden *Milchsäure* u., in weit geringerem Maße, *Brenztraubensäure* u. *Acetaldehyd* gefaßt, über deren tatsächliche Bedeutung keine Schlüsse gezogen werden konnten. NEUBERGS Abfangverf. war nicht anwendbar (Indol-, Mercaptan- u. H<sub>2</sub>S-Bldg.). Das Hauptdissimilationsprod. war II, die bei in-vivo-Verss. infolge schnellerer Resorption durch die Darmwand hinter III zurücksteht. Das mol. Verhältnis von II zu III variierte bei 4 Bestimmungen zwischen 1,5 u. 1,8. Dieses ziemlich konstante Verhältnis, auch zu der umgesetzten I, führt Vf. auf eine sehr gleichmäßige Zus. der Bakterienflora zurück, die durch die „selektiven Kräfte der Umgebung“ aufrecht erhalten wird. Der Energieumsatz des Gärvorganges wird eingehend diskutiert. In den Hauptprodd. fanden sich 84–93% des Energieinhaltes der vergorenen I, so daß 7–16% zum Wachstum der Mikroorganismen verbraucht worden sein dürften. Diese hatten aber, wie im Vers. festgestellt wurde, nur einen Energiegeh. von ca. 6% von dem der vergorenen I. Annähernd der gleiche Betrag wurde in Form von Wärme freigesetzt. Der Nutzen der einzelnen Dissimilationsprodd. für den Tierkörper ist sehr unterschiedlich: CH<sub>4</sub> geht völlig verloren, Buttersäure dürfte in den Fett-, II in den Kohlenhydratstoffwechsel einbezogen werden, desgleichen wahrscheinlich auch III, nach den Unters. von VENNESLAND, SOLOMON, BUCHANAN u. HASTINGS (C. 1942. II. 2713). Unter dieser Voraussetzung ist im Tierkörper mit einer Ausnutzung von 85–88% des Energiegeh. der vergorenen I zu rechnen. Sollte die III aber sofort zu CO<sub>2</sub> oxydiert werden, sinkt obige Ausnutzungsquote auf 67–72%. Die freiwerdende Wärme jedoch könnte unter Umständen zur Aufrechterhaltung der Körpertemp. dienen, u. damit andere Nahrungsstoffe für diesen Zweck ersparen. (Biochemic. J. 42. 564 bis 573. 1948. Adelaide, Australien, Univ.) 343.4270

### E<sub>3</sub>. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

P. R. Lewis und C. N. Hinshelwood, *Das Wachstum coliartiger Keime in nitrat- und nitrithaltigen Nährböden*. I. Mitt. *Anpassung des Wachstums mit Nitrat und Nitrit als Stickstoffquelle*. Coliartige Keime reduzieren Nitrit u. Nitrat u. verbrauchen Nitrit beim Wachstum an Stelle des üblicherweise der Nährlg. zugesetzten Ammonsulfats. Die Geschwindigkeit der Bldg. u. des Verbrauches von Nitrit ist bei den Stämmen stark unterschiedlich. Bei frischen Bact. lactis-aerogenes-Stämmen verläuft die Nitritbldg. erst langsam u. wird durch fortgesetzte Züchtung in nitrithaltigem Nährboden beschleunigt. Nach Gewöhnung wachsen alle Stämme mit einer durch den Nitritverbrauch bestimmten Geschwindigkeit. Hohe Nitrit-, aber nicht Nitratkonz. haben anfänglich hemmende Wirkung. Die Gewöhnung an nitrat- bzw. glycerinhaltiges Substrat führt zu dem gleichen Ergebnis wie die kombinierte Verwendung beider Stoffe. Bei Bact. coli-Stämmen, die nicht in Ammonsulfat-Glucose-Nährböden gezüchtet sind, führt die Gewöhnung an diese Nährböden zu entsprechenden Erscheinungen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 824–33. Juni. Oxford, Univ.) 230.4310

P. R. Lewis und C. N. Hinshelwood, *Das Wachstum coliartiger Keime in nitrat- und nitrithaltigen Nährböden*. II. Mitt. *Einfluß von Ammoniak und von Belüftung und die Kupplung der vorliegenden Oxydoreduktionssysteme*. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit verminderter O<sub>2</sub>-Zufuhr steigt bei Bact. lactis aerogenes die Nitratreduktion. Bei Belüftung einer anaerob wachsenden Kultur verschwindet sofort das Nitrit, das Wachstum u. die Nitrat- u. Nitritred. setzen zunächst aus. Bei Wachstum in Ggw. von Ammonsulfats tritt keine Nitrat- u. Nitritred. ein, setzt aber nach Verbrauch des Ammonsulfats (I) mit einer bei Nitrat längerer Verzögerung wieder ein. Hiernach schließt der n. Dehydrogenasemechanismus der Zelle ein an die Vorgänge gekoppeltes Oxydoreduktions-Syst. X/XH<sub>2</sub> ein, wobei das jeweilige Verhältnis X/XH<sub>2</sub> das Reduktionspotential der Zelle bestimmt. Belüftung setzt dieses Verhältnis herunter u. hemmt Nitrat- u. Nitritreduktion. Starkes Wachstum mit I erfordert gute Belüftung u. einen niedrigen Wert des Verhältnisses, so daß starkes Wachstum in I u. starke Nitrat- bzw. Nitritred. nebeneinander nicht möglich sind. (J. chem. Soc. [London] 1948. 833–40. Juni.) 230.4310

P. R. Lewis und C. N. Hinshelwood, *Das Wachstum coliartiger Keime in nitrat- und nitrithaltigen Nährböden*. III. Mitt. *Die späteren Stadien der Nitritreduktion*. (II. vgl.

vorst. Ref.) Beim Wachstum von *Bact. lactis aerogenes* in nitrathaltigen Phosphat-Glucose-Nährböden wird Ammoniak als Zwischenprod. in Mengen von etwa 1 mg/l gebildet. Hohe Nitritkonz. von 100—1000 mg/l u. Hydroxylamin in Mengen von etwa 4 mg/l verhindern das Wachstum. (J. chem. Soc. [London] 1948. 841—45. Juni.) 230.4310

P. R. Lewis, *Das Wachstum coliartiger Keime in nitrat- und nitritthaltigen Nährböden*. IV. Mitt. *Biochemische Betrachtungen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Da Bakterien in Abwesenheit einer C-Quelle Nitrit u. Nitrat nicht reduzieren, ist die Red. dieser Stoffe an die Dehydrogenasevorgänge in der Zelle gebunden. Das durch  $\text{XH}_2$  gekennzeichnete Zwischenprod. wird aus der C-Quelle gebildet u. bei aerobem Wachstum durch Luft- $\text{O}_2$  dehydratisiert. Glucose wird wahrscheinlich durch Bakterien ebenso wie durch Gewebezellen im KREBSschen 4-C-Atom-Cyclus über Brenztraubensäure oder ein  $\text{P}_2\text{O}_5$ -haltiges Deriv. zu Milchsäure oder unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu Acetaldehyd oder durch  $\text{CO}_2$ -Aufnahme zu Oxallessigsäure, Äpfel-, Fumar- oder Bernsteinsäure unter Beteiligung von Co-Enzymen als H-Träger abgebaut, wobei in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  Milchsäure u. A. in größeren Mengen gebildet werden. Zur Ausnutzung der N-Quelle sind Oxallessigsäure oder die damit im enzymat. Gleichgewicht stehenden Säuren erforderlich, wobei über Ketosäuren Aminosäuren gebildet werden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 845—47. Juni.) 230.4310

A. R. Peacocke und Cyril Hinshelwood, *Die Gewöhnung von Bakterien an Acridinderivate*. *Der Einfluß des pH*. Die bakterioostat. Wrkg. von Proflavin (2,8-Diaminoacridin) (I) u. von 5-Aminoacridin auf *Bact. lactis aerogenes* wird durch Erhöhung des pH herabgesetzt. Zwischen der Konz. von I ( $m_{\Delta L}$ ) u. dem pH besteht folgende Beziehung:  $m_{\Delta L}/[\text{H}^+]^n = \text{const.}$  Beim Fehlen von I wirken die angewandten Veränderungen des pH nicht auf das Zellwachstum verzögernd. Durch mehrfaches Überimpfen in Ggw. von I tritt Gewöhnung (Adaptation) der Bakterien ein. Für n. Bakterien ist  $n = 0,52$ . Für den Konzentrationsbereich  $\bar{m} = 0 - 100$  der adaptierten Bakterien bleibt  $n$  annähernd konstant u. steigt dann bis annähernd 0,85. Bei der Gewöhnung an niedrige Konz. von I scheinen quantitative Veränderungen der Zellenzyme einzutreten, die bei höheren Konz. noch durch andere Veränderungen überlagert werden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1235—44. Aug. Oxford, Phys. Chem. Labor.) 362.4320

Nine Choucrouron, *Die Rolle des Lipoid-Polysaccharid-Komplexes des Tbc-Bacillus bei der Hypersensibilität gegen Tuberkulin und bei der Säurebeständigkeit des Bacillus*. Mit einem Lösungsmittelgemisch (Zus. nicht angegeben) gelang eine weitergehende Trennung der Lipoid-Polysaccharid-Fraktion (I) von der Proteinfraktion (II) der Tbc-Bacillen. Die gereinigte Proteinfraktion allein wirkte nicht mehr sensibilisierend. Aber die Zugabe von 20  $\gamma$  I zu 100  $\gamma$  II genügte, um II die sensibilisierende Wrkg. wiederzugeben (bei intraperitonealer Injektion). — Durch Säurehydrolyse von I verlieren die Tbc-Bacillen die Säurebeständigkeit. Als Hydrolyseprodd. wurden *Mykolsäure* (III) u. Zucker isoliert. Zugabe von I oder III oder dem Lacton von III zu dem Restbestandteil der Tbc-Bacillen, der durch die Hydrolyse von I befreit wurde u. dadurch die Säurebeständigkeit verloren hatte, stellte die Säurebeständigkeit wieder her. III u. III-Lacton allein sind säurebeständig. Die Veränderung der Ladung der Bacillen durch Wiederherstellen der Säurebeständigkeit konnte bei der Elektrophorese beobachtet werden. I ist also der für die Säurebeständigkeit u. die Hypersensibilität der Tbc-Bacillen verantwortliche Bestandteil (vgl. BOISSEVAIN u. SCHAEFFER, Amer. Rev. Tubercul. 16. [1927.] 749). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1477—79. 3/5. 1948.) 362.4320

Egon Diezfasuly und Hans v. Euler, *Untersuchungen über Sulfanilamidresistenz*. In 29 Passagen wurde ein Colistamm mit einer Ausgangsempfindlichkeit von 20 mg% Sulfanilamid (I) unter Gewöhnung an steigende Konz. noch gegen 200 mg% resistent. Unters. mit diesem resistenten Stamm auf synthet. Nährboden ergaben, daß die Latenzphase des Wachstums mit steigenden I-Konz. zunimmt u. daß die nephelometr. bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit entsprechend abnimmt. Der resistente Stamm wächst an sich langsamer als der empfindliche. Wenn beide Stämme zusammen durch mehrere Passagen kultiviert werden, so überwuchert der empfindliche den resistenten vollkommen. Mischkulturen aus resistentem u. empfindlichem Stamm wachsen aus dem gleichen Grunde auf I-haltigen Agarplatten nicht aus, während der reine resistente Stamm auswächst. *Ribonucleinsäure* u. *Guanin* wirken auf den resistenten Stamm wachstumsfördernd, in Ggw. von I jedoch wachstumshemmend. 10 mg% *Cystein* haben keinen deutlichen Einfl. auf das Wachstum in Ggw. von I. Ersatz von *Glucose* durch *Galaktose* in Nährmedium verändert die Wachstumsseigg. des resistenten Stamms

in Ggw. von I nicht. Ersatz durch *Na-Acetat* verlängert die Latenzphase, Anwendung von *Pyruvat*, *Lactat* oder *Succinat* verkürzt sie. Der gegen I resistente Colistamm hatte gegenüber einer Reihe anderer antibakterieller Mittel (*Penicillin*, *Streptomycin*, *Na-Salicylat*, *3,5-Dibromsalicylsäure*, *Atebrin* u. *Synthalin*) die gleiche Empfindlichkeit wie der n. Colistamm. Die Ergebnisse werden diskutiert. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 25. Nr. 12. 1—12. April 1948. Stockholm, Univ., Inst. for Res. in Organic Chem.) 120.4320

H. J. Teas, N. H. Horowitz und Marguerite Fling, *Homoserin als Vorstufe von Threonin und Methionin bei Neurospora*. Die Verss. wurden an einer threoninfreien Mutante von *Neurospora crassa* ausgeführt, die durch UV-Bestrahlung asexueller Sporen erhalten worden war. Das Wachstum des Pilzes wurde gemessen als Trockengewicht des nach 72 Stdn. bei 25° gebildeten Mycels. 25 der wichtigsten Aminosäuren in Konz. von 1 mg/20 ccm Medium unterhielten das Wachstum nicht, unter ihnen dl-Threonin (geringes Wachstum), dl-Methionin, dl-Serin, l-Cystin u. l-Cystein. Gleichzeitige Gaben von *Threonin* u. *Methionin* riefen Wachstum hervor, wobei *Methionin* durch *Homocystein*, *Cystathionin* oder *Cascinhydrolysat* ersetzt werden kann. Gleiche oder sogar bessere Wachstumswrkg. zeigte *dl-Homoserin*, was Vff. veranlaßt, *Homoserin* als biolog. Vorstufe von *Threonin* u. *Methionin* bei *Neurospora* anzusehen. *Homoserin* könnte dabei über *Cystathionin* in *Methionin* u. über die  $\beta$ - $\gamma$ -ungesätt. Aminosäure in *Threonin* übergeführt werden. Während d-Threonin unwirksam ist, sind beide enantiomorphe Formen des *Methionins* wachstumsfördernd. Bei einem mol. Verhältnis l-Methionin/l-Threonin von ca. 0,8 setzt Wachstumshemmung ein, die bei einem Verhältnis über 2 vollständig ist. d-Methionin ist in keiner geprüften Konz. giftig. Ein Zusatz von dl-Norvalin, l-Tyrosin oder dl- $\alpha$ -Aminobuttersäure zu optimalen Mengen von *Threonin* u. *Methionin* vermindert ebenfalls das Wachstum. (J. biol. Chemistry 172. 651—58. Febr. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 248.4330

René Paille, *Antikörper und Proteine, ihre Bindungen im antisymptomatischen Serum*. Die immunisierenden Antikörper sind im antisymptomat. Serum (I) wie im Antimikrobenserum (Antirotauferum = „serum antirouget“) (II) zu mindestens 80% an Albumin u. zu ungefähr 10% an Globulin gebunden. Das Agglutinationsvermögen von I ist nach den Verss. des Vf. fast ganz mit dem Globulin verbunden, im II dagegen ist nur das Albumin der Träger der Agglutinationsfähigkeit. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1480—82. 3/5. 1948.) 362.4371

Jean Basset, *Antikörper und Proteine, ihre Bindungen im Antirotauferum*. In einem Antirotauferum, das von einem Pferd mit maximaler Hyperimmunität gewonnen wurde, sind die Antikörper fast ausschließlich an das Albumin gebunden. Den Globulinen fehlt, im Gegensatz zu den antitox. Seren, das Flockungsvermögen. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu den Ansichten amerikan. Biologen, nach denen hauptsächlich die Globuline die Träger der zirkulierenden Antikörper sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1482—84. 3/5. 1948.) 362.4371

Taylor H. Evans and Harold Hibbert, *Bacterial Polysaccharides*. New York: Sugar Research Foundation, Inc. (32 S.)

## E<sub>1</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

W. A. P. Black, *Jahreszeitliche Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung einiger gemeiner britischer Laminarien*. An der Westküste von Schottland u. bei den Orkneys wurden monatlich die wichtigsten Braunalgen gesammelt, in Wedel u. Stiele geteilt u. analysiert. Die chem. Zus. der mehrjährigen Stiele war konstant; viel Mineralstoffe, Proteine u. Alginsäure, wenig Mannit (I) u. *Laminarin* (II). Im Frühjahr, wenn die Wedel neu entstanden, stimmte ihre Zus. mit der der Stiele überein; allmählich wuchs der Geh. an I (bis zum Mittsommer) u. an II (bis zum Spätherbst), während der Mineralstoffgeh. entsprechend abnahm. — Vf. studierte auch die Abhängigkeit der chem. Zus. von der Meerestiefe an *Laminaria Cloustoni*, *L. digitata* u. *L. saccharina*. Bei 4 Faden Tiefe war der Geh. an I maximal (36,7%), an II dagegen niedrig (13,5%). Die Jodmenge nahm mit der Tiefe zu u. erreichte 1,25% bei 7,5 Faden. (Nature [London] 161. 174. 31/1. 1948. Musselburgh, Inveresk Gate, Inst. of Seaweed Res.) 273.4420

Donald J. Hanahan und I. L. Chaikoff, *Über die Natur der Phosphatide in Kopfsalatblättern und ihre Beziehung zu einem Phosphatide spaltenden Enzym in diesen Blättern*. (Vgl. C. 1948. I. 1127.) Vff. untersuchten die Zus. der Phosphatide in a) rohen, b) mit Dampf behandelten, c) bei 60° getrockneten Blättern von Kopfsalat. Die Phosphatide aus a) enthielten wenig N u. kaum *Cholin* (I), diejenigen aus b) zeigten hohen N- u. I-Geh., bei c) lagen die Werte in der Mitte. Danach ist in den frischen Blättern

ein Enzym anwesend, das nur die Phosphorsäure-Basen-Bindung spaltet. Sein Wirkungsoptimum lag bei pH 5,1—5,9, die Thermostabilität war beträchtlich. (J. Biol. Chemistry 172. 191—98. Jan. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physiol.)

273.4420

W. I. Scharkow und Ss. W. Ssobetzki, *Über die chemische Zusammensetzung des Holzes*. VIII. Mitt. (VII. vgl. C. 1941. I. 1684.) In Fortsetzung früherer Unterss. (C. 1940. II. 2109) bringen Vff. Angaben über die chem. Bestandteile des Holzes verschied. Baumarten der UdSSR. Insgesamt werden 69 Holzarten miteinander verglichen. Die Mengen der einzelnen ermittelten Komponenten weisen recht große Unterschiede in Abhängigkeit von der Holzart auf. So zeigte der Ätherextrakt Werte von 17,4—0,44%, berechnet auf absol. trockenes Holz. Alkoholextrakt: 15,3—0,72%; Extraktion durch heißes W.: 8,48—0,33%; *Pentosane*: 32,35—5,3%. Laubhölzer enthalten im allg. mehr *Pentosane* als Nadelhölzer. *Lignin* nach KÖNIG: 32,51—13,98%; *Cellulose* nach KÜRSCHNER: 56,05—32,16%. Auch Bestimmungen von Hemicellulose, von Cellulose nach Entfernung der Hemicellulosen, der *Pentosane* in der Cellulose u. der Asche (5,43—0,11%) werden gebracht. Frühjahrsholz weist höhere *Pentosanwerte* auf, auch der Methoxygehalt, des *Lignins* ist im Frühjahr höher als im Sommer. Eichenholz, das ca. 5000 Jahre unter Luftabschluß unter W. gelegen hatte, wies nur unwesentliche Änderungen in der chem. Zus. auf. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 659—66. Juni 1948. Leningrad, Holztechn. Kirow-Akad.)

146.4420

Renate Ehrensberger, *Osmotische Werte und Permeabilität der Zellen polyploider Reihen bei Blütenpflanzen*. Untersucht wurde das osmot. Verh. haploider, diploider u. tetraploider Pflanzen von *Epilobium collinum* u. *E. luteum*, sowie di- u. tetraploider Exemplare von *Rhoeo discolor*. In allen Fällen wurde ein Absinken der osmot. Werte bei Genomvermehrung festgestellt. Bei *Rhoeo* wurde im wesentlichen die Grenzplasmolyse nach FRIEDL (Jb. wiss. Bot. 56. [1915.] 1; 59. [1919.] 1) bestimmt, bei *E.* nach folgender Meth.: Auschnitte der Petalen frisch geöffnete Blüten nach Infiltration mit Leitungswasser in 1 mol. Rohrzuckerlsg. plasmolyisiert. Osmot. Gleichgewicht war nach 3 Stdn. erreicht, dann wurden Zelllänge  $h$  u. Zellbreite  $b$  bestimmt u. der Plasmolysegrad  $G = (1 - b/3)/h$  berechnet. — Die Vermehrung osmot. wirksamer Zellsubstanz entsprach also nicht der Kernvergrößerung. Bei *R. discolor* war die Permeabilität der Epidermiszellen für *Glycerin* der Protoplastenoberfläche umgekehrt proportional. Auch für *Methylharnstoff* galt ähnliches. Bei di- u. tetraploiden Pflanzen zeigen also die Eigg. der Plasmagrenzschichten Unterschiede. (Z. Naturforsch. 3b. 120—25. März/April 1948. Hechingen, KWI für Biologie.)

273.4450

J. W. Mitchell, John W. Wood, W. C. Wolfe und George W. Irving, *Der relative Wachstumsgrad von Bohnen- und Haferpflanzen, die bekannte Mengen eines markierten Wachstumsregulators (2-<sup>131</sup>Jodnitrobenzoesäure) enthalten*. Blätter von Bohnen- u. Haferpflanzen wurden in vergleichbarer Weise mit Lsgg. von 2-<sup>131</sup>Jodnitrobenzoesäure (I) behandelt. Es war bereits bekannt, daß I, zum mindesten bei Bohnen, als intaktes Mol. absorbiert u. transportiert wird. Auch wußte man, daß Dikotyledonen die I schneller aufnehmen u. befördern als Monokotyledonen (WOOD, MITCHELL, IRVING, Science [New York] 105. [1947.] 337). Vff. stellten fest, daß die letztere Tatsache nicht für die größere wachstumshemmende Wrkg. der I bei der Bohne verantwortlich ist. Bei gleicher Konz. an I in Bohnen- u. Haferblättern wurde das Wachstum der ersteren stark gehemmt, das der letzteren nicht beeinflusst. Der Unterschied der Wrkg. muß in der verschied. Rk. zwischen I u. den Zellbestandteilen zu suchen sein. — Die Wachstumshemmung bei den Endknospen der Bohne war unterhalb eines bestimmten Wertes proportional der in der Knospe vorhandenen I-Menge. Auch nach Erreichen der maximalen Hemmung wurde die Speicherung von I in den Endknospen fortgesetzt. — Darst. von I durch Diazotieren von 3-Nitroanthranilsäure u. Behandeln des Reaktionsprod. mit <sup>131</sup>J. Zur Herst. von I-Lsgg. wurde I zunächst in einem handelsüblichen Lösungsm. gelöst, u. diese Lsg. wurde mit H<sub>2</sub>O verdünnt. (Science [New York] 106. 395—97. 24/10. 1947. Beltsville, Md., Bureau for Plant Industry.)

273.4480

P. Manil und Ch. Bonnier, *Besondere Wirkung eines Stammes, der sich nicht spezifisch wie Rhizobium sp. verhält, auf die Luzerne (Medicago sativa)*. Impfung von *Medicago sativa* mit *Rhizobium Soja* (501 u. 505) rief unter den üblichen Bedingungen keine Knöllchenbildg. hervor, dafür jedoch stark gesteigertes Wurzelwachstum. Im Anschluß an den Nachw., daß *Rhizobium* imstande ist, in geeignetem Milieu *Heteroauxin* zu synthetisieren, das bei der Symbiose in die Wirtspflanze diffundiert (THIMMANN, Proc. nat. Acad. Sci. USA 22. [1936.] 511), diskutieren Vff. folgende Möglichkeit: Das gesteigerte Wurzelwachstum der Luzerne ist auf die Wrkg. von *Heteroauxin* zurückzuführen;



während es bei der n. Symbiose durch Überschuß an Wuchshormon gehemmt wird, bildet *Rh. Soja* nur so wenig *Heteroauxin*, daß die Stimulation des Längenwachstums andauert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 411—12. März 1948. Gembloux, Inst. d'agriculture de l'Etat.) 273.4480

V. Slankis, *Einfluß der Zuckerkonzentration auf das Wachstum isolierter Kiefernwurzeln*. Ausgesuchte, desinfizierte Samen von *Pinus sylvestris* wurden bei 20° in 1,5%ig. Agar zum Keimen gebracht. 10 mm lange Wurzelspitzen dieser Keimpflänzchen wurden in eine Mineralsalzlsg. überführt, die außerdem *Thiamin* u. *Biotin* enthielt. Bei Zusatz wechselnder Mengen von *Glucose* (I) oder *Saccharose* (II) zeigte sich bei gewissen Konz. ein günstiger Einfl. auf Längenwachstum u. Verzweigung der Wurzeln. Optimal wirkten Lsgg. mit 4% I u. bes. mit 5,8% II, überhaupt schien II durchweg wirksamer als I. (Nature [London] 160. 645—46. 8/11. 1947. Uppsala, Univ., Inst. of Physiol. Botany.) 273.4480

### E<sub>5</sub>. Tierchemie u. -physiologie.

G. Fraenkel und K. M. Rudall, *Die Struktur der Insektencuticula*. Neben der Cuticula von Schweißliegenlarven wurde auch die Cuticula anderer Insektenlarven untersucht. Dabei konnten verschied., früher mitgeteilte Ergebnisse (vgl. C. 1941. I. 1305) durch Verbesserung der Methodik berichtigt werden. Während der Ausbildg. des Sarkophaga-Pupariums bleibt die Menge Chitin u. Protein unverändert, jedoch findet eine Gewichtszunahme der Cuticula um 6,3% statt, bedingt durch Einlagerung phenol. Substanzen. Diese entstehen durch Oxydation u. Desaminieren von Tyrosin, dessen Geh. im Blut während der Verpuppung sinkt. Durch Behandlung des Pupariums mit 5%ig. Säuren (HCl) oder Alkalien (KOH) u. folgendes Neutralisieren läßt sich ein dunkelbrauner Nd. gewinnen, der nach Reinigung aus ungefähr gleichen Mengen Pigment u. Protein besteht. Die Cuticula der Puparien zerfällt häufig in eine dunkle, gehärtete, äußere u. eine farblose, weiche, innere Schicht. Die letztere zeigt bei vielen Arthropoden ein Gewichtsverhältnis Chitin:Protein von 55:45 (das heißt 1 Chitobioserest auf 3 Aminosäurereste). Durch Röntgenstrahlenunters. konnte das Vorliegen von nichtkryst. Chitin in Larve u. Puparium bewiesen werden, wobei die Cuticula abwechselnde Schichten von Protein u. Chitin enthält. (Frühere andere Ergebnisse an der Larve sind durch Degenerieren der nicht verfestigten Cuticulastruktur zu erklären.) Für das in  $\beta$ -Konfiguration vorkommende Protein schlagen Vff. den Namen *Arthropin* wegen seines allg. Vork. bei Arthropoden vor. Es zeichnet sich durch hohen Tyrosin- u. niedrigen Glykokollgeh. aus, ist wasserlösl. u. koaguliert nicht in heißem W., wird jedoch von A. gefällt. In Lsgg., die weniger als 45% A. enthalten, löst es sich beim Erhitzen auf; in 65%ig. A. ist es prakt. unlöslich. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B. 134. 111—43. 7/1. 1947. London, Imp. Coll., Dep. of Zool. and Appl. Entomol.; Leeds, Univ., Dep. of Biomol. Structure.) 248.4520

Walter Deckenbrock, *Die medikamentöse Behandlung von Schilddrüsenüberfunktionen*. Kurze Übersicht. Dabei wird neben den älteren Präpp. (*Jod*, *Dijodtyrosin*, *3-Fluortyrosin* = *Pardion*, *3-Fluor-4-oxyphenylelessigsäure* = *Capacin*) bes. den modernen thyreostat. Stoffen (*Thioharnstoff*, *Thiouracile*) Beachtung geschenkt. (Südt. Apotheker-Ztg. 88. 31—32. Febr. 1948. Mannheim.) 120.4562

Jacqueline Berthier, *Spektrale Eigenschaften der Erythrocruorine von Planorbis corneus L.* Die Anwesenheit eines bei der Lungenschnecke *Planorbis corneus L.* seit langem im Blutplasma bekannten *Erythrocruorins* wurde vom Vf. auch in verschied. Organen der Schnecke, z. B. in den Muskeln des Pharynx, der Radula, des Magens, in den Markscheiden des Nervensyst. festgestellt. Spektrograph. Unters. dieser Pigmente in Form der *Oxyhämoglobine*, *Carboxyhämoglobine* u. der *Methämoglobine* im Vgl. zu Unters. an Vertretern der Vertebraten (Kaninchen, Pferd, Mensch) ergaben folgende Beobachtung: 1. Bei *Pl. cornea* konnten mit Hilfe ihrer Spektren 2 verschied. Erythrocruorine, das eine im Blut mit der  $\alpha$ -Bande der  $HbO_2$ -Adsorption bei 5754 Å in einer Breite von 46 Å, das andere im Gewebe mit der  $\alpha$ -Bande der  $HbO_2$ -Adsorption bei 5772 Å in einer Breite von 50 Å nachgewiesen werden. Beide Erythrocruorine sind gegen Basenwrkg. sehr resistent, was auf eine unterschiedliche Bindung des Proteins an die prosthet. Gruppe gegenüber den Hämoglobinen der Vertebraten schließen läßt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 417—19. April 1948. Paris, Sorbonne, Labor. d'anatomie comparée, Inst. de biol. physico-chimique.) 203.4572

John Harkness und R. B. Whittington, *Eine Hypothese über das Gleichgewicht zwischen den Proteinen des menschlichen Blutplasmas und Serums und einige Folgerungen aus dieser Hypothese*. An Hand der Fraktionierung von 212 n. u. patholog. Seren nach der Howeschen Na-Sulfat-Meth. wurde unter Annahme der Existenz eines „kombi-

nierten Eiweiß“-Mol. eine Gleichgewichtshypothese aufgestellt. Vff. finden in ihren Versuchsreihen unter gewissen Annahmen immer einen Albuminüberschuß über der Gleichgewichtskonzentration. Alternative Gleichungen, die für ein Gleichgewicht über das gesamte Albumin-Globulin-Gebiet gelten würden, können aus den verfügbaren Daten numer. nicht ausgewertet werden. Das Mol.-Gew. des hypothet. „kombinierten Serumweiß“-Mol. wird auf etwa 104 000 geschätzt. Schließlich werden die Ergebnisse noch mit Messungen mittels der Ultrazentrifuge verglichen. Weiterhin werden auch 212 n. u. patholog. Blutplasmen in gleicher Weise fraktioniert, u. die für Serum abgeleitete Gleichgewichtshypothese wird dann auf Plasma erweitert. Aus der Gleichgewichtsgleichung wird K als mathemat. Funktion von  $R \left( = \frac{\text{Albumin}}{\text{Globulin}} \right)$  u.  $S \left( = \frac{\text{Albumin}}{\text{Fibrinogen}} \right)$  dargestellt u. die Beziehung zwischen K u. der wahren Gleichgewichtskonstante diskutiert. Zu den Kurven von gleichem K führe n Vff. orthogonale Trajektorien ein. Der Maximumwert von K beträgt  $\frac{\alpha \cdot (1-\alpha)^{1-\alpha} \cdot \beta}{(1+\beta)^{1+\beta}}$ , der für  $\beta = 0$  zu dem entsprechenden Wert von K für Serum red. wird. In diesem Ausdruck bedeutet  $\alpha$  den Quotienten  $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ , in dem  $n_1$  die Zahl der „freien“ Albuminmoll. bedeutet, die mit  $n_2$  Moll. „freiem“ Globulin,  $n_3$  Moll. „freiem“ Fibrinogen u.  $(n_1 + n_2 + n_3)$  Moll. von „vereinigtem Plasma-protein“ im Gleichgewicht stehen. Mit  $\beta$  wird der Quotient  $\frac{n_3}{n_1 + n_2}$  bezeichnet. Es wird auch die Frago diskutiert, ob die K-Werte für den Kliniker von Interesse sind. Anscheinend zeigt K in den Endstadien einer Krankheit fallende Tendenz. Fälle mit niedrigen K-Werten hatten schlechte Prognose. In 26 Prüfungen (an 20 Patienten) zeigten alle Fälle mit K unter 0,3800 tödlichen Ausgang. — Das Gewicht des hypothet. Plasmaeiweißmol. soll etwa 130 000 betragen. Vff. finden bei Annahme von 16 g% N in den einzelnen Eiweißfraktionen die Indices  $\alpha = 0,59$ ,  $\beta = 0,068$  u.  $K = \frac{R \cdot \alpha \cdot S}{R + S(1+R)^{1+\beta}}$ . K variierte von 0,3570—0,3947. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 153—77. Juni 1947. Sunderland, Royal Infirmary; Manchester, Univ.) 248.4572

A. L. Latner und R. Mowbray, *Blut-Ergothioneinwerte bei normalen Individuen und bei Thyrotoxicosis*. Bei Anwendung der Meth. des Vf. (vgl. C. 1949. I. 719) wurde gefunden, daß der Ergothionein (I) - Geh. der roten Blutkörperchen (nüchtern) in 4 Fällen von Thyrotoxicosis niedriger als n. u. in 2 anderen Fällen fast n. war. I wird bei Zugabe zum Blut anscheinend nicht von den Plasmaproteinen gebunden u. kann daher nach intravenöser Injektion leicht u. rasch durch die menschliche Niere ausgeschieden werden. (Biochem. J. 42. Proc. XXXV. 1948. Durham, Univ., King's Coll.) 362.4573

Melvin H. Knisely, Edward H. Bloch, Theodore S. Elliot und Louise Warner, *Geronnenes Blut*. Bericht über eine 16jährige Arbeit, die intravitale mkr. Beobachtungen an Tier u. Mensch hinsichtlich bestimmter Eigg. des Blutes, der Durchströmung u. Gefäßwand als Grundlage eines Vgl. physiol. u. patholog. Zirkulationsverhältnisse anwendet. Die Tiervers. (in Narkose u. mit Organdurchleuchtung) betrafen Frösche, Salamander, Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Katzen, Kaninchen, Hunde u. Affen. Am Menschen wurde das Verh. der Zirkulation im Bereich der Conjunctiva bulbi mit dem Binokularmikroskop studiert. — Normalerweise sind im zirkulierenden Blut niemals an Erythrocyten Agglutinationsphänomene oder Geldrollenbildg. zu sehen. Die Blutströmung erfolgt laminar oder in Stromlinien. Bei kranken Personen (600 nicht ausgewählte Fälle, Männer u. Frauen jeden Alters, Weiße u. Schwarze) sieht man intravitale Agglutination der Erythrocyten u. die verschied. Grade von Gerinnselbildg. u. Gefäßwandveränderung mit den Folgen für Durchblutung, Phagoocytose, Sedimentierung u. Abnahme der zirkulierenden Blutmenge. (Science [New York] 106. 431—40. 7/11. 1947. Chicago, Univ., Hull Labor. of Anatomy; Kopenhagen, Univ., Dep. of Zoophysiol.) 130.4573

Horst Hanson und Willi Schultze, *Zum ernährungsphysiologischen Wert von Eiweißhydrolysaten (Speisewürzen)*. Unter Heranziehung älterer Schrifttumsangaben wird an Hand von Mäuse- u. Rattenvers. darauf hingewiesen, daß Proteine durch Aufschluß mit Säuren an biolog. Wertigkeit erheblich einbüßen. Die Benutzung hochwertiger, auch ohne Säureaufschluß für die menschliche Ernährung verwertbarer Proteine zur Herst. von Speisewürzen wird aus diesen Gründen abgelehnt u. als geeignetes Material zur Herst. von Speisewürzen auf Prodd. verwiesen die ohne chem. Vorbehandlung der menschlichen Ernährung sowieso nicht nutzbar gemacht werden können, z. B.

Keratinprodukte. (Pharmazie 3. 340—46. Aug. 1948. Halle/Saale, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) 343.4586

Morton Pader, Daniel Melnick und Bernard L. Oser, *Faktoren, die die Ausnutzung von Lysin in hitzebehandeltem Casein beeinflussen*. Die von MELNICK, OSER u. WEISS (C. 1947. 213) aufgestellte Theorie, daß zur optimalen Ausnutzung der Nahrungsproteine auch alle lebensnotwendigen Aminosäuren während der Verdauung in den Mengen vorhanden sein müssen, die ihrem Bedarf entsprechen, wurde an der Verfügbarkeit von Lysin in hitzebehandeltem Casein bewiesen. Neben unbehandeltem Casein wurden zwei 1,5 bzw. 5 Stdn. auf 150° erhitze Präpp. untersucht. Ihr Lysingeh. erwies sich nach Säurehydrolyse bei mikrobiolog. Best. mit *Streptococcus faecalis* R (I) als so wenig voneinander abweichend, daß er nicht die Ursache für den geringeren Nährwert hitzebehandelter Caseins sein konnte. Diese sehen Vff. in der beträchtlich langsameren Verdaubarkeit hitzebehandelter Caseine mit Pepsin u. Pankreatin. Am Endpunkt der Verdauung ist die mikrobiolog. verwertbare Lysinmenge geringer als bei unbehandeltem Casein, jedoch nicht in dem Maße, um den geringen Nährwert erklären zu können. Weiter stellen Vff. fest, daß I Lysin in bestimmten Peptidbindungen verwerten kann, die wachstumsfördernder sind als die freie Aminosäure. (J. biol. Chemistry 172. 763 bis 769. Febr. 1948. Long Island City, Food Res. Laborr., Inc.; New York, Univ., Dep. of Chem.) 248.4586

John P. Bowland, Marion E. Ensminger und Tony J. Cunha, *Der Bedarf an einem nicht identifizierten Faktor oder an Faktoren für Wachstum, Fortpflanzung und Lactation von Ratten bei Fütterung mit gereinigten Futtermischungen*. Frühere eigene Verss. u. solche anderer Autoren hatten gezeigt, daß derartige Futtermischungen, die anscheinend alle bekannten Faktoren enthielten, mangelhaftes Wachstum oder anomale Fortpflanzung nicht verhinderten. Neue Verss. mit einem Gemisch aus 26,1 (%) gereinigtem Casein, 57,7 Saccharose, 11,0 Schmalz, 5,2 Mineralstoffen, den Vitaminen A, D, E, K, C, Thiamin, Riboflavin, Cholin, Nicotinsäure, Pantothensäure u. Pyridoxin ergaben nur mäßiges Wachstum, schwache Fortpflanzung u. völliges Fehlen der Lactation. Durch Zugabe von Folsäure wurde das Wachstum verschlechtert, die Fortpflanzung verbessert, ebenso auch die Lactation. Ähnlich war die Wrkg. einer Zugabe dieser Säure mit Biotin, Inosit u. p-Aminobenzoesäure. Eine alkohollösl. Leberfraktion hatte als Zugabe von 1% keinerlei Wirkung. Dagegen wurde durch Einbeziehung von 15% wasserfreiem Alfalfa in diese Nahrung anstatt Teilen von Casein u. Saccharose das Wachstum stark erhöht, die Fortpflanzung normalisiert u. die Lactation bedeutend verbessert. Alfalfa enthält demnach den Faktor oder die Faktoren, die bei derartigen synthet. Futtermischungen noch fehlen u. deren Natur noch nicht bekannt ist. (Arch. Biochemistry 16. 257—62. Febr. 1948. Pullman, State Coll. of Washington, Div. of Animal Husbandry.) 219.4586

Reidar F. Sognaes, *Eine mögliche Bedeutung der Reinigung der Nahrung für die Ätiologie der Zahncaries*. In Unterss. über Faktoren, die die Cariesempfindlichkeit der Nager beeinflussen (36 Mäuse, 53 Hamster, 15 Ratten), wurde durch Fütterung einer feingepulverten Nahrung (aus 67% Kohlenhydraten, vorwiegend Rohrzucker, mit den wesentlichen Faktoren ergänzt) Caries erzeugt, u. zwar bei Mäusen u. Ratten nur, wenn das Futter während der Zahnentw. gegeben wurde. Die Cariesempfindlichkeit wird vor dem Durchbruch der Zähne stark durch einen Faktor beeinflusst. Derartige Unterss. dürfen nicht an zu alten Tieren gemacht werden u. müssen sich auf 2 Generationen erstrecken. Noch nicht veröffentlichte Unterss. an 8 000 000 Kindern in 11 europäischen Ländern der letzten 50 Jahre ergaben eine auffallende Abnahme der Caries im Zusammenhang mit der Abnahme der Verwendung veredelter Kohlenhydrate. Für die Gruppe der Jahre 1943/1945, deren Zähne vor dem Durchbruch (während der Entw. bis zur vollen Reife) am längsten der Kriegskost (Kartoffeln, Kriegsbrot) ausgesetzt waren, konnte die stärkste Cariesabnahme nachgewiesen werden. (Science [New York] 106. 447—48. 7/11. 1947. Boston, Harvard School of Dental Med.) 130.4586

T. T. Gluchenki, *Zur Frage des Stoffwechsels bei Ekzemen*. Bei Ekzem tritt eine Acidose des Blutes auf, die bes. durch die Intensität u. Ausdehnung des Prozesses bedingt ist. Alter u. Geschlecht der erkrankten Person spielen dabei keine Rolle. Bei Abheilung des Prozesses wird die Alkalireserve des Blutes wieder auf ihre Norm eingestellt u. somit das Säure-Basen-Verhältnis in den physiol. Gleichgewichtszustand gebracht. Bei akutem Ekzem wurde eine starke Abnahme der Alkalireserve beobachtet, die bes. eklatant war bei ausgedehnten nässenden Ekzemen, hierbei findet sich auch eine starke NH<sub>3</sub>-Ausscheidung im Harn. Bei chron. Ekzemen sind diese Befunde weniger stark ausgeprägt, sie werden erst wieder deutlicher bei Exacerbation der Erkrankung.

Die geschilderten Befunde geben einen Hinweis auf die Behandlung des Ekzems. Erhöhung der Stoffwechsellaage sowie der Oxydationsvorgänge im Organismus wird als Therapie vorgeschlagen. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1947. 24—28. Lemberg, Med. Inst.) 396.4596

Israel S. Kleiner, Human biochemistry. 2nd ed. St. Louis: C. V. Mosby, (649 S.) \$7.—

Hugo Rothaug, Zum Chemismus der biologischen Gallenfarbstoffreduktion. (6 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) München, Med. F., Diss. vom 30/5. 1947.

Gertrud Marla Ruby, Über die Wirkung der Schwefelamino-säuren auf den Zuckerstoffwechsel und auf das Elektrocardiogramm. (19 gez. Bl., 5 Tab. u. 3 Taf.) 4°. (Maschinenschr.) Freiburg, Med. F., Diss. vom 1/8. 1948.

Emil Sann, Der Einfluß des Nicotins in der Grenzdosis auf die Adrenalinsekretion der Nebennieren. (16 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. vom 10/2. 1947.

### E<sub>g</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

R. P. Walton, C. B. Preacher und W. M. Cannon, *Akute und chronische Toxizität eines aliphatischen Amins: Methylaminoisoocten (Octin)*. Bei intravenösen Gaben wurde für *Methylaminoisooctenhydrochlorid* an Mäusen eine LD<sub>50</sub> von 17,5 mg/kg, an Kaninchen von 17,6 mg/kg u. an Hunden von 25,8 mg/kg ermittelt. Bei subcutaner Applikation betragen die entsprechenden Dosen 171 mg/kg, 101 mg/kg u. 76,3 mg/kg. Bei oralen Gaben fand sich an Hunden eine LD<sub>50</sub> von 148 mg/kg. Das Vergiftungsbild ähnelte dem bei Cocainexcitationen. Die Tiere starben unter den Anzeichen einer akuten Herzschwäche. Am isolierten Kaninchenherzen konnte im allg. dieser depressive Effekt ebenfalls beobachtet werden, desgleichen an Hunden mit freigelegtem Herzen nach intravenöser Injektion. Kleine Dosen (0,5—10,0 mg/kg) bewirkten einen biphas. Verlauf mit nachfolgendem pressor. Effekt. Mit 20 mg/kg Octinhydrochlorid über 66—132 Tage behandelte Hähne zeigten prakt. keine gangränösen Erscheinungen am Kamm, während mit Ergotaminatartrat behandelte Tiere bereits nach 5 Tagen schwere Schädigungen aufwiesen. Chron. Fütterungsverss. an weißen Mäusen (nach 195 Tagen insgesamt 7,6 g) u. Hunden (innerhalb 316 Tagen 13,2 g) u. tägliche intramuskuläre Injektionen über 127 Tage an Hunden (insgesamt 0,9 g) ließen keine Schädigungen erkennen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 214—25. März 1948. Charleston, Med. Coll. of South Carolina, Dep. of Pharmacol. and Pathol.) 439.4608

A. v. Angyan und K. Lissak, *Neue Ergebnisse über die Rolle des Acetylcholins in der Übertragung der Erregung auf die neuromuskuläre Synapse*. Die Verss. wurden am Nerv-Muskelprep. des *M. hyoglossus* u. *N. hypoglossus* von Winterfröschen (Esculenten) angesetzt. Beobachtung unter dem Mikroskop in einer bes. konstruierten Kammer. Dosierung in dem Bereich 10<sup>-10</sup>—10<sup>-8</sup> verursacht nur kurze, schnelle Zuckungen ohne Veränderung der elektr. Reizschwelle. Dosierung in mittleren Konz. (10<sup>-8</sup>—10<sup>-4</sup>) verändert die elektr. Reizschwelle (Erhöhung). Große Dosen Acetylcholin wirken nicotinarartig, dabei wird die elektr. Reizbarkeit aufgehoben. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 166—68. 1947.) 396.4608

A. W. Golubzowa und P. F. Minajew, *Über die chemische Natur des im Gehirn enthaltenen Stoffes, der den Muskel auf Acetylcholin sensibilisiert*. Hirnbrei (I) verursacht bei chem. Reizung des Muskels mit Acetylcholin (II) eine stärkere Verkürzung, als sie bei Reizung mit II allein eintritt. I allein zeigt keine Wrkg. am Muskel. Gekochter I zeigt einen stärkeren sensibilisierenden Effekt. Die Ausfällung des Proteins von I durch CCl<sub>3</sub>COOH hebt die sensibilisierende Wrkg. nicht auf. nHCl zerstört den sensibilisierenden Faktor von I, wenn nHCl mit I 7 Min. lang gekocht wird. Der durch diese Hydrolyse gewonnene I enthält eine größere Menge an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als das proteinfreie Filtrat. Es wird angenommen, daß der sensibilisierende Wirkstoff eine labile P-Verb. ist, die durch die Hydrolyse mit nHCl zerstört wird. Adenosintriphosphorsäure (III) zeigt dieselbe sensibilisierende Wrkg. auf II wie I, daher ist es möglich, daß III neben anderen P-haltigen Verb. die Sensibilisierung bewirkt, denn auch die ebenfalls P-haltige Co-carboxylase wirkt sensibilisierend auf den Muskel bei II-Einwirkung. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 169—72. 1947. Moskau, Physiol. Labor. des Inst. für biolog. u. med. Chem. der Akad. der med. Wiss. der UdSSR u. des Zentralinst. für Bäderkunde.) 396.4608

Carl Riebeling, *Zur parenteralen Therapie mit Aminophenazon*. Eine 20%ig. Aminophenazon-(Pyramidon-)Lsg. wurde unter dem Namen *Anioxol* (I) klin. geprüft. Bei langsamer Injektion intravenös (wegen der Hypertonie der Lsg.) werden unerwünschte Krämpfe mit Sicherheit vermieden. Die Erfolge waren bes. bei Neuritiden,

Neuralgien u. auch bei entzündlichen Gelenkerkrankungen sehr gut. Neben raschem Schwinden der Schmerzen, oft schon nach einer oder nach wenigen Injektionen, sowie auch der Entzündungserscheinungen fiel auch eine gewisse roborierende Wrkg. auf. Beim Vers. einer Behandlung der multiplen Sklerose u. von Parkinsonismen wurde eine bisher nicht bekannte spasmolyt. Wrkg. des Pyramidons in dieser Anwendungsform auf die quergestreifte Muskulatur beobachtet. Auch die vegetativen Funktionen wurden gebessert (Verschwinden von Inkontinenz). Durch konsequente Behandlung u. Überwindung des zunächst auftretenden „Muskelkaters“ können sowohl bei multipler Sklerose wie auch bei Encephalitikern Dauererfolge erzielt werden. Migräneanfälle wurden durch I stets prompt kuptiert. Dauererfolg wurde jedoch nur bei einem Teil der Fälle verzeichnet. Bei leichten Depressions- u. Erschöpfungszuständen wurden durch Injektionen von 2 cem euphorisierende u. sedative Wrkgg. erzielt. Größere Gaben rasch injiziert (6—8 cem) eignen sich zur psychiatr. Schocktherapie. Ein etwas milder wirkendes u. bes. für die Behandlung von Entzündungszuständen gedachtes Präp. aus Ca, Pyramidon u. Salicylsäure wird ebenso wie I von der Firma BRUNNENGRÄBER unter dem Namen *Capysal* angeboten. (Dtsch. med. Wschr. 73. 251—53. 11/6. 1948. Hamburg, Univ., Psychiatr. u. Nervenklinik.) 120.4608

N. I. Nikolajewa, *Der Einfluß einiger Farbstoffe auf die Thrombocytenzahl, den Prothrombinspiegel und die Blutgerinnungszeit.* Die intravenöse Injektion von Kongorot, Gentianaviolett u. Methylenblau (Dosis 2,5 mg/kg) vermehrt am Kaninchen die Thrombocytenzahl im Verlauf von 9—11 Stdn., Wirkungsmaximum 3—5 Stdn. nach der Injektion. Auch der Prothrombinspiegel wird innerhalb von 4—5 Stdn. erhöht (Wirkungsmaximum 3 Stdn.). Parallel geht eine Beschleunigung der Blutgerinnung mit einem Wirkungsmaximum von 5—7 Stdn. nach der Injektion. *Indigocarmine* (1,5 mg/kg) hat keinen Einfl. auf die erwähnten Eigg. des Blutes. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 215—18. 1947. Saratow, Med. Inst., Lehrstuhl für Physiол.) 396.4608

Ss. L. Lewin, *Die Sekretion der Speicheldrüsen des Menschen nach Pilocarpingaben bei verschiedenen Affektionen des Gehirns.* Bei Affektionen peripherer sowie zentraler Teile sekretor. Nervenfasern bewirkt *Pilocarpin* auf der Seite der Affektion eine erhöhte Sekretion der Ohrspeicheldrüse. Bei Affektionen des Großhirns erfolgt diese Wrkg. auf der entgegengesetzten Seite. Anwendung des Pilocarpins zur Differentialdiagnose von supra- u. subtentoriellen Prozessen, wie zur Diagnostizierung von Brüchen der Pyramide des Schläfenbeins, wird empfohlen. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 194—96. 1947. Leningrad, Pädiatr. Inst.) 396.4608

M. Ratschow, *Entstehung und Verhütung von Eiweißmangelstörungen.* Vortrag. Vf. unterscheidet Eiweißmangelschäden u. Eiweißmangelkrankheiten u. unter letzteren die feuchte ödematöse von der trockenen dystroph. Form. Die Symptomatologie der einzelnen Formen wird eingehend besprochen. Dem *Vitamin-B<sub>1</sub>*-Mangel, dem früher für gewisse ödematöse Formen eine prim. Bedeutung zuerkannte wurde, wird jetzt nur noch eine sek. Bedeutung zuerkannt. Das normalbuminot. Spätödem kann sowohl bei der feuchten wie auch bei trockenen Formen vorkommen. Behandlung mit *Cystin* (I) kann den Eintritt aller Eiweißmangelercheinungen zeitlich hinausschieben. Außerdem führte die Behandlung mit I, allerdings nur bei einem Teil der Fälle, zur Ausschwemmung von Ödemen bei vermindertem Serumweißgehalt. Der Haarwuchs wurde durch I oft gebessert, u. bei dystroph. Mangelercheinungen heilten sek. Infektionen oft überraschend rasch ab. Die Erfolge mit I sind jedoch leider inkonstant, u. sie lassen sich im Einzelfalle nicht voraussagen. Brüchigkeit der Nägel kann zwar als Kennzeichen von „Acystinosen“ gewertet werden, doch garantiert das Vorhandensein dieses Symptoms auch kein Ansprechen auf I, u. sein Fehlen schließt die Wirksamkeit von I auch nicht aus. Beziehungen des I zur Cyanentgiftung u. zum Rhodanstoffwechsel werden diskutiert. Weitere Möglichkeiten des Wirkungsmechanismus des I werden besprochen; Überdosierung von I führt zu Darmblutungen u. Nierenschäden. Ähnlich schädlich wirken isolierte Gaben von *Glutaminsäure*, *Glykokoll* oder *Thyroxin*, während Aminosäuregemische gut vertragen werden. Gleichzeitige Gaben von *Insulin* u. *Traubenzucker* sind von Nutzen. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 2—7. 1/1. 1948. Halle-Wittenberg, Univ., Med. Poliklinik.) 120.4608

R. Völker und D. Krause, *Die Allgemeinnarkose bei Tieren.* In kurzem Übersichtsref. werden Vor- u. Nachteile der einzelnen Narkosetechniken u. der verschied. Narkosemittel krit. abgewogen u. ihre Indicationsgebiete u. ihre Anwendbarkeit bei verschied. Tieren abgegrenzt. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 81—84. 15/3. 1948.) 120.4614

H. Flörcken, *Die praktische Bedeutung der Stickoxydulnarkose*. Vf. nimmt die nunmehr wieder gegebene Möglichkeit, auch in Deutschland *Lachgasnarkosen* durchzuführen, zum Anlaß, einen kurzen histor. Überblick über diese Narkoseart zu geben, u. berichtet darüber hinaus kurz über seine eigenen Erfahrungen damit. Auch die Kombinationen mit *Avertin*, *Evipan* u. *Ae.* werden erwähnt. (Dtsch. med. Wschr. 73. 251. 11/6. 1948. Frankfurt a. M., St. Marien-Krankenhaus.) 120.4614

R. S. Teague und Mervin Perdue, *Der Einfluß der Äther- und Dial-Urethan-Narkose auf den Übertritt von Sulfathiazol in die Cerebrospinalflüssigkeit*. An Hunden wurde nach intraperitonealer bzw. intraduodenaler Injektion von *Sulfathiazol* der Spiegel in Blut u. Liquor festgestellt u. das Verhältnis Liquor/Blut errechnet. Die Werte lagen bei mit *Dial-Urethan* narkotisierten Tieren um 20%, bei *Äthernarkosen* um 80% höher, bei letzteren waren auch die Blutwerte erhöht. Dieser vermehrte Übertritt des *Sulfathiazols* in den Liquor dürfte in der Hauptsache auf Änderung der Gesamthirndurchblutung u. des Zustandes der Hirncapillaren zurückzuführen sein. Eine Beeinflussung durch Verschiebung der O<sub>2</sub>-Sättigung des Blutes, der CO<sub>2</sub>-Spannung u. des Blutdruckes (Narkosewrkg.) wird diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 277—82. März 1948. Birmingham, Ala., Med. Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) 439.4614

Ju. W. Beringer, *Die Letalität bei der Hexenalnarkose*. Von dem in Rußland hergestellten *Evipan*präp. *Hexenal* sind in der Literatur von 1936—1946 über 10000 Narkosefälle beschrieben. Hinzu kommen noch die Narkosen in den Lazaretten während des Krieges. Bekannt sind 12 Todesfälle, wovon 5 auf Folgen der Operation selbst zurückgeführt werden können. Vf. empfiehlt krit. Dosierung: ältere kachekt. Kranke dürfen nicht so hohe Dosen bekommen wie junge kräftige Personen. Die meisten Todesfälle nach *Hexenal* stammen aus den ersten Jahren seiner Anwendung, als die Ärzte die Eigg. des Präp. noch nicht genügend kannten. (Хирургия [Chirurgie] 1948. Nr. 1. 34—40. Jan. Leningrad, Med. Inst., Lehrstuhl für allg. Chirurgie.) 424.4614

Herbert Gries, *Erfahrungen mit Scopolamin-Eukodal-Ephetonin in der Chirurgie des Kopfes und Halses, insbesondere der Hirn- und Kiefer-Gesichtschirurgie*. Vf. hat *Scopolamin-Eukodal-Ephetonin* (SEE I u. II), meist in Kombination mit Lokalanästhesie, in vielen Fällen von Hirnverletzungen, Kopf-, Gesichts-, Kiefer- u. Halschirurgie mit gutem Erfolg angewendet. Bei länger dauernden Operationen war die Wrkg. jedoch nicht nachhaltig genug u. beim Nachspritzen von *SEE* ereigneten sich Zwischenfälle in Form von motor. Unruhe sowie Übererregbarkeit der Patienten. Vf. führt dies auf raschere Ausscheidung des *Ephetonins* u. Kumulation des *Scopolamins* zurück. Zwei schwere Zwischenfälle, davon einer tödlich, werden kurz beschrieben. (Zahnärztl. Welt 3. 46—47. Febr. 1948. Essen, Pilotstr. 3.) 120.4614

Hans T. A. Haas, *Diuretica der Harnstoff- und Purinkörperreihe*. Vf. gibt einen umfassenden Überblick über den Stand der chem. u. pharmakol. Forschung unter eingehender Berücksichtigung der einschlägigen Literatur u. eigener Erfahrungen. (Pharmazie 3. 97—103. März. 1948. Bonn, Univ., Pharmakol. Inst.) 120.4617

Karl Haszler, *Über Anwendung der Sulfonamide nach aseptischen Operationen*. Berichte über gute Resultate mit *Sulfonamid*verabreichung nach asept. Operationen unter dürrtigen Verhältnissen ohne Nebenerscheinungen (359 Fälle). Es wurde eine prim. Wundinfektion vermieden u. eine abortive, also prakt. u. klin. prim. Heilung erreicht. (Med. Klin. 43. 233—35. April 1948. Föhrenwald, UNNRA-Hosp.) 130.4619

Karger und Krause, *Zur Toxizität des Marfanil-Prontalbins*. Zwischenfälle bei der Anwendung von *Marfanil-Prontalbin* (I) bei Operationen an Hunden veranlaßten Vers. zur Ermittlung der Verträglichkeit. Es wurden Gaben von 0,4—1,0 g je kg teils als Aufschwemmung in die Bauchhöhle injiziert, teils in Narkose durch Bauchschnitt als Pulver in die Bauchhöhle eingebracht. Nach 10—15 Min. traten Speichelfluß u. Erbrechen auf, es folgten Benommenheit, unkoordinierte Bewegungen u. Schwäche der Nachhand. Nach 20—30 Min. traten ton.-klon. Krämpfe, Jaulen, Winseln, schließlich Koma u. entweder langsame Erholung oder Tod auf. Sektionen waren ergebnislos. Die mittlere tödliche Dosis, nach KÄRBER berechnet, war 0,52 g je kg. Einzelne Bestimmungen des Blutspiegels an I ergaben Werte zwischen 20 u. 60 mg%. Warnung zur Vorsicht bei der Anwendung von I, bes. an Stellen guter Resorption u. ohne Kontrolle der Dosis. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 84—87. 15/3. 1948. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Pharmakol. Inst. u. Klinik.) 120.4619

E. Bruens, *Über den sichtbaren Einfluß hochprozentiger Sulfonamidinstillationen auf die Gewebe des Neugeborenen bei Gonoblennorrhöe*. Beobachtungen über die Lokal-

behandlung der Gonoblennorrhöe mit Instillationen von 10—30%ig. *Albucidlsgg.* (1stündlich bis zu 20 Stdn.) bzw. 10—20%ig. *Cibazolsgg.* halbstündlich. Es traten auf: Lidödem als Rk. auf die hochkonz. Lsgg., mit beginnender Heilung zunehmende Abbläsung der Bindehaut, gegebenenfalls Erscheinen eines grauroten Farbtons. Es wird die Möglichkeit einer prim. Corneeschädigung erwogen. In manchen Fällen traten flüchtige Hauterytheme auf, ferner eine gewisse Unruhe u. Schmerzäußerungen des Säuglings. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 112. 251—55. 1947. Wiedenbrück.) 130.4619

F. I. Misgeld, *Probleme der Penicillinbehandlung in der inneren Medizin.* Erfahrungen betr. erweiterte Indicationen der *Penicillin(I)*-Behandlung. In jedem Fall ist durch individuelle Dosierung der bakteriostatische Spiegel am Ort der Wrkg. aufrechtzuerhalten. I wird zweckmäßig auch nach Abschluß des klin. Krankheitsbildes gegeben, was bei Pneumonien u. Empyemen wesentliche Besserungen brachte. Bei schwerer Diphtherie hat die rechtzeitige Kombination von I u. Serum Erfolge gebracht. Prophylakt. u. präoperativ ist I bei Pleuritiden zu empfehlen. (Med. Klin. 43. 225—27. April 1948. Berlin-Friedenau, Augusta-Viktoria-Krankenhaus.) 130.4619

B. Ja. Kaplan, *Die kombinierte Behandlung von Gonorrhöe mit Penicillin und Sulfidin.* Die kombinierte *Penicillin-Sulfonamid*-Therapie der Gonorrhöe hat eine mächtige Wrkg. bei akuten, chron. sowie sulfonamidresistenten Krankheitsfällen. Diese Therapie ist auch anwendbar in ambulanter Behandlung. Versager in 2,8% der Fälle. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1947. 34—36. Med. Stalin-Inst., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) 396.4619

F. D. Drobis, *Die Konzentration des Arsens im Blut und die Dynamik seiner Entfernung aus dem Organismus bei der Heilung von Syphilis mit Osarsol.* Das Präp. *Osarsol* ist gut verträglich trotz hohen As-Gehaltes. Die As-Ausscheidung erfolgt im wesentlichen durch die Nieren, sie ist bei einer Pause von 3 Tagen in der Medikation relativ geringer als bei einer Pause von nur 2 Tagen, dafür ist die Ausscheidung in den Fäces größer. Die Schwankung des As-Blutspiegels ist jedoch bei einer Pause von 3 bzw. 2 Tagen nur gering. Der Blutspiegel betrug im Mittel 31% bzw. 38% des eingenommenen As. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1947. 15—19. Swerdlowsk, Dermatol.-venerol. Inst., Biochem. Labor.) 396.4624

Klaus Thomsen, *Über die Behandlung des vaginalen Fluors mit Ichthöstrenzäpfchen.* Für die Behandlung des durch Ausfall oder Herabsetzung der Ovarialfunktion bedingten Fluors, bes. bei der Colpitis senilis, wird *Ichthöstren*, eine Kombination von Ichthyol u. östrogenen Stoffen, empfohlen.  $\frac{1}{2}$ —1 Zäpfchen 5 Tage lang ohne Spülung, nach den Menses 2mal  $\frac{1}{2}$  Zäpfchen, führen zur Abheilung der Epithelschädigung. Zunahme des Glykogens u. Rückgang der subepithelialen Infiltrate. (Med. Klin. 43. 242. April 1948. Hamburg-Eppendorf, Univ., Frauenklinik.) 130.4628

J. Herzberg, *Erkennung und Behandlung der parasitären Bartflechte (follikuläre Trichophytie).* Die Symptomatologie der follikulären Trichophytie wird eingehend geschildert. Die Differentialdiagnose gegenüber anderen Erkrankungen u. die Sicherung der Diagnose durch den Pilznachweis u. durch Cutanrk. mit *Trichophylin* werden besprochen. Die Therapie beginnt mit Umschlägen mit 1:8 verd. essigsaurer Tonerde u. Salbenverbänden mit  $\frac{1}{2}$ %ig. *Salicylvaseline*. Anschließend desensibilisierende *Trichophytinkur* entweder in fallenden Verdünnungen intradermal oder in steigenden Konz. subcutan. 6 Injektionen in 5- bis 7tägigen Abständen genügen meist. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 182—84. 15/3. 1948. Berlin, Rudolf-Virechow-Krankenhaus.) 120.4628

Werner Schulz, *Über ein neuartiges Mittel zur Bekämpfung allergischer Erkrankungen.* An einigen klin. Beobachtungen wird die schnelle Wrkg. des *Aspasans* (*Diphenylpiperidinopropan*) im allerg. Anfall durch Unwirksamwerden des in der 2. Phase der allerg. Rk. entstehenden Histamins aufgezeigt. (Dtsch. med. Rdsch. 1. 442—43. Dez. 1947. Bredstedt.) 130.4628

K.-H. Elsaesser, *Nervenlähmungen durch Weichigelit (Orthotrikresylphosphat-Intoxikation).* Nach allg. Vorbemerkungen über die *o-Trikresylphosphat*vergiftung u. ihr Vork. bei Anwendung von *Igelit* werden 4 einschlägige Fälle u. der Mechanismus ihres Zustandekommens beschrieben: durch Dest. von Branntwein unter Verwendung von Igelitschlauch als Kühler, durch Verweilen Trichloräthylen enthaltender Mohnpreßrückstände in Igelitmarktasse u. Herst. von Mohnkuchen aus dem durch Kochen vom Trichloräthylen befreiten Material, durch Einschlagen von Butter in *Igelitfolie* u. durch Tragen von Igelitschuhen bei gleichzeitiger Fußpflege durch Fettcremes u.

A.-Umschläge. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 168—70. 15/3. 1948. Wernigerode, Harz, Inst. für Med. Forsch.) 120.4650

W. Fischer, *Eine Vergiftung mit Quadronal*. Beschreibung eines Selbstmordes mit 18 Tabletten Quadronal bei einem 21jährigen Studenten (1 Tablette = 0,175 g Antipyrin, 0,175 g Phenacetin, 0,05 g Lactylphenetidin u. 0,05 g Coffein). Der Sektionsbefund ergab schwere Gefäßschädigungen der Magendarmschleimhaut, Methämoglobinbildung, Thrombosen u. sek. Nierenveränderungen. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 302—04. 15/5. 1948. Jona, Univ., Pathol. Inst.) 130.4650

R. Paschke, *Massenerkrankung an Durchfällen nach Kartoffelgenuß (Solaminvergiftung)*. Vf. bezieht eine epidemiceartige, vorwiegend bei „Normalverbrauchern“ in den Monaten Juni/Juli aufgetretene Durchfallerkrankung, bei der sich keine Infektion als Ursache nachweisen ließ u. bei der auch Diätfehler ausgeschlossen erschienen, auf eine durch den Genuß stark ausgekeimter Kartoffeln zurückzuführende Solaminvergiftung. Die einschlägige Literatur wird kurz besprochen. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 180—81. 15/3. 1948. Emskirchen, Mfr.) 120.4650

Ernst Kröber, *Symptomatische Psychosen bei Tollkirschenvergiftung*. Die Verlagerung von Bevölkerungsteilen u. die dadurch bedingte Unkenntnis der Pflanzenwelt der neuen Umgebung geben Veranlassung zur Häufung von Vergiftungen, darunter auch Tollkirschenvergiftungen. Es wurden 2 Fälle nach Einnahme von 8—10 Tollkirschen beschrieben, die unter dem Bild akuter Verwirrtheitszustände, in einem Falle mit Koma, verliefen u. unter der Fehldiagnose Schizophrenie eingeliefert wurden. Vf. macht auf die Gefahren aufmerksam, die durch die auch bei diesen Fällen verabfolgte Scopolamininjektion heraufbeschworen werden können. Man sollte auch bei Schizophrenieverdacht sparsamer mit diesem Medikament umgehen, das im Falle der Verwechslung mit Tollkirschenvergiftung kontraindiziert ist. (Dtsch. med. Wschr. 73. 244—45. 11/6. 1948. Bielefeld, Anstalt Bethel.) 120.4650

K. H. Tietze und H. J. Schulz, *Über die Meldevergiftung*. Kurzer klin. Bericht über zwei Fälle. Bei einem traten die Erscheinungen nach erstmaligem, beim zweiten nach wiederholtem Meldegenuß auf. Sie bestanden in Parästhesien, Anschwellungen der Haut, bes. an dem Licht ausgesetzten Stellen, Ödemen, Gelbfärbung der Haut (Carotinämie), Akrocyanosen u. Hautblutungen. Es wird diskutiert, ob der Melde selbst oder einzelnen Arten oder den Ausscheidungen schmarotzender Blattläuse eine ursächliche Bedeutung zukommt. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 177—80. 15/3. 1948. Leipzig, Univ., Med. Klinik.) 120.4650

Paul Heß, Röntgen- und Radjumbehandlung. Ein Leitfaden für die Praxis. Berlin: Urban & Schwarzenberg. 1948. (VII+147 S. m. 30 Abb.) 4°. = Sonderbände zur Strahlentherapie. Bd. 24. DM 10,—.

Tido Thiemes, Untersuchungen über den Einfluß des Äthylurethans auf die Empfindlichkeit des Eiweißes gegenüber dem Wasserstoffion. (37 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Greifswald, Med. F., Diss. vom 11/6. 1948.

C. H. Thiemes and T. J. Haley, *Clinical Toxicology*. 2nd ed. London: Kilmington. 1948. (373 S.) 22 s. 6 d.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

A. Chlebnikowa und O. Grudskaja, *Acidophile Pasten*. Heilpaste für äußerliche Anwendung zur Heilung infizierter eitrigter Wunden u. ähnlichem, ebenso zum Heilen von Magen- u. Darmerkrankungen, wird aus Vollmilch durch Einsäuern hergestellt. Eine süße Variation entsteht durch Vermischung des sauren Präp. mit Zuckersirup auf Walzwerken. Sie ist bes. geeignet für innere Anwendung u. kann auch aus Magermilch hergestellt werden. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 1. 43—44. Jan. 1948. Allunions wiss. Forsch.-Inst. der Milchindustrie.) 315.4796

Henning Koefoed, *Über die Herstellung von Nicotinsäurelösung zur Injektion mit wohldefinierter Wasserstoffionkonzentration*. Eine solche Lsg. wird hergestellt aus 50 g Nicotinsäure, 350 cm nNaOH, sterilisiertem dest. W. nach Bedarf. Die Lsg. zeigt pH 5,6, auch wenn das verwendete Nicotinsäurepräp. nicht den vorgeschriebenen Geh. von wenigstens 99,1% besitzt, da in diesem pH-Gebiet Pufferwrkg. vorliegt. Gibt man dagegen zur Nicotinsäure die äquivalente nNaOH-Menge (8,125 cm/g), so besteht Gefahr, daß bei Verwendung eines nicht ganz reinen Präp. pH-Werte > 11 erreicht u. Schmerzen u. Nekrosen bei subcutaner oder intramuskulärer Injektion ausgelöst werden. (Arch. Pharmac. og Chem. 54. (104.) 241—44. 2/3. 1947. Bispebjerg, Hospitalsapotheke.) 183.4806

Franz Gräser, *Anfertigung steriler Lösungen in der Apotheke*. Ergänzung und Berichtigung einer vorhergehenden Veröffentlichung (vgl. C. 1948. II. 991). (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 302. 30/9. 1948.) 281.4836



**Herbert Schindler**, *Bemerkungen zur Vitalischen Atropinreaktion*. Das HAB (1934) schreibt zur Identitätsprüfung von homöopath. Belladonnatinktur die Atropinrk. nach VITALI nach Ausschüttelung mit Ac. in alkal. Lsg. vor. Vf. beobachtete, daß unreiner Ac. bereits allein eine positive Rk. hervorruft. Die Ursache dieser Rk. konnte nicht festgestellt werden. Durch Dest. des unreinen Ac. kann diese Fehlerquelle beseitigt werden. Vf. schlägt vor, den zu verwendenden Ac. vorher mit VITALISchem Reagens zu prüfen u., wenn nötig, zu destillieren. (Süddscht. Apotheker-Ztg. 88. 297 bis 298. 30/9. 1948. Karlsruhe, Zweigbetrieb Wiesau, Oberpfalz, Wissenschaftl. Labor. der Firma Dr. Willmar Schwabe, G. m. b. H.) 281.4880

**Nipa Laboratories, Ltd., und Erich Boehm**, Cardiff, Wales, England, *Baktericid*,  $\text{CH}_2\text{-OH}$  bestehend aus Äthern der allg. Formel  $\text{CH}_2\text{-OR}$ , worin Reine Aryl- oder Aralkylgruppe darstellt. Wirkungsbeispiele für Äthylenglykolphenyläther, Äthylenglykol-p-chlorphenyläther u. Äthylenglykol-o-kresyläther. Die Stoffe können mit pulverförmigen Trägerstoffen (Talkum), in Lsgg., Suspensionen oder in Salben angewendet werden. Die angewendeten Mengen betragen 0,03—2,5%. (A. P. 2 451 149 vom 27/11. 1943, ausg. 12/10. 1948. E. Prior. 16/11. 1942.) 823.4806

**Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Ferdinand B. Zienty und George W. Steahly**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Fungicid und Baktericid*, bestehend aus 1-(4-Isopropylbenzyl)-piperazin, bzw. dessen Chlorid oder Sulfat. Es wird durch Erhitzen von 4-Isopropylbenzylchlorid mit Piperazin auf 120—130° unter Rühren während 18 Stdn. erhalten. Nach Behandeln mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., Entfernen des überschüssigen Piperazins, Dest. u. Redest. wird das Prod. mit Kp.  $\text{e} \rightarrow 155\text{—}157^\circ$  rein dargestellt. In wss. Lsg. der Salze, als Dispersion oder Öl-in-W.-Emulsion dient das Mittel zur Behandlung der Haut bei Furunkulose, von Stoffen u. Leder. (A. P. 2 451 645 vom 24/5. 1947, ausg. 19/10. 1948.) 823.4806

**Therapeutic Research Corp., Ltd.**, London, übert. von: **Thomas Hobson Mead und Maurice Vincent Stack**, London, und **Ernest Lester Smith**, North Harrow, England, *Nährlösung für Penicilliumzüchtung*, bestehend aus den üblichen Ansätzen, denen außer Eiweißhydrolysaten, z. B. Caseinhydrolysat, noch Mengen bis 1% von  $\beta$ -Phenyläthylamin oder  $\beta$ -p-Oxyphenyläthylamin, bzw. deren Salze, zugesetzt sind. Erhöhung der Penicillinbildung. (A. P. 2 451 853 vom 4/8. 1945, ausg. 19/10. 1948. E. Prior. 31/10. 1944.) 823.4806

**E. R. Squibb & Sons**, New York, N. Y., übert. von: **Bacon F. Chow**, Highland Park, N. J., V. St. A., *Herstellung eines Penicillin-Eiweißproduktes*. Ein Teil einer wss., auf pH 7,8 gepufferten Lsg. des reinen krystallinen Na-Penicillins wird zu 9 Teilen einer 4%ig. Lsg. eines menschlichen Serumalbumins gegeben. Nach 12—16 Stdn. bei 1—5° wird die Verb. mit absol. A. (bis die Lsg. 40% A. enthält) gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird der Nd. noch 2mal mit 40%ig. A. gewaschen. Das Pulver kann unmittelfar oder in Form von lyophilen Lsgg. verwendet werden. Wesentlich ist die längere Wirkungsdauer des Präp. gegenüber gewöhnlichem Na-Penicillin. (A. P. 2 446 974 vom 23/9. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 823.4806

**Wallerstein Co., Inc.**, übert. von: **James S. Wallerstein und Ralph Thomas Alba**, New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Enzymen* aus wss. Lsgg. oder Suspensionen. Die in üblicher Weise eluierten Enzyme von Pflanzen- oder Tierteilen oder von Mikroorganismen werden entweder mit alkal. oder saurer Ligninlsg. versetzt u. der Enzym-Lignin-Komplex abzentrifugiert, gewaschen u. getrocknet. Das Wiederinlösungbringen der Enzyme erfolgt dann bei dem für ihre Aktivität optimalen pH-Wert. Anwendbar für die pH-Werte von 5—11. Beispiele für trypt. u. diastat. Enzyme. (A. P. 2 452 000 vom 24/3. 1945, ausg. 19/10. 1948.) 823.4808

**Vico Products Inc.**, übert. von: **Ben Maizel und Irving Gerson**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Cocarboxylase, Thiaminsulfat, -phosphat, -HBr oder -HCl*, bes. das letztere werden bei Temp. zwischen 100 u. 200°, bes. bei 120—140°, mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von einem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Geh. von 75—81% zur Rk. gebracht. Diese ist in einigen Min. beendet. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 30—40° abgekühlt u. anschließend in Eiswasser gegossen, wobei Hydrolyse eintritt. Die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  muß in solcher Menge angewandt werden, daß 1. das Thiamin vollständig verestert, 2. die HCl im Thiamin-HCl durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ersetzt u. 3. das bei der Rk. entstehende W. absorbiert wird; zweckmäßigerweise wendet man einen 2—7fachen Überschuß von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  an, z. B. 250 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit 80%  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf 35 g Thiamin-HCl. Aus dem Reaktionsgemisch wird HCl durch ein starkes Vakuum u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch Ausfällung mit einer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension entfernt. Das Filtrat

wird dann im Vakuum auf 60 ccm eingedampft u. die Cocarboxylase durch ein Gemisch von A. + Ac. 1:2 extrahiert. Beim Abkühlen auf 5° kryst. die Cocarboxylase aus. (A. P. 2 435 750 vom 7/7. 1945, ausg. 10/2. 1948.) 805.4808

Council on Pharmacy and Chemistry of the American Medical Association, Philadelphia and London, New and non-official remedies. London: Manufacturing Chemist. 1947. (749 S. n. Index) 21s.

## G. Analyse. Laboratorium.

Pierre Souchay und Dora Peschanski, *Beitrag zur Untersuchung der Erscheinung der Kondensation in der anorganischen Chemie*. III. Mitt. *Anwendung der Lichtabsorptionsmessungen*. (II. vgl. Bull. Soc. chim. France Mém. [5] 15. [1948.] 143.) Mit Hilfe des Spektrophotometr. Verf. u. unter Verwendung verschied. Verdünnungen wird der Kondensationsgrad der Ionen bestimmt. Damit das Verf. anwendbar ist, muß 1. das kondensierte Ion eine Lichtabsorption aufweisen, die wesentlich über der eines einfachen Ions liegt, was meistens der Fall ist; 2. das kondensierte Ion allein vorhanden sein oder wenigstens in großem Verhältnis zu den anderen möglichen, kondensierten Ionen stehen. Das Verf. wird auf BiO<sup>+</sup> u. saure Antimoniate, deren Herst. beschrieben ist, angewandt. Die für die Messungen aufgestellte mathemat.

Formel lautet:  $\frac{\delta \text{Ph}}{\delta \log c} = 2 \frac{n-1}{n}$  in absol. Wert, worin n die Zahl der einfachen

Ionen, die ein kondensiertes Ion bilden (Kondensationsgrad), u. c die Gesamtkonz. der Metall- oder Metalloidatome bedeutet. Wenn n den Wert 4 übersteigt, werden keine genauen Ergebnisse erhalten. Dieser Umstand, sowie die geringe Genauigkeit der Spektrophotometr. Messungen bewirken, daß das Verf. nur angewandt wird, wenn andere Verf. versagen (starke Hydrolyse oder geringe Löslichkeit). Die Konstanten für die Gleichgewichte zwischen einfachen u. kondensierten Ionen für die beiden erwähnten Fälle werden berechnet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 439—46. März/April 1948. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chimie C.) 397.5063

W. E. Deal, William Bradshaw und F. A. Matsen, *Oscillographische Registrierung sichtbarer Spektren*. Um rasch verlaufende chem. Rkk. spektralanalyt. verfolgen zu können, konstruierte Vf. ein Spektrometer, bei dem ein Prisma aus Glas 1800 bis 3600 Umdrehungen pro Min. beschreibt. Die Strahlung wird von einer Elektronenvervielfältigerzelle aufgenommen u. mittels einer BRAUNschen Röhre auf einem Film kinematographiert. (J. chem. Physics 16. 638. Juni 1948.) 194.5063

Je. M. Skobetz und Ss. A. Katscherowa, *Über die Anwendung fester Elektroden in der Polarographie*. I. Mitt. Es werden Verss. beschrieben, die mit einer stationären (unbeweglichen) u. mit einer rotierenden Pt-Mikroelektrode durchgeführt wurden. Die Kurven der stationären Elektrode zeigen eigenartige Maxima, jedoch ist eine lineare Abhängigkeit zwischen der Wellenhöhe u. der Konz. nachzuweisen, wenn die Höhe der Welle vom Beginn des Aufstiegs bis zum Minimum gemessen wird, welches auf das zu vernachlässigende Maximum folgt. Die rotierenden Elektroden zeigen keine Maxima, das Gleichgewicht der Stromstärke stellt sich rascher ein, ihre Empfindlichkeit beträgt das vielfache der stationären, die Proportionalität Wellenhöhe/Ionengeh., die sie anzeigt, ermöglicht ihre erfolgreiche Verwendung an Stelle der Hg-Elektrode in der Polarographie, bes. auch bei nichtwss. Lsgg. u. geschmolzenen Salzen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 133—37. Febr. 1947. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 261.5063

Je. M. Skobetz, L. Ss. Berenbljum und N. N. Atamanenko, *Über die Anwendung fester Elektroden in der Polarographie*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Obgleich bei Anwendung fester Elektroden eine prakt. konstante Stromstärke sich erst in 2—5 Min. nach Aufladung der äußeren EK. einstellt, sind die automat. aufgezeichneten Kurven bei festen Elektroden reproduzierbar. Als Kathode wurde ein Pt-Draht verschied. Länge von 0,5 mm Durchmesser verwendet, als Anode eine Ag-Platte von 1 qcm. Ein wesentlicher Nachteil der Pt-Elektrode ist die niedrige H-Überspannung auf dem Pt, was den Meßbereich stark einengt, besser ist amalgamiertes Pt, am bequemsten eine Ag-Amalgam-Elektrode. — O<sub>2</sub> muß aus der zu polarographierenden Lsg. möglichst entfernt werden, weil sonst die automat. registrierten Kurven „Stromstärke-Spannung“ ein Maximum aufweisen, das nur durch langdauerndes Durchblasen von H<sub>2</sub> zu beseitigen ist. Rotieren der Kathode steigerte die Höhe der Welle, doch muß auf Rotierkonstanz geachtet werden. Vf. wählten als günstig 60 Umdrehungen je Min., eine 10 mm lange, 0,5 mm dicke Ag-Elektrode, durch Eintauchen in Hg amalgamiert; damit konnten Kationen in 10<sup>-4</sup>—10<sup>-6</sup> Mol.-Konz. bei  $\frac{1}{100}$  Empfindlichkeit bequem bestimmt werden. Die Höhen der Wellen sind der Oberfläche der Kathode proportional, die Kurven behalten ihre allg. Form bei großen u. bei kleinen Elektroden. Das Amalgamieren ermöglicht eine

Steigerung der H-Überspannung, somit eine Erweiterung des Meßbereiches, die Ag-Amalgam-Elektrode ist der Hg-Tropfelektrode in ihren Eigg. sehr ähnlich, der Diffusionsstrom kann genügend stark gesteigert werden. Grundelektrolyt: 0,1 mol. KCl. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 131—37. Febr. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 261.5063

Galen W. Ewing und Theophilus Parsons jr., *Zwischenvergleich von Beckman-Spektrophotometern*. Zur Klärung der Unterschiede in den Ergebnissen zwischen den Bestimmungen zweier Laborr. bei Benutzung von Standardlsgg. u. vermutlich gleicher BECKMAN-Spektrophotometer wählten die Vff. *saures K-Phthalat* (I) als Standardsubstanz, die den Vorteil leichter Reindarst., genügender Beständigkeit u. eines einzigen, ziemlich breiten Absorptionsmaximums bei etwa 281  $\mu$  u. eines gut definierten breiten Minimums bei etwa 264  $\mu$  besitzt. In beiden zusammenarbeitenden Laborr. wurde eine 0,1 g I im Liter dest. W. enthaltende Lsg. hergestellt, ausgehend von der ungetrockneten Substanz ( $0,4000 \pm 0,0015$  g). Gemessen wurde gegen reines W. in 1-cm-Quarküvetten, unter Benutzung der Wellenlängen 264, 265, 266, 280, 281 u. 282  $\mu$ . Der Spalt wurde auf eine Bandbreite von 1  $\mu$  eingestellt. Die Konstante K für jede Wellenlänge wurde aus  $D/c$  berechnet ( $D = \text{opt. Dichte, } c = \text{Konz. in g/Liter}$ ). Es ergab sich, daß verschied. Ablesungen am selben Instrument besser übereinstimmen als an mehreren. Die Konstanz des Verhältnisses maximaler zu minimaler Extinktion ist um wenig besser als die absol. Werte selbst. Die Unzuverlässigkeit ist größer als die Präzisionsgrenzen eines jeden einzelnen Instruments. Es rührt dies offenbar von geringen unvermeidbaren Herstellungsdifferenzen her. Der Fehler kann mit Hilfe des statist. Mittels aus einer großen Anzahl von Instrumenten durch Best. eines Korrekturfaktors behoben werden. Mangels allg. statist. Mittel können 2 Laborr. den Instrumentalfehler eliminieren, indem sie 1 als Vergleichsbasis annehmen. (Analytic. Chem. 20. 423—25. Mai 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.; New Brunswick, N. Y., E. I. du Pont de Nemours & Co.) 339.5064

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

E. Rinck, *Trennung und Bestimmung des Fluors*. Die wichtigsten Verff. zur F-Best. werden kurz betrachtet. Unter den gewichtsanalyt. Verff. ist das Verf. von BERZELIUS-ROSE (Fällung von  $\text{CaF}_2$  u.  $\text{CaCO}_3$ , wofür letzteres durch verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gelöst wird u. das  $\text{CaF}_2$  in gut filtrierbarer Form zurückläßt) immer noch das beste, vorausgesetzt, daß die Fällung in essigsaurer Lsg. mit geeignetem pH-Wert ausgeführt wird. Die Fällung des F' in neutraler Lsg. (Phenolphthalein) durch eine kalte, gesätt.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. gibt gute Ergebnisse, wenn man die Bldg. des beträchtlich lösl.  $\text{PbClF}$  vermeidet. Die Bestimmungen in Form der Fluoride oder Kieselfluoride des La, Y, Bi, Th usw. scheinen nicht immer zu befriedigen. Die maßanalyt. Verff. beruhen allg. auf der Fällung eines unlösl. Fluorids unter Verwendung eines geeigneten Indicators. Unter ihnen ist zweifellos das Verf. mit  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  am meisten zu empfehlen. Es ist sehr eingehend geprüft worden; Vf. empfiehlt folgende Arbeitsweise: 30 ccm der zu untersuchenden Lsg., die nicht mehr als 1 mg F' u. keine störenden Ionen (hauptsächlich  $\text{SO}_4^{''}$  u.  $\text{PO}_4^{'''}$ ) enthalten darf, werden mit 3 Tropfen einer wss. Lsg. von alizarinulfosaurem Na als Indicator versetzt u. mit verd. NaOH u. HCl auf den gewünschten pH-Wert (blaßrosa oder gelbe Färbung) eingestellt u. schließlich mit 1 Tropfen verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2—3%ig.) versetzt, worauf die Färbung der Lsg. nach Gelb umschlägt. Man titriert mit einer n/100  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg. bis zum Auftreten einer rosa Färbung, die mit der einer Vergleichslsg. oder eines Blindvers. übereinstimmen muß. Man kann die Best. auch durch Rücktitration ausführen, indem man zu einer der verbrauchten  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg. gleichen Menge eine NaF-Lsg. bekannten Geh. bis zum Auftreten der gleichen Färbung gibt. Die bei der 2. Titration eingebrachte Menge F' ist gleich der gesuchten. Unter den colorimetr. Verff. liefern 2 gute Ergebnisse: 1. Das Peroxytitansäureverf. besteht darin, die Entfärbung einer Peroxytitansäurelsg. durch die Fluoridlsg. mit der durch eine bekannte Fluoridlsg. hervorgerufenen Entfärbung zu vergleichen. Der günstigste pH-Wert liegt bei 1,5; die Ggw. von Alkalisalzen in beträchtlicher Konz. wirkt günstig;  $\text{Fe}^{+++}$  u. bes.  $\text{Al}^{+++}$  u.  $\text{PO}_4^{'''}$  stören schon in geringer Konz. durch Aufhebung der Entfärbung. Von dieser Eig. des  $\text{Al}^{+++}$  macht man in einer Blindprobe, der eine bestimmte Menge  $\text{Al}^{+++}$  zugesetzt wird, Gebrauch, um die Wrkg. anderer störender Ionen auszuschalten. 2. Ferron (7 Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure) bildet mit  $\text{Fe}^{+++}$  eine Verb., deren grüne Färbung durch F' zerstört wird. Das grüne Reagens wird hergestellt durch Mischung von 90 ccm einer gesätt. Ferronlsg. mit 100 ccm W. u. 10 ccm einer n/10  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. in 2nHCl. 2 ccm dieser Lsg. werden der zu untersuchenden Lsg. zugesetzt, worauf deren Färbung nach Gelb umschlägt. Zu einer wss. Lsg. vom gleichen pH-Wert

u. NaCl-Geh. der zu untersuchenden Probe gibt man 2 ccm Reagens u. titriert mit  $n/50$  NaF-Lsg. bis zum Auftreten desselben Farbtons. Mengen von 0,1—1,5 mg F' in 25 ccm können sohinreichend genau bestimmt werden. — Alle Verff. zur F-Best. sind gegen störende Ionen empfindlich; fast immer ist daher eine Trennung nötig. Das einfachste u. beste Verf., das sorgfältig geprüft wird, ist nach Ansicht des Vf. das auf der Dest. von  $H_2SiF_6$  beruhende. Der feste oder fl., höchstens 5 mg F' enthaltende Stoff wird mit 0,1—0,2 g gepulvertem Quarz u. 2—3 Glaskugeln in einen Destillationskolben gebracht, dessen Hals mit wenig W. abgespült wird. Dann fügt man 15 ccm reine  $HClO_4$  (72%ig.) oder 30 ccm  $H_2SO_4$  (50%ig.) hinzu. Man erhitzt vorsichtig auf  $110^\circ$  u. leitet einen sehr langsamen Strom von Wasserdampf in den Kolben. Wenn die Temp. auf  $140^\circ$  bei Verwendung von  $HClO_4$  ( $160^\circ$  bei  $H_2SO_4$ ) gestiegen ist, wird der Dampfstrom verstärkt, bis man 100—200 ccm Destillat erhalten hat. Bei der Best. von F' in Chloriden, Bromiden oder Jodiden gibt man eine kleine Menge von  $AgClO_4$  oder  $Ag_2SO_4$  in den Destillationskolben; auf diese Weise wird verhindert, daß Halogenwasserstoff in das Destillat gelangt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 305—24. März-April 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie minérale B.) 397.5100

E. Schulek, *Neue Verfahren zur jodometrischen Mikrobestimmung von Jodid- bzw. Bromid-Ion.* Die Verff. beruhen auf der Tatsache, daß das Jodid-Ion durch freies Cl zu Jodat oxydiert u. der Überschuß an Cl durch KCN, als  $CICN$ , das das Jodid nicht oxydiert, gebunden werden kann. Das Jodat wird jodometr. bestimmt. Die Oxydation des Jodid-Ions kann aber auch durch Hypobromit durchgeführt werden, dessen Überschuß mit Phenollsg. gebunden wird. — Das Bromid-Ion läßt sich durch einen Überschuß von Cl (Chlorwasser) zu  $BrCl$  oxydieren. Das  $BrCl$  kann nun mittels KCN quantitativ zu  $BrCN$  u. Chlorid-Ion, der Überschuß an Cl zu  $CICN$  u. Chlorid-Ion umgesetzt werden. Das  $BrCN$  wird jodometr. bestimmt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 74—87. Febr. 1948. Budapest, Univ., Inst. für anorgan. u. analyt. Chem.) 143.5100

James W. Cole, J. Melvin Salsbury und John H. Yoe, *Photoelektrischer Nachweis und Bestimmung von Kohlenmonoxyd mit Körnchen von Silicagel, die mit Palladiumsilicomolybdat imprägniert sind.* Vf. beschreiben eine colorimetr. Meth. zur Entdeckung u. Best. von CO in Luft. Man mißt die Verminderung des photoelektr. Stromes nach Lichteinfall auf durchsichtige Körnchen von Silicagel, die mit Palladiumsilicomolybdat imprägniert sind; dieses gelbgefärbte Reagens geht bei Anwesenheit von CO über Grün nach Blau über. Die Skala des Mikroamperemeters ist in Vol.-% CO graduiert. Der der Best. bes. angepaßte App. enthält eine Photozelle u. ein mechan. Syst., das es ermöglicht, die Körnchen gleichzeitig der Einw. von Gas u. Licht auszusetzen. Man kann Konz. zwischen 1 u. 0,001% bestimmen, mit einer Fehlergrenze von ungefähr 10%. Die Dauer einer Messung kann auf eine Min. zurückgebracht werden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 115—26. April 1948.) 143.5100

Charles H. Lindsley und John H. Yoe, *Einfache Thermometerapparatur zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft.* Es wird eine einfache App. zur CO-Best. in der Luft in einem Konzentrationsbereich von 0,01—0,1% u. höher mit einer Fehlergrenze von 0,005—0,01% beschrieben. Das CO wird bei Zimmertemp. durch eine „Hopkalit“-Katalysatorschicht geleitet u. dadurch oxydiert; die durch die Verbrennungswärme verursachte Zunahme der Temp. des Luftstromes wird mit einem Thermometer gemessen. Ungefähr 60% des theoret. möglichen Temperaturanstiegs werden tatsächlich mit der App. wahrgenommen. Mit Hilfe einer Kalibrierungskurve wird die Konz. des vorhandenen CO als Funktion des Temperaturanstiegs abgelesen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 127—32. April 1948. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Cobb Chemical Labor.) 143.5100

R. Belcher, *Verschiedene organische Kaliumreagenzien. Empfindlichkeit der mit verschiedenen Verbindungen ausgeführten Proben.* Es wird eine Übersicht geboten über verschied. Nachweis- u. Bestimmungsmethoden für K, nämlich die Fällung als Pikrat, mit Naphtholgelb (Dinatrium-2,4-dinitro-1-naphthol-7-sulfonat), mit Dinitro- $\beta$ -naphtholsulfonsäure, mit verschied. als Netzmittel benutzten Na-Alkylsulfonaten, mit 1-amino-2-naphthol-6-sulfonsaurem Na, mit Dilitersäure und Lacaonsäure (chines. Grün), mit 2-Oxynaphthalin-1-azonaphthalin-4-sulfonsäure u. mit 4,6-Dinitrobenzofuroxan. Die verschied. Ausführungsformen, die dabei erreichten Empfindlichkeiten u. Störungen durch andere Ionen werden angegeben. Ferner werden die unter vergleichbaren Bedingungen von Lutz (Z. analyt. Chem. 159. [1920.] 145) gefundenen Empfindlichkeiten anorgan. u. organ. K-Reagenzien wiedergegeben. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 24. 473—75. Juli 1948.) 129.5100

Silve Kallmann, *Quantitative Trennung von Calcium, Barium und Strontium.* Die neue Meth. ist gek. durch die Verwendung von *n*-Butylalkohol (I) mit HCl bzw. HCl mit

diesem Alkohol u. die verschied. Löslichkeit der Erdalkalichloride in diesen Gemischen. Aus der n-butylalkohol. Lsg. der *Ca*-, *Ba*- u. *Sr*-Perchlorate fällt das WILLARD-SMITH-Reagens (II) (eine 20%ig. Lsg. von HCl in I; s. J. Amer. chem. Soc. 44. [1922.] 2816)  $BaCl_2$  u.  $SrCl_2$ ,  $CaCl_2$  ist sehr löslich. Aus der wss. Lsg. von  $BaCl_2$  u.  $SrCl_2$  wird durch ein Gemisch 4:1 (III) von  $11,0nHCl$  u. I das erstere ausgefällt. — Im einzelnen wird so verfahren, daß zur salpeter- oder salzsauren Lsg. der Erdalkalien Perchlorsäure zugefügt u. dann jene zur Trockne (nicht über  $180^\circ$ ) eingedampft wird. Nach dem Abkühlen behandelt man mit I u. erhitzt unter Umschütteln bis zum Sieden. Sobald eine klare Lsg. erhalten wurde, wird II zugegeben, zunächst tropfenweise, u. das Sieden 1 Min. zur Erleichterung der Niederschlagsbildg. fortgesetzt, worauf bei  $50^\circ$  digeriert u. auf  $20^\circ$  abgekühlt wird. Der Nd. wird abgesaugt, mit 10%ig. HCl in I gewaschen, bei  $110^\circ$  1 Stde., dann 15 Min. bei  $350^\circ$  getrocknet u. nachher ausgewogen:  $BaCl_2$  u.  $SrCl_2$ . — Das Chloridgemisch wird erneut zur Trockne eingedampft, in W. von 50 bis  $60^\circ$  gelöst u. unter stetem Rühren mit konz. HCl u. I versetzt, auf  $75^\circ$  gebracht u. auf  $20^\circ$  abkühlen gelassen. Nach Dekantation wird der Nd. im gewogenen GOOCH-Tiegel mit III gewaschen u. nach 1 Stde. Trocknen wie bei der Trennung weiterbehandelt. Auswaage:  $BaCl_2$ . — Das Sr ist nun aus der Differenz bestimmbar. Zur Erzielung größerer Genauigkeit verdampft man aber das Filtrat vom  $BaCl_2$  zur Trockne, nimmt mit W., wenig  $HNO_3$  u. Perchlorsäure auf, dampft wieder zur Trockne (nicht über  $180^\circ$ ) ein u. fügt zum erkalteten Sr-Perchlorat ausreichend I bis zur Lsg. unter Erhitzen zum Sieden zu. Man versetzt anfangs tropfenweise mit II u. filtriert den kryst. Nd. mit gewogenem GOOCH-Tiegel ab. Die weitere Behandlung wie vor. — Die vereinigten Ca-haltigen Filtrate sind mit einem Drittel ihres Vol. mit W. zu verdünnen u. auf dem Wasserbad einzudampfen. Der Trockenrückstand wird mit W.,  $HNO_3$  u. Perchlorsäure aufgenommen, abgeraucht bis zum Aufsteigen von Perchlorsäuredämpfen, die Lsg. abgekühlt u. mit W. verdünnt. Ca-Best. wie üblich mit Oxalat. — Die Löslichkeit von  $BaCl_2$  u.  $SrCl_2$  in II wurde ermittelt (s. graph. Darst. im Original). Ihretwegen sind die erhaltenen  $BaCl_2$ - u.  $SrCl_2$ -Werte zu korrigieren: bei Mengen von 50 mg  $BaCl_2$  aufwärts fügt man 2,0 mg zu, unabhängig von der  $SrCl_2$ -Menge bis 250 mg. Bei 50—150 mg  $BaCl_2$  zieht man von den zuzufügenden 2,0 mg 0,4 mg für jeweils 100 mg anwesendes  $SrCl_2$  ab. Dieser Wert erhöht sich im Bereich von 150—500 mg auf je 0,6 mg/100 mg  $SrCl_2$ . — Na, K u. große Mengen  $NH_4^+$ ,  $Pb^{++}$  sowie  $SO_4^{--}$  stören; daher ist von ihnen zu trennen. (Analytic. Chem. 20. 449—51. Mai 1948. New York, N. Y., Ledoux & Co., 155 Sixth Av.) 339.5100

H. Guiter, *Bestimmung von Molybdaten, Wolframaten und Mischungen löslicher Molybdate und Wolframate*. Die Bestimmungen werden alkalimetr. durch Anwendung von 2 Indicatoren u. gewichtsanalyt. durch Fällung der Ba-Salze ausgeführt. — Maßanalyt. Best. von Molybdaten u. Wolframaten: Bei der potentiometr. Best. verursacht die Zufuhr von H<sup>+</sup> einen pH-Abfall der Molybdate von 4,5 auf 2,5 u. der Wolframato von 5 auf 2,5. In beiden Fällen entspricht der pH-Sturz dem Umschlagsgebiet von Methylorange. Durch OH<sup>-</sup> steigt der pH-Wert der Molybdate von 8 auf 10,5 u. der der Wolframato von 8,5 auf 10,5; dieser Bereich umfaßt das Umschlagsgebiet des Phenolphthaleins. Titriert man also eine Lsg. der alkal. Salze in Ggw. beider Indicatoren mit  $n/10 H_2SO_4$ , so schlagen Phenolphthalein bei der Bldg. der Orthosalze ( $MO_3$ ,  $M_2O$ ), Methylorange beim Entstehen der Metasalze ( $4 MO_3$ ,  $M_2O$ ) um. Die zwischen beiden Umschlägen zugeführte Säuremenge entspricht  $\frac{3}{4}$  des vom Orthosalz gebundenen Alkalis:  $4 MO_3^{--} + 3 H^+ \rightleftharpoons M_4O_{13}^{--} + 3 OH^-$ . Der Fehler bei der Best. liegt stets unter 2%. — Gewichtsanalyt. Best. von Molybdaten u. Wolframaten als n. Ba-Salze: Durch Zugabe einer Lsg. eines lösl. Ba-Salzes fällt aus einer sd. Lsg. eines Molybdat oberhalb von pH 6,6  $BaMoO_4$ , eines Wolframats oberhalb von pH 6,4  $BaWO_4$  aus. Es genügt also, daß das dem Filtrat zugesetzte Bromphenolblau nach Blau umschlägt. Die Fehlergrenze des Bestimmungsverf. liegt über 1%. Best. von Mischungen lösl. Molybdate u. Wolframate ergibt sich aus der Vereinigung der vorhergehenden Verfahren. Die Fehlergrenze dieses Verf. beträgt 3% für jeden Titer. (Chim. analytique 30. 180—81. Aug. 1948. Montpellier, Fac. des Sci., Inst. de Chimie.) 397.5100

K. ter Haar und W. Westerveld, *Die colorimetrische Bestimmung des Nickels als Ni(IV)-Dimethylglyoxim*. Da die Bestimmungsmeth. nach MAKEPIECE u. CRAFT (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. [1944.] 375), bei der das Nickel in ammoniakal. Lsg. mit Hypobromit oxydiert wird, infolge der Unbeständigkeit des Oxydationsmittels zu schwankenden Ergebnissen führt, wurde  $K_2S_2O_8$  als Oxydationsmittel gewählt, das aber, bes. in Ggw. von Ni oder Cu, durch  $NH_3$  red. wird. Deshalb muß die Anwesenheit von  $NH_3$  oder  $NH_4$ -Ionen möglichst vermieden werden, u. man arbeitet in natronalkal. Lsg. bei pH > 10, um nach Ausbildg. der rotbraunen Farbe des Ni(IV)-Di-

methylglyoxims die Absorption bei 5600 Å colorimetr. zu messen. Die Schwierigkeiten der Ni-Best. in Ggw. von Fe, Cu, Co u. Mn können in vielen Fällen umgangen werden, ohne daß diese Metalle abgetrennt werden müssen. Fe kann durch Zusatz von Natriumcitrat oder Tartrat zum Teil maskiert werden. Doch stört noch eine violette Farbe, die um so stärker auftritt, je mehr Persulfat durch oxydierbare Stoffe ( $\text{NH}_3$ , organ. Verbb.) zers. wird. Deshalb ist auch ein Reagensüberschuß zu vermeiden, u. die erforderlichen Mindestmengen Dimethylglyoxim (I) wurden festgelegt. Bei Ggw. von Cu u. Co werden deren I-Verbb. durch KCN zers., in dessen Ggw. jedoch  $\text{NH}_3$  zur Bldg. des Ni(IV)-I nötig ist; außerdem muß die Menge des I auch dem meist im Überschuß vorhandenen Cu u. Co entsprechen. Deshalb bleibt die Genauigkeit etwas geringer. Die Farbentw. wird begünstigt durch vorherigen Zusatz von wenigen Tropfen Formalin u. Erhöhung des pH auf 11,5. Nach Erreichung dieses Wertes ist die Bldg. des Ni(IV)-I in 5 Min. beendet, u. die Messung muß innerhalb der nächsten 5 Min. ausgeführt werden, da weiterhin ein Zerfall des Ni(IV)-I einsetzt. In Ggw. von Cu oder Co dient 1% alkohol., in allen anderen Fällen 1% alkal. I-Lsg. als Reagens. Nach diesem Verf. können Mindestgehh. von 0,05% Ni im Kupfer oder Kobalt, 0,25% Ni im Eisen u. 5% Ni im Mangan genau bestimmt werden, während bei kleineren Ni-Gehh. eine Trennung, z. B. durch Ausschütteln des Ni(II)-I mit  $\text{CHCl}_3$ , erforderlich ist. Von allen anderen Metallen stören nur Ag, das entfernt werden muß, sowie die durch die Bldg. von Erdalkalisulfaten verursachte Trübung, die abzentrifugiert werden kann. (Revue Trav. chim. Pays-Bas 67. 71—81. Febr. 1948. Eindhoven, Analyt. Labor. von Philips Gloeilampenfabrieken.) 129.5100

Pierre Bellamy, *Elektrotrimerische Silberbestimmung*. Das elektrotitrimetr. Verf. wird auf die Ag-Best. nach GAY-LUSSAC angewandt. Bei dieser Best. ist es nur einem geübten Auge möglich, den Endpunkt der Titration zu erkennen, das heißt den Punkt, an dem in der Ag-Lsg. auf Zusatz einer NaCl-Lsg. keine neue Trübung mehr erfolgt. Dieser Augenblick wird nun elektrometr. erfaßt, indem mit Hilfe einer Ag- u. einer HgCl-Elektrode, die beide in die zu untersuchende Lsg. eintauchen, das Potential gemessen wird. Der Potentialsprung, der beim Verschwinden der Ag- u. beim Auftreten von Cl-Ionen in der Lsg. entsteht, zeigt das Ende der Titration an u. wird, durch Radioröhren verstärkt, auf ein Meßgerät übertragen. Das Verf. ist schneller ausführbar, sicherer u. hat größere Anwendungsmöglichkeiten als das gewöhnliche. Es ist vor allem für gefärbte, trübe u. sehr stark verd. Lsgg. empfehlenswert. Die Genauigkeit entspricht dem Verf. von GAY-LUSSAC. (Chim. analytique 30. 82—85. April 1948. Laboratoire d'essais de la S<sup>te</sup> nouvelle du Comptoir Lyon-Alemand.) 397.5100

N. Ss. Tkatschenko und Ss. M. Chripatsch, *Das Trocknen von Proben von Eisenerzen bei hohen Temperaturen*. Da das übliche Trocknen von Fe-Erzen bei 105—110° ca. 60 bis 65% der Zeit erfordert, die zur vollständigen Analyse der Erze benötigt wird, schlagen Vff. vor, die Trocknung bei 150—160° durchzuführen. Unter diesen Bedingungen lassen sich auch 10—20% Feuchtigkeit schon in 5 Min. entfernen. Ein größerer Gewichtsverlust als gegenüber dem Trocknen bei 105° wurde nur bei Brauneisenstein festgestellt, 0,8—0,4% gegenüber 0,28%, so daß in diesem Fall nicht länger als angegeben bei 150° getrocknet werden darf. (Заводская Лаборатория [Betriebslab.] 14. 625. Mai 1948. Gikjushruda.) 146.5290

J. Cădariu, *Über die Einführung der Calciumcarbonat-Aufschlußmethode in die analytische Chemie*. Es wird eine Meth. beschrieben, aluminiumhaltige Mineralien wie Ton, Bauxit u. Feldspat mittels  $\text{CaCO}_3$  aufzuschließen. Durch Glühen mit  $\text{CaCO}_3$  in einem Pt-Tiegel bei mindestens 1250° bis zum Sinterbeginn werden die einzelnen Mineralienanteile in in Mineralsäure leicht lösl. Verbb. umgewandelt:  $\text{TiO}_2$  in  $\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2$  in  $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ . Es empfiehlt sich, für den Aufschluß einen 50%ig. Überschuß an Kalk zu nehmen, da damit der Säureangriff des Klinkers erleichtert wird. Das Auflösen des Klinkers u. das Unlöslichmachen der Kieselsäure werden direkt im Pt-Tiegel mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,33—1,40) oder mit HCl (1:1) ausgeführt. Zur Beschleunigung des Vorganges kann man das Material nach der Auflsg. in 50 ccm HCl (1:1) noch mit 30 ccm 70%ig.  $\text{HClO}_4$  behandeln (vgl. C. 1945. II. 266). Der nach dem Abrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure etwa noch verbleibende Rückstand wird mit K-Pyrosulfat aufgeschlossen u. für sich analysiert ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), um keine Alkalien in die Ausgangslsg. zu bringen. Bei Anwendung dieser Meth. ist es nicht notwendig, die Alkalien in einer gesonderten Probe zu bestimmen, lediglich für die Best. des Ca ist eine besondere Probe nötig. Die Ggw. nicht zu großer Mengen von leicht lösl. Ca-Salzen (Nitrat, Chlorid oder Perchlorat) wirkt nicht merklich störend auf die Best. der andern Ionen. (Z. analyt. Chem. 123. 270—71. 1948. Tärnäveni.) 258.5290

## b) Organische Verbindungen.

R. Bowling Barnes, R. C. Gore, R. W. Stafford und V. Z. Williams, *Qualitative organische Analyse und Infrarotspektrometrie*. Übersicht über die den verschied. Atomgruppen entsprechenden Absorptionsfrequenzen (graph. Darst. im Original) sowie genaue Beschreibung von Anwendungsbeispielen, bei denen ergänzend auch noch andere übliche Prüfmethode für die Identifizierung u. Bestätigung benutzt wurden. — Tabellen. (Analytic. Chem. 20. 402—10. Mai 1948. Stamford, Conn., Stamford Res. Laborr., American Cyanamid Co.) 339.5350

Alfons Schöberl, *Die konduktometrische Titration als Hilfsmittel zur raschen Bestimmung von Schwefel in organischen und anorganischen Verbindungen*. Eine Analysenschnellmeth. zur S-Best. in Naturstoffen (Proteinen u. deren Umwandlungsprod.) mit verhältnismäßig geringem S-Geh. wird beschrieben, die schon seit mehreren Jahren vor allem für Scrienanalysen vom Vf. benutzt wird. Sie beruht auf der konduktometr. Sulfattitration nach GROTE u. KREKELER im Anschluß an die Verbrennung im Quarzrohr mit O<sub>2</sub> als Verbrennungsgas u. meist Luft als Transportgas. Die Einwaage wird so bemessen, daß 5—6 mg S erfäht werden. Als Vorlage dient 5%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das man nach Beendigung der Verbrennung mit ein paar Tropfen 2nNH<sub>3</sub>-Lsg. unter Zusatz des Mischindicators nach GROAK neutralisiert. Nach Versetzen mit einer Spur MnO<sub>2</sub>, wodurch sofort lebhaft Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beginnt, u. Einengen wird die erhaltene Ammoniumsulfatlsg. der konduktometr. Titration mit 0,1nBa-Acetat-Lsg. in einer App. für visuelle Leitfähigkeitstiteration mit Wechselstromgalvanometer unterworfen. Einige Beleganalysen an niedermol. organ. S-Verbb. werden angegeben. (Z. analyt. Chem. 128. 210—15. 1948.) 311.5352

Nikolaus Lobunetz, *Über die Verwendung von flüssigen Amalgamen zur Untersuchung organischer Verbindungen*. I. Mitt. *Quantitative Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen*. Fl. Amalgame können zur quantitativen Best. organ. Verbb. dienen, wobei verschied. Vorteile gegenüber festen Metallen bei Redd. zu beobachten sind: 1. Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der feineren Zerteilung der fl. Amalgame in kleine Kügelchen mit großer Oberfläche. 2. Vermeidung unerwünschter Nebenprod., da meist bei Zimmertemp. gearbeitet werden kann. 3. Genaue Einhaltung definierter Reduktionsbedingungen durch Einstellung einer bestimmten Konz. des gelösten Metalls im Hg, wodurch der Reaktionsverlauf genau festgelegt werden kann. Nach diesen u. noch anderen Vorteilen sind die fl. Amalgame speziell zur Best. der Nitrogruppe arom. Verbb. geeignet, wodurch diese Meth. auch bes. für die moderne Betriebskontrolle wegen ihrer Einfachheit u. Schnelligkeit von Bedeutung ist. Es ist nicht einmal nötig, die zu untersuchende Nitroverb. in Lsg. zu bringen; ist sie fl., so emulgiert sie sich beim Schütteln schnell, ist sie fest, so muß sie fein zerrieben oder besser in Methanol gelöst u. schnell mit W. vermischt werden, wobei eine äußerst feine Suspension entsteht. Bei verschied. arom. Nitroverbb. wurde diese Red. mit fl. Amalgamen (meist Zn-Amalgam) ausgeführt: Nitro- u. Dinitrobenzol, Nitrobenzoesäuren, o-, m- u. p-Nitrozimtsäure, Nitrophenole, Nitrobenzaldehyde, Nitrotoluole, Nitrosulfonsäuren (Benzol- u. Naphthalinderivate). Genaue Arbeitsvorschriften werden angegeben. (Z. analyt. Chem. 128. 279—89. 1948.) 311.5368

Clyde Berg und F. D. Parker, *Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe und Olefine in Kohlenwasserstoffgemischen*. Der Säurelöslichkeitstest. In das Prüfgefäß gibt man 15 ml Eisessig, pipettiert 10 ml der Probe zu u. versetzt mit 25 ml rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu je 5 ml, schüttelt in einem Eiswasserbad nach jeder solchen Zugabe, bis keine Erhitzung mehr auftritt. Ist die Probe sehr flüchtig, empfiehlt sich Kühlung schon vor jeder Säurezugabe, um Verdampfungsverluste zu vermeiden. 15 Min. lang wird das Gefäß mit 30 U/Min. bewegt, dann bis zur Marke mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgefüllt u. bis zur Ablesung 2 Stdn. stehen gelassen. Zur Korrektur werden 0,5% der oberen Meniskusablesung zugerechnet. Tabellen über die Löslichkeit von Isooctan, Benzol, Toluol, Isoocten, Diamylen, Diisobutylene u. n-Heptan. (Analytic. Chem. 20. 456—57. Mai 1948. Los Angeles, Calif., Union Oil Co. of California.) 339.5382

John W. Sease, Thomas Lee, George Holzman, Ernest H. Swift und Carl Nieman, *Quantitative Methoden für gewisse organische Sulfide*. Hinsichtlich ihrer Anwendung zur quantitativen Best. organ. Sulfide werden deren Rkk. mit Br, Chloramin-T, Jodat u. Jodoplatinat überprüft. — In verd. saurer wss. Lsg. wird die Rk. mit Br durch die Gleichung  $R_2S + Br_2 + H_2O \rightarrow R_2SO + 2H^+ + 2Br^-$  beschrieben (vgl. W. J. HICKENBOTTOM, „Reactions of organic Compounds“, London 1936). Die direkte Titration mit Bromwasser ist einfach in der Ausführung u. von einer Genauigkeit von  $\pm 0,2\gamma$  S-Schwefel im Bereich von 5—100  $\gamma$ . Hauptnachteile dieser Meth. sind die Instabilität der Br-Lsg. u. der Mangel an Spezifität. Während Bis-(2-chloräthyl)-sulfoxyd (I), Bis-

(2-chloräthyl)-sulfon (II), 2-Chloräthylvinylsulfon (III), Divinylsulfon (IV), Thiodiglykol-sulfoxyd (V), Thiodiglykolsulfon (VI) u. Thiophensulfon (VII) mit Brom unter solchen Bedingungen nicht reagieren, verursachen Di- u. höhere Bis-(2-chloräthyl)-sulfide ernsthafte Störungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Br mit letztgenannten Verb. ist kleiner als die mit Bis-(2-chloräthyl)-sulfid (IX) oder mit Thiodiglykol (X). Drückt man den Br-Verbrauch in auf IX bezogenen äquivalenten Molen aus, so findet man für das Disulfid Werte von 4,4—4,55, für das Trisulfid 4,3—5,8 u. für das Pentasulfid 2,6—10,3. Sowohl das Verf., gek. durch Zufügung eines Bromwasserüberschusses u. Rücktitration mit *Methylrot*standardlsg., als auch die Bldg. von Br in situ durch Titration mit einer Standardlsg. von Chloramin-T in Ggw. von Br<sup>-</sup>, sind nicht befriedigender als die direkte Titration mit Br-Wasser. Hingegen hat die Bldg. von Br in situ durch Elektrolyse des Br<sup>-</sup> u. potentiometr. oder amperometr. Best. des Endpunktes noch zusätzlich apparative Vorteile. — IX u. X reagieren in wss. Lsg. mit Chloramin-T unter Bldg. von Sulfylimin, Sulfoxyd oder Sulfon in Abhängigkeit von Acidität, Konz. der Reagenzien u. anderen Faktoren. Die von den engl. Autoren TITT sowie WARD u. HOLMES (nach unveröffentlichten Angaben) entwickelte colorimetr. Meth. zur Best. von IX u. X beruht auf der Oxydation der Sulfide zu Sulfoxyd mittels Chloramin-T u. späterer Ermittlung seines Überschusses durch Rk. mit *o-Tolidin*. Dieses Verf. erscheint aber abhängig von der Essigsäurekonz. des Lösungsmittels. Diese Schwierigkeit läßt sich nach Befunden der Vff. durch die Zugabe hinreichender Mengen Schwefel- oder Perchlorsäure zum Reaktionsgemisch, so daß es etwa 0,5n an beiden Säuren wird, beheben. Die Genauigkeit des modifizierten Verf. beträgt 0,3  $\gamma$  im Bereich von 0—20  $\gamma$  S'-Schwefel je 10 ml Essigsäurelsg. mit einer Abweichung von gelegentlich 0,6  $\gamma$ . Nicht beobachtet wurden Rkk. im Falle von II, IV, VI u. VII. Die Menge des verbrauchten Chloramin-T, in äquivalenten Molen IX je Mol Substanz ausgedrückt, führt zu folgenden Werten mit der modifizierten colorimetr. Meth.: I 0,18—0,21; Bis-(2-chloräthyl)-disulfid (XI) 3,23—3,70; Bis-(2-chloräthyl)-trisulfid (XII) 0,40—0,44 u. Bis-(2-chloräthyl)-pentasulfid (XIII) 0,79—1,41. Nach dem engl. Originalverf. wurden keine Rkk. beobachtet an I, II, III, IV, V, VI u. VII. Bei den höheren Sulfiden ergaben sich die Werte für XI 2,30, XII 3,51 u. XIII 1,36—1,58. — Die potentiometr. Titration von IX, gelöst in einem Gemisch von 60% Essigsäure, 35% *Dibutylphthalat* u. 5% W., bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,4n HCl u. 0,005n *Jodmonochlorid*, mit KJO<sub>3</sub> in 90%ig. Essigsäure führt zur Red. des Jodats, wobei das Sulfid wahrscheinlich zum entsprechenden Sulfoxyd oxydiert wird. Zwei äquivalente Jodat werden je Mol Sulfid verbraucht. Angaben über Spezifität u. Empfindlichkeit konnten nicht gegeben werden. — Die photometr. Best. von Sulfiden wurde an IX u. X mittels der Rk. dieser Verb. mit Jodoplatinat untersucht. Hierzu wurde das Sulfid in essigsaurer Lsg. mit der essigsaurer Lsg. des Reagens versetzt, 1—3 Min. bei 30° gehalten u. dann im Bereich von 500—700  $\mu$  photometriert. Bis zu 5  $\gamma$  S'-Schwefel ergab sich eine Genauigkeit von  $\pm 0,4 \gamma$ , u. von 5—20  $\gamma$  eine solche von  $\pm 0,6 \gamma$ . Die Störungen durch Polysulfide sind bei dieser Meth. gegenüber der Br- u. Chloramin-T-Meth. minimal. In äquivalenten Molen von IX je Mol der fraglichen Verb. ausgedrückt, liefert die photometr. Meth. mit Jodoplatinat allein folgende Werte: I 0,02; II 0,02; III 0,01; IV 0,02; VI 0,01; VII 0,01; XI 0,24—0,41; XII 0,32—0,55; XIII 0,55—1,06. Die Verb. XI—XIII ergeben von der absol. Konz. abhängige Werte, das heißt die niedrigeren Werte erhält man bei den größeren Verdünnungen (bis auf 4  $\gamma$  S'-Schwefel). (*Analytic. Chem.* 20. 431—34. Mai 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 339.5411

R. Scarisbrick, E. Baldwin und V. Moyle, *Trennung und Bestimmung gesättigter, wasserdampflichtiger Fettsäuren durch gepufferte Verteilungssäulen*. Gepufferte Säulen aus Silicagel ermöglichen Trennung u. Best. gesätt. Fettsäuren von Essig- bis Caprylsäure, mit der Ausnahme, daß eine Trennung der Isomeren dieser Säuren, sowie die der Caprylsäure von höheren Säuren nicht möglich ist. Jede Säure zeigt ein streng charakterist. Verhalten. Optimale Bedingungen liegen bei 0,1 mMol Beladung, die Empfindlichkeit reicht bis weniger als 0,01 mMol. Bei 1 mMol wird die Trennung angrenzender Säuren unvollständig. — Die Analyse erfolgt durch Titration von Chlf.-Butanol-Eluaten mit n/200 KOH. Unter optimalen Bedingungen werden aus reinen Lsgg. u. aus Mischungen 100  $\pm$  4% der angewandten Mengen erhalten. (*Biochemic. J.* 42. Proc. XIV. 1948. Cambridge, Univ., Biochem. Labor.) 392.5441

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Gaston Ducet, *Trennung und Bestimmung der wasserlöslichen Formen des Cholins*. Die aus Geweben erhaltenen, mit Eisenhydroxyd geklärten wss. Extrakte enthalten neben freiem Cholin (I) gebundenes I, wahrscheinlich als Glycerinphosphorsäureester.



Ersteres wird nach Kohlebehandlung als unreines Enneajodid gefällt u. nach Umfällung rein erhalten u. bestimmt. Die Summe von freiem u. gebundenem I wird nach  $\text{HNO}_3$ -Hydrolyse bei 0,1 mg zu 96%, ebenfalls als Enneajodid, wiedergefunden. Aus der durch zweimalige A.-Fällung von Mineralsalzen befreiten Lsg. kam man im ALLIHN-Rohr mit Silicagel das freie I quantitativ adsorbieren, im Filtrat das gebundene I nach Hydrolyse quantitativ wie oben bestimmen. Etwa vorhandenes unlösl. I (Phospholipoid?) wird aus dem Eisenhydroxyd-Nd. nach Entfernen des Oxyds mit verd. HCl durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ -Behandlung gelöst u. ebenfalls wie oben bestimmt. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 226. 1045—1047. 22/3. 1948.) 266.5666

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

N. A. Kewdin und Ss. Romanischina, *Die direkte Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit des Oxyhämoglobins in den Blutgefäßen der Gewebe als neue Methode der funktionellen Herzdiagnostik*. Ausgehend von der Tatsache, daß, im Gegensatz zu gesunden Personen, bei Kranken mit dekompensiertem Herzen 1. Grades nach körperlicher Belastung eine bemerkenswerte Beschleunigung der Wiederbildung des Oxyhämoglobins (I) erfolgt, wird eine Meth. zur Herzdiagnostik entwickelt. Die Best. von I erfolgt nach dem Verf. von SAMUELS (Münchener med. Wschr. 84. [1937.] 1323. 1681). (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26. (29.) Nr. 9. 56—59. Sept. 1948. Lwow, Med. Inst., Therapeut. Klinik.) 415.5727

N. F. Maclagan, *Die Wirkung von Cephalin auf den Trübungs- und Flockungstest mit Thymol*. Je 0,05 ccm Serum von 45 verschied. Fällen, darunter von 12 Hepatitisfällen in verschied. Stadien, wurden mit 1 Tropfen 1%ig. äther. Cephalinlsg. versetzt. Die Trübung wurde nach 30 Min., die Flockung nach 18 Stdn. beobachtet. Durch die Cephalinzugabe tritt im allg. keine Veränderung der Trübung u. höchstens eine Hemmung der Flockung ein. Obgleich Cephalin bei elektrophoret. isolierten Serumfraktionen wirkt, scheint seine Zugabe zum nicht fraktionierten Serum nicht empfehlenswert. (Biochemic. J. 42. Proc. XLI. 1948. London, Westminster Hosp., Med. School.) 362.5727

A. L. Latner, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Ergothionein in menschlichem Blut*. (Vgl. C. 1949. I. 704.) Die neue Meth. beruht darauf, daß unter bestimmten Bedingungen Ergothionein nach Hydrolyse mit 10N NaOH bei Behandlung mit  $\text{NaNO}_2$  u. *Sulfanilsäure* eine Rotfärbung gibt. Sowohl mit Lsgg. von Ergothioneinhydrochlorid als auch mit Ultrafiltraten von Plasma u. von Gesamtblut, die vorher 1:4 mit dest. W. verd. wurden, wurden gute Resultate erzielt. (Biochemic. J. 42. Proc. XXXV. 1948. Durham, Univ., King's Coll.) 362.5727

I. D. P. Wootton und E. J. King, *Eine technische Verbesserung der Bluteisenbestimmung mit unverdünntem Titanchlorid mit einer aus einer Tuberkulinspritze hergestellten Mikrobürette*. 5 ccm mit dest. W. gewaschenes Blut werden mit einigen Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  zur Trockne eingedampft. Der geglühte Trockenrückstand (400°) wird in 5 ccm konz. HCl gelöst. Zu der mit 5 ccm W. verd. Lsg. wird 1 ccm 20%ig. HCNS-Lsg. als Indicator gegeben, dann wird mit unverd.  $\text{TiCl}_3$  auf farblos titriert. Das  $\text{TiCl}_3$  befindet sich in einer horizontal gelagerten 1-ccm-Spritze, deren Kolben mit einer Mikrometerschraube bewegt wird. Der kleinste Skalenabstand entspricht 0,0002 ccm. Die angeschmolzene Auslaufcapillare hat eine nach oben gedrehte Spitze, um den Auslauf zu verringern. Die Capillare taucht in die Eisenlsg., die gleichzeitig durch einen kontinuierlichen  $\text{CO}_2$ -Strom gerührt wird. Der  $\text{TiCl}_3$ -Vorrat in der Bürette genügt für 6—8 Bestimmungen u. ist 1 Stde. haltbar. Als Standardstammung dient eine Ferriammoniumsulfatlsg. mit 5 mg Fe/Liter (jodometr. gegen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eingestellt). Die Stammung wird 1:10 verd. u. mit  $\text{TiCl}_3$  titriert. Zum Vgl. wird eine Standardlsg. aus 99,7%ig. reinem Eisendraht mit  $\text{TiCl}_3$ -Lsg. bestimmt. Beide Standardlsgg. stimmen bis auf 0,15% überein. Der größte Fehler der Meth. beträgt 0,2%. Die Glasteile der App. können ohne Einschränkung der Genauigkeit durch eine Tuberkulinspritze mit angeschmolzenem Capillarauslauf ersetzt werden. (Biochemic. J. 42. Proc. XXXVII-VIII. 1948. London, Postgraduate Med. School.) 362.5727

Günter Lehmann, *Die Wasserstoffionen-Messung, eine erste Einführung*. 3. umgearb. Aufl. Leipzig: Johann Ambrosius Barth. 1948. Gr.-8°. (VI+138 S. m. 62 Abb. 1. T.) DM 13,50. — Die 3., bes. durch Beschreibung der Glaselektroden ergänzte Auflage des seit 1927 vielerwähnten kleinen Werkes, in dem die theoret. Grundlagen u. die prakt. Verf. der  $\text{pH}$ -Messung leichtfaßlich u. dennoch mit wissenschaftlicher Genauigkeit dargestellt werden. 10.5066

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

L. Ja. Ruderman, *Physikochemische Besonderheiten von Gemischen, die bei der Regeneration organischer Lösungsmittel mit aktiver Kohle erhalten werden.* Wiedergabe des Standes der Technik. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 908—11. Sept. 1947.) 240.5828

O. A. Benjaminowitsch, *Zerlegung von Gasgemischen nach dem Kondensationsverfahren.* Die Benutzung des Kondensationsverf. für die Zerlegung der Luft in an reinem  $N_2$  u.  $O_2$  angereicherte Fl. ist unrationell, da es bei den spezif., für Betriebskondensatoren verwendbaren Belastungen nicht gelingt, eine wesentliche Ausbeute an 97—98%ig.  $N_2$  zu erhalten. Für die Herst. von reinem  $N_2$  mit Hilfe der Kondensation empfiehlt sich einzig eine teilweise Zerlegung der Luft mit anschließender Rektifikation. (Кислород [Sauerstoff] 4. Nr. 4. 27—38. Juli/Aug. 1947. Baumann-Labor. für Tiefkühlung MWTU.) 240.5848

Ezer Griffiths, *Isoliermittel und -methoden zur Anwendung bei tiefen Temperaturen.* Bericht von einer Tagung: Außer der Wärmeleitfähigkeit sind bei Isoliermitteln für tiefe Temp. noch die mittlere D., spezif. Wärme, Feuerbeständigkeit, Wasserabsorption, Wasserabstoßung, Durchlässigkeit für Wasserdampf, mechan. Festigkeit u. das Absitzen bei Erschütterung zu berücksichtigen. Die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Isoliermittel liegt bei Kalttemp. —181° u. mittlerer Temp. —84° zwischen  $4,4 \cdot 10^{-5}$  u.  $11,2 \cdot 10^{-5}$  (cal. cm/cm. sec. Grad), bei Kalttemp. —78° u. mittlerer Temp. —27 bis +16° zwischen  $6,7 \cdot 10^{-5}$  u.  $13 \cdot 10^{-5}$ . Der größte vakuumisolierte Tank für fl.  $O_2$  mit einer Kapazität von 57 t hatte in 24 Stdn. einen Verlust von 0,16%, der größte mit Gesteinswolle isolierte Tank einen solchen von 0,2%. Der bei einem mit MgO isolierten Tank für fl.  $O_2$  beobachtete Verlust von ca. 3% kann zum Füllen von Stahlflaschen nutzbar gemacht werden, wobei nur die latente Wärme des  $O_2$  verloren geht, zusätzlich 2% Energieverbrauch + 1% Betriebskosten. Physikal. bedeutet das Problem der Wärmeisolierung die Red. der freien Weglänge der Wärmewellen. Als beste Lsg. erscheint die Kombination eines pulverigen oder faserigen Isoliermittels mit einem Gas von niedrigem Druck in den Zwischenräumen. (Nature [London] 161. 323—24. 28/2. 1948.) 185.5848

J. B. DeMille, *Strategic minerals.* New York: McGraw-Hill Book Co., Inc. 1947. (626 S.) \$ 7,50.

Chaplin Tyler, *Chemical Engineering Economics.* 3rd ed. London: McGraw-Hill Book Co., Inc. 1948. (IX + 321 S.) 24 s.

### III. Elektrotechnik.

Helmut Jedlicka, *Graphitverbindungen als aktive Materialien in galvanischen Elementen, insbesondere im Sekundärelement.* Kohleplatten mit Graphitoxidschichten eignen sich in verd.  $H_2SO_4$  als Akkumulatoren. Die höchste Spannung ist etwa 1,6 V, die Entladekurve zeigt keinen plötzlichen Abfall. Vorteilhaft ist ferner die Unempfindlichkeit bei allen möglichen Betriebsarten, doch ist die Selbstentladung relativ groß; über das Gewicht wird nichts mitgeteilt. Geeignete Kohleplatten bestehen z. B. aus Elektrographit, bei etwa 1400° gebrannt u. mit einem Porenvolumen von 25—30%. (Z. Naturforsch. 2a. 534—35. Sept. 1947.) 298.5984

A. W. Mosskwin, *Probleme der kathodischen Lumineszenz.* Überblick über den gegenwärtigen Stand u. die nächsten Forschungsaufgaben mit besonderer Berücksichtigung des Fernsehens, der Radiolokation u. der oscillograph. Messung. (Электричество [Elektrizität] 1948. Nr. 3. 24—29. März.) 185.5988

Josef Friedrich Heuberger, Stockholm, Schweden, *Graphitmasse für Gleitkontakte.* Zur Erhöhung der mechan. Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung im Gebrauch werden Kontakte aus Graphit mit Zusatz von 5—50% Fe-Pulver, die durch leichte Sinterung hergestellt worden, vor dem Sintern so stark gepreßt, daß sich die Graphitblättchen in bekannter Weise senkrecht zur Richtung des Preßdruckes orientieren. Der Graphitkörper wird dann so montiert, daß die Schleifrichtung, z. B. des stromabnehmenden Drahtes, senkrecht zur Richtung der Flächen der Graphitteilchen liegt. Der Kontaktmasse können außerdem bis zu 10% der üblichen metall. u. nichtmetall. Zusätze (pulverisiertes Ni, Cu u. koll. C) zugegeben werden. (A. P. 2 416 830 vom 28/11. 1942, ausg. 4/3. 1947. Schwed. Prior. 22/12. 1941.) 805.5979

Burdny Engng. Co., Inc., New York, übert. von: Wilhelm Friedrich Bonwitt, Mount Vernon, N. Y., V. St. A., *Aluminiumkontakt.* Um bei Al-Kontakten dauerhafte

niedrige Übergangswiderstände zu erzielen, wird mindestens eine der Kontaktflächen kurzzeitig, z. B. 5 Min. lang, bei Raumtemp. mit konz. HNO<sub>3</sub> behandelt u. dann von der überschüssigen Säure ohne mechan. Reiben, Trocknen oder Spülen allein durch Beblasen mit Luft befreit u. langsam (etwa 1 Stde. lang) an der Luft getrocknet. Für die Erhaltung der so hergestellten guten Kontaktverhältnisse ist außerdem ein Bestreichen der behandelten Kontaktflächen mit Zink-Petrolat, das heißt einer Mischung von metall. Zinkstaub mit schwerer Vaseline, förderlich. (A. P. 2 437 220 vom 26/6. 1943, ausg. 2/3. 1948.) 806.5979

**Federal Telephone and Radio Corp.**, New York, N. Y., übert. von: Murray F. Skinner, Montclair, N. J., Ivanhoe P. Denysen, Lansdowne, Pa., und Max G. Kolmes, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Massenherstellung von Se-Trockengleichrichtern*. Die Grundplatten für eine größere Anzahl von Se-Gleichrichterelementen werden aus einem längeren, vorher mit einer Se-Schicht in der üblichen Weise überzogenen Blechstreifen so ausgestanzt, daß sie zunächst noch über schmale Blechstege wie ein Gitterwerk zusammenhängen. Dieser Zusammenhalt ermöglicht die gleichzeitige Herst. von knopfartigen Gegenelektroden auf den einzelnen Se-Elektroden mittels Metallsprühverf. durch kleine Löcher in einer auf die Se-Schicht aufgetragenen Isolierschicht (z. B. von gummiertem Papier) u. eine aufgelegte, entsprechend gelochte Schablone hindurch. Anschließend können alle Gleichrichterelemente gleichzeitig in passende Isolierstoffhalter eingeschoben werden, die hierzu ebenfalls in Massenfertigung als ein über dünne Stege provisor. noch zusammenhängendes Gitterwerk gleicher Teilung gemeinsam durch Formpressen aus Isolierkunststoff hergestellt sind. Nach Umpressen mit einer U-förmigen Blechelektrode kann jedes Element durch einfaches Abbrechen der es haltenden Blech- u. Isolierstoffstege an vorgesehenen Kerbstellen abgetrennt werden. — Zeichnung. (A. P. 2 434 967 vom 26/10. 1943, ausg. 27/1. 1948.) 806.5991

—, *Fundamental Principles and Applications of Induction Heating*. London: Chapman & Hall. (147 S.) 10 s. 6 d.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Heinrich Thiele**, *Geoelektrische Wasserlagerstättenforschung*. Beschreibung des Gleichstromverf. der angewandten Geophysik. Widerstände verschied. Gesteinsarten. Standardformen von Kurventypen scheinbarer spezif. Widerstände. Tiefenbest. der Lage u. Mächtigkeit wasserführender Schichten. Abgrenzung von Süßwasser u. Salzwasser in Küstengebieten. Feststellung unterird. Wasserläufe. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 21. 3—6. Mai 1948. Osterode-Harz.) 252.6012

—, *Amerikanische Richtlinien für die Entkeimung von Rohrleitungen*. Rohre, Formstücke usw. sollen vor der Verlegung gereinigt u. entkeimt, bei der Verlegung vor Verschmutzung durch eindringendes Grabenwasser bewahrt werden. Nach Verlegung muß die Leitung mit genügender Durchflußgeschwindigkeit gespült, anschließend entweder durch dauernden Durchfluß von 0,5—1,0 g/cbm Cl enthaltendem W. auf 1 Monat oder durch Füllen mit 40—50 g/cbm, in Sonderfällen bis zu 100 g/cbm Cl enthaltendem W. bei 24std. Einwirkungszeit entkeimt werden. Der Cl-Gen. soll am Ende noch 25 g/cbm betragen, bei pH-Werten über 8 ist die Einwirkungszeit zu erhöhen. Dichtungsmaterial ist vorher mit Klerol, organ. Hg-Verb., zu entkeimen. 2 Tage nach der Entkeimung sind an geeigneten Entnahmestellen, nicht Hydranten oder Schiebern, Proben zur bakteriolog. Prüfung zu entnehmen. (Gas- u. Wasserfach 89. 216—17. 1948.) 230.6012

**Je. N. Teterkin**, *Eine neue Methode zur Klärung technischer Gewässer*. Vf. empfiehlt zur Klärung u. Enthärtung von Abwässern, bes. solcher der Eisenmetallurgie, die Anwendung von Suspensionsseparatoren. Beim Arbeiten nach dieser Meth. tritt das zu reinigende W. von unten in den Separator durch eine schon vorher ausgefallene Niederschlagsschicht, wobei bei der nun vor sich gehenden Vermischung mit derselben diese nicht nur als mechan. Filter wirkt, sondern auch als eine Art Katalysator, der die Abtrennung der festen Phase bei vorliegenden Koagulationsprozessen beschleunigt u. bei entsprechender Leitung des Arbeitsprozesses eine Enthärtung bewirkt. Die Berechnung der Abmessungen von für bestimmte Zwecke geeigneten Separatoren wird gebracht u. verschied. Konstruktionen werden beschrieben, auch solche von Modellen von Wirbelreaktoren, die bes. zur Klärung bei gleichzeitiger Wasserenthärtung geeignet sind. (Сталь [Stahl] 8. 177—82. Febr. 1948. Inst. WODGEO.) 146.6042

**Georg Gad und Margarete Manthey**, *Zwei neue Schnellmethoden zur Bestimmung der Gesamthärte im Wasser*. Zur Wiedergewinnung der Palmitinsäure werden die austitrierten Proben der BLACHERSchen Best. gesammelt; die Palmitinsäure wird

durch HCl u. Salz abgetrennt, ausgewaschen, im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. aus 60%ig. A. umkrystallisiert. Zur Bereitung der Palmitatlg. werden 30 g Palmitinsäure mit 0,5 g Phenolphthalein in 600 cem warmem 60%ig. A. gelöst, mit InKOH bis zur schwach rötlichen Färbung neutralisiert, mit 150 cem Glycerin u. nach Erkalten mit 90%ig. A. auf 1 Liter aufgefüllt. An Stelle von Palmitat kann die Gesamthärte auch in der heißen bicarbonatfreien, gegen Phenolphthalein neutralen Lsg. durch Titration mit 0,1n Trinatriumphosphatlg. oder besser 0,1n Na-Pyrophosphat-Lsg. bis zur deutlich himbeerroten Färbung ermittelt werden; vom Verbrauch werden 0,4 cem abgezogen. Die Phosphatlgg. werden gegen eine Gipslg. bekannten Geh. mit 10% Mg-Härte eingestellt. (Gesundheitsing. 69. 196—98. 1948. Berlin-Dahlem, Inst. für Wasser- u. Lufthygiene.) 230.6058

J. Kegel, *Rechnerisch und experimentell ermittelte p<sub>H</sub>-Werte und Gehalte an zugehöriger Kohlensäure in natürlichen Wässern und die Ursachen ihrer Differenzen*. Der aus der stöchiometr. Konz. errechnete p<sub>H</sub>-Wert u. die zugehörige freie CO<sub>2</sub> weichen von der experimentell ermittelten Wasserstoffionenaktivität bzw. der tatsächlichen Gleichgewichts-CO<sub>2</sub> in vielen Fällen erheblich ab u. sind nur als Näherungswerte brauchbar; zur Unterscheidung sollten die Werte als p<sub>H<sub>e</sub></sub>- bzw. p<sub>H<sub>a</sub></sub>-Wert, u. für Gleichgewichtswasser, in denen die freie CO<sub>2</sub> mit der zugehörigen ident. ist, als p<sub>H<sub>e</sub>'</sub>- bzw. p<sub>H<sub>a</sub>'</sub>-Werte gek. werden. Es wird ein exakt berechnetes Nomogramm zur Berechnung der zugehörigen CO<sub>2</sub> u. des p<sub>H</sub>-Wertes für den Bereich bis minimal 3<sup>o</sup> Carbonathärte gegeben u. seine Anwendung erläutert. (Arch. Metallkunde 2. Nr. 1. 18—22. Jan. 1948.) 230.6060

## V. Anorganische Industrie.

V. W. Slater und W. S. Wood, *Hochkonzentriertes Wasserstoffsperoxyd. Darstellung über Persulfate zur Energiegewinnung*. Nach einem geschichtlichen Überblick werden die Entw. in Deutschland betrachtet, welche von 1934 an die Erzeugung von hochkonz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. dessen Verwendung zum Ziel hatten. Zur Energieerzeugung kamen 3 Verff. in Frage: 1. Einsprühen des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. einer Katalysatorlg. (Permanganate) aus 2 Düsen in einen Reaktionsraum, in dem Wärme, Dampf u. Sauerstoff entwickelt wurden; 2. Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch einen festen Katalysator u. Einleiten von Dampf u. Sauerstoff in eine mit Brennstoff betriebene Kraftmaschine; 3. unmittelbare Binw. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf eine andere Fl. wie Hydrazinhydrat oder ein Amin. Für die Herst. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird das alte BaO<sub>2</sub>-Verf. vordrängt durch die Persulfatverf., die auf dessen elektrolyt. Erzeugung basieren. Entweder gewinnt man festes K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (deutsches Verf. von PIETZSCH u. ADOLPH) oder man benutzt eine (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Lsg. (österreich. Verf. von LAPORTE CHEMICALS übernommen). Diese Prodd. dest. man mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. erhält aus der Fraktionierkolonne zunächst eine 30—35%ig. Lsg., die geringe Mengen mitterer Säure enthält. Da diese die Haltbarkeit höherer Konz. schädigt, ist bei der weiteren Konzentrierung Reinigung durch einen Nebelabscheider nötig. Beim deutschen Verf. wird durch fraktionierte Dest. erst ein 60—70%ig., dann ein 80—85%ig. Prod. gewonnen. (Chem. Age 59. 279—82. 28/8. 1948.) 129.6082

V. W. Slater und W. S. Wood, *Hochkonzentriertes Wasserstoffsperoxyd. Verbesserung der Reinheit der Lösungen*. Angaben über die Haltbarkeit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. müssen immer gleichzeitig berücksichtigen den Reinheitsgrad der Lsgg., die Größe u. das Material des Behälters u. die Lagertemp., wobei im Vers. photochem. Zers. ausgeschlossen sein muß. Unter diesen Gesichtspunkten werden die Behältermaterialien besprochen, von denen, abgesehen von Quarz für kleine Gefäße, 99,5%ig. Al für reinstes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. verschied. Kunststoffe am geeignetsten erscheinen; andere Materialien für Pumpen u. sonstige Maschinenteile, mit denen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorübergehend in Berührung kommen darf, während auf die Gefahr auch kurzdauernden Kontaktes mit solchen Stoffen hingewiesen wird, die eine hohe Angreifbarkeit je Flächeneinheit haben u. dadurch die Lsgg. verunreinigen. Als wichtigster Faktor wird die Reinheit der Lsgg. erkannt, z. B. als günstig für 30—35%ig. Lsgg. 20, für 90%ig. Lsgg. nur 0,5 Milliäquivalent Säure je Liter. Andererseits werden gewöhnlich mehrere Stabilisatoren zugesetzt, da die einzelnen verschied. schädliche Einfl. aufheben. Das am besten haltbare deutsche Prod. enthielt H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, saures Na-Pyrophosphat u. 8-Oxychinolin. Da trotzdem immer eine wenn auch geringe Zers. stattfindet, muß der gebildete Sauerstoff aus dem Lagerbehälter entweichen können. Hierfür sind bes. gebaute Verschlüsse nötig, welche ein Ausschleudern von Fl., die organ. Material in Brand setzen würde, beim Transport verhindern. (Chem. Age 59. 351—53. 11/9. 1948.) 129.6082

E. P. Libman, *Die Verwendung des Rheniums in der gegenwärtigen Technik*. Kurze Übersicht. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1948. Nr. 8. 16—17. Aug.)

T. A. Wwedenski, *Edelsteine in der Technik*. Allg. gehaltene, populäre Darstellung. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1948. Nr. 8. 18—23. Aug.) 146.6152

Pennsylvania Salt Mfg. Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Jerome W. Sprauer, Yeadon, Pa., V. St. A., *Herstellung von Ca-Hypochlorit*. Zur Gewinnung großer, gut filtrierbarer Krystalle von *Ca-Hypochlorit*,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$  (I), stellt man zunächst eine Suspension von I u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in W. her, das keine  $\text{ClO}_2$ -Ionen enthält, u. gibt dann bei 25—30°  $\text{ClO}_2$ -Ionen in einer Menge zu, die nicht ganz zur Ausfällung des Ca in Form von I ausreicht. Das suspendierte I wirkt dann als Krystallisationskeim für den neu entstehenden Nd., u. die Krystalle werden vergrößert. Zur Begünstigung der Krystallisation wird außerdem NaCl zugesetzt, das in bekannter Weise den Geh. an Ca- u.  $\text{ClO}_2$ -Ionen erniedrigt. Es ist fernerhin zum gleichen Zwecke empfehlenswert, nicht die Gesamtmenge an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u.  $\text{ClO}_2$ -Ionen auf einmal zuzugeben, sondern in mehreren Portionen abwechselnd. Die Suspension von I wird in bekannter Weise durch Chlorierung einer solchen von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in W. dargestellt. In eine Suspension von 100 (Gew.-Teilen)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  leitet man z. B. innerhalb von 35 Min. bei 40—50° 19  $\text{Cl}_2$  ein u. wiederholt diese Rk. 5—6mal, indem vor jedem Einleiten von  $\text{Cl}_2$  wieder 100  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zugegeben werden. Der Nd. wird dann abfiltriert, mit heißem W. gewaschen u. bei Temp. über 100° getrocknet. (A. P. 2 441 337 vom 30/12. 1942, ausg. 11/5. 1948.) 805.6095

Martin S. Silverstein, Camden, N. J., V. St. A., *Erhöhung der Widerstandsfähigkeit roten Phosphors gegen Oxydation*. Roter P unterliegt bes. im Gemisch mit stark sauerstoffhaltigen Salzen leicht der Oxydation u. ist dann nicht mehr für Zündzwecke brauchbar, da die Oxydation zu wss. Lsgg. der phosphorigen Säure u. schließlich zur Phosphorsäure führt. Die Oxydationsneigung wird nun durch Zugabe von festen aliphat. Alkoholen, wie Erythrit, Arabit, Sorbit, bes. aber Mannit (I), unterdrückt. Es können auch Dextrose, Inosit, Hexaoxycyclohexan u. an arom. Verb. Phenol, Kresol, Resorcin u. Phloroglucin verwendet werden. — Roter P wird z. B. mit 5% seines Gewichtes I in Form einer 5%ig. wss. Lsg. gut gemischt u. im Vakuum getrocknet. (A. P. 2 440 303 vom 8/9. 1941, ausg. 27/4. 1948.) 813.6103

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Robert Ben Booth, Springdale, und Joseph Emmeth Carpenter, Greenwich, Conn., V. St. A., *Aufbereitung nicht-glimmerartiger wasserunlöslicher Erdalkalimineralien*. Zum Flotieren von Baryt, Kalkspat, Phosphatit, Gips, Cölestin, Magnesit, Scheelit oder Talk werden der wss. Trübe dieser Mineralien 0,1—5, vorzugsweise 0,2—3 lbs./ton (0,05—2,3 bzw. 0,1—1,4 kg/t) eines wasserlösl. sulfonierten Petroleum-KW-stoffes aus der Raffination von Schmierölen, z. B. Fettsäure, Tallöl, Naphthensäure, Harzsäure bzw. deren Gemische oder Seifen, als Anionsammler zugesetzt. Die starke Wasserlöslichkeit dieser Reagenzien macht zwecks Verbesserung dieser Mineralkonzentrate einen Zusatz von 0,1—3 lbs./ton (0,05—1,4 kg/t) eines hydrophoben Stoffes aus der Gruppe der Tier-, Pflanzen- oder Mineralöle oder deren wasserunlösl. Deriv. bzw. der Na-, K- oder  $\text{NH}_4$ -Seifen dieser Öle erforderlich. — Die leicht durchführbare u. im Reagenzienverbrauch sparsame Flotation ist gegenüber Schlämmen verhältnismäßig unempfindlich. (A. P. 2 442 455 vom 23/8. 1944, ausg. 1/6. 1948.) 835.6129

Reynolds Metals Co., Richmond, Va., übert. von: David S. McLellan, Longview, Wash., V. St. A., *Entfernen von metallischem Eisen aus einer Aluminiumoxyd-Kryolithschmelze*. In das Eisen, das man durch Behandlung einer Al- u. Fe-Verb. enthaltenden Kryolithschmelze mit reduzierenden Mitteln bei Temp. von 1050—1200° erhält u. das sich am Boden des Schmelzkessels absetzt, taucht man eine röhrenförmige Vorr., deren in das Eisen tauchende Spitze innen durch eine Kühfl. kalt gehalten wird. Mit der Vorr. wird dann das an deren Spitze erstarrte Eisen aus dem Schmelzbad entfernt. Das Verf. dient bes. zur Reinigung von Aluminiumoxydschmelzen für die elektrolyt. Red. von Aluminiumoxyd. Das aus der Schmelze entfernte Eisen ist eine Roheisenquelle für die Stahlindustrie. — Eine Zeichnung erläutert die zur Durchführung des Verf. erforderliche Apparatur. (A. P. 2 439 216 vom 23/7. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 813.6135

Nicar Nickel Co., New York, N. Y., übert. von: Myrl Lichtenwalter, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Abtrennen von Kupfer*. Aus Lsgg., die durch Behandlung von Cu, Ni u. Co enthaltenden Erzen mit ammoniakhaltigen Ammonsalzen erhalten werden, kann das Cu dadurch entfernt werden, daß man es in die einwertige Form überführt u. dann durch Einleiten von Acetylen als Cu-Acetylid ausfällt. Sind noch Ag u. Au zugegen, so werden diese Metalle zusammen mit dem Cu ausgefällt. — Man versetzt eine ammoniakal. Lsg., die 1,72 g Ni u. 0,322 g Cu pro 100 cem Lsg. enthält u. durch Aus-

laugen eines gemischten, diese Metalle enthaltenden Silicatoxyderzes mit einer wss. Lsg. erhalten worden ist, die 3%  $\text{NH}_3$  als  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. 3%  $\text{NH}_3$  als  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  enthält, mit einem Überschuß an metall. Cu, bis die Red. zur Cuproform beendet ist. Durch diese Behandlung steigt der Cu-Geh. in der Lsg. auf 0,57 g pro 100 ccm Lösung. Man leitete nun Acetylen in die Lsg., bis das Cu vollständig als Acetylid ausgefällt ist, filtriert u. wäscht mit frischer ammoniakal. Lauge. Je 150 g des Cu-Acetylids verteilt man in 400 ccm W. u. versetzt unter Köhlen mit 100 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rührt, bis alles Cu in Lsg. gegangen ist, fängt das regenerierte Acetylen auf u. reinigt es, um es gegebenenfalls wieder zu verwenden. Die Cu-Sulfat-Lsg. unterwirft man der elektrolyt. Red. u. erhält das Cu in reiner Form. Aus der restlichen vom Cu befreiten, Ni-enthaltenden Lsg. kann das Ni dann in üblicher Weise, vorteilhaft durch Abreiben des Ammoniaks, ausgefällt werden. (A. P. 2 440 612 vom 12/9. 1942, ausg. 27/4. 1948.) 813.6141

## VI. Silicatechemie. Baustoffe.

M. P. Nolken, *Der Tafelglasbetrieb nach dem Horizontalziehvverfahren*. Vf. gibt eine allg. Beschreibung des Verf., der verwendeten Rohstoffe, des Wannenofens u. der Einzelheiten der Ziehvorr. mit einer luftgekühlten Biegelwalze aus Monelmetall. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5. Nr. 1. 16—19. Jan. 1948.) 185.6210

A. P. Kreschkow, *Die Anwendung silicoorganischer Verbindungen in der Fabrikation spezieller keramischer und Glaswaren*. Überblick über die Eigg., die Entw. u. die Anwendungsgebiete der siliciumorgan. Verb. u. die chem. Grundlagen ihrer Verwendung in der keram. u. Glasindustrie. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5. Nr. 2. 14—16. Febr. 1948.) 185.6222

I. I. Kitaigorodski, N. W. Ssolomin, A. I. Polinkowskaja und Ss. F. Woltschanow, *Glaskorund*. (Vgl. C. 1948. II. 646.) Das von KITAIGORODSKI 1942 erstmalig vorgeschlagene u. 1944 (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 42.[1944.]407) veröffentlichte Prinzip der Glazementkeramik beruht darauf, daß die feinen Teilchen eines kryst. Stoffes in fein dispersem Zustand durch Zusatz von glasförmiger Phase mit ganz dünnem Film überzogen werden, der durch seine starke Oberflächenspannung besondere Eigg. aufweist, die den zähen Fl. oder dem Glas fehlen. Bei ziemlich tiefen Brenntemp. werden hoch feuerfeste Materialien erhalten, die geringe Porosität, hohe Temp. des Deformationsbeginns unter Belastung u. sehr hohe Beständigkeit gegen den Einfl. von Schmelzen aufweisen. Als Rohstoffe dienen techn. Ton, der vorher zur Überführung in Korund unter Zusatz von 1% ZnO bei 1450° geglüht wird, u. Glasscherben. Als organ. Bindemittel eignet sich Sulfitcelluloseextrakt (2—4%) besser als Dextrin. Die geformten Blöcke werden 10 Tage gebrannt, davon 24 Stdn. bei 1500—1520°. Die Beständigkeit gegen geschmolzenes Glas ist bedeutend höher als bei Schamotte, Dinas oder geschmolzenem Mullit. Die scheinbare Porosität beträgt ca. 14%; D. 3,05. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 22—25. Jan. 1948. Allunions wissenschaftl. Glasforschungsinst.) 288.6222

I. Ss. Kainarski und Ss. L. Lessnitschenko, *Der Einfluß der Kornzusammensetzung der Dinasmasse auf die Dichte von Dinas*. Zur Herst. von dichtem Dinas ist die Anwendung grobkörniger M. nicht bestimmend; aus MM. mit der Grenzkorngröße von 2 mm können Dinassteine von gleicher Porosität erhalten werden wie bei MM. mit der Grenzkorngröße von 5 mm. Das Gewichtsverhältnis der Fraktion mit der Korngröße unter 0,088 mm u. der gröbsten Fraktion wird als Koeff. der Korngröße der M. bezeichnet u. als wichtiges Charakteristikum angesehen, welches erlaubt, das Backen oder die Auflockerung der M. beim Brennen vorauszusagen. Die Backfähigkeit kann durch Zugabe von Zusätzen erhöht werden. Der teilweise Ersatz der Fraktion unter 0,088 mm durch naßgemahlene Quarzit von der gleichen Korngröße verbessert nicht das Backen der Dinasmasse. Die Zugabe von 15—20% feingemahlendem (unter 0,088 mm) Zementquarzit verbessert das Zusammenbacken der M. u. erlaubt, die Menge der Zusätze (Gehspan u. der Lehm von Tschassow-Jar) zu erniedrigen. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 162—69. April 1948.) 288.6222

A. P. Larenkow, *Über das Fertigmahlen der Dinastcharge in Mischkollergängen*. Zur Herst. von Dinassteinen für Koksöfen werden in der Krassnogorsk Fabrik 40% Owrutsch-Quarzit, 40% Pretschisstow-Quarzit u. 20% Dinasbruch genommen; die Charge wird im Backenbrecher vorgebrochen u. im Mischkollergang gemahlen. Der Geh. an feiner Fraktion unter 0,088 mm ist dabei ungenügend u. starken Schwankungen unterworfen. Die Einzelbestandteile der Charge müssen deswegen für sich auf die gewünschte granulometr. Zus. vorgemahlen werden. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 105—07. März 1948.) 288.6222

W. A. Gesburg, *Zur Frage der Ofenwahl zum Brennen des metallurgischen Dolomits*. Vf. nimmt Stellung zu den von LIFSCHITZ (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. [1948.] 26) gemachten Angaben zur Wahl der Brennöfen für Dolomit. Bei Benutzung des Kupolofens können auch schwer backende Dolomite verarbeitet werden. Zum Brennen von nach dem nassen Verf. hergestellten Dolomitklinkern wird vorgeschlagen, aus wirtschaftlichen Gründen Drehöfen von mindestens 120 m Länge zu benutzen. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 282—83. Juni 1948.) 288.6222

G. M. Bartenew und Ss. G. Liosnjanskaja, *Die Kontrolle der Spannungen in Tafelglas*. Vff. erläutern die polarimetr. Kontrolle der Schlierenbgld. mit Kompensatoren von zwei verschied. Typen. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5. Nr. 2. 7—8. Febr. 1948.) 185.6242

A. N. Dauwalter, *Die Wärmeausdehnung von Dekozationsgläsern*. Vf. beschreibt ein Dilatometer des üblichen Typs mit konstruktiven Verbesserungen. Für die additive Berechnung der Ausdehnungskoeff. zwischen 0 u. 450° werden Zahlenwerte für die einzelnen Bestandteile der Gläser angegeben. Abweichungen werden bei CdS-haltigen Gläsern beobachtet, die zwischen 120 u. 230° eine unerwartete starke Ausdehnung zeigen. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5. Nr. 2. 13—14. Febr. 1948. Leningrad, Glasfabrik.) 185.6242

D. Ss. Beljankin und B. W. Iwanow, *Zur Frage der Untersuchung von feuerfesten Materialien*. Vff. besprechen die mkr. Unters. von feuerfesten Materialien u. Rohstoffen für deren Herst., wobei an Hand von einigen Beispielen die Zweckmäßigkeit der Untersuchungsmeth. von Anschliffen im reflektierten Licht unter Anwendung von Ätzungen gegenüber der üblichen Unters. in durchgehendem Licht (auch polarisiertem) bes. hervorgehoben wird. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 251—56. Juni 1948.) 288.6248

W. D. Zigler, *Beschleunigte Methode der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Quarziten und Dinaserzeugnissen*. Die zu untersuchende Probe wird gemahlen, durch das Sieb mit 900 Maschen/qcm gesiebt, mit Magnet vom Eisen befreit, getrocknet, u. auf einer techn. Waage werden 25 g mit einer Genauigkeit von 0,01 g eingewogen. Die Einwaage wird in einen zu  $\frac{1}{3}$  mit dest. W. gefüllten Meßkolben von 100—150 ccm mit Hilfe eines trockenen Trichters gebracht, der Hals des Kolbens mit wenig W. nachgespült, der Kolben zugestopft u. 75 mal mit der Hand durchgeschüttelt. Darauf wird fast bis zur Marke aufgefüllt, im Thermostaten 10—15 Min. gehalten, endgültig bis zur Marke aufgefüllt, der Hals trocken gewischt u. der Kolben wieder gewogen. Danach wird das Pulver entfernt u. der Kolben mit dest. W. nochmals gewogen. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 131—33. März 1948.) 288.6248

P. Ss. Mamykin und B. A. Loschkarew, *Neue Methode zur Kontrolle der Zusammensetzung der Schamotte-masse*. Zur Best. werden 190 g der Schamotte-masse mit W. suspendiert, in einen 500-ccm-Meßzylinder von 350 mm Höhe u. 50 mm Durchmesser gebracht, 2% Wasserglas (bezogen auf das Trockengewicht der M.) zum Zwecke der vollständigen Suspendierung des Tones zugegeben, sorgfältig durchgeschüttelt u. die Änderung des Vol. des abgesetzten Nd. verfolgt. 10 Min. genügen, um 90% der Schamotte-masse zum Absetzen zu bringen. Aus dem festgestellten Vol. des abgesetzten Nd. u. aus dem Parallelvers. festgestellten scheinbaren Vol.-Gew. des Schamottepulvers wird das Gewicht des abgesetzten Schamottepulvers berechnet. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 127—30. März 1948.) 288.6248

Turner & Newall Ltd., Spotland, Rochdale, übert. von: John Arthur Cann, Bickley, England, *Herstellung von Asbestzementprodukten*. Der zur Verwendung kommende Asbestzementmörtel weist eine dickere Konsistenz, als sonst üblich, auf u. wird auf die Oberfläche eines Sammelsiebes aufgebracht. Das Verhältnis von Asbest: Zement beträgt 12,5:87,5, das von W.: Trockenbestandteilen 1,33 bis 6,66:1. Bei einer dicken Mischung, Verhältnis von W.: Trockenbestandteilen wie 3:1, muß zur Erzeugung einer gleichmäßigen Ablegeschicht ein Vibrationsvorgang durchgeführt werden. Asbest u. Zement werden vermittels Fördervorr. zusammengebracht u. innig vermengt. In einer Drehmühle wird das Trockengemenge mit dem entsprechenden Anteil W. innig vermischt. Der Asbestzementmörtel wird jeweils in einer dünnen Schicht, auf ein Sammelsieb verteilt, das sich gegebenenfalls in vibrierender Bewegung befindet, u. dort einer Saugaktion unterworfen, wodurch der größte Teil des W. aus der Asbestzementmischung entfernt wird. Die entstandene Asbestzementschicht wird von dem Sieb entfernt u. in einen Drehzylinder gefördert. Dort werden noch weitere Schichten eingebracht, um die erforderliche Dicke des zu formenden Körpers zu erreichen.

Danach wird der erhaltene Formkörper aus dem Drehzylinder ausgeschalt. (A. P. 2 435 646 vom 23/5. 1941, ausg. 10/2. 1948. E. Prior. 27/5. 1940.) 800.6231

**E. I. du Pont de Nemours & Co.,** Wilmington, Del., übert. von: **Elbert R. Gilbert,** Hamilton Square, N. J., V. St. A., *Kunststoffziegel.* Die aus Holzfaserstoff gepreßten Ziegel werden mit Kunstharzen imprägniert, die im wesentlichen etwas über 7% TiO<sub>2</sub> enthalten. Als Überzugsmassen dienen die üblichen Carbonate u. Silicate enthaltenden anorgan. Stoffe, denen außer dem TiO<sub>2</sub> noch Firnis oder Kunstharze der verschiedensten Art sowie bekannte Weichmacher zugesetzt sind. Als Tränkmittel dienen KW-stoffe wie Xylol usw.; die Prodd. dienen als Keramikschelersatz. Mehrere Zusammensetzungsbeispiele im Original. (A. P. 2 432 747 vom 7/8. 1942, ausg. 16/12. 1947.) 823.6237

**United States Gypsum Co.,** Chicago, übert. von: **Clyde C. Schuetz,** Mount Prospect, Ill., V. St. A., *Herstellung von Isoliermaterial aus 5–35(%) Asbestfasern, 10–89 feingepulverter Hochfenschlacke, 3–42,5 Diatomeenerde, 3–42,5 Kalk, 0–10,0 NaOH.* Die Bestandteile werden in einem Mischer vermischt u. eine Menge W. dazu gebracht, die zur Erzeugung eines gießfähigen Mörtels erforderlich ist. Der Mörtel wird zunächst heftigen Rührbewegungen ausgesetzt, so daß alle Asbestfasern mit allen anderen Stoffen gut umhüllt sind. Danach wird die Mörtelmischung in ein anderes Gefäß mit Rührern gebracht, die die gießförmige M. langsam bewegen, um so eine gleichförmige Konsistenz zu erhalten. Dann wird der Mörtel in wasserdichte Formen eingegossen, die in rüttelnde Bewegung gebracht werden, bis einige Luftbläschen aus der Oberfläche entweichen. Die Formen kommen dann in geeignete Autoklaven, in denen sie horizontal unterstützt werden, diese werden geschlossen u. es wird gesätt. Dampf zugelassen, so daß ein Druck von etwa 100 lbs./sq. in. erreicht wird. Diese Behandlung wird lange Zeit fortgesetzt, z. B. für 6-in.-Platten 20 Stunden. Während der Autoklavenbehandlung findet keine Abdampfung von Feuchtigkeit statt. Am Ende der Behandlung wird die Dampfzugabe nach u. nach gestoppt u. die Temp. langsam zum Absinken gebracht. (Für Formkästen von 6 in. Tiefe ist die Druckaufgabezeit etwa 3 Stdn., für solche von 12 in. Tiefe etwa 5 Stdn.) Das Material in den Formen hat nun abgeunden u. ist hart geworden. Entweder in der Form oder nach Ausschalen wird alle Feuchtigkeit aus dem Körper durch Trocknen in Trocknern, die durch Gas erhitzt werden, bei etwa 450° F (232° C) entfernt. Das so erhaltene Isoliermaterial wird zu entsprechenden Formen zersägt oder sonstwie bearbeitet. (A. P. 2 442 519 vom 6/8. 1943, ausg. 1/6. 1948.) 800.6237

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**L. N. Barssukow,** *Der Boden als kolloidales System.* Nach Ansicht des Vf. ist die alte Anschauung überholt, nach welcher der Boden ein „disperses Syst.“ darstellt, denn die moderne Bodenkunde verfügt über ausreichende Unterlagen, um zu bestätigen, daß der Boden sich in feuchtem Zustande wie ein „koll. Syst.“ verhält. Vf. behandelt die Alterung der Bodenkoll. im Verlauf der Vegetationsperiode u. ihre Regeneration vom Spätherbst bis zum Frühjahr. Dieser Vorgang bildet den Ausgangspunkt zur Erörterung einiger wichtiger bodenkundlicher Probleme, von denen die Rolle der Mikroflora, des Bodenskeletts u. der Bodenstruktur eingehender behandelt werden. (Почвоведение [Pedology] 1948. 243–51. April. Allunions Gedroitiz-Inst. für Düngung, landwirtschaftl. Technik- u. Bodenkunde.) 371.6300

**I. M. Gorkowa,** *Der Einfluß des Wassers auf den Zusammenhalt der dispersen Systeme von Boden und Untergrund.* Die Unterss. des Vf. ergaben, daß die strukturmehchan. Eigg. der dispersen Systeme des Bodens u. Untergrundes durch den quantitativen Geh. an fein verteiltem W. bestimmt werden. In absol. trockenem Zustand findet sich eine sehr widerstandsfähige Monolithstruktur (I) mit elast. Bruch. In luft-trockenem Zustand vermindert das adsorbierte W. die Stabilität. Die Hydratation der Diffusionsschicht schafft ein erweichtes disperses Monoaggregatsyst., das plast. Eigg. besitzt. Freies W. führt zu Polyaggregatstruktur (II). Anschließend werden die Übergänge von der I bis zur II näher erläutert, wobei bes. auf die Rolle der Ionen als natürliche Stabilisatoren des Bodens bei verschied. Feuchtigkeitsgeh. eingegangen wird. (Почвоведение [Pedology] 1948. 260–67. April.) 371.6300

**N. P. Remesow,** *Über die Entstehung der Podsolböden.* Auf Grund neuer Unterss. in der UdSSR nimmt Vf. eine Aufgliederung der Podsolböden in 3 Zonen vor. Die südliche Zone (südliche Waldregion) schließt sich an die Böden der Waldsteppe an u. umfaßt die sogenannten Rasenpodsolböden. Nach Norden geht sie in die Mittelzone über, wo unter Nadelwäldern mit Moos- u. Beerensträucherdecke ausgeprägte Podsolböden vorherrschen (mittlere Taiga). Die nördliche Zone der Torf-Podsol-Glei-Böden weist vorwiegend vermoorte Nadelwälder auf (nördliche Taiga). — Bes. herausgearbeitet



werden die Entw. u. Umbldg. der Böden unter dem Einfl. bestimmter Waldbiozöosen.— Beim Vers., Ursache u. Vorgang des Bleichungsphänomens (bes. die Zerstörung der Al-Silicate) zu erklären, greift Vt. auf eine These WERNADSKIS zurück, nach der die beständigen cycl. Verb., aus denen sich die Al-Silicate aufbauen, unter dem Einfl. der Oberflächenverwitterung nur durch direkte Einw. lebender Organismen zerstört werden können. Verss. haben ergeben, daß in Podsolböden Salzbakterien vorkommen, die Feldspate u. Kaolinit anzugreifen u. zu zerstören vermögen. Im Laufe eines Monats gingen durch Einw. dieser Bakterien etwa 5%  $Al_2O_3$  u. ebensoviel  $SiO_2$  in Lösung. Die lösende Einw. des Wurzelyst. der Kiefer auf den Boden ist am stärksten in den ersten Jahrzehnten. Bei einem Alter von etwa 40 Jahren erreicht sie das Optimum, um mit zunehmendem Alter zuerst langsam, dann schneller abzusinken. (Почвоведение [Pedology] 1948. 217—26. April. Moskau, Univ., Lehrstuhl für Bodenkunde.) 371.6300

N. Je. Dekatow, *Einfluß der Chlorate auf den Boden und die Stimulierung des Wachstums der Kulturen.* Die Menge der Nitrate in den oberen 20 cm betrug bei Einbringung von 35 (60) g  $NaClO_3$ /qm auf 100 g Boden nach 1 Jahr 12,75 (5,55) mg u. nach 2 Jahren 10,02 (6,45) mg gegen 2,14 bzw. 1,60 mg in unbehandeltem Boden. Bei Verwendung von 25 (45) g  $KClO_3$ /qm waren nach 1 Jahr 7,35 (1,22) mg u. nach 2 Jahren 6,60 (1,59) mg Nitrate in 100 g Boden gegen 4,00 (0,52) mg in unbehandeltem Boden vorhanden. Ahornsämlinge auf Sandboden, der unbehandelt, mit 1 bzw. 3 g Chloraten/qm bearbeitet war, hatten nach 2 Jahren eine mittlere Höhe von 5,5; 7,3; 12,2 cm u. ein Gewicht (des oberirdischen Teils) von 0,72; 1,38; 2,15 g. Bei Eiche, Esche, Ahorn u. Akazie erhöhten sich bei Vorbehandlung mit Chloraten der Höhenwuchs auf das 2 fache u. mehr, das Gesamtgewicht der lufttrockenen Substanz auf das 2 $\frac{1}{2}$  fache, das Gewicht des oberirdischen Teils auf das 4—5 fache u. die Blattmenge auf das 1 $\frac{1}{2}$ —3 fache. Das Blattgerippe war 2—2 $\frac{1}{2}$  mal stärker. Die Anwendung von Chloraten zur Unkrautbekämpfung in starker Dosierung war auf schweren Böden bes. bei ungenügenden Ndd. erfolglos u. von schädlicher Wrkg. auf die Kulturen begleitet, während sie auf leichten Böden bei mäßiger Dosierung u. gemäßigt feuchtem Klima gute Erfolge hatte. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 1. 63—67. Jan. 1948.)

240.6304

P. I. Nikischkina, *Die Wirkung organisch-mineralischer Dünger auf die Fruchtbarkeit der Böden.* Für die Verss. wurden „Ammoniumhumat“ u. „Humaammophos“ in Verb. mit mineral. Düngern ( $NH_4NO_3$ , Superphosphat, KCl u.  $K_2SO_4$ ) verwandt. „Ammoniumhumat“ enthält 3,5—4,0% Gesamt-N u. 1,5—2,5% Ammoniak-N. Die Kombination „Humaammophos“ weist mit 6—9% Ammoniak-N u. 12—22% P bedeutend stärkere Konz. auf. „Humaammophos“ wird durch Vermischung von lufttrockenem Torf mit konz. Phosphorsäure u. Ammoniaklg. hergestellt. Die Einbringung der genannten Dünger bewirkt eine Abschwächung der Bodensäure, eine Verstärkung der Nitrifikation u. eine Erhöhung der  $P_2O_5$ -Löslichkeit. Auf stark sauer reagierenden Böden wirkten sich reichliche Gaben von „Ammoniumhumat“ bes. günstig aus.— Die Verss. zeigten übereinstimmend, daß Gaben von „Ammoniumhumat“ u. „Humaammophos“ zusammen mit mineral. Düngern von weitaus günstigerer Einw. auf Wachstum u. Erträge waren als äquivalente Gaben rein mineral. Dünger. Ganz bes. deutlich trat dies auf den verhältnismäßig sauren Podsolböden in Erscheinung. (Почвоведение [Pedology] 1948. 268—74. April. Dolgoprid, Agrochem. Versuchstat.) 371.6304

Allied Chemical & Dye Corp., übert. von: Sager Tryon, Long Island City, und Peter La Roche de Benneville, New York, N. Y., V. St. A., *Monoalkylierte Diphenylsulfide als Insektenbekämpfungsmittel.* Monoalkylierte Diphenylsulfide mit 1—8, bes. aber 3—6, C-Atome enthaltenden Alkylresten sind in wss. Emulsion oder in inerten Pulvern verteilt wirksame Fraßgifte zur Bekämpfung von Insekten, wie den Larven des mexikan. Bohnenkäfers. Auf Früchten oder Pflanzen verspritzt oder versprüht sind die neuen Mittel für Mensch u. Tier ungiftig. Die bessere Wirksamkeit von Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Amyl-, n-Hexyl- u. n-Heptyldiphenylsulfid im Vgl. zum unsubstituierten Diphenylsulfid (I) oder einem dialkylierten I, z. B. Diisopropyldiphenylsulfid, bei der Bekämpfung verschied. Schädlinge wird beschrieben. Die Herst. der neuen Mittel, z. B. von n-Butyldiphenylsulfid (Ia), erfolgt durch Umsetzen von I in  $CS_2$  mit n-Butyrylchlorid in Ggw. von  $AlCl_3$  zum n-Butyryldiphenylsulfid (II),  $Kp. 205—210^\circ$ , u. Überführung von II durch Behandlung mit 2n-Amalgam in salzsaurer Lsg. zum Ia,  $Kp. 190$  bis  $192^\circ$ . Ferner ist die Herst. von tert.-Butyldiphenylsulfid,  $Kp. 185—192^\circ$ , durch Umsetzen von I mit tert.-Butylchlorid in  $CS_2$  in Ggw. von  $AlCl_3$  beschrieben. (A. P. 2 438 955 vom 2/10. 1944, ausg. 6/4. 1948.) 813.6313

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

M. A. Weksler, *Sauerstoff im Dienste der Metallurgie*. Kurze Hinweise auf die Bedeutung u. den Anwendungsbereich des  $O_2$  in der Metallurgie. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1948, Nr. 9. 22—23. Sept.) 146.6350

I. P. Bardin, *Sauerstoffgebläse — eine neue Etappe in der Entwicklung der Metallurgie*. Besprechung der Fortschritte, die durch Anwendung von 60%  $O_2$  enthaltenden Heizgasen im Hochofenbetrieb erhalten wurden. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci., URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 1363—68. Okt.) 240.6370

Karl Roesch, *Abstichgenerator als Kupolofen*. Bericht über eine Arbeit von H. La Planche, in welcher die Brauchbarkeit eines Abstichgenerators als Kupolofen zum Verschmelzen von Eisen für einen SIEMENS-MARTIN-Ofen gezeigt wird. Das übergeführte Eisen besitzt eine hohe Temp. u. geringen P-Geh.; gleichzeitig wird ein hochwertiges, weiterverwendbares Gas erzeugt. (Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 85—87. Sept. 1948.) 112.6370

Georg Viktor Schmidt, *Das Schleudern von Stahlguß*. Nach Erörterung der Erstarrungsvorgänge, der Einrichtungen u. der Gießtechnik beim Schleudern von Stahlformguß werden an einem prakt. Vgl. die Vorteile des Schleuderformgusses gegenüber dem Standguß dargelegt. (Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 101—04. Okt. 1948. Witten-Annen.) 112.6382

K. G. Lewis, *Einfluß der Zusammensetzung und der Herstellung auf die Eigenschaften, besonders auf die Zeilenstruktur, von Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt*. Die Unterss. wurden durchgeführt an Stählen, die zu nahtlosen Rohren verarbeitet wurden. Der wegen der Bldg. äußerer Haarrisse schädliche Einfl. des C-Geh. wird zurückgeführt auf den Zusatz von Anthrazit bei der Rückkohlung. Die Hauptwrkg. des P-Geh. beruht auf der Bldg. von Seigerungen im Blochkern. Mit steigendem Al-Zusatz vermindern sich die äußeren Fehler des Werkstückes. Für das Entstehen von Zeilenstrukturen, bes. von Ferritbändern, werden mehrere Theorien krit. erörtert. (Iron Coal Trades Rev. 157. 557—63. 10/9. 623—27. 17/9. 1948.) 112.6408

—, *Einsatzstahl für hochbeanspruchte Zahnräder und Wellen*. Kurzer Hinweis auf den Stahl „Super-Kore“ der CARNEGIE-ILLINOIS STEEL CORP., Pittsburgh, Pa. Der Stahl ist niedrig legiert, leicht be- u. verarbeitbar u. gut härtbar; er besitzt hohe Kernfestigkeit u. Zähigkeit. (Machinery [New York] 54. Nr. 5. 184. Jan. 1948.) 112.6410

A. A. Bocharov und Z. A. Svidershaya, *Warmrisse in Aluminium-Gußlegierungen*. Es wurde die Mindestbelastung festgestellt, die beim Schrumpfen von Gußproben aus Al-Cu-Legierungen während der Erstarrung zur Rißbildg. führt. Die Kurve, die aus der Höhe der Belastung bei den einzelnen Legierungen in Abhängigkeit vom Cu-Geh. aufgestellt wurde, setzte man in Beziehung zu dem Erstarrungsdiagramm der Al-Cu-Legierungen. Es zeigte sich, daß bei den Legierungen, bei denen kein Eutektikum auftrat, die Neigung zur Warmrissigkeit von der Größe des Temp.-Intervalls zwischen dem Vorliegen eines durchgehenden dendrit. Netzwerkes u. der Soliduslinie abhängig war. Bei Legierungen mit Eutektikum hatte dieses die Neigung, die Risse zu schließen. Wenn es in ausreichender Menge vorhanden war, traten auch bei stärkerer Belastung keine Risse auf. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Al-Si-Legierungen erzielt. (Metal Progr. 53. 878. 880. Juni 1948.) 271.6442

Je. M. Saretzki, *Korrodiierende Rißbildung von Magnesium-Legierungen*. I. Mitt. Elektron MA-3 in Blättern von 1 mm Dicke mit 5,84 bzw. 5,62(%) Al, 1,10 bzw. 0,95 Zn, 0,38 Mn, 0,14 bzw. 0,09 Si, 0,02 bzw. 0,03 Fe, Rest Mg zeigte unter atmosphär. Bedingungen in dest. W. bei Luftzutritt u. beim Bespritzen mit Süßwasser bei geringer Gesamtkorrosion Neigung zur korrodierenden Rißbildung. Für diese ist kombinierte Wrkg. von Zugspannung u. einem korrodierenden Faktor erforderlich. Die ersten Risse traten unter atmosphär. Bedingungen bei 15,9 (6,8) kg/qmm nach 1—2 (5—10) Tagen auf. Die Neigung zur Rißbildg. wächst mit Erhöhung der elast. Deformation. Die Risse zeigen sich bereits bei Spannungen unterhalb der Elastizitätsgrenze. Unter Ausbleiben örtlichen Angriffs zeigt die Korrosion inter- u. intrakristallin. Charakter. Die Risse entstehen als Folge der weiteren Entw. von Korrosionsprozessen unter gleichzeitiger Einw. von Zugspannung u. breiten sich sowohl an den Grenzen wie im Körper der Kristallite aus. Verss. zur Fernhaltung der Rißbildg. durch verschied. therm. Behandlung gaben keine eindeutigen Ergebnisse. Durch chem. u. elektrochem. Oxydation wird die Gefahr der Rißbildg. nicht beseitigt. Magnesium mit 0,33(%) Al, 0,07 Zn, 0,03 Mn, 0,02 Si, 0,05 Fe u. Elektron MA-1 mit 0,15(%) Al, 1,22 Mn, 0,06 Si, 0,01 Fe, Rest Mg

zeigten im ausgewalzten Zustande keine Neigung zur korrodierenden Ribbildung. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 823—29. Sept. 1947. Allunions-Inst. für Luftfahrtmaterialien, Korrosionslabor.) 240.6444

Je. M. Saretzki, *Korrodierende Ribbildung gegossener Magnesium-Legierungen*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Gußmagnesium zeigt keine Neigung zur korrodierenden Ribbildung. *Gußelektron MA-3* mit 6(%) Al, 0,27 Zn, 0,28 Mn, 0,02 Fe, 0,10 Si, Rest Mg ist im ungewalzten Zustande prakt. unempfindlich gegen Korrosion unter Spannung. Bei einer Spannung von 8,2 kg/qmm zeigen sich die ersten Risse in *Gußelektron MA-6* mit 10(%) Al, 0,20 Mn, 0,04 Fe, 0,1 Si, Rest Mg nach 144 Std., nach 3 std. Erhitzen auf 420° u. Abkühlen im Ofen nach 54 Std., dagegen nach Abschrecken in W. von 20 bzw. 100° nach 585 Stunden. Die Bldg. anod. Zonen auf gewalztem *Elektron MA-3* wird durch die ungleichartige Einw. der Deformation auf die Potentiale der einzelnen Oberflächenteilehen erklärt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 830—36. Sept. 1947. Allunions-Inst. für Luftfahrtmaterialien, Korrosionslabor.) 240.6444

G. F. Hüttig, *Die theoretischen Grundlagen der Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern*. Zusammenfassende Übersicht an Hand des Schrifttums. Beschrieben wird das Verh. eines isolierten Einzelkryställchens u. das zweier oder mehrerer gleichartiger miteinander in Berührung stehender Kryställchen bei allmählich ansteigender Temp., wobei eingegangen wird auf die Wärmeschwingungen der Gitterbausteine, Definition der Oberflächenarbeit, Selbstdiffusion im Krystallinnern u. in der Krystalloberfläche, Frittung als Platzwechselforgänge, Grundlagen des Schmelzprozesses, thermodynam. u. kinet. Grundlagen, Perioden des Frittungsablaufs u. beim Fritten von Pulvergemischen. (Arch. Metallkunde 2. 93—99. März 1948 [ausg. 20/8. 1948].) 393.6474

H. Bernstorff, *Betrachtungen zum Reaktionsverlauf des Sinterungsvorganges von Eisenpulver*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 340 referierten Arbeit. (Arch. Metallkunde 2. 103—06. März 1948 [ausg. 20/8. 1948].) 393.6474

F. Rohner, *Zerstörungsfreie Werkstückprüfung*. Zusammenfassender Überblick. Behandelt werden: Röntgenprüfung (bes. Betatron, Feinfokusdurchleuchtung), elektr. Verff., magnet. Verff., Ultraschallverff. (Durchlässigkeits-, Reflexions- u. Schallsichtverff.). Ausführungen über die Anwendungsgebiete. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 289—93. Okt. 1948. Neuhausen, Forschungslabor. der Aluminiumindustrie A. G.) 393.6480

C. A. Zapffe und F. K. Landgraf jr., *Bruchgefüge von Antimon*. Es werden die Ergebnisse einer neuen Untersuchungsmeth. mitgeteilt, bei der die ungeätzten u. unpolierten Bruchflächen unter Zuhilfenahme mkr. Techn. bei starker Vergrößerung fotografiert werden (fractography). Bei einem Vgl. des Bruchgefüges von Sb mit dem von Bi u. Zu wurden trotz weitgehender Übereinstimmung im kristallograph. Verh. für jedes Metall typ. Unterschiede festgestellt. Die durch die Verformung von Sb verursachten Gefügeänderungen werden im einzelnen besprochen. (Metal Progr. 53. 377—81. März 1948. Baltimore, Md.) 271.6482

W. W. Rumjanzewa, *Ätzmittel für das Sichtbarmachen des Makrogefüges von Messing*. Als Ersatz für das bisher verwendete Ätzmittel (HNO<sub>3</sub>) für Messing wird eine Mischung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Salpeter empfohlen. Als noch mehr geeignet erweist sich eine Lsg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in der Zus. 15 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auf 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 100 ml Wasser. Das Mittel wird bei ca. 60° verwendet. Die Ätzdauer beträgt ca. 5—10 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1141. Sept. 1947.) 310.6482

Harry L. Hovis und A. W. Marks, *Blankhärten und -anlassen dünner Teile*. Allg. Ausführungen. (Amer. Machinist 92. Nr. 4. 91—94. 12/2. Nr. 5. 112—15. 26/2. 1948. Hamilton Watch Co.) 112.6492

A. N. Chasan, *Kriterien und Verfahren zur Beurteilung der Kühlwirkung härtender Flüssigkeiten*. Behandelt wird die Kühlwrkg. von W., von Glycerin u. seinen wss. Lsgg. u. von Ölen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 182—89. Febr. 1948.) 261.6492

F. Erdmann-Jesnitzer, *Das Verfahren der Kaltschweißung*. Das neuartige engl. Kaltschweißverf. (cold welding), das heißt das kalte Verschweißen bei Raumtemp. unter Anwendung von Druck, wurde bisher mit Erfolg bei Al, Duralumin, Cd, Cu, Ni, Zn u. Ag angewendet. Hierbei wird in die zu verschweißenden Bleche durch ein Prägewerkzeug ein Kantenprofil eingepreßt, wobei für die einzelnen Werkstoffe eine bestimmte Einprägetiefe („Merit“-Zahl) maßgebend ist. Vf. sieht eine — im engl. Original nicht gegebene — Erklärung dieser Kaltverschweißung u. a. darin, daß durch den Preßdruck die eine metall. Bindung störende nichtmetall. Oberflächenschicht an mög-

lichst vielen Punkten zerrissen wird u. die jetzt blanken Metalle unter Luftabschluß innig miteinander in Berührung kommen u. dann verschweißen. (Technik 3. 365. Aug. 1948.) 393.6506

**R. F. Tylecote**, *Weitere Forschungen über die Druck(Kalt)-Schweißung von Leichtmetallblechen*. Bei der Kaltschweißung von Al- u. Mg-Legierungen wurden bessere Ergebnisse durch Änderungen an den Druckstempeln u. nachträgliche Wärmebehandlung der Schweißung erzielt. Behandelt werden die Schweißbarkeit von Al-Legierungen einschließlich Reinst-Al bei erhöhter u. Raumtemp., Verbesserung der Oberflächenvorbereitung von Al-Mg-Legierungen u. der Einfl. einer zwischengelegten Mg-Folie, die Schweißung von mit Al oder Al-Mg-Si-Legierungen plattiertem Duralumin u. die Schweißbarkeit von hochfesten Al-Zn-Mg-Legierungen. Der für das Kaltschweißverf. sehr wichtige Einfl. der Oxydation wird erläutert. Die Ergebnisse von Korrosionsverf. mit  $\text{HNO}_3$  u. im Salzsprühnebel sowie die Anwendungsmöglichkeiten des Kaltschweißverf. werden aufgeführt. (Trans. Inst. Weld. 11. Weld. Res. 2. 94r—108r. Okt. 1948. British Non-Ferrous Res. Assoc.) 393.6506

**W. Machu**, *Beizversuche mit Zink- und verzinkten, verrosteten Eisenblechen*. Vf. untersucht den Einfl. der verschied. Säuren mit u. ohne Schutzstoffen auf Zn u. verzinktes Eisen. Die Lösegeschwindigkeit des Zn steigt bei Berührung mit Fe um das mehrfache. Als bestes Schutzverf. für Zn, auch bei Ggw. von Fe, ist die gemeinsame Anwendung von Sparbeize u. kathod. Polarisation festgestellt worden. Ein Entrosten verzinkter Eisenteile unter Erhaltung der Zinkschicht ist kaum möglich. (Arch. Metallkunde 2. 62—69. Febr. 1948 [ausg. 30/7. 1948].) 382.6512

**K. Wickert**, *Die Wirkung von Zusätzen zur Beizsäure*. Es wird der Einfl. von Schutzstoffen (Sparbeizen), Beschleunigern u. Verzögerern auf den Beizvorgang untersucht. Ein Schutzstoff hemmt sehr stark die Metallösegeschwindigkeit, ein Beschleuniger (Alkohol, NaCl) fördert stark die Oxydlösegeschwindigkeit, ein Verzögerer ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) setzt die Oxydlösegeschwindigkeit sehr herab. Durch Kombination von Schutzstoff u. Beschleuniger kann der Beizwert einer Säure voll ausgenutzt werden. Verzögerer sind möglichst fernzuhalten. (Arch. Metallkunde 2. 56—62. Febr. 1948 [ausg. 30/7. 1948].) 382.6512

**W. E. Hoare und K. W. Caulfield**, *Neuere Untersuchungen über das Feuerverzinnen von Löffeln und Gabeln aus Stahl*. Auf Grund von Verss. hat sich die folgende Vorbereitung der Stahlrohlinge als am günstigsten erwiesen: Behandlung in einer Scheuertrommel, Entfetten in Trichloräthyldampf, Beizen in kalter HCl (3:1), Ätzen in kalter verd.  $\text{HNO}_3$ , Eintauchen in wss. Flußmittellsg. aus Chloriden. Zur Rohverzinnung wurden die Rohlinge in einem Drahtkorb 10—20 Sek. lang in ein auf 280—290° gehaltenes Bad aus Feinzinn getaucht, das mit einer  $\text{ZnCl}_2$ -NaCl-Flußmittelldecke bedeckt war. Zur Feinzinnung wurden die Einzelstücke von Hand in ein bei 265—270° gehaltenes Feinzinnbad getaucht. Variiert wurden die Badabdeckung (ohne u. mit Öl) u. die Art des Abschreckens der verzinneten Ware (W., Öl). Es zeigte sich, daß bei Bädern ohne Öldeckschicht u. bei Wasserabschreckung die Überzüge am glänzendsten waren. (Sheet Metal Ind. 25. 925—30. 932. Mai 1948.) 271.6524

—, *Färbungen und Schutzschichten auf Zink und Zink-Legierungen*. Es werden die bekanntesten Schutz- u. Färbverf. für Zn u. Zn-Legierungen mit Ausnahme der mit Strom hergestellten Metalllnd. beschrieben. Für die einzelnen Verf. werden eingehende Arbeitsanweisungen gegeben. (Metalloberfläche 2. 146—49. Juli 1948.) 382.6534

**American Cyanamid Co., New York, N. Y.**, übert. von: **Robert B. Booth**, Springdale, und **Earl C. Herkenhoff**, Stamford, Conn., V. St. A., *Flotation von Eisenerzen mittels organischer Säure und Petroleumsulfonat*. Eine wss. Trübe oxyd. Eisenerze wird mit einer organ. Säure aus der Gruppe der wasserlös. niederen aliph. monob. Carbonsäuren oder der arom. Sulfonsäuren angerührt, deren Dissoziationskonstante mindestens  $10^{-7}$  beträgt. Der Säuregeh. wird so eingestellt, daß die größeren Abgänge ohne Alkalizusatz einen pH-Wert von 2—6 haben. Der sauren Trübe wird ein öllösl. Petroleumsulfonat als Sammler zugesetzt. — Die Flotation ergibt ein eisenreiches Konzentrat. (A. P. 2 439 200 vom 5/1. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 835.6363

**Harold L. Gibbs**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Differentielle Flotation sulfidischer Erze*. Mo-, Cu-, Fe-, Zn- u. Pb-Sulfid-Erze werden flотиert, indem der auf maximales pH 9 eingestellten Trübe nach Zusatz je eines Sammlers u. Schäumers für eines der Sulfide ein die Cu-Sulfide drückendes, dagegen das Aufschwimmen des betreffenden anderen Sulfides (z. B. des Molybdänglanzes) nicht hinderndes organ. Mittel zugesetzt wird von der Zus.  $\text{HS-R-COOH}$  oder  $\text{HS-R-COSH}$ , worin R ein an sich neutrales organ. Radikal dar-

stellt, das die wasserbenetzende mit der als Sammler wirkenden Gruppe verbindet; z. B. HS-CH<sub>2</sub>-COOH (Thioglykolsäure), HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH ( $\alpha$ -Mercaptobuttersäure), HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH ( $\alpha$ -Mercaptocaprönsäure) oder KS-CO-CO-SK (K-Dithiooxalat). — Das neue Flotationsreagens gestattet an Stelle der bei sulfid. Erzen bisher erforderlichen mehrstufigen selektiven eine einfachere differentielle Flotation. (A. P. 2 449 984 vom 10/4. 1944, ausg. 28/9. 1948.) 835.6363

Austenal Labor. Inc., New York, übert. von: Roy C. Feagin, Flushing, und Eric H. Zahn, Pound Ridge, N. Y., V. St. A., *Gußform*. Die aus einer hitzebeständigen M. bestehende Gußform für hochschm. Metalle wird mit einem sehr feinkörnigen, ebenfalls feuerfesten Überzug versehen, der durch eine ähnlich zusammengesetzte Zwischenschicht, deren Körnung zwischen derjenigen des Überzuges u. der der Formmasse liegt, mit der Formwandung verbunden wird. Die aufzuspritzende oder zu streichende Überzugsmasse besteht aus einer Mischung von Silica, Quarz, Tonerde, Zirkon, Mullit oder Magnesia (Feinheitsgrad über 200 Maschen) mit einem Bindemittel u. einem lufthärtenden Filmbildner. Ein Glycerinzusatz bis zu 20 Vol.-% macht den Überzug geschmeidig u. verhindert ein zu schnelles Austrocknen. Als Bindemittel werden Wasserglas u. NH<sub>4</sub>-Alginat verwendet; ein HCl-Zusatz als Gelbildner beschleunigt die Wrkg. des Bindemittels. Ein Zusatz von z. B. 0,01—1 Gew.-% Wetanol (KW-stoff-Sulfonat) macht die Oberfläche glatter, u. ein Zusatz von 0,01—0,1 Gew.-% Octylalkohol oder *Formax* (Mischung aliphat. Ester) verhindert die Schaumbblasenbildung. Beispiel: 1 kg Quarzpulver, 290 (ccm) W., 45 Glycerin, 90 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 65 HCl, 15 NH<sub>4</sub>-Alginat-Lsg. (6%ig.), 0,3 Octylalkohol u. 7,5 Wetanol. — Der Überzug ist glatt, hart, wasserfest u. haltbar. (A. P. 2 441 695 vom 31/5. 1944, ausg. 18/5. 1948.) 835.6383

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: Walter A. Dean, Lakewood, O., V. St. A., *Gußformüberzug*. Dauerformen oder mit Sandformen kombinierte Kokillen zum Guß von *Leichtmetallen*, bes. von Mg u. Mg-Legierungen, erhalten einen Überzug, der aus zwei Schichten besteht, nämlich einer unteren Schicht, die als wss. Phosphatlg. mit einem darin enthaltenen anorgan. Isoliermittel aufgespritzt oder -gestrichen wird, u. einer in gleicher Weise aufgetragenen oberen Schicht aus einer wss. Phosphatlg. ohne Isoliermittel. Als Isoliermittel können koll. Graphit, Ofenschlacke, Vermiculit, Magnesiumoxyd, Diatomeenerde, Asbest, Seifenstein oder Kaolin verwendet werden. Das in der unteren Schicht enthaltene Phosphat bildet die Grundmasse u. dient zugleich als Bindemittel zwischen dem Isolierstoff u. der Kokillenwandung u. als Schutz des Isolierstoffes gegen den Angriff des fl. Metalles. Da es gleichzeitig wasserlösl. u. bei Gießtemp. stabil sein muß, kommen nur Phosphate der Alkalimetalle mit einem Atomgewicht von 20—40 in Betracht, bes. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O. Die äußere Phosphatschicht dient zur Erhöhung des Isoliermittelschutzes. (A. P. 2 426 988 vom 13/11. 1942, ausg. 9/9. 1947.) 835.6383

Crane Co., übert. von: Harry A. Eckman und Henry W. Maack, Chicago, Ill., V. St. A., *Schwarzkerntemperguß* für Gußstücke mit dickeren Querschnitten enthält: 2,25—3,25(%) C, 0,6—1,6 Si, 0,3—0,7 Mn, 0,001—0,2 Te u. 0,001—0,05 B. Te verhindert die Bldg. von prim. Graphit vor dem Glühen, verzögert aber die Graphitierung beim Glühen des weißen Eisens, während B die Graphitierung beschleunigt. Der Geh. an Te hängt ab von der Zus. des Eisens u. dem Querschnitt der Gußstücke. Der B-Zusatz soll immer geringer sein als der des Te, weil ein B-Überschuß dendrit. Ausscheidungen verursacht, die die mechan. Eigg. des Eisens nachteilig beeinflussen. (A. P. 2 450 395 vom 2/8. 1944, ausg. 28/9. 1948.) 802.6407

Driver-Harris Co., Harrison, übert. von: Howard M. German, East Orange, N. J., V. St. A., *Dauerstandfeste, hitzebeständige Nickel-Chrom-Stähle* enthalten: 0,01 bis 0,8 (%) C, 35 Ni, 15 Cr, 0,5—3 Nb u. 0,5—3,5 Mo oder W, z. B. 0,5 C, 35 Ni, 15 Cr, 2 Nb, 2 Mo oder W. Die Legierungen sind bes. geeignet für Maschinenteile, die bei erhöhten Temp. belastet u. dann wieder abgeschreckt werden, z. B. Förderbänder von Wärmöfen. (A. P. 2 451 547 vom 9/1. 1942, ausg. 19/10. 1948.) 802.6411

George R. Burkhardt, Chicago, Ill., V. St. A., *Glühen von Stahlguß in einer Edelgasatmosphäre*. Zwecks Entfernung ihrer brüchig machenden Gas- u. Schlackeneinschlüsse werden Stahlgußstücke oder -blöcke bei 1330—2550° F (720—1400° C) in einer unter Überdruck von 1000—4000 lbs./sq. in. (0,7—2,8 kg/qmm) stehenden Edelgas-, bes. einer reinen He-Atmosphäre geglüht u. nach entsprechend langer Einwirkungszeit in der gleichen Atmosphäre u. bei gleichem Gasdruck auf Raumtemp. abgekühlt. Das Edelgas wird im Kreislauf zugeführt, abgezogen u. von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> gereinigt. — Außer der weitgehenden Entfernung der Verunreinigungen werden ein dichteres u. feinkörniges Gefüge u. damit eine wesentliche Verbesserung der physikal. Eigg. erzielt. (A. P. 2 450 081 vom 5/4. 1945, ausg. 28/9. 1948.) 835.6493

Jose L. Teran Kosterlitzky, Guadalajara, Mexiko, *Überzüge auf Metallen*. Verwendet wird eine Mischung aus 22 (Teilen) FeCl<sub>2</sub>·SnCl<sub>2</sub>, 10 Zn-Staub, 20 K-Bitartrat, 9 NH<sub>4</sub>Cl, 28 NiSO<sub>4</sub>, 55 Ni(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6 NaCl u. 7 CuSO<sub>4</sub>. Die gepulverte Mischung wird auf einen feuchten Lappen oder dgl. gestreut u. auf der Metalloberfläche verrieben. Es lassen sich damit nickelähnliche Überzüge auf *Eisen, Gußeisen, nichtrostendem Stahl, verzinktem Eisen, Cu, Messing, Bronze, Al, Sn, Co* u. a. Metallen herstellen. Die Überzüge sind festhaftend u. können durch die üblichen Verff. noch poliert werden. (A. P. 2434855 vom 11/10. 1946, ausg. 20/1. 1948.) 804.6517

Despo Mfg. Co., Ltd., übert. von: Gerson Kurt Bergstein, London, *Korrosionsschutz von Eisen*. Die Werkstücke werden bei 100—200° in einem Bade behandelt, das aus 28,5—42,5 (%) NaOH, 3,25—15 Alkalisilicat, 2,33—9,5 Oxydationsmittel, wie Alkalinitrat, -nitrit, -chlorat, -permanganat, -bichromat, -peroxyd oder Nitrophenol, Rest W. (weniger als 50%) besteht. Die Eintauchdauer beträgt 5—20 Minuten. Der dabei entstehende Überzug aus Ferroferrioxyd ist tiefschwarz u. kann poliert oder mattiert, lackiert u. geölt werden. (A. P. 2 431 728 vom 17/2. 1944, ausg. 2/12. 1947. E. Prior. 29/4. 1942.) 804.6529

Ernst Raub, Die Edelmetalle und ihre Legierungen. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. (329 S. m. Abb.) \$ 8,25.

Robert Seaton Williams and Victor Oliver Homorberg, Principles of metallography. 5th ed. New York: McGraw-Hill. (330 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 4,—.

W. Machu, *Metallische Überzüge*. 3. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. 1948. (672 S., 242 Abb. u. 53 Zahlentafeln.) Brosch. DM 40,—. — Das bereits durch die früheren Auflagen bekannte Werk behandelt in umfassender Weise alle Verff. zur Herst. metall. Überzüge. Hierzu gehören die Herst. auf schmelzfl. Wege, durch Plattieren, Diffusion, Spritzen, Galvanisieren, Aufdampfen, Anreiben, Ansteden usw. Auch die Elgg. der Überzüge, die Prüfverf. u. dgl. werden dabei berücksichtigt. Sämtliche Fragen werden vom prakt. u. theoret. Gesichtspunkt behandelt, so daß das Werk sowohl für den Praktiker als auch für den Wissenschaftler gleich wertvoll ist. Eine umfassende Buch-, Zeitschriften- u. Patentschriftenübersicht erhöht den Wert des Werkes u. ist ergänzt durch die wichtigsten, seit der 2. Aufl. bis etwa 1945 erschienenen Veröffentlichungen. 118.6516

## IX. Organische Industrie.

Robert S. Aries, *Fabrikation von Äthylalkohol aus Petroleum*. Von den wichtigsten Methoden zur Herst. von A. werden 2 Verff., die die synthet. Gewinnung des A. betreffen, beschrieben: 1. die Anlagerung von W. an Äthylen; 2. die Umsetzung von Äthylen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. anschließende Verseifung des entstandenen Äthyl- u. Diäthylsulfats. Voraussetzung für beide Verff. ist der Anfall genügender Mengen Äthylen. Die SOCIÉTÉ DE BÉRHUNE verwendet Koksofengase mit 2—3% Äthylen. Petroleumraffinerien verfügen über weit reichere Mengen Äthylen zusammen mit anderen gasförmigen Nebenprod., die durch therm. Zers. höher sd. Erdölfraktionen (Crack-Prozess) entstehen. Die katalyt. Zerlegung in der fl. Phase gibt eine C<sub>2</sub>-Fraktion mit ca. 9% Äthylen; in der Dampfphase werden Gase mit 20—25% Äthylen erhalten. Noch höhere Ausbeuten an Äthylen werden durch Zerlegen von Äthan-Propan- oder Propan-Butan-Gemischen erzielt. Bei genügendem Geh. an Äthylen ist eine Abtrennung von gesätt. KW-Stoffen, wie Methan oder Äthan, nicht nötig. — Die Anlagerung von W. an Äthylen ist eine exotherme Reaktion. Das Gleichgewicht wird in Ggw. von Katalysatoren begünstigt durch niedrige Temp. u. hohe Drücke. Z. B. ist die Ausbeute an A. 2—4% bei einer Kontaktzeit von 60 Sek., einer Temp. von 290°, einem Druck von 105 kg/qcm u. einer Umwandlung von 8% im Gleichgewicht. — Bei der Anlagerung von Äthylen an Schwefelsäure entstehen Äthyl- u. Diäthylschwefelsäure, die durch W. zu A. hydrolysiert werden. Außerdem bildet sich eine kleine Menge Ac. nach der Rk. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + SO<sub>4</sub>HC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Um ein Aufkonzentrieren der durch die Hydrolyse verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu vermeiden, kann die Anlagerung von Äthylen mit einer verdünnteren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgenommen werden. Das bedingt aber Anwendung von Drücken zwischen 42 u. 72 kg/qcm u. Temp. um 250°. Dieses Verf. hat keinen Eingang in die Praxis gefunden. Die Anwendung von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist mit der analogen Synth. des Isopropylalkohols aus Propylen zu vergleichen. Das Propylen wird jedoch wesentlich rascher an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angelagert, während man sich beim Äthylen Katalysatoren, wie Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Verbb. des Cu, Fe oder Pt, bedienen muß. Es wird eine Fabrikationsanlage beschrieben, die nach dem letzteren Verf. arbeitet u. Ausbeuten über 90% der Theorie an A., bezogen auf umgesetztes Äthylen, aufweisen kann. Als Nebenprod. entstehen 5% Diäthyläther. Die Gase, die bei der Anlagerung an auf 82° erwärmte, 94,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Anwendung kommen, enthalten 30% Äthylen. Nach der Hydrolyse sinkt die Konz. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 50%. (Chim. et Ind. 59. 231—35. März 1948. Brooklyn, N. Y.) 282.6600

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **John George Mackay Bremner** und **Frederick Starkey**, Norton-on-Tees, England, *Herstellung von 1.5-Pentandiol*. Man bringt 2.3-Dihydropyran in fl. Phase mit W. u. H<sub>2</sub> unter wenigstens 50 at Druck u. bei wenigstens 200° in Ggw. eines Cu enthaltenden Hydrierungskatalysators zur Rk.; der Vorgang kann kontinuierlich gestaltet werden. (A. P. 2 440 929 vom 5/6. 1946, ausg. 4/5. 1948. E. Prior. 25/5. 1945.) 819.475

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Frank Kerr Signaigo**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung wasserlöslicher Schwermetallsalze von Polyoxyalkanmonothiolen mit mindestens 5 C-Atomen*, Aldosen bzw. Ketosen, in denen die Gruppe = C = O durch die Gruppe = C(H)SH ersetzt ist, z. B. Bi-, Cu-, Hg-, Pb-, Sn-, Ag-Salze des 1-Thio-sorbitis. Man fügt z. B. zu einer Lsg. von 10 (Teilen) 1-Thiosorbit in 25 Essigessig unter Schütteln eine Lsg. von 7 Mercuriacetat in 25 Essigsäure, sammelt den Nd. auf einem Trichter, wäscht mit 25 Essigsäure u. hierauf mit hinreichend absol. Ac. bis zur Säurefreiheit des Nd.; das Salz enthält 9% S. (A. P. 2 440 729 vom 25/3. 1944, ausg. 4/5. 1948.) 819.509

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Richard F. Robey**, Cranford, und **Charles E. Morrell**, Roselle, N. J., V. St. A., *Monosulfone konjugierter Diolefine*. Beim Abtrennen von Diolefinen aus KW-stoff-Gemischen mit SO<sub>2</sub> verfährt man, um die Bldg. von Polymeren prakt. auszuschließen, so, daß man das SO<sub>2</sub> u. das KW-stoff-Gemisch getrennt mit einem Oxydationsinhibitor, z. B. Pyrogallol,  $\alpha$ -Naphthol, Kresol, Phenol usw., behandelt u. ca. 1 Stde. auf 100° vorerhitzt, um die die Polymerisation begünstigenden Verunreinigungen zu entfernen, u. dann das SO<sub>2</sub> in einer die Hälfte der KW-stoff-Menge überschreitenden Menge mit den KW-stoffen zur Herst. von Monosulfonen in Umsetzung bringt. Man entfernt dann die nicht umgesetzten KW-stoffe u. das SO<sub>2</sub>, zers. die Monosulfonverb. bei 120—150° unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck u. trennt das SO<sub>2</sub> von den Diolefinen ab. Die Menge des dem KW-stoff-Gemisch zugesetzten Inhibitors beträgt mindestens 1%. (A. P. 2 443 270 vom 30/9. 1943, ausg. 15/6. 1948.) 813.513

**Skelly Oil Co.**, Tulsa, übert. von: **Soon Y. Wong**, Pawhuska, Okla., V. St. A., *Konzentration wäßriger Formaldehydlösungen auf azeotropem Wege*. Als wasserentziehende Fll. werden KW-stoffe mit 6—15 C-Atomen (Toluol), Halogen-KW-stoffe (Amylchlorid, o-Dichlorbenzol, n-Amylchlorid), O-haltige KW-stoff-Derivv. (Amylacetat, Methyl-n-amyketon) u. N- u. O-haltige KW-stoff-Derivv. (Nitrobenzol u. n-Butylnitrat) in Einzelbeispielen genannt. Der Prozeß ist kontinuierlich. Die am Kopf der Kolonne übergehenden Dämpfe werden kondensiert u. nach der Schichtenbildg. die HCHO-Schicht abgezogen. Das wasserentziehende Mittel kehrt zur Dest. zurück. Das anfängliche HCHO-Konzentrat soll nicht mehr als 37,5% betragen. Beschreibung u. Abb. der erforderlichen Vorrichtungen. (A. PP. 2 452 412, 2 452 413, 2 452 414 u. 2 452 415 vom 27/7. 1945, ausg. 26/10. 1948.) 823.581

**United States of America, Secretary of Agriculture**, übert. von: **Lester E. Schniepp**, Peoria, Ill., V. St. A., *Reinigung von Essigsäure durch azeotrope Destillation*. CH<sub>3</sub>COOH kann in kontinuierlichem Verf. von den durch Pyrolyse von 2.3-Butylenglykoldiacetat erhaltenen Estern, Ketonen u. KW-stoffen, die in der Nähe des Kp. der CH<sub>3</sub>COOH sd., durch Hinzufügung von W. zu dem in einer Destillationskolonne befindlichen Gemisch abgetrennt werden. Die zugegebene Wassermenge beträgt ca. 15—30% der Menge des Gemisches. Die Säure sd. 20—35° höher als die Wasserazeotropen irgendeines der anderen Bestandteile. Da die meisten Acetate, Ketone oder KW-stoffe in W. unlösl. sind, kann das W. nach der Dest. u. Kondensation von den organ. Verb. abgetrennt u. zurückgeführt werden. — Eine zur Durchführung des Verf. erforderliche Destillationsapp. wird beschrieben. (A. P. 2 438 300 vom 7/4. 1944, ausg. 23/3. 1948.) 813.644

**American Viscose Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **David W. Chaney**, Nether Providence Township, Delaware County, Pa., V. St. A., *Polyfluorierte Acrylonitrile*, die hochreaktionsfähig sind, sich sehr leicht mit prim. Alkoholen in Abwesenheit eines Katalysators bei gewöhnlichen Temp. u. Druckbedingungen zu gesätt. Äthern umsetzen u. für sich allein als Lösungsmittel, Insekticide usw. verwendbar sind, erhält man aus den entsprechenden Chlorfluorpropylenen der allg. Zus. CF<sub>2</sub>ClCX = CCl<sub>2</sub>, worin X Cl oder F bedeutet, durch Oxydation zum entsprechenden Propionylchlorid, Umwandlung des Chlorids in das Amid, Dehydratisieren des Amids zum entsprechenden Nitril u. selektive Dechlorierung des Nitrils zum gewünschten Acrylonitril. — In einem Reaktionsgefäß, das mit einem Rührwerk, Thermometer, einer Gaszuführungsvorr., einem Rückflußkühler u. einer in das Reaktionsgemisch eintauchenden, in einem Quarzrohr befindlichen 80 Watt-Hg-Dampfampe versehen ist, schiebt man unter konstantem

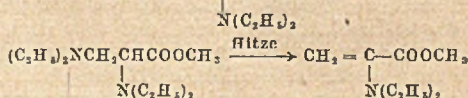
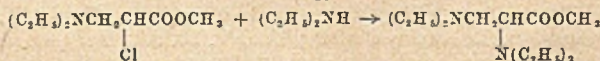
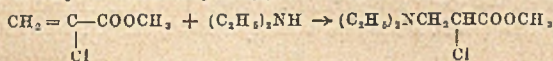
Rühren ein Gemisch aus O u. Cl im Verhältnis 10 : 1 durch 1160 (Teile) 1.1.2.3-Tetrachlor-3.3-difluorpropen-1 (CF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> = CCl<sub>2</sub>) u. hält die Temp. durch äußere Kühlung auf 50—80°. Nach 90 Stdn. besteht das Reaktionsprod. aus fl.  $\alpha$ - $\alpha$ -Dichlor- $\beta$ - $\beta$ -difluorchlorpropionylchlorid (CF<sub>2</sub>CICCl<sub>2</sub>COCl) (I), u. dem Oxyd CF<sub>2</sub>CICCl<sub>2</sub>. Die Überführung

von I in das Amid erfolgt durch Verdünnen von 500 des rohen Reaktionsprod. mit 250 trockenem Ae. u. Einleiten von trockenem NH<sub>3</sub> in das auf 20° gehaltene u. gerührte Gemisch. Die Ammonsalze werden abfiltriert u. mit Ae. gewaschen. Treibt man den Ae. aus den vereinigten äther. Lsgg. ab, so bleibt eine klebrige, feste M. zurück, die nach dem Trocknen u. der Dest. unter Vakuum 155  $\alpha$ - $\alpha$ -Dichlor- $\beta$ - $\beta$ -difluorchlorpropionamid (CF<sub>2</sub>CICCl<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) (II), Kp.<sub>25</sub> 135—148°, F. 57—58,5°, ergibt. 100 II u. 150 Phosphorperoxyd, beide in Pulverform, werden innig gemischt u. im Ölbad unter dauernder Abdest. des entstehenden Nitrils auf 150—160° erhitzt. Man erhält 84 eines Destillats, das mit Na-Bicarbonat gewaschen, über Na-Sulfat getrocknet u. dest.  $\alpha$ - $\alpha$ -Dichlor- $\beta$ - $\beta$ -difluorchlorpropionitril (III), Kp. 95°, E. —32,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,3990, ergibt. 29 Mg-Pulver setzt max. mit 51 Jod in 350 Butyläther um, erhitzt das Gemisch auf 135°, versetzt langsam mit ca. 117 III u. dest. laufend bei Temp. von 120—135° ab. Das Destillat, 220 g, wird mit Hg geschüttelt, um das freie Jod zu entfernen, filtriert u. fraktioniert, 25 des bei 59—75° übergehenden Destillats werden erneut fraktioniert. Man erhält  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ - $\beta$ -difluoracrylonitril (CF<sub>2</sub> = CClCN) (IIIa), Kp. 63°, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,3793, D<sub>24</sub> = 1,3560. — In ähnlicher Weise erhält man aus 1.1.3-Trichlor-2.3.3-trifluorpropen-1 (CF<sub>2</sub>CICF = CCl<sub>2</sub>) ein Gemisch, das in der Hauptsache aus  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -fluor- $\beta$ - $\beta$ -difluorchlorpropionylchlorid (CF<sub>2</sub>CICFCOCl), dem Oxyd CF<sub>2</sub>CICFCl<sub>2</sub> u. außerdem aus

$\alpha$ - $\alpha$ -Dichlor- $\beta$ - $\beta$ -difluorchlorpropionylfluorid (CF<sub>2</sub>CICCl<sub>2</sub>COF) besteht. Aus diesem Gemisch erhält man ein Gemisch der entsprechenden Amide u. daraus  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -fluor- $\beta$ - $\beta$ -difluorchlorpropionitril (CF<sub>2</sub>CICFCICN) (IV), sd. zwischen 46 u. 56°, u.  $\alpha$ - $\alpha$ -Dichlor- $\beta$ - $\beta$ -difluorchlorpropionitril (CF<sub>2</sub>CICCl<sub>2</sub>CN), sd. zwischen 90 u. 97°. Zur Herst. des IV entsprechenden Acrylonitrils verfährt man folgendermaßen: In einem mit Rückflußkühler, Rührer u. Thermometer versehenen Gefäß erhitzt man 65 akt. Zn-Staub verteilt in 250 Essigsäureanhydrid auf 70°, versetzt tropfenweise mit 88 IV, kondensiert die entweichenden Dämpfe, gibt, wenn die Rk. zu  $\frac{3}{4}$  beendet ist, erneut 20 Zn hinzu u. erhitzt das Gemisch auf 125°. Durch Fraktionieren des Destillats erhält man ein eutekt. Gemisch von Acetylfluorid u.  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ - $\beta$ -difluoracrylonitril (CF<sub>2</sub> = CFCN), das bei 17,7—18° sd., D<sub>10</sub> = 1,312, n<sub>D</sub><sup>10</sup> = 1,3162. Zur Herst. eines gesätt. Äthers unter Verwendung von IIIa gibt man 8,8 IIIa langsam unter äußerer Kühlung zu 18 Äthanol, läßt 1 Stde. bei Raumtemp. stehen, gießt das Gemisch in 200 W., trennt das abgeschiedene Öl ab u. trocknet u. dest. es bei 100 mm Druck. Man erhält 6,2 Äthyl-difluorchlorcyanäthyläther, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCF<sub>2</sub>CHCICN), Kp.<sub>100</sub> 93°. (A. P. 2 439 505 vom 28/6. 1946, ausg. 13/4. 1948.) 813.657

Upjohn Co., übert. von: Saul R. Buc und Jared H. Ford, Kalamazoo, Mich., V. St. A., Herstellung von  $\beta$ -Aminopropionitril. Man führt Acrylonitril in wss. NH<sub>3</sub> ein, das auf 60—130° gehalten wird u. sich dauernd im Überschuß befindet. (A. P. 2 448 013 vom 26/12. 1944, ausg. 31/8. 1948.) 819.831

Quaker Chemical Products Corp., Conshohocken, Pa., übert. von: Herbert I. Bernstein und Donald Long, Chicago, Ill., V. St. A., Herstellung von Aminoacrylaten, z. B. aus Methyl- $\alpha$ -chloracrylat (I) u. Diäthylamin (II) in benzol. Lsg. gemäß den Gleichungen:



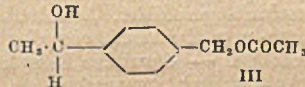
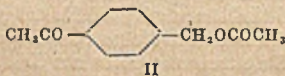
378 (Teile) I, 250 Bzl., 459 II u. 10 Hydrochinon werden gemischt u. 8 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das ausgefällte Aminohydrochlorid wird filtriert u. das Filtrat im Vakuum destilliert. Nach Entfernung des Bzl. erhält man 484 gelbes Öl mit Kp.<sub>4</sub> 85—105°. Erneute Dest. liefert 227 einer aus Methyl-di-(diäthylamino)-propionat bestehenden Fl. mit Kp.<sub>0,5</sub> 74° u. n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4398, woraus man durch Anwendung von Hitze Methyl- $\alpha$ -diäthylaminoacrylat mit Kp.<sub>20</sub> 80—91° u. n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4558—1,4563 gewinnt. In ähn-



licher Weise erhält man (aus Morpholin u. I) *Methyl- $\alpha$ -morpholinoacrylat* mit Kp.<sub>0,6</sub> 130—150°, *Methyl- $\alpha$ -(N-methylanilin)-acrylat*, *Methyl- $\alpha$ -dibenzylaminoacrylat* u. *Methyl- $\alpha$ -diäthylaminoacrylat*. (A. P. 2 441 130 vom 23/9. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 819.840

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Leonard P. Moore, New York, N. Y., und Walter P. Ericks, Stamford, Conn., V. St. A., *Äthylensulfidreaktionsprodukte von Guanylharnstoff* können als *Enthaarungsmittel* bei der Herst. von Leder, als Zwischenprodd. zur Herst. von *Harzen*, als *Schädlingsbekämpfungsmittel* u. in einigen Fällen auch als *Plastifizierungsmittel* u. *Vulkanisationsbeschleuniger* für Kautschuk verwendet werden. Man erhält die Verbb. z. B. auf folgende Weise: 9,1 (g) Guanylharnstoff in Form des Sulfats löst man durch Erwärmen in 40 cem W., versetzt unter Rühren mit 1,12 NaOH u. nach dem Lösen mit 150 cem denaturiertem A., um das Na-Sulfat auszufällen. Man kühlt 30 Min. im Eisbad, filtriert die Lsg. u. dampft sie im Vakuum bis zu einem Gewicht von 17,6 ein. Zu dieser wss. Lsg. fügt man nun 6 Äthylensulfid u. erhitzt auf dem Dampfbad, bis der Rückfluß aufhört. Durch Filtrieren der Lsg., dreimaliges Waschen des Nd. mit W. u. Trocknen erhält man 6,2 *2-Mercaptoäthylguanylharnstoff*. (A. P. 2 442 957 vom 19/9. 1942, ausg. 8/6. 1948.) 813.1099

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: William S. Emerson, Dayton, O., V. St. A., *p-Acetylbenzylverbindungen*. Die als Zwischenprodd. für die Herst. polymerer Substanzen verwendbaren Verbb. erhält man dadurch, daß man das aus *p-Äthylbenzylchlorid* erhaltliche *p-Äthylbenzylacetat* (I), Kp.<sub>15</sub> 130—132°,  $n_D^{25} = 1,5042$ , z. B. auf folgende Weise durch Oxydation in fl. Phase mit sauerstoffhaltigen Gasen in Ggw. von Oxydationskatalysatoren in das als Zwischenprod. bes. wertvolle *p-Acetylbenzylacetat* von der Zus. II überführt: Durch ein auf 130—140° erhitztes Gemisch von 485 (g) I, 5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 20 CaCO<sub>3</sub> leitet man im Verlauf von 28 Stdn. einen kräftigen Luftstrom, filtriert den Katalysator nach dem Abkühlen u. erhitzt das Filtrat 2 Stdn. unter Rückfluß mit 10 Na-Acetat u. 100 cem Essigsäureanhydrid (a). Nach dem Verdünnen mit W., Extrahieren mit Bzl. u. Destillieren erhält man 287 I (Kp.<sub>12</sub> 119—129°) u.



118 II, Kp.<sub>12</sub> 155—185°,  $n_D^{25} = 1,5225$ , gereinigt: Kp.<sub>11</sub> 161—163°,  $n_D^{25} = 1,5225$ ,  $D_4^{25} = 1,126$ ; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 182—183°; Semicarbazon, F. 166—167°. — Aus II erhält man das ebenfalls als Zwischenprod. zur Herst. polymerer Substanzen bes. gut geeignete *p-( $\alpha$ -Oxäthyl)-benzylacetat* der Zus. III auf folgende Weise: Ein Gemisch von 215 II u. 25 Cu-Chromit schüttelt man 6 Stdn. lang bei 135—155° mit H bei einem Anfangsdruck von 2000 lbs., kühlt, filtriert, wäscht mit Bzl. u. destilliert. Man erhält 184 rohes III, Kp.<sub>3</sub> 135—160°. — Zur Herst. von *p-( $\alpha$ -Acetoxyäthyl)-benzylacetat* (IV) erhitzt man 48 rohes III, 24 Na-Acetat u. 480 cem a 3 Stdn. bei 100°, läßt über Nacht stehen, dest. das a ab, bis das Vol. des Rückstandes 200 cem beträgt, verd. mit 1 Liter W., extrahiert nach 1 std. Stehen dreimal mit Bzl., wäscht die vereinigten Auszüge dreimal mit W. u. destilliert. Man erhält 44 IV, Kp.<sub>3</sub> 144—153°,  $n_D^{25} = 1,4998$ ,  $D_4^{25} = 1,114$ . (A. P. 2 439 204 vom 22/6. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 813.1484

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: William S. Emerson und Josef W. Heyd, Dayton, O., V. St. A., *Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Durch Oxydation von Isopropylbenzol unter atmosphär. Druck in Ggw. von Katalysatoren werden *Acetophenon* u. *Dimethylphenylcarbinol* gewonnen. Durch eine Mischung aus 400 g Isopropylbenzol u. etwa 1% (4 g) Ca(OH)<sub>2</sub> als Katalysator wird 28 Stdn. Luft gesaugt. Die Temp. der Reaktionsmischung wird durch ein Ölbad auf 120—140° gehalten. Nach vollendeter Durchsaugung mit Luft läßt man die M. auf Raumtemp. abkühlen, verd. mit Bzl. u. filtriert. Das Filtrat wird mit einer 1%ig. Natronlauge zur Neutralisierung der Benzoesäure u. der Natriumbenzoatlg. behandelt. Nach erfolgter Konz. der Lsg. wird angesäuert, filtriert u. die Benzoesäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Das Material, welches nach Abtrennung des Natriumbenzoates übrigbleibt, wird über Calciumcarbonat getrocknet, filtriert u. der fraktionierten Dest. unterworfen. Nach Abtrennung des Bzl. wird die Siedefraktion bei 43°/1,5 mm bis 46°/1,0 mm gesammelt, die Acetophenon u. Dimethylphenylcarbinol enthält. Bei Verwendung von Ca(OH)<sub>2</sub> als Katalysator werden etwa 35,8% der Mischung in Acetophenon u. Dimethylphenylcarbinol umgewandelt, wohingegen mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator nur eine Umwandlung von 33,7%, mit Quecksilberbenzoat nur eine solche von 21,0% erreicht wird. Man kann die Oxydation auch 6 Stdn. bei einem Druck von 250 lbs. u. einer Temp. von 130° unter Rühren im Autoklaven vornehmen. Die

Weiterbehandlung der M. erfolgt, wie vorher beschrieben. Bei Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Katalysator werden 37,7% der M. in Acetophenon u. Dimethylphenylcarbinol umgewandelt, mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$  als Katalysator nur 26,5%. (A. P. 2 447 400 vom 18/1. 1946, ausg. 17/8. 1948.) 800.1576

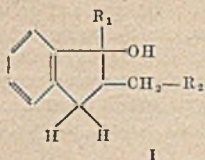
**Sulphite Products Corp.**, Wis., übert. von: Irwin A. Pearl, Appleton, Wis., V. St. A., *Organische Säuren*, wie *Vanillin- oder Syringasäure*, erhält man durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde mit  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . — 295 (Teile) feinst gepulvertes  $\text{Au}_2\text{O}_3$  bedeckt man mit ca. 2500 W., behandelt dann unter kräftigem Rühren nacheinander mit ca. 400 festem NaOH u. ca. 290 Vanillin, erhitzt das Reaktionsgemisch ca. 20 Min. zum Sieden u. filtriert. Als Nd. wird reines Au erhalten. Nach dem Ansäuern des Filtrats scheidet sich Vanillinsäure (I) ab. Nach dem Filtrieren u. Waschen mit wenig kaltem W. erhält man ca. 300 I, F. 210—211°. Das Au wird 100%ig. wiedergewonnen u. kann wieder leicht in das Oxyd übergeführt werden. (A. P. 2 438 789 vom 19/4. 1946, ausg. 30/3. 1948.) 813.1638

**California Research Corp.**, San Francisco, übert. von: Irving E. Levine, Berkeley, Calif., V. St. A., *Dicarbonensäuren oder deren Anhydride*. Oxydiert man Dialkylbenzole, z. B. Xylole, die in der Hauptsache (80—90%) o-Dialkylbenzole enthalten, in Ggw. eines V-Katalysators bei 800—1175° F (427—635° C) mit einem Überschuß an Luft, so erhält man aus den o-substituierten Alkylbenzolen Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid, während die m- u. p-substituierten Prodd. überoxydiert u. zum größten Teil durch Ringsprengung in  $\text{CO}_2$  u. W. übergeführt werden. — Xylole, die von 288 bis 296° F (142—147° C) sd., eine D. 0,8825 besitzen u. ca. 85 Vol.-% o-Xylole u. 15 Vol.-% m- u. p-Xylogemische enthalten, schiebt man in der Dampfphase mit einer Geschwindigkeit von 0,12 Mol in der Stde. durch ein Katalysatorrohr, das V-Oxyd auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen enthält. Die Xyloldämpfe werden in der Min. mit 4,950 ccm Luft (12,4 Mol in der Stde.) gemischt, u. der heißeste Teil der Katalysatorschicht wird auf 1000° F (538° C) gebracht. Ein Luft-KW-stoff-Gemisch mit annähernd 103 Mol Luft auf 1 Mol des KW-stoffs wird mit einer Kontaktzeit von 0,12 Sek. durch 51 cm der Katalysatorschicht geschickt. Die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid beträgt ca. 94%, während die m- u. p-Xylole überoxydiert zum größten Teil in Form von  $\text{CO}_2$  u. Wasserdampf entweichen. — 4 weitere Beispiele u. die Beschreibung einer zur Durchführung des Verf. erforderlichen Apparatur. (A. P. 2 438 369 vom 30/5. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 813.1660

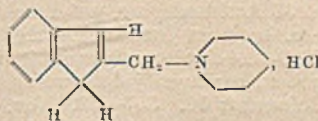
**Industrial Rayon Corp.**, Cleveland, übert. von: William O. Israel, Lakewood, O., V. St. A., *Terpenderivate*, die als Netz- u. Reinigungsmittel sowie als Verteilungsmittel, bes. bei der Herst. mattierter Viskosekunstseide verwendet werden können, erhält man durch Umsetzen von 1 Mol eines ungesätt. oder Oxy-Terpens oder eines Gemisches dieser Terpene in Ggw. eines alkal. Katalysators bei Temp. von 100—250°, vorteilhaft 120—150°, mit mindestens 3 Mol eines Alkylenoxyds. — In einem Autoklav erhitzt man 510 (Teile)  $\alpha$ -Terpineol (I) gemischt mit 5 festem NaOH auf 105° u. führt dann allmählich im Verlauf von 3 Stdn. unter Rühren 1020 Athylenoxyd (II) ein, wobei die Temp. durch die entwickelte Reaktionswärme auf 147° ansteigt. Die Rk. wird so durchgeführt, daß der Höchstdruck während der Umsetzung ca. 120 lbs./sq. in. beträgt. Das erhaltene Prod. ist ein weiches klebriges Wachs, verteilbar in W., unlösl. in Mineralöl, lösl. in A., F. 47,4°. — In ähnlicher Weise erhält man aus 617 Handelskienöl u. 1235 II ein weiches fettartiges Prod., dispergierbar in W., unlösl. in Mineralöl u. lösl. in Alkohol. — Umsetzen von 535 I u. 1170 II unter Ansteigenlassen der Temp. im Autoklav auf 199° u. Einstellen des Höchstdruckes auf 200 lbs./sq. in. ergibt 1675 eines wachsähnlichen Prod., aus dem man in heißem W. eine klare Lsg. erhält, die bei Raumtemp. eine fein verteilte haltbare weiße Emulsion bildet; F. 55,1°. — Aus 1208 des Terpenyläthylenglykoläthers (im Handel bekannt als „Terpesol Nr. 8“) u. 612 II (Temp. im Autoklav 181°, Höchstdruck 110 lbs./sq. in.) erhält man eine viscose, sich mit W. selbst emulgierende Fl., die in Öl leicht dispergiert werden kann u. in A. lösl. ist. (A. P. 2 440 093 vom 12/7. 1943, ausg. 20/4. 1948.) 813.2186

**Ciba Pharmaceutical Products Inc.**, Summit, N. J., V. St. A., übert. von: Karl Hoffmann und Henri Schellenberg, Basel, und Karl Miescher, Riehen, Schweiz, *Herstellung von 2-Aminoalkylindenen*. Man behandelt eine Indanverb. der allg. Formel I (worin R<sub>1</sub>, H oder ein KW-stoff-Radikal u.  $-\text{CH}_2-\text{R}_2$  Alkylaminomethyl, Dialkylaminomethyl, Piperidinomethyl oder Morphinomethyl bedeuten) mit einem D-hydrierungsmittel, wodurch die freie OH-Gruppe u. das an dem benachbarten C-Atom sitzende H-Atom eliminiert werden, so daß eine Doppelbindung entsteht u. ein 2-Aminoalkylindene gebildet wird, welches noch in eine quaternäre Ammoniumverb. umgewandelt werden kann. Die Aminoalkylindene bilden gut kristallisierende wasserlösl. Salze. Zu erwähnen sind z. B. 2-(Dimethylaminomethyl)-, 2-(Diäthylaminomethyl)-, 2-(Dipropylamino-

methyl-, 2-(Dibutylaminomethyl)-, 2-(Piperidinomethyl)-, 2-(N-Morpholinomethyl)-, 2-(1'-Diaminoäthyl)-, 2-(2'-Piperidinoäthyl)-, 2-(1'-Diäthylamino-1'-methyläthyl)-, 2-



I



II

(Methylaminomethyl)-inden, 1-Alkyl-2-(dialkylaminomethyl)-, 1-Phenyl-2-(dialkylaminomethyl)- u. 2-(Dialkylaminomethyl)-3-alkylindene. Man kocht z. B. ein (Teil) 1- $\alpha$ -Oxy-2-(N-piperidinomethyl)-indan (F. 206,5—207°) am Rückfluß 15 Min. mit 10 eines Gemisches von Eisessig u. konz. HCl im Verhältnis 4:1. Die erhaltene Lsg. wird durch Verdampfen eingeeignet u. der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Man erhält Krystalle mit F. 234—236°, 2-(N-Piperidinomethyl)-inden der Formel II. (A. P. 2 441 069 vom 15/5. 1944, ausg. 4/5. 1948. Schwz. Prior. 20/8. 1943.) 819.2620

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: George W. Seymour, Victor S. Salden und Walter R. Edwardt, Cumberland, Md., V. St. A., Herstellung von 1-Amino-2-sulfo-4-bromanthrachinon (I). Man bromiert 1-Amino-2-sulfoanthrachinon in Mineralsäure, ein anorgan. Salz, z. B. NaCl, KCl u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, enthaltender Lsg., wobei die Konz. der Mineralsäure im Verlaufe der Bromierung auf 2—4 Gew.-% u. die des anorgan. Salzes auf 2—3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung gehalten wird. Die Temp. beträgt —2 bis +2°. Man erhält einen Nd. von I. Als Mineralsäure dient vorzugsweise HCl. (A. P. 2 440 760 vom 13/9. 1944, ausg. 4/5. 1948.) 819.2806

\* American Cyanamid Co., übert. von: Donald E. Sargent, Alkaminester von 1-Dialkylaminoalkyl-3,4-pyrroldicarbonensäuren. Bis-(dialkylaminoalkyl)-diester von 1-Dialkylaminoalkyl-3,4-pyrroldicarbonensäuren, in denen die 2,5-Stellungen entweder unsubstituiert oder durch Alkylgruppen substituiert sind, erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Dialkyldiester mit dem Dialkylaminoalkohol in Ggw. eines Alkalimetallalkoholatkatalysators. — So können hergestellt werden: 1-(2-Diäthylaminoäthyl)-2,5-dimethyl-3,4-pyrroldicarbonensäure-bis-(2-diäthylaminoäthyl)-diester, hellgelbes Öl, Kp. 225—230°, korr.; lösl. in Bzl., C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Aceton u. verd. Säuren, mäßig lösl. in Ae., unlösl. in W.; 1-(2-Diäthylaminoäthyl)-2,5-dimethyl-3,4-pyrroldicarbonensäure-bis-(2-diäthylaminopropyl)-diester u. 1-(3-Diäthylaminopropyl)-2,5-dimethyl-3,4-pyrroldicarbonensäure-bis-(2-diäthylaminoäthyl)-diester. (E. P. 592 752, ausg. 29/9. 1947.) 813.2948

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

H. H. Hodgson, Farbe und Konstitution. IX. Mitt. *Ufintzevs farbige Verbindungen; die sterische Hinderung der Resonanz und die Entwicklung von hypsochromem Charakter und Nichtsubstanzivität; die Anomalie von cis-Azobenzol; die Substantivität von Farbstoffen der 4,4'-Diamino-o-, m- und -p-terphenyle; mit Bemerkungen über die Substantivität von Naphthol AS-G und über die Strukturen der Diazophenole und Diazonaphthole.* (VIII. vgl. C. 1945. I. 1108.) Krit. Diskussion über Elektromerie u. andere Isomeren der genannten Verb. u. über Zusammenhänge mit ihrer Substantivität gegenüber Baumwolle. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 184—86. Mai 1948. Huddersfield, Techn. Coll.) 285.7002

H. H. Hodgson, Farbe und Konstitution. X. Mitt. *Diazoniumsalze.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Überblick über die älteren Theorien über die Farbe von Diazoniumsalzen (HANTZSCH). Zusammenfassung der heutigen Farbtheorie u. einige Anwendungen. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 361—64. Nov. 1948. Huddersfield, Techn. Coll.) 285.7002

W. Harrison, Die elektrische Färbetheorie. Die Theorie von NEALE u. CRANK (J. Soc. Dyers Colourists 63. [1947.] 368) über die Färbung von Cellulose (I) wird krit. behandelt. Die Kontaktfläche zwischen I u. W. wird als elektr. Kondensator aufgefaßt, wobei sich I negativ, das W. positiv auflädt. Vf. diskutiert seine Aggregationstheorie der I-Färbung, wonach der Farbstoff in den Faserporen hauptsächlich durch Aggregation der Farbstoffmoll. festgehalten wird. Bei der Aggregation bilden sich H-Brücken aus. Durch Zusatz von Sapamin P zu Chlorazolhimmelblau FFS kann man die Aggregation der Farbstoffmoll. herabsetzen, wodurch die Affinität zu I sinkt. Beziehungen zwischen Porengröße von I (n. u. gedehnt), Aggregation der Farbstoffe u. Wasserechtheit der Färbungen. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 248—52. Juli 1948. Cheltenham, England.) 285.7002

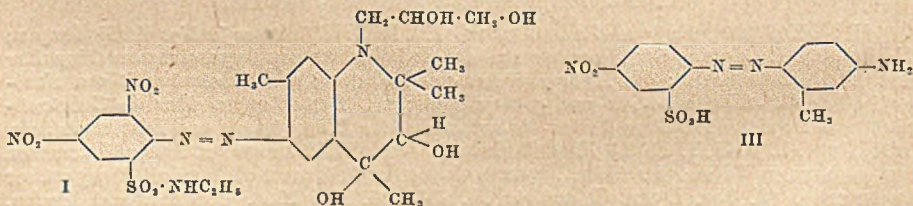
C. L. Bird, *Systematische Untersuchung über Farbe und färberrische Eigenschaften der Aminoacridine*. II. Mitt. *Diaminoacridine und substituierte Monoaminoacridine*. (I. vgl. J. Soc. Dyers Colourists 59. [1943.] 74.) Farbe u. Echtheitseigg. auf gebeizter Baumwolle wurden bei 56 Acridinderivv. untersucht. Derivv. des 9-Aminoacridins sind fast immer blaßgelb u. besitzen bessere Echtheitseigg. als die meisten bas. Farbstoffe. Derivv. von 1-, 2-, 3- u. 4-Aminoacridin sowie Diaminoacridine zeigen eine große Mannigfaltigkeit von Farben, erzeugen jedoch unechte Färbungen auf Baumwolle. — 1 Tabelle. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 357—59. Nov. 1948. Leeds, Univ., Dep. Colour Chem.) 285.7020

H. Uebelt, *Wiederverwendung gebrauchter Filmdruckschablonen*. Die Aufgabe besteht darin, die auf dem Siebgewebe befindlichen Schichten völlig zu entfernen. Vf. beschreibt kurz die hierfür geeignetsten Arbeitsverfahren. (Textil-Praxis 3. 356 bis 357. Nov. 1948.) 104.7020

Erich Giehler, *Ist Gelatine zum Kopieren von Filmdruckschablonen notwendig?* Beschrieben wird die Herst. von Filmdruckschablonen mittels *Astrasol* an Stelle von Gelatine. Die Vorteile des Verf. werden geschildert. (Textil-Praxis 3. 319—20. Okt. 1948.) 104.7020

A. Ginzel, *Die Chemie der Pelzfarbstoffe*. Vf. geht von dem D. R. P. 47 349 von ERDMANN aus u. gibt dann einen Überblick über die Art u. die Verwendung von Oxydationsfarbstoffen zum Färben von Pelzwaren. Die Natur u. die vermutliche Konst. der Farbkörper, die sich von den *Ursolen* u. *Ursatinen* ableiten, werden behandelt. Die Entw. der Farbkörper wird formelmäßig wiedergegeben. (Melliand Textilber. 29. 384—85. Nov. 1948.) 104.7024

Eastman Kodak Co., übert. von: Joseph B. Dickey, Rochester, N. Y., und James G. McNally, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Herstellung von Azofarbstoffen*, welche einen Tetrahydrochinolinring enthalten, von der allg. Formel I. Die Azoverbb. werden hergestellt aus einem *diazotierten Arylamin* der Benzolreihe durch Kupplung mit einem *2,2-Dialkyl-3,4-dioxytetrahydrochinolin*, in welchem die Alkylgruppen aus niedrigmol. Resten gebildet werden. — Zur Diazotierung geeignete Arylamine sind z. B. Anilin, p-Aminoacetophenon, p-Nitroanilin, o-Chlor-p-nitroanilin, 2,4-Dinitroanilin, 2-Oxy-4-nitroanilin, 1-Amino-6-N-äthylsulfamyl-4-nitrobenzol, 1-Amino-6-N-äthylsulfamyl-2,4-dinitrobenzol, o-Aminophenylmethylsulfon, 2-Cyan-4-nitroanilin, 4-Cyan-2-nitroanilin, 2-Amino-5-nitrophenylmethylketon, 2-Amino-5-nitrophenylmethylsulfon, 6-Chlor-2,4-dinitroanilin, 6-Oxy-2,4-dinitroanilin, 2,4,6-Trinitroanilin, 2-Amino-3,5-dinitrophenylmethylsulfon, 4-Methyl-2-nitroanilin, 2,6-Dichlor-4-nitroanilin, 4-Fluor-2-nitroanilin, 2-Trifluormethyl-4-nitroanilin, 2-Methoxy-4-nitroanilin, 2-n-Butoxy-



4-nitroanilin, 2-Äthyl-4-nitroanilin, 5-Nitro-2-aminobenzolsulfonsäure, 5-Nitro-2-aminobenzolcarbonsäure, p-Aminoazobenzol u. p-Sulfanilsäure. — Als Kupplungskomponente kommen z. B. in Betracht: 1-(β,γ-Dioxypropyl)-3,4-dioxy-2,2,4,7-tetramethyltetrahydrochinolin, 3,4-Dioxy-2,2,4-trimethyltetrahydrochinolin, 1-(β-Oxyäthyl)-2,2-diäthyl-3,4-dioxy-7-methoxytetrahydrochinolin, 1-(γ-Oxypropyl)-2,2,4-trimethyl-8-methoxytetrahydrochinolin, 1-(β,γ-Dioxypropyl)-3,4-dioxy-2,2-dimethyltetrahydrochinolin, 1-(4,5-Dioxy-n-amy)-3,4-dioxy-2,2-dimethyltetrahydrochinolin u. 7-Acetylamino-1-(β,γ-dioxypropyl)-3,4-dioxy-2,2,4-trimethyltetrahydrochinolin. — 29 g 1-Amino-6-N-äthylsulfamyl-2,4-dinitrobenzol werden in bekannter Weise in einem Gemisch von Nitrosylschwefelsäure u. Essigsäure diazotiert. Die Diazolslg. wird mit 29,5 g 1-(β,γ-Dioxypropyl)-3,4-dioxy-2,2,4,7-tetramethyltetrahydrochinolin (II) versetzt. Die Kupplung findet unter Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> statt. Der entstehende Azofarbstoff hat die Formel I. Er färbt Nylon- u. Celluloseacetatlg. in blauen Tönen. — In weiteren Beispielen wird 1-Amino-4,6-dinitrobenzol diazotiert u. mit 1-(β,γ-Dioxypropyl)-3,4-dioxy-2,2,4,7-tetramethyltetrahydrochinolin gekuppelt. Der Farbstoff färbt rötlichblau. — Diazotiertes 2-Amino-5-nitrophenylmethylsulfon wird mit II gekuppelt u. ergibt einen violett färbenden Farbstoff. — 33,6 g einer Verb. der Formel III werden diazotiert u. mit

23,5 g 1-( $\beta$ , $\gamma$ -Dioxypropyl)-2,2-diäthyl-3,4-dioxytetrahydrochinolin gekuppelt. Der Farbstoff färbt Nylonseide u. Wolle mit rubinroter Farbe. (A. P. 2 448 871 vom 29/12. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 808.7053

## XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

F. G. Weed und N. P. Beckwith, *Industrielacke und Industrielackierung*. Vorteile der positiven elektr. Aufladung des Spritzgutes, das so die negativ geladenen Farbtropfen anzieht. Entfernen des Farbüberschusses von getauchten Gegenständen durch Führen über ein elektr. geladenes Gitter. Vorteile der Infrarottrocknung. Trocknung durch Interferenzströme. Automobilackierung: Ölhaltiger 0,01 mm dicker Eisenoxydfarbgrund, der ofengetrocknet wird, ölhaltiger ofengetrockneter Spachtel (0,05—0,07 mm), darauf 3—4 Spritzgänge mit Nitrocelluloselackfarbe, die 30 Min. bei 80—90° getrocknet werden. Auflackierung auf der Grundlage von ofentrocknenden Alkydharzlackfarben. Lackierung der Kühlerhauben, der Räder (mit ofentrocknenden Alkydharzlackfarben) u. der Untergestelle (mit bituminösen, lufttrocknenden Anstrichstoffen). Lackierung von Kühlschränken, Wassererhitzern, Waschmaschinen, Heizkörpern u. Öfen. — Vortrag auf dem 1. internationalen techn. Kongreß in Paris, Oktober 1947. (Paint Ind. Mag. 63. 190—205. Juni 1948.) 340.7116

N. M. Fedorow, *Infrarottrocknung*. In einem Diagramm werden Kurven für die Erhitzung eines Motors in einem Ofen mit 6 Reihen von Infrarotlampen (6 kW) gegeben. Es werden verschied. Ansichten des Ofens gezeigt, der vor allem für das Trocknen von Lacküberzügen, Ankern usw. geeignet ist. (Промышленная Энергетика [Industr. Energetik] 5. Nr. 2. 14—15. Febr. 1948. Zentrales Kirow-Labor. des „Dynamo“-Werkes.) 185.7116

—, *Bindemittel für Fußbodenfarben*. I. Mitt. *Umfang der Arbeit*. Zahlreiche Bindemitteltypen für Anstrichfarben für Beton- u. Holzfußböden wurden der Schnellprüfung auf Beton u. Kiefernholz unterzogen. (Paint Ind. Mag. 63. 167—71. Mai 1948. Golden Gate Club.) 853.7204

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Mario Scalera und Robert E. Brouillard, Somerville, N. J., V. St. A., *Herstellung eines rotblauen bis blauvioletten Pigmentfarbstoffs* aus einem Gemisch von 5—75% Pigmenten von halogenierten Isodibenzanthronen u. 95—25% Pigmenten der Kupferphthalocyaninreihe durch Lösen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. gemeinsames Ausfällen durch Verdünnen mit Wasser. — 9,5 (Teile) *Cu-Phthalocyanin* (I) u. 0,5 *Dichlorisodibenzanthron* werden in 140 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50—55° gelöst; darauf werden 20 Xylol zugesetzt u. das Gemisch wird solange gerührt, bis das Xylol vollständig sulfoniert ist. Die erhaltene Lsg. wird in 400 Eis u. 600 W. unter lebhaftem Rühren eingetragen. Das gefällte Pigment wird abfiltriert, mit W. gewaschen, mit 1%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt u. mit W. nachgewaschen. Es wird bei 65—70° getrocknet. Man erhält ein blaues Pulver, welches sich leicht in organ. Medien dispergieren läßt. Es dient zur Herst. von *Druckfarben*, *Anstrichfarben*, *Emails* u. *Lacken*. — In einem anderen Beispiel werden 9 (Teile) I mit 1,0 *Monobromisodibenzanthron* zu einem Pigmentfarbstoffgemisch verarbeitet. (A. P. 2 439 222 vom 25/1. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 808.7091

Alfred Dinsley, La Canada, Calif., V. St. A., *Signalfarbengemisch mit leuchtenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Eigenschaften* zum Erkennbarmachen bei Tageslicht u. bei Nacht, bes. für geometr. Markierungen u. Erkennungszeichen, Schwimmbojen u. Seezeichen. Das Prod. besteht aus 100 (Teilen) Sr-Carbonat, 30 Schwefel, 2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,5 NaCl u. 0,2 MgSO<sub>4</sub>. Dieses Gemisch wird etwa 30 Min. bei 2372° F (1300° C) erhitzt u. anschließend werden etwa 300 Teile eines Gemisches aus etwa 9 (Teilen) *Na-Fluorescein* u. 1 TiJ<sub>4</sub> zugesetzt. Das Prod. wird z. B. als Anstrichmittel durch Verrühren mit Öl, Seifen- oder Leimlsg., Gelatine oder Na-Silicat oder in Form von festen Preß- oder Formprodd. verwendet. (A. P. 2 439 598 vom 5/7. 1944, ausg. 13/4. 1948.) 808.7093

Di-Met Proprietary Ltd., West Melbourne, übert. von: Victor Charles John Nightingall, Heidelberg, Victoria, Australien, *Herstellung korrosionsfester Überzüge auf Eisen oder Stahl*. Man bringt auf Eisen oder Stahl Überzüge auf, die aus einer Mischung von ein verteiltem metall. Zn u. fein verteiltem Bleioxyd bestehen, die einer wss. Lsg. von 20—40% Alkalisilicat u. 0,1—0,8% NaHCO<sub>3</sub> einverleibt sind, die noch Borsäure enthalten kann. Zn ist in einer Menge von 100—350% (bezogen auf das Gewicht der Lsg.) zugegen. Nach dem Trocknen erhält man eine sehr harte, wasserunlös., reibfeste u. gut haftende Schutzschicht. Man fügt z. B. zu 100 engl. gal. einer wss. Lsg. von Na-

Silicat mit D. 1,3 u. dem Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,4$  2,5 (lbs.) Borsäure u. 2,5  $\text{NaHCO}_3$  in Form von bei Raumtemp. gesätt. Lösungen. Ca. 10 der resultierenden Lsg. werden in eine mechan. Mischvorr. gebracht u. mit 20 Zn-Staub versetzt. Nach wenigen Min. werden 2 Mennige zugegeben, worauf einige Min. weiter gemischt wird. Das Gemisch ergibt auf Stahl einen harten, unlösl., fest haftenden u. reibfesten Überzug, der einen guten Korrosionsschutz bietet. (A. P. 2 440 969 vom 7/1. 1948, ausg. 4/5. 1948.) 819.7093

Carlos Gudell Goetz, New York, übert. von: Paul C. Goetz, Mount Holly, N. Y., V. St. A., *Behandlung der Oberfläche von Bildern durch einen Überzug aus Cetylalkohol, Octadecanol und Mischungen beider Stoffe*. Zur Erzielung von Frische, Klarheit, Tiefenwrkg. u. besonderer Schönheit von Bildern werden diese mit einer farblosen, durchsichtigen, nicht glänzenden M. überstrichen. Für Ölgemälde wird folgende Überzugsmasse hergestellt: 18 (g) Octadecanol werden in einer Lsg. von 2 Triäthanolaminoleat in 800 ml W. emulgiert. Die Emulgierung wird gefördert durch Umrühren in in der Wärme bis zur gleichmäßigen Dispersion. Die M. läßt man unter ständigem Weiterrühren erkalten. Es entsteht eine steife Paste, die in dünner Schicht auf die Oberflächen von Ölgemälden aufgetragen wird. Nach Verdunstung des W. u. des Emulgiermittels wird die Oberfläche mit einem weichen Tuch gerieben, bis sie einen gleichmäßigen weichen Glanz erhalten hat. Zur Behandlung von photograph. Abzügen werden 50 (g) Cetylalkohol in 500 ml Xylol in der Wärme gelöst. Nach Abkühlen der Lsg. wird die fl. M. in dünner Schicht auf photograph. Abzüge aufgebracht. Nach Verdunstung des Xylols werden die Abzüge mit einem heißen Plätteisen gebügelt oder in einem Luftraum bei 150° F (66° C) erhitzt, um den Cetylalkohol zu schmelzen. Nach Abkühlung wird mit einem weichen Tuch gerieben, bis ein weicher Glanz erhalten wird. Zur Herst. einer Lsg. aus Octadecanol u. Cetylalkohol werden 62 (g) Octadecanol, 32 Cetylalkohol u. 5 Paraffin unter Erhitzen in 1 Liter gereinigtem Terpentin gelöst. Beim Abkühlen werden an einem bestimmten Zeitpunkt Krystallflocken ausgefällt, welche man durch abermaliges Erhitzen wieder auflöst. Die wieder erkaltete M. wird sodann einer mechan. Emulgierung unterzogen, wodurch die Krystalle zerstört werden. Die Überzugsmasse wird gleichfalls in dünner Schicht auf Bilder aufgebracht. Durch Reiben mit einem weichen Tuch wird ein weicher Glanz erzeugt. (A. P. 2 446 757 vom 13/7. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 800.7097

Heyden Chemical Corp., New York, N. Y., übert. von: John P. Remensnyder, Metuchen, N. J., Philip I. Bowman, Syracuse, N. Y., und Robert H. Barth, Ridgewood, N. J., V. St. A., *Herstellung von Polypentaerythrit (I)*. Man läßt ein Mol Acetaldehyd, 4,5—5 Mol Formaldehyd, wenigstens 1,4 Mol NaOH u. 1 Mol Pentaerythrit bei Temp. zwischen 20 u. 25° miteinander reagieren u. ruft die Rk. dadurch hervor, daß man die gesamte Acetaldehydmenge allmählich stufenweise zu der alle anderen Reaktionspartner enthaltenden konz. wss. Lsg. zufließen läßt u. schließlich das gebildete I aus dem Reaktionsgemisch gewinnt. Das Molverhältnis von  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Acetaldehyd}$  soll nicht weniger als 1,7 : 1 u. nicht mehr als 2 : 1 betragen; die Formaldehydkonz. im Ausgangsgemisch soll zwischen 40 u. 50% liegen. Man setzt z. B. zu einem Gemisch von 1500 (Teilen) 20%ig. Formaldehyd (ca. 10 Mol), die 272 Monopentaerythrit (ca. 2 Mol) u. 362 31%ig. NaOH (ca. 2,8 Mol) enthält, langsam innerhalb 1 Stde. 88 Acetaldehyd (ca. 2 Mol) zu, hält das Gemisch 2 Stdn. auf 58°, worauf man die Formaldehydkonz. durch Titration mit  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. feststellt. Jetzt neutralisiert man bis zu pH 8 mit Ameisensäure, ermittelt  $n_{25}^{25}$  mit 1,100, filtriert die Krystalle des Filtrückstandes von I, wäscht nachhaltig mit Methylalkohol u. trocknet. I enthält 35,4% Tri-, 25% Di- u. 37,6% Monopentaerythrit. I bildet einen wertvollen Aufbaustoff für die Harzindustrie u. für die Herst. von Lacken. (A. P. 2 441 944 vom 5/4. 1947, ausg. 18/5. 1948.) 819.7117

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William F. Gresham, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Polymerisationsprodukten aus Alkylalkylformalen*. Inhaltlich ident. mit A. P. 2 382 938. Beansprucht wird die Polymerisation von Alkylalkylformal, wie (Methoxymethoxy)-äthanol, (Äthoxymethoxy)-äthanol oder (Propoxymethoxy)-äthanol, mit einem anorgan. Katalysator, wie 0,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei 0—150°, bes. 40—50°, vorteilhaft unter red. Druck, bis 38% deren niedriger sd. Anteile überdest. sind, worauf der Katalysator mit einer 28%ig. Na-Methoxyd-Lsg. neutralisiert wird. (A. P. 2 438 909 vom 6/5. 1941, ausg. 6/4. 1948.) 811.7179

Joseph B. Niederl, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung von polymeren Phenolkondensationsprodukten*. Man kondensiert Phenole mit Phenolalkoholen, die eine tt-Octylgruppe [tt = eine Di-tert.-butylgruppe =  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$ ] in einer Seitenkette besitzen, z. B. 2,6-Dimethylol-4-tt-octylphenol oder 6-Methylol-2-methyl-4-tt-

octylphenol mit Phenol, Kresolen, Äthylphenolen, Xylenolen, p-tert.-Butyl-p-tert.-amyl-, p-tt-Octylphenol (Di-tert.-butylphenol), Diisobutylkresolen u. -naphtholen in Ggw. von konz. HCl oder gasförmiger HCl. Man kondensiert z. B. 2.6-Dimethylol-4-tt-Octylphenol mit p-Kresol oder mit p-tt-Octylphenol oder mit 2.4-Dimethylphenol bzw. 6-Methylol-2-methyl-4-tt-Octylphenol mit 4-tt-Octylphenol. (A. P. 2 440 909 vom 28/10. 1944, ausg. 4/5. 1948.) 819.7179

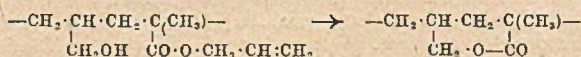
Timler Engng. Co., übert. von: Eduard Farber, New Haven, Conn., V. St. A., Herstellung von Ligninharzen durch Rk. von Lignin mit Abietinsäure oder Abietinsäurederiv. bei über 200° (260—300° bei Lignin aus alkal. Lsgg., 300—360° bei Lignin aus der Holzverzuckerung), wobei geringe Säuremengen anwesend sein können (mehr als 1 [Teil] Mineralsäure pro 200 Lignin verhindern die gewünschte Rk. durch Verharzung des Lignins). Verwendung der Harze als Überzüge auf Papier, Metall, Beton, als elektr. Isoliermaterial. — 400 g des Nd., den man mit CO<sub>2</sub> aus alkal. Lsgg. von der Alkalikochung von Holz zur Cellulosegewinnung erhält, werden als Pulver in 480 g geschmolzenes FF Kolophonium bei 120° gerührt, in 2 Stdn. auf 255° u. in 10 Min. auf 265° erhitzt, wobei etwas W. u. Öl entweichen. Die homogene M. erkaltet zu einem Harz (I) mit F. 110—115°. Erhitzt man 800 g I 3 Stdn. auf 290—320°, so ist der F. ca. 90°. Erhitzt man aber 100 g mit ca. 1% Hexamethylentetramin, B(OH)<sub>3</sub>, arom. Nitroderiv. oder einer Mischung von Glycerin u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 106—210° weniger als 30 Min., so erhält man einen erhöhten Schmelzpunkt. (A. P. 2 443 576 vom 3/7. 1944, ausg. 15/6. 1948.) 811.7179

Montclair Research Corp. und Ellis-Foster Co., übert. von: John B. Rust und William B. Canfield, Montclair, N. J., V. St. A., Herstellung von Harzen aus Kolophoniumestern mehrwertiger Alkohole mit Carboxy- oder Carbalkoxygruppen enthaltenden Polymerisaten (Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, deren Estern, deren Mischpolymerisaten mit Styrol, Vinylacetat, -chlorid, Cumaron, Inden, Allyl-, Methallylestern, Reaktionsprodd. von Maleinsäureanhydrid mit Vinylverb., Mischpolymeren von Croton- u. Maleinsäure mit Vinylverbindungen) durch Erhitzen auf 200—300°. Kolophonium, mehrwertiger Alkohol u. Polymeres können auch in einer Stufe kondensiert werden. Ein Teil des Kolophoniums kann durch Phthal-, Bernstein-, Sebacin-, Benzoesäure, Säuren aus trocknenden Ölen ersetzt werden. — 50 (Gew.-Teile) Styrol, 50 Butylmethacrylat, 100 Dioxan u. 1 Benzoylperoxyd werden am Kühler 4 Stdn. bis zur Bldg. eines dicken Sirups erhitzt; das Dioxan wird entfernt. 37,6 des Polymeren u. 100 Glyceroldiäbietat (I) werden 4 Stdn. bei 240—250° zu einem hellen Harz (SZ. 3,9; Erweichungspunkt 108°) erhitzt. Diese Harze können mit Phenolaldehyd-, Alkyd-, Cumaronharzen gemischt werden, auch mit trocknenden Ölen zu Firnissen u. Lacken verarbeitet werden, auch zur Herst. von Druckfarben dienen. Die Harze härten beim Erhitzen. Als weitere Harze sind die Reaktionsprodd. von I mit Polybutylmethacrylat, dem Mischpolymerisat aus Methylmethacrylat u. Allylacetat, dem Mischpolymerisat aus Butylmethacrylat u. Vinylacetat oder Allylacetat, dem vorseiften Mischpolymerisat aus Butylmethacrylat u. Styrol, dem Mischpolymerisat aus Maleinsäureanhydrid u. Styrol, dem Mischpolymerisat aus Diäthylmaleat u. Styrol, dem Mischpolymerisat aus Äthylmethacrylat u. Vinylacetat oder dem Mischpolymerisat aus Äthylacrylat u. Vinylacetat, das Reaktionsprod. von Glycerolmonoäbietat u. Polybutylmethacrylat, das Reaktionsprod. von Pentaerythryltriäbietat u. Polybutylmethacrylat, das Reaktionsprod. von Pentaerythryldiäbietat u. Polybutylmethacrylat, das Reaktionsprod. von Diäthylenglykolmonoäbietat u. Polybutylmethacrylat genannt. (A. P. 2 447 367 vom 7/10. 1944, ausg. 17/8. 1948.) 811.7179

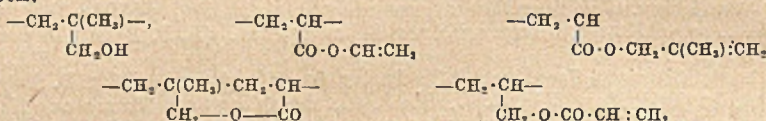
E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: Donald C. Coffmann, Herstellung von Glykoläthern von hydroxyhaltigen Interpolymeren aus Äthylen und Vinylestern von organischen Säuren. In Interpolymeren aus Äthylen u. Vinylacetat, in denen mindestens 50% der Acetyl- in OH-Gruppen umgewandelt worden sind, u. in denen das Molverhältnis von Äthylen: Vinylacetat 1: 25 bis 8: 1 beträgt, werden 1—60% der  $\alpha$ OH-Gruppen durch Radikale von der allg. Formel O·CH<sub>2</sub>·R·COOY ersetzt, in denen R ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit nicht mehr als 4 C-Atomen u. Y, ein Kation, wie z. B. H, Al, Zn oder ein anderes Metall mit einer Dissoziationskonstante von mindestens  $2 \cdot 10^{-5}$ , darstellt. Vorzugsweise werden dazu Radikale von der Formel O·CH<sub>2</sub>·COOH oder O·CH<sub>2</sub>·COO·Alkali verwendet, wodurch die Ausgangsprodd. leicht wasserlös. werden. Die Verb. werden durch Rkk. der interpolymeren Verb. mit Salzen von  $\alpha$ -halogenierten Fettsäuren in alkal. Lsg. bei 20—200° hergestellt, z. B. mit monochloressigsäurem Na in Ggw. von KOH bei 60°. (A. P. 2 434 145 vom 30/11. 1943, ausg. 6/1. 1948.) 805.7181

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Robert H. Snyder, Newark, N. J., V. St. A., Polymerisieren von Allylacrylat (I) mit wenigstens 100 Gew.-% Allyl-

alkohol (II) mit Peroxydkatalysator zu lösl. u. schmelzbaren Mischpolymerisaten, die mit Alkylhalogeniden, Allylhalogeniden, Acylhalogeniden, organ. Säuren, deren Anhydriden, organ. Isocyanaten u. Isothiocyanaten nachbehandelt werden oder durch Erhitzen weiter polymerisiert u. vernetzt werden können. Als I sind *Allylacrylat*, *-methacrylat*, *-äthylacrylat*, *-α-chloracrylat*, *Methallylmethacrylat*, *2-Chlorallylmethacrylat*, als II *Allyl-*, *2-Chlorallyl-*, *2-Methylallyl-*, *2-Äthylallylalkohol* genannt. — 40 (Gew.-Teile) Allylmethacrylat u. 0,5 Benzoylperoxyd werden in 160 Allylalkohol 46 Stdn. am Rückfluß gekocht, Allylalkohol wird bei red. Druck abdest. u. der viscose Rückstand in Gasolin gefällt. Das Mischpolymere bildet zum Teil unter Allylalkoholabspaltung Lactone:



3 des trocknen Polymeren werden mit 4 Phenylisocyanat in 10 wasserfreiem Pyridin 48 Stdn. auf 60° erwärmt; die Mischung wird in Gasolin gefällt, durch Lösen in Aceton u. Fällen mit Ac. gereinigt. — Bei dem Mischpolymerisat (III) aus Allylacrylat u. Methallylalkohol erfolgt auch in gewissem Umfang Lactonbildung, u. das Polymere enthält infolge bei der Polymerisation auftretenden Alkoholaustausches folgende Gruppen:



Man löst 5 III u. 2 *Diallylphthalat* in 9 Aceton, gießt zu einem dünnen Film u. erhitzt 20 Min. auf 200°. Man erhält einen harten, klaren, unlösl., bei 200° nicht klebenden Film. (A. P. 2 441 516 vom 12/7. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 811.7181

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: David T. Mowry, Dayton, O., V. St. A., *Mischpolymerisation von Styrolen mit Nitrilen*. Man polymerisiert *Styrol*, *α-Methylstyrol* u./oder *α.p-Dimethylstyrol* mit *Maleinsäurenitril* (I) (F. 32°, Kp.<sub>13</sub> 99 bis 100°) oder Mischungen aus *Fumarsäurenitril* u. I in Substanz, Lsg. oder Emulsion. I erhöht den Erweichungspunkt des Polymeren. Die Polymeren sind therm. stabil, zeigen verbesserte Schlagfestigkeit. Bei Anwendung von weniger als 50 Gew.-% I erhält man klare, transparente Harze. — Man erhitzt eine Mischung aus Styrol mit 2,5% I mit einem Polymerisationskatalysator unter Rühren auf 50—60°, entnimmt laufend Proben u. gibt entsprechend der Analyse Monomeres zu, so daß die Zus. der Monomerenmischung konstant bleibt. Arbeitet man in Lsg., so können Dioxan u. Bzl. als Lösungsm. angewandt werden. — Statt I kann man *1,2-Dicyan-1-chloräthylen* (II) anwenden. Man erhitzt eine Mischung aus 70 (Gew.-%) Styrol u. 30 II mit 1% Benzoylperoxyd 3 Tage bei 70° u. 1 Tag bei 100°. Hartes, klares, dunkles Harz, lösl. in Aceton u. Dioxan mit 12,6% A.-Löslichem. — Man kann auch *Mesacconitril* (III) (Kp.<sub>15</sub> 71°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4656) anwenden. Man erhitzt 70 (g) Styrol, 30 III u. 30 Butylphthalylbutylglykolat 15 Tage auf 80° u. 1 Tag auf 120°, pulvert das harte Harz u. walzt auf der Heißwalze, wobei Füllstoffe zugesetzt werden können, pulvert erneut u. verpreßt. — Man kann auch *1,2-Dicyan-1-phenyläthylen* (IV), aus Phenylbernsteinsäurenitril durch Chlorieren u. HCl-Abspaltung, anwenden. Man emulgiert 85 (g) Styrol u. 15 IV in 120 W. mit 3 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,8 Citronensäure, 0,04 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u. 12,5 Na-Lorolsulfat; pH ca. 5. Man kocht ca. 1/4 Stde. am Rückfluß, gießt in Methanol u. filtriert das Polymere ab. Es enthält ca. 15 Gew.-% IV. (A. PP. 2 447 810, 2 447 811, 2 447 812 u. 2 447 813 vom 24/7. 1944, ausg. 24/8. 1948.) 811.7181

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Pierre Durou, *Physikalische Untersuchungen an Kautschuk bei tiefen Temperaturen*. Die Unterss. gehen nach 4 Richtungen: Best. des Übergangspunktes 2. Ordnung (der dem Beginn der intramol. Beweglichkeit entspricht), des Sprödigkeitspunktes (Maximaltemp., bei der eine Probe bei schneller Biegung bricht), stat. Proben zur Unters. geringer Deformationen durch Zug, Druck, Biegung, Torsion usw., dynam. Proben zur Best. des Verh. von Kautschuk unter der Einw. von hochfrequenten Deformationen wie Vibratoren oder die Best. der Rückprallelastizität. Ausdehnung der Verss. auf die verschied. Kunstkautschuke. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 262—66. Juli 1948.) 134.7222

Albert Beke, *Kontrollen während der Fabrikationsmethoden*. Die Mischungen, Lsgg., Felle, Profile, Gewebebeläge usw. müssen laufend während der Fabrikation durch eine Kontrollabteilung auf Plastizität, Härte, D., Modul geprüft u. mit den



Standardergebnissen verglichen werden. Organisation einer solchen Kontrollabteilung. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 317—21. Aug. 1948.) 134.7222

G. E. Proske, *Beiträge zur Entwicklung von Kunstkautschukmischungen*. II. Mitt. (J. vgl. C. 1949. I. 136.) Gewisse Schwierigkeiten bei der Laborprüfung der Gummi-Metall-Bindung nach dem Messingverf., die eine starke Streuung der Werte ergeben, werden besprochen; einfaches tüchtiges Abschmiegeln der Oberfläche gibt die beste Bindung; auf die Legierungszus. wird kurz eingegangen. Flammruß (Elastic) gibt als Füllstoff bessere Haftung als akt. Rußsorten. Zum Verkleben von Bunamischungen etwa für die Reifenreparatur wird eine Klebelsg. aus 100 (g) Toluol, 8 Cumaronharz u. 8 Weichmacher 77 vorgeschlagen. An Hand der Rückprallelastizitätswerte läßt sich zeigen, daß Hartkautschuk aus Naturkautschuk u. Buna S in ausvulkanisierter Form Werte ergeben, die rund 50% des Weichkautschukmaximums darstellen. — Der Einfl. verschied. Füllstoffe in *Thiokolmischungen* wird untersucht. Dabei gibt Magnesia carbonica mit etwas Ruß CK 3 die besten Werte bei einer Vulkanisation von ca. 20 bis 40 Min. bei 132°, da die Vulkanisate nicht oder ganz wenig porös u. formbeständig sind. Schließlich werden noch laufende Verss. erwähnt, bei denen durch Best. der JZ. ein Bild über die Vernetzung von *Buna S* gewonnen werden soll. Die Best. erfolgt nach HANUS mit einer modifizierten Reagenslösung. (Kautschuk u. Gummi 1. 209—11. Aug. 245—46. Sept. 1948.) 134.7236

Madeleine Boucher, *Physikalische und chemische laboratoriumsmäßige Untersuchungen an Kautschukmilch*. Besprochen wird die Best. der Viscosität nach der Kugelfallmeth.; für die Best. der Stabilität, bei der zwischen solcher gegen mechan. Einww. u. solcher gegen chem. unterschieden wird, gibt es noch keine befriedigenden Verfahren. Für die Best. der Bruchfestigkeit von Vulkanisaten direkt aus Kautschukmilch wird ein Verf. angegeben, bei dem durch Tauchen hergestellte Überzüge gerollt werden u. an den vulkanisierten Ringen Zugverss. am Dynamometer angestellt werden. Für die durch Gießen von Kautschukmilch in Formen hergestellten Gegenstände wird ebenfalls eine Prüfvorschrift angegeben. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 306. Aug. 1948.) 134.7248

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Curtis E. Huff und James H. Clynh, Mishawaka, Ind., V. St. A., *Herstellung eines Buna-Öl-Harzes*. Man löst das Butadien-Styrol-Mischpolymerisat, z. B. GR-S, zu einer ca. 15%ig. Lsg. in Toluol, Naphtha u. a. u. dispergiert die Lsg. in einem trocknenden Öl, wie Leinöl, so daß 5—20 (Gew.-Teile) GR-S auf 100 Öl kommen. Man erhitzt schnell auf ca. 450° F (232° C) ca. 8 Stdn., bis die Viscosität von ca. 50 cP auf ca. 300 cP bei 450° F gestiegen ist, wenn man einen Firnisgrundstoff (I) herstellen will, u. auf ca. 800 cP, wenn man Plastiziermittel herstellen will. Perverbb. können zur Beschleunigung der Rk. zugesetzt werden. Durch Zusatz von Kautschukalterungsschutzmittel wird die weitere Verharzung beendet. — 100 (Gew.-Teile) I, 3 Farbstoff, 0,5 Netzmittel (Diocylester der Na-Sulfobernsteinsäure), 2 Trockner (Fe-Naphthenat) werden mit je 100 Propylen-dichlorid, Äthylacetat u. je 200 Toluolersatz u. Lackverdünner zu einem *Firnis* angemacht, in den Schluhe aus GR-S getaucht u. dann in Luft-NH<sub>3</sub> 3 Stdn. bei 260° F (127° C) vulkanisiert werden. — Eine Mischung aus 90 Rohleinöl, 20 Butadien-Styrol-Mischpolymerisat, 50 Propylen-dichlorid, 25 geschmolzenem Kongoharz u. 20 Holz-kolophonium gibt bei 450° F ein dickes Gel, das als *Plastiziermittel* für Buna S dient. (A. P. 2 442 086 vom 4/9. 1944, ausg. 25/5. 1948.) 811.7237

## XV. Gärungsindustrie.

K. Rippel, *Über Begriff und Wesen des Redoxpotentials*. Definition u. ausführliche Erklärung. Gegenüberstellung von Reduktions- u. Oxydationsmitteln, soweit sie für die Brauwissenschaft von Interesse sind. Auch die Redoxkatalysatoren werden besprochen. (Brauwissenschaft 1948. 37—41. Sept. Froising-Weihenstephan.) 163.7504

—, *Neue Erkenntnisse über den Ablauf der Gärungsreaktionen*. Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Gärungstheorie. Im einzelnen werden die Anwendung der Isotopenindikatormeth. in der Gärungschemie besprochen u. die CO<sub>2</sub> als Gärsubstrat bzw. C-Quelle angeführt. Hinweis auf die Bedeutung der Erkenntnisse, daß Gärung u. Atmung aus einer Serie von reversiblen Rkk. bestehen, wodurch die frühere Grenzlinie verschwindet. (Branntweinwirtschaft 2. 305—07. Okt. 1948.) 163.7506

S. Windisch, *Die Mikroorganismen und die biologische Betriebskontrolle in der Brauerei*. Ausführliche Darst. der Möglichkeiten einer Infektion im Bierwerdeprozeß u. der Zwecke der biolog. Betriebskontrolle. Nach eingehender Bewertung der brau-

techn. Heferassen u. der die Infektionen hervorrufenden Fremdorganismen werden die Infektionsquellen u. die anzuwendenden Analysemethoden aufgezählt. Schließlich werden die Wrkg. der Säuren u. Antibiotica auf die Mikroorganismen der Brauerei besprochen, bes. das Waschen infizierter Hefe mit Säure u. die Wrkg. des Penicillins. Letzteres unterdrückt lediglich das Wachstum der Milchsäurestäbchen u. gewisser anderer Bakterien. *Saccharomyces*, *Mycoderma* u. *Torulopsis* werden nicht beeinträchtigt. (Brauwissenschaft 1948. 29—32. Aug.) 163.7550

—, *Über Bierschaum*. Eingehende Besprechung über die Bldg. u. die physikal. Eigg. des Bierschaumes. Angaben über die Messung des Schaumbildungsvermögens, der Schaumdichte, des Einfl. der Temp. auf das Schaumvermögen, der Schaumstabilität u. Hinweise auf die koll. Struktur u. die Eiweißnatur des Blasennetzwerkes. Verss. ergaben, daß während des Hopfenkochens die Grundlage für die Schaumeigg. eines Bieres gelegt wird. (Brauwissenschaft 1948. 41—43. Sept.) 163.7550

**E. Urion**, *Die Analysemethoden zur Untersuchung von Gerste und Malz*. Es wird ausführlich über experimentelle u. krit. Studien berichtet, die den Zweck haben, zu einer Standardisierung der Analysemethoden in der europäischen Brauwirtschaft zu kommen. Hierbei wurden in Parallelverss. die Techniken der ASSOCIATION AMERICAN OF BREWERY CHEMISTS mit den in Nancy üblichen verglichen. An Hand von zahlreichen Tabellen werden die ermittelten Abweichungen besprochen, u. es wird nach ihren Ursachen geforscht. Untersucht wurden die Sortierung, die Keimfähigkeit, der Gerstensextrakt, Mürbigkeit u. Auflösung des Malzes, Länge des Blattkeimes, der W.-Geh. u. die diastat. Kraft des Malzes. (Brauwissenschaft 1948. 4—8. Juli. Nancy, Univ.) 163.7596

—, *Vorschlag neuer Methoden zur Messung der Bitterkraft des Hopfens*. An Hand von Diagrammen u. schemat. Darstellungen wird über die Oxydationsgeschwindigkeit der Hopfenbittersäuren in verschied. Lösungsmitteln berichtet. Im WARBURG-App. wurde die Oxydation in A. u. peroxydfreiem Ae. als verhältnismäßig gering ermittelt. In Trichloräthylen, PAe. u. CCl<sub>4</sub> ist die Geschwindigkeit hoch. Wesentliche Unterschiede zwischen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säure bestehen nicht. Wenn beide Säuren im W.-PAe.-Syst. titriert werden, entstehen verschied. Titrationskurven. Die Bittersäuren sind in PAe.-Lsg. zu Doppelmoll. vereinigt. Durch die Zweiphasentitration kann die Menge der Weichharze in der  $\beta$ -Fraktion des *Lupulins* bestimmt werden. Die Theorie der Zweiphasentitration wird besprochen, u. die Möglichkeit einer Trennung der Bittersäuren durch Adsorptionsanalyse begann man zu erforschen. (Brauwissenschaft 1948. 8—10. Juli.) 163.7596

**Georg Haeseler**, *Säurebestimmung in Essigessenzen und Essigsäuren*. Entsprechend der Definition, daß Essig eine Fl. mit höchstens 15,5 g Essigsäure in 100 ccm Fl. ist, müssen alle höherprozentigen essigsauren Fl. als Essigsäuren u. Essigessenzen bezeichnet werden. Angaben über Möglichkeiten titrimetr. u. aerometr. Art, den Geh. an CH<sub>3</sub>COOH in diesen Fl. zu bestimmen. Beschreibung der Benutzung automat. Essigtitrierapparate der Gärungsessigindustrie für den genannten Zweck. — Tabelle. (Braunweinwirtschaft 2. 243—46. Aug. 1948.) 163.7609

**National Distillers Products Corp.**, übert. von: **Ellis C. Pattee**, Cincinnati, O., V. St. A., *Maischen von Getreide zur Vergärung auf Alkohol*. Das Gelatinieren der Stärke erfolgt kontinuierlich nach Wasserzusatz von 300—700% durch Dampf von 100—160° während 3—20 Minuten. Anschließend wird die M. im Vakuum auf 60—65° gebracht u. Malz zugesetzt. Die Verzuckerung erfolgt dann in 3—30 Minuten. Die App. sieht eine fortlaufende Verarbeitung vor. (A. P. 2 451 510 vom 29/3. 1943, ausg. 19/10. 1948.) 823.7537

**Annibal Ramos de Mattos**, Recife, Brasilien, *Alkoholgärverfahren*. In einem mit gelochten Böden versehenen Gärzylinder wird die Gärlf. derart vergoren, daß am unteren Ende die höchste Hefekonz. u. geringste A.-Konz. herrschen, während es am Kopf des Gefäßes umgekehrt ist. Der Zulauf erfolgt am Boden, die vergorene, A. enthaltende Fl. wird von oben in ein Sedimentiergefäß geleitet, von wo sie vorgereinigt abgezogen wird. Das Verf. arbeitet steril u. bedarf keiner chem. Agenzien oder Stimulantia. Beschreibung der erforderlichen Vorrichtung. (A. P. 2 451 156 vom 19/6. 1945, ausg. 12/10. 1948. Brasil. Prior. 19/6. 1944.) 823.7537

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Richard W. Porter**, *Neue Anwendungen des Ionenaustauschs*. Zusammenfassende Darst. über Ionenaustauschverff. u. dazu verwendete Einrichtungen in der chem. Großindustrie, bes. bei der Reinigung von Fruchtsäften, Zuckerlagg., Wein u. auf

anderen Gebieten der Nahrungs- u. Genußmittelindustrie. (Food Ind. 20. 85—96. Mai 1948.) 121.7632

—, *Der Zusatz von Hefe beziehungsweise Vitaminen und Mineralsalzen zu Nahrungsmitteln in den USA*. Ausführlicher Bericht über aufgebesserte Nahrungsmittel, zu denen bes. das weiße Brotmehl gehört. 1942 wurden bereits 75—80% des Mehles für die menschliche Ernährung künstlich höherwertig gemacht. Im Mittel werden je kg Mehl 4,5 mg *Aneurin*, 2,5 mg *Lactoflavin*, 35 mg *Nicotinsäureamid*, 28 mg *Fe* in Form des Na-Fe-Pyrophosphats u. 1000 mg *CaCO<sub>3</sub>* beigemischt. Kochsalz erhält zusätzlich 0,1—0,2 mg/kg KJ. Margarine werden je kg 26—33 000 I. E. *Vitamin A* u. konservierter Milch 1600 I. E. *Vitamin D* zugesetzt. Als *Vitamin-B<sub>1</sub>*-Quelle wird damit angereicherte Hefe verwendet. (Branntweinwirtschaft 2. 229—30. Aug. 1948. — Brauerei, wiss. Beilage 1. 19—20. Nov. 1948.) 163.7642

**N. Motailenko**, *Mechanisierung des Waschens von Hülsen für Speiseeisbereitung*. Es wird die Anwendung eines besonderen Rahmens beschrieben, der zum Zentrieren der Hülsen auf Flaschenwaschmaschinen dient, um eine bessere Ausnutzung zu erzielen. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 3. 41—42. März 1948. Rostow, Milch-Kombinat.) 315.7728

**K. Semljannikow**, *Intensivierung der Kühlung von Fleischprodukten*. Vf. weist auf die Notwendigkeit einer erhöhten Leistung von Gefrieranlagen hin, wobei folgende Bedingungen eingehalten werden müssen: minimaler Energieverbrauch, möglichst einfache Konstruktion der Kühlanlage, Einhaltung der notwendigen sanitären Voraussetzungen. Eine Reihe von Verbesserungen wird vorgeschlagen, u. a. die Einführung von Rippenkühlern u. die Erhöhung der Kälte bis auf —45° oder die Anwendung von Ventilatoren, in welchem Falle —23° genügen. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 2. 51—56. März/April 1948.) 315.7750

**I. W. Kisewetter**, *Technische und chemische Charakteristik von Konserven aus der fernöstlichen Lachsforelle*. Als Resultat jahrelanger Unters. von Konserven der aus dem fernen Osten stammenden Lachsforelle findet Vf., daß 72,3% der 0,5- u. 1,0-Pfundbüchsen ein Vakuum von 228—405 mm besaßen, nur 21% zeigten ein geringeres Vakuum. Dosen mit einem höheren Nettogewicht besaßen ein schlechteres Vakuum. Die automat. Füllung der Standarddosen führt zu einem Übergewicht des Konserveninhaltes von 2—3%. Die Farbe des Fischfleisches war rotrosa mit gelbem Schein, die des Bouillonfettes ziegelrot. Längeres Liegen des Fischmaterials vor der Konservierung, wie auch Gefrieren der Konserven wirken sich verschlechternd auf die Fleischkonsistenz aus. In diesen Fällen findet man auch höhere Werte für die sich während des Sterilisierungsprozesses ausscheidenden Fettmengen, das sonst ca. 20% beträgt. Der Nährwert der Lachsforellkonserven hängt in starkem Maße von der speziellen Fischart ab. Vf. findet Eiweißwerte von 15—31,1% u. Fettwerte von 2,1—12,6%. Prüfung des Konserveninhaltes auf Sn wies auf eine direkte Abhängigkeit der Sn-Menge von der Lagerungsdauer hin. In 1 kg Konservenmasse finden sich nach 4 (Monaten) 10,6—67,6 mg Sn, nach 8 31,6—125,5 mg, nach 14 70—129,3 mg u. nach 35 46,4—341 mg. Auf die einzelnen Anteile der Konservenmasse gerechnet fand Vf. durchschnittlich auf 1 kg Fleisch 132—221 mg Sn, in 1 kg Bouillon 40—81 mg u. in 1 kg Bouillonfett 248—338 mg. Pb ließ sich auch nach 4jähriger Lagerung nicht nachweisen. (Рыбное Хозяйство [Fischereiwirtschaft] 24. Nr. 5. 23—28. Mai 1948.) 146.7752

**N. Lukjanow**, *Spezialvorrichtung für Emulsionsseparator*. Vf. beschreibt eine Spezialapp. (Emulgator), 2stufig, durch welche die Tätigkeit des Separators wesentlich verstärkt wird. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 4. 43—44. April 1948. Allunions wiss. Forschungsinst. der Milchind.) 315.7756

**W. Srebnjak**, *Separation von saurer Buttermilch*. Verss. haben ergeben, daß je saurer die Buttermilch ist, desto niedriger die Separationstemp. sein muß. Bei 31—50° nach TÖRNER muß die Temp. 16—25° betragen, wobei der Fettgeh. von 0,4% auf 0,08—0,10% herabgesetzt wird. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 2. 42. Febr. 1948. Gomel, Buttertrust.) 315.7756

**L. Konokotin**, *Wiedererrichtung und Bau von Kondensmilchfabriken*. Vf. empfiehlt den Ersatz der bisherigen Diskuszerstäuber durch Staubdüsenzerstäuber, sowie Anwendung von Vakuumkühlung bei der Krystallisation von Milchezucker. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 4. 4—6. April 1948. „Glawkonservmoloko“.) 315.7756

**D. Charitonow**, *Anwendung des Staubdüsenzerstäubers im Trockner von Iwan-schenko*. Betrachtungen über die Vorteile eines Staubdüsenzerstäubers gegenüber

einem Diskustrockner in einer Milchkonservenfabrik. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 4. 36—38. April 1948. Newelsk, Milchkonservenfabrik.) 315.7756

M. Dikiß, *Die Anwendung kontinuierlicher Verdampfung bei der Gewinnung von Milchkonserven*. Erläuterung der theoret. Grundlagen u. Beschreibung verschied. Anlagen zum kontinuierlichen Einengen u. Eindicken von Milch, wobei eine automat. arbeitende Vakuumanlage vorgeschlagen wird. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 7. 18—22. Juli 1948. Odessa, Allunions wiss. ingenieurtechn. Gesellschaft der Nahrungsmittelindustrie.) 146.7756

Ss. Stalberg, *Herstellung von Trockenbutter*. Ausgegangen wird von einem Gemisch von Sahne oder geschmolzener Butter u. Standardbutter mit Trockenmilch, das pasteurisiert u. im Vakuumapp. bis zur Konz. von 40—48% einer Trockensubstanz eingedampft u. danach zerstäubt wird. Das Prod. ist mindestens 6 Monate ohne Eigenschaftsveränderung haltbar, sei es in Kühlanlagen oder bei Zimmertemperatur. Standardbutter ist daraus herstellbar bei Zusatz von 12—14% Wasser. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 2. 36—37. Febr. 1948.) 315.7758

W. Wereschtschagina, *Über die Mikroflora der sibirischen Butter*. Im Hinblick auf ihre Lagerungsfähigkeit bei Zimmertemp. (12—24°) u. im Kühlschrank (5—7°) wird von Vf. eine große Anzahl von Mustern sibir. Butter (I) mikrobiolog. untersucht. Am häufigsten wurden Pilze der Gattung *Penicillium* gefunden. Auf 100 Fälle kamen 20—50mal *Oidium lactis*, 10—20mal *Aspergillus* u. *Cladosporium* u. 5—10mal *Mucor*, *Phoma* u. *Cephalosporium*. Etwa 50% der untersuchten Proben frischer I enthielten mehr als 10 Millionen Mikroben im g, wobei starke Unterschiede zu beobachten waren. Bei der Lagerung sinkt diese Zahl. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Mikrobenanzahl u. den geschmacklichen Eigg. von I besteht nicht. Durchschnittlich konnten die Muster von I als widerstandsfähig gegenüber Aufbewahrung, auch unter ungünstigen Bedingungen, angesprochen werden, wobei in einem Fall auch 3 monatliche Lagerung bei Zimmertemp. keine Güteverminderung verursachte. Von größter Wichtigkeit sind die sanitären Verhältnisse der I-Industrie, auch Pasteurisierung des zum Waschen von I verwandten W. hat sich bewährt. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 7. 25—29. Juli 1948. Neusibir. Gebietslabor. der Milchind.) 146.7758

A. Nikolajew, *Durchführung einer frühen Paraffinierung von Käse*. Es wird eine Meth. zur frühzeitigen Paraffinierung angegeben (im Alter von 25—30 Tagen), die zu einer Einsparung im Trockenverlust beim Lagern führt. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 3. 44—45. März 1948. „Glawsyuprom“.) 315.7760

I. Berkowitsch, *Methode zur gleichzeitigen Paraffinierung und Färbung von Käse*. Die Paraffinierung wird mit einer im voraus gefärbten Paraffinschmelze ausgeführt, wobei die Übelstände, die bei der 2stufigen Ausführung entstehen, wegfallen. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 1. 42. Jan. 1948. Ministerium der Butter- u. Milchind. der UdSSR.) 315.7760

B. Kamnew, *Kontrolle von eingekellertem Käse*. Die Kontrolle muß regelmäßig vorgenommen werden, um eventuellen Schwund festzustellen. Vorgenommene Verss. haben eine gewisse Regelmäßigkeit in Abhängigkeit von den techn. Vorbedingungen (Bauart der Keller u. a.) ergeben. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 2. 43—44. Febr. 1948. Jaroslaw, Trust Glawsyuprom.) 315.7760

A. Nikolajew, *Herstellung von „Zieger“ für Grünkäse*. Die grüne Farbe rührt von der Anwendung des Füllstoffes — trockene grüne Pflanze „*Trigonella*“ — her, welche dem Käse auch das angenehme Aroma verleiht. Aus Milch mit Säuregrad bis 240° T werden Cascin u. Albumin (Zieger) durch Erhitzen auf 75—80° u. Eintragen von sauren Molken ausgeschieden. Der so gewonnene Zieger muß aus der Wanne entfernt u. so gleich zerkleinert werden. Darauf wird er gepreßt u. zum Reifen bei Temp. von 16—22° gestellt. Der fertige Grünkäse soll nicht mehr als 40% Feuchtigkeit, 6,5% Kochsalz u. 2,5% Füllstoff enthalten. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 4. 9—12. April 1948. „Glawsyuprom“.) 315.7760

N. Konokotina, *Refraktometrische Methoden der Bestimmung von Trockensubstanz in Speiseeis*. Die Best. wird in einem vorher graduierten Refraktometer vorgenommen. Fehlergrenze bis zu 0,25%. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 1. 44. Jan. 1948. Moskau, Gorko-Molkombinat.) 315.7820

Ja. Saikowski, *Bestimmung des Trockenrückstandes von Milch*. Über die DD. von Milchlaktose u. fettlosem Trockenrückstand fehlen Angaben in der Literatur. Vf. führt eine Reihe von Formeln zur Berechnung an. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 4. 23—24. April 1948. Omsk, Landwirtschaftl. Inst.) 315.7848

N. Tatarinowa, *Die Bestimmung von Vitamin B<sub>1</sub> in der Milch*. Eingehende Beschreibung der Best. des Vitamins B<sub>1</sub> (I) in der Milch nach der Thiochromatmethode. Da I in der Milch nicht nur in freier Form vorliegt, sondern auch als Thiamiophosphat, muß es hieraus durch besondere Verff. in Freiheit gesetzt werden. Vf. empfiehlt die Anwendung von Hefephosphatase u. Bearbeitung der Hefezellen mit Aceton. Zur Adsorption der zu entfernenden fluoreszierenden Stoffe wird von Vf. ein ganz bestimmter Ton verwandt. Wichtig ist auch eine sorgfältige Herst. u. Überprüfung des zu verwendenden roten Blutlaugensalzes. Als Fehlergrenze der Best. von I gibt Vf.  $\pm 5\%$  an. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 7. 36—37. Juli 1948. Ernährungswinst. der Akad. der med. Wiss. der UdSSR.) 146.7848

K. Kosharin, *Waage für Feuchtigkeitsbestimmung in Butter*. Beschreibung einer Waage der WEF, Riga, mit Spezialreitern für Wasserbest. in Butter, u. einer Spezialwaage nur für diesen Zweck. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 3. 35—37. März 1948. Techn. Sowjet des Ministeriums für die Fleisch- u. Milchind.) 315.7849

Do All Co., übert. von: Harold I. Southerwick, Des Plaines, Ill., V. St. A., *Ununterbrochenes Pasteurisieren von Flüssigkeiten* unter Vorbeiführen zwischen zwei Elektroden, so daß der Strom durch die Fl. von einer Elektrode zur anderen fließt. Die Elektroden bestehen aus einem Metallstab, welcher mit einem Kohlestab umkleidet ist. — Dazu 3 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 438 582 vom 13/7. 1944, ausg. 30/3. 1948.) 808.7707

John A. Zublin, Saugus, Calif., V. St. A., *Konservierung von gebratenem Geflügel*. Um die Haltbarkeit von Geflügel zu verlängern, das in leicht angebratenem Zustande in den Handel kommt, wird das Innere unmittelbar nach dem Anbraten u. vor dem Abkühlen mit Gelatinesg. ausgefüllt, die Salze u. andre Gewürze, Küchenkräuter u. Konservierungsmittel, wie Acetate, Bor-, Milch-, Wein- u. Citronensäure oder Ester von Croton- u. p- oder m-Oxybenzoesäure, enthält. Die Lsg. läßt man erstarren u. entfernt die Füllung vor dem Fertigbraten durch Einlegen in warmes W., sie kann dann als Sauce verwendet werden. An Stelle von Gelatine können auch andre thermoplast. u. genießbare Stoffe verwendet werden. (A. P. 2 444 127 vom 27/12. 1945, ausg. 29/6. 1948.) 805.7751

Mathieson Chemical Corp., übert. von: Eric R. Woodward, New York, N. Y., V. St. A., *Behandeln von Krabben* zur Entfernung des Jodoformgeschmacks u. -geruchs, der von jodhaltigem Meerwasser herrührt, mit Chlordioxydgas oder Tauchen in solches enthaltendes Wasser. (A. P. 2 451 897 vom 27/11. 1946, ausg. 19/10. 1948.) 823.7753

B. L. Herrington, Milk and milk processing. New York: McGraw-Hill. (352 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 3,75.

C. Kenneth Tinkler and Helen Masters, Applied Chemistry: a Practical Handbook for Students of Household Science and Public Health. Vol. 2: Foods. 2nd ed. Kingston Hill: Technical Press, Ltd. 1948. (X+ 284 S.) 16 s.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

C. Paquot, M. Demarcq und G. Stroh, *Über die Verwendung eines Nickel-Kupfer-Mischkatalysators zur Fetthydrierung*. Vff. erörtern Herst. u. Wirkungsweise eines Ni-Cu-Katalysators für die Hydrierung von fetten Ölen (Palmöl roh sowie raffiniert u. neutralisiert) an Stelle von Ni-Katalysatoren auf Bimsstein- oder Kieselgurträgern. Der Katalysator wird durch Fällung einer wss. Lsg. von NiSO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub> (3Ni: 1Cu mol.) mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Waschen u. Trocknen des Nd. hergestellt u. dem Öl in Mengen von 1% u. weniger zugesetzt. Zers. u. Red. erfolgen im Vorstadium der Hydrierung. Der Katalysator ist den gebräuchlichen Ni-Katalysatoren überlegen u. gibt sowohl im Labor. wie in der Technik bessere Ergebnisse. Ein anderer Vorteil ist seine längere Lebensdauer. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 520—21. Mai/Juni 1948. Bellevue, Seine-et-Oise, Labor. des Corps gras du C. N. R. S. u. Labor. des Recherches des Etablissements Fournier-Ferrier.) 407.7880

A. F. McKay, *Das Vorkommen von Stearinsäure in Lorbeertalg (Wachs)*. Entgegen den Angaben in der Literatur konnte vom Vf. festgestellt werden, daß Lorbeertalg neben Myristinsäure (I) u. Palmitinsäure (II) 11% Stearinsäure (III) enthält.

Versuche: Lorbeertalg (EIMER u. AMEND, New York), JZ. 0,00, Erweichungspunkt 43°, F. 46—49°, wurde mit KOH in sd. A. verseift, die Fettsäuremischung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeschieden u. diesr mit Methanol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verestert. Die fraktionierte Dest. von 81,2 g der Estermischung in einer TODD-App. (vgl. TODD, Ind. Engng. Chem.,

analyt. Edit. 17. [1945.] 175) ergab 13,8 g I-Methylester, F. 17,8°, aus Aceton F. 18,58°; I, F. 54,9°; 31,3 g II-Methylester, F. 27,24°, aus Aceton F. 29,6° (Capillarmeth. F. 30 bis 30,5°); II, F. 63,0°; u. 11,8 g III-Methylester, F. 34,6°, aus Aceton F. 38,36° (Capillarmeth. F. 39—39,5°); III, F. 69,8°. (J. org. Chemistry 13. 86—88. Jan. 1948. Kingston, Canada Queen's Univ., Dep. of Biochem.) 179.7892

R. R. Pereplettschik, *Die Veränderung des Fettes bei Gewinnung nach dem Extraktionsverfahren*. Vf. untersuchte die Veränderungen des Fischfettes, die sich bei nachfolgendem technolog. Gewinnungsprozeß bemerkbar machen: Kochen, Pressen, Trocknen, Extraktion u. Destillation. Die ursprüngliche SZ. des Ausgangsmaterials von 1,58 steigt während des Trocknungsprozesses auf 25,4 an, um sich dann weiterhin nur wenig zu verändern; nach Dest. 26,9. Die Erniedrigung der JZ. von 119,5 auf 102,4 u. der Anstieg von  $n_D^{17}$  von 1,4775 auf 1,4800 nach Trocknung weisen darauf hin, daß gleichzeitig mit einer Hydrolyse Oxydationsprozesse u. eventuell Polymerisationsprozesse vor sich gehen. In diesem Zeitraum steigt auch die Viscosität des Fettes an. Nach der Dest. findet Vf. für JZ. 101,7;  $n_D^{17} = 1,4820$ . Ausgangsmaterial: VZ. 168,9, nach Dest. 180,9. Während des Gesamtprozesses war die Farbe von hellgelb in dunkelbraun übergegangen. Infolge der Ansammlung größerer Mengen von freien Säuren, Aldehyden u. Oxyssäuren während des Trocknungsprozesses nimmt das Fett einen spezif. scharfen Geruch u. Geschmack an. Durch die Dest. werden Hydrolyse- wie auch Polymerisationsprozesse begünstigt. Die Extraktion durch Bzn. verändert das Fett kaum. Von Vf. wird empfohlen, die Trocknung des abgepressten Halbfabrikates durch Anwendung höherer Drucke beim Pressen zu ersetzen. (Рыбное Хозяйство [Fischereiwirtschaft] 24. Nr. 5. 38—41. Mai 1948. „Mossrybwtusa“, Lehrstuhl für Fischtechnol.) 146.7898

T. P. Hilditch und L. Maddison, *Die Fettsäuren und Glyceride des Walöles*. In Übereinstimmung mit einer früheren Unters. (vgl. C. 1943. II. 1603) des Öles eines antarkt. Wales, wobei vor der fraktionierten Methylesterdest. eine Vorfractionierung über die Li- bzw. Pb-Salze durchgeführt worden ist, wird gezeigt, daß die Vorkristallisation des Fettsäuregemisches zuerst aus Aceton bei  $-60^\circ$  (106,6 g in 1068 cem Aceton), dann aus Ae. (70,5 g in 705 cem Ae.) zu analogen Ergebnissen führt; letztere Meth. ist rascher u. einfacher. Das Fettsäuregemisch besteht aus Laurinsäure (Spuren), Myristinsäure 9,0%, Palmitinsäure 15,2%, Stearinsäure 1,9%, Arachinsäure 0,6%, aus ungesätt. Fettsäuren C<sub>14</sub> (2,4%), C<sub>15</sub> (13,5%), C<sub>18</sub> (36,3%), C<sub>20</sub> (11,7%), C<sub>22</sub> (7%), aus unverseifbarem (2,4%). Von den ungesätt. Fettsäuren sind einfach (bzw. mehrfach) ungesätt.: C<sub>14</sub> 2,6% (—); C<sub>18</sub> 13,5% (0,3%); C<sub>18</sub> 34,4% (2,5%); C<sub>20</sub> 3,5% (8,7%); C<sub>22</sub> 0,8% (6,0%). — Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Aceton (10%ig. Lsg.) bei  $-60^\circ$ ,  $-40^\circ$ ,  $-20^\circ$  u.  $-10^\circ$  werden aus dem Walöl Glyceride abgeschieden u. folgende 6 Gruppen identifiziert: Das Walöl enthält etwa 16% zweifach gesätt. u. 2,5% dreifach gesätt. Glyceride, etwa 30% dreifach ungesätt. u. ungefähr 50% Glyceride aus einer gesätt., einer ungesätt. C<sub>18</sub>- u. einer anderen ungesätt. Fettsäure. Ungefähr 45% des Öles enthalten Fettsäuren der C<sub>20</sub>- u. C<sub>22</sub>-Reihe; die Ölsäure-Gruppe ist in über 90% der Glyceride des Walöles vertreten. (J. Soc. chem. Ind. 67. 253—57. Juni 1948. Liverpool, Univ.; Manchester, Southern Oil Co. Ltd.) 294.7898

H. Erdmann und F. Seelich, *Colorimetrische Peroxybestimmung in Fetten und Ölen*. Da es bei der Oxydation von Fetten u. Ölen prim. zur Bldg. von Peroxyden kommt, wurde eine zuverlässige, colorimetr. Analysenschnellmeth. zu deren Best. entwickelt, die auf der Grundlage des Syst. Eisen(II)-sulfat/Ammoniumrhodanid in dem tern. Lösungsm.-Gemisch W./Methanol/Bzl. beruht. Durch Verwendung dieses Lösungsm.-Gemisches ist die größte Fehlerquelle — die Schwerlöslichkeit der Komponenten — ausgeschaltet. Dieser Meth. liegt die Annahme zugrunde, daß 1 Mol Peroxyd 2 Mole Eisen(II)-sulfat in saurer Lsg. zu Eisen(III)-sulfat oxydiert, das mit Ammoniumrhodanid tiefgefärbte Komplexverbb. ergibt. Bei der Empfindlichkeit der Farbrk. ist besondere Sorgfalt auf die Herst. der Reagenslsgg., bes. der Eisen(II)-sulfat-Lsg., zu legen. Einige Beleganalysen von Bernsteinmonopersäure, gealterter Butter u. gealtertem Olivenöl werden angeführt. (Z. analyt. Chem. 128. 303—12. 1948. Berlin, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) 311.7931

W. Diemair und K. H. Schröder, *Zur Chemie des synthetischen Fettes*. Ein neuer analytischer Nachweis. In der Nonylsäurefraktion von aus Paraffinoxydationsfettsäuren hergestellten synthet. Fetten findet sich ein mit Wasserdämpfen teilweise flüchtiger Begleitstoff, der mit Furfurol-Salzsäure eine charakterist., zeitlich begrenzt haltbare Farbrk. (grün bis blaugrün) liefert. Diese Rk. tritt bei frischen Fetten (Rindertalg, Schweineschmalz, Margarine) nicht ein, wohl aber bei ranzigem Rindertalg u. ranziger Ölsäure. Die Furfurol-Salzsäure-Rk. erscheint geeignet, synthet. Fette für sich bzw. in

Verschnitten (bis herab zu 3% synthet. Fett) analyt. zuermitteln; bei reinem Synthesefett liegt die Verdünnungsgrenze bei einer Konz. von 5 mg, Unterscheidung der Synthesefette von autoxydierten Fetten ist möglich. — 4 g Fett mit 50 ccm n/2 alkohol. KOH verseifen, A. abdampfen ( $\frac{1}{3}$  des Ausgangsvol.), Rückstand mit 100 ccm W. (80°) aufnehmen u. mit gesätt. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. versetzen, bis keine Niederschlagsbildg. mehr eintritt, auf 20° abkühlen, abfiltrieren (Porzellannutsche), Filtrat mit nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuern, mehrmals mit PAc. ausziehen, Auszüge mehrmals mit W. waschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen, verdunsten lassen. Vom öligen Rückstand 2—3 Tropfen im Reagensglas mit 1 ccm rauchender HCl (D. 1,19) unter Umschwenken versetzen, 1—2 Min. im Wasserbad (70°) stehen lassen, bis ölige Oberflächenschicht abgeschieden; vorsichtig 10 Tropfen *Furfurol* (*Furfurolum sol. spirit.* 2%ig. E. MERCK) zufließen lassen. Sofort oder nach kurzem Stehen an der Berührungszone grüne bis blaugrüne Farbe. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 23—20. Febr. 1948. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für Lebensmittelchem.)

294.7931

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. usw.

N. M. Belitzin, *Struktur der baumwollenen Garne*. Vf. versucht die Ansichten verschied. Wissenschaftler zu widerlegen, die die Festigkeit der Garne auf die Schichtstruktur zurückführen. An Hand mikrophotograph. Aufnahmen von gefärbtem u. melangiertem Fasermaterial, auch unter Zuhilfenahme von Röntgenunters. u. Herst. von zahlreichen Querschnitten, kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die bisherigen Theorien den Verhältnissen nicht entsprechen. An einer Reihe von Aufnahmen versucht Vf. dieses zu bestätigen. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 7. 22—24. Juli 1948.)

385.7970

P. B. Sarkar und H. Chatterjee, *Untersuchungen über die Absorption von Methylenblau durch Jutfaser*. Die Aufnahme von Methylenblau (I) durch Jutfaser (II) wurde in Abhängigkeit von der Vorbehandlung von II sowie der Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Zeit, Temp., Konz.) untersucht. Spaltung von Estergruppen zwischen Lignin u. Carboxylen durch milde alkal. Behandlung von II (0,5%ig. NaOH, 20°). Entfernung von Metallionen durch 0,02nHCl bei 20°. Abbau von Lignin durch 0,7%ig. NaClO<sub>2</sub>-Lsg. bei 100°. Die Aufnahme von I ist unabhängig von Zeit, Temp. u. Konz. u. stark abhängig vom pH-Wert. Das Maximum der Aufnahme von I wird bei pH 7 erhalten u. stimmt mit dem jeweiligen Säurewert von II bzw. der vorbehandelten Präpp. gut überein. 100 g II nehmen 13,1 mMol I auf. — Die Affinität von II für bas. Farbstoffe beruht nicht auf der Ggw. von Lignin, sondern auf den sauren Gruppen der Polyuronid-Hemicellulosen u. entspricht derjenigen saurer Farbstoffe bei Wolle. Die Farbtiefe von I auf II kann durch Vorbehandlung von II mit verd. NaOH stark erhöht werden (22,6 mMol I auf 100 g II). (J. Soc. Dyers Colourists 64. 218—21. Juni 1948. Calcutta, Indian Centr. Jute Committee, Technolog. Res. Labor.)

285.7980

S. C. Sirkar und N. N. Saha, *Über die Struktur der aus rohen Jutfasern erhaltenen Hydratcellulose*. Die einer röntgenograph. Strukturunters. unterzogenen Jutfasern waren mit NaOH-Lsg. von 18% bzw. 40% unter Spannung u. ohne Spannung behandelt, gewaschen u. über mehrere Tage an der Luft getrocknet worden. Bei Spannung hatte sich auch bei 40%ig. NaOH nur ein Teil der Cellulose in Hydratcellulose (I) umgewandelt, ohne Spannung dagegen war die Umwandlung vollständig. Die Struktur von I unterscheidet sich etwas von derjenigen der rohen Baumwolle oder Ramiefaser. Dimensionen des Elementarkörpers von I:  $a = 8,8 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,3 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,5 \text{ \AA}$  u.  $\beta = 57^\circ 54'$ . Durch die NaOH-Behandlung hat sich die Jutfaser auch sonst verändert u. ähnelt in physikal. Hinsicht roher Wolle. (Proc. nat. Inst. Sci. India 13. 1—4. Jan. 1947. Calcutta, Univ.)

146.7980

A. I. Matetzki, *Erforschung der Wollfaserstruktur*. Vf. stellt fest, daß nicht nur die Polypeptidketten, sondern auch die diese Ketten verbindenden Quorbrücken für die Eig. der Wolle verantwortlich sind. Von der Zahl dieser Quorbrücken u. deren Eigenart hängt das Verh. der Wollfaser ab. Geprüft wird dieses Verh. mit 0,1n NaOH 60 Min. bei 65°. Die Löslichkeit der Wollfaser wurde als Kriterium betrachtet. Zum Schluß beschreibt Vf. besondere Prüfungsapp. zur Unters. der Wollfaser in Fl., vornehmlich in Wasser. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 7. 54—55. Juli 1948.)

385.7992

A. M. Sserebrjakow und W. A. Beresina, *Erhöhung der Festigkeit von Wollgeweben bei Einwirkung von Licht und Witterung*. Behandelt wird die Frage der Haltbarkeit von Wollgeweben unter Einfl. von Licht u. Wetter beim Tragen. Die Haltbarkeit vermindert sich um 40—90% in 3—3 $\frac{1}{2}$  Monaten, am meisten leiden ungefarbte Woll-

gewebe, aber auch mit einigen sauren u. substantiven Farbstoffen gefärbte erwiesen sich als wenig haltbar. Die Nachbehandlung mit reduzierenden Stoffen (Metallsalzen u. Chromfluorid) ergab eine verbesserte Haltbarkeit. Formaldehyd-Harnstoff, Bakelit u. andere Kunstharze üben auf die Wolle eine Schutzwrkg. gegenüber Licht u. Wetter aus. Ebonso bewähren sich Cellulosenitrate, Methylcellulose (Tylose) u. Emulsionen von Fetten, Wachsen u. Lanolin. Ohne Wrkg. bleiben Stärke, Fluornatrium, Bor- u. Salicylsäure. Außer der Schutzwrkg. der erwähnten Stoffe wird von den Vff. besonderer Wert auf die Imprägnierung mit Chromfluorid, das gleichzeitig auch die Wolle gegen Mottenfraß schützt, gelegt. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 7. 49—51. Juli 1948.) 385.7992

—, *Die Zucht der Seidenraupen und ihre erblichen Merkmale.* Allg. gehaltene Ausführungen. Bes. erwähnt werden Wildseiden (*Anaphe infracta* u. *Anaphe venata*). — 2 Schlußzitate. (Melliand Textilber. 29. 365. Nov. 1948. — Referiert nach Silk and Rayon 22. 712. Mai 1948.) 104.8000

—, *Langwierige Forschung über die Herstellung hochfester künstlicher Fasern. Entwicklung hochfester Viscoseseide.* An Hand der Literatur wird ein Überblick über die theoret. u. prakt. Grundlagen der Herst. hochfester Viscosefasern gegeben. Die technolog. Eigg. derartiger Fasern sind tabellar. zusammengefaßt. Eingehende Beachtung finden die Strukturverhältnisse (Orientierungszustand) der gestreckten Fasern. Auch über Ursache u. Zusammenhang der Mantelbildg. wird gesprochen. Schließlich finden sich Hinweise bzgl. des färber. Verh. hochfester Viscosefasern. (Silk and Rayon 22. 552—60. April 1948.) 104.8048

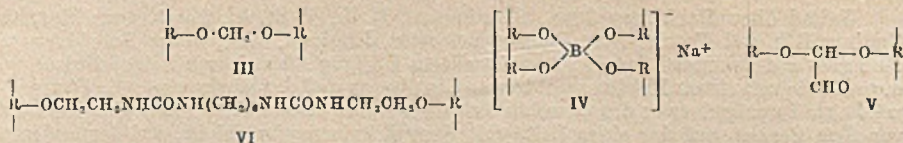
P. Eckert und R. Wirén, *Beitrag zur Kenntnis des Lilienfeldverfahrens.* Gegenstand der Arbeit ist die Herst. von Viscosefasern aus salzfreien  $H_2SO_4$ -Bädern variierender Konz. (30—80%). Einleitend wird ein kurzer Überblick über die Quellung von Cellulose in  $H_2SO_4$  (I) gegeben, sowie deren Abbau durch diese behandelt. Vff. gehen dann auf die Herst. der Viscose, deren Verspinnung, das Strecken des gesponnenen Fadens sowie auf dessen Nachbehandlung ein u. besprechen die Verspinnbarkeit von Viscosen verschiedenster Herstellungsart (verschieden lange Vor- u. Nachreife) in salzfreien I-Bädern. Behandelt werden ferner die Schrumpfung bzw. Längung der ersponnenen Fäden in den Spinnbädern, deren maximale Verstreckbarkeit sowie die Prüfung der technolog. Eigg. (Reißfestigkeit trocken u. naß, Dehnung, relative Naßfestigkeit, Schlingenfestigkeit). Die Versuchsergebnisse werden eingehend diskutiert. — 16 Tabellen, 14 Diagramme, mehrere Abbildungen. (Zellwolle u. Kunstseide 3. 1—17. Jan./Febr. 1945.) 104.8048

P. Eckert und R. Wirén, *Beitrag zur Kenntnis des Lilienfeldverfahrens.* (Vgl. vorst. Ref.) Die weiteren Ausführungen beschäftigen sich mit den chem. u. physikal. Unters. der ersponnenen Fasern. Geprüft wird der Einfl. des Streckungsgrades, der Spinnbadsäurekonz., der Vorreife der Alkalicellulose, der Nachreife der Viscose sowie der Feinheit der Faser auf die Wasserquellung, die Alkalislöslichkeit u. die Anfärbbarkeit (Chicagoblau B, Diamingrün B) der Faser. Hinsichtlich der micellaren Orientierung wird die Abhängigkeit des Orientierungsgrades der Micellen von den verschied. Spinnbedingungen auf röntgenograph. Wege nachgeprüft. Untersucht werden ferner der Durchschnittspolymerisationsgrad der Fasercellulosen sowie der Glanz der Faser. Die angewandten Arbeitsmethoden werden beschrieben u. die Ergebnisse besprochen. — 30 Tabellen, 18 Diagramme, 4 Abbildungen. (Kunstseide u. Zellwolle 26. 244—51. Nov. 270—79. Dez. 1948.) 104.8048

W. G. Cameron und T. H. Morton, *Dauerhafte Ausrüstungen von Viscosekunstseide durch Brückenbildung.* Viscosekunstseide (I) wird nach 9 Verff. ausgerüstet ( $CH_2O$ , sauer; Borax; Aceton- $CH_2O$ ; Harnstoff- $CH_2O$ ; Melamin- $CH_2O$ ; Glyoxal; Kaurit A 1; Kaurit F 1; Kaurit AF 1). Zwischen Hydroxylgruppen von Moll. in I bilden sich Brückenbindungen (II) aus, die an folgenden Veränderungen von Fasereigg. erkannt werden: Abnahme der Wasseraufnahme, der Quellung bzw. Löslichkeit in Cuoxam u. 63%ig.  $H_2SO_4$ , ferner an der Löslichkeit der Nitrate in Aceton, Abnahme der Dehnbarkeit u. Plastizität sowie Zunahme der Elastizität. Durch Wiederholung der Messungen dieser Eigg. an mit Säuren, Alkalien u. Waschmitteln behandelter I beurteilt man die Stabilität von II. Bei der Behandlung von I mit Harzen zur Verhinderung des Schrumpfens lagert sich der größte Teil des Harzes in den amorphen Bereichen von I ab, der durch Auswaschen mit Seife-Soda entfernt werden kann, ohne daß die genannten Veränderungen sich wesentlich ändern, woraus Vff. schließen, daß diese hauptsächlich auf dem kleinen Teil des Harzes beruhen, welcher II aufbaut. Aus Bestimmungen des Restgeh. an Glyoxal wurde berechnet, daß auf 40—100 Glucoseresste 1 Brücke eingebaut worden ist. In den meisten Fällen können das Verh. der II auf Grund der Reaktions-



bedingungen u. die Stabilitätsproben durch Strukturformeln gedeutet werden. Vff. nehmen z. B. folgende Formeln für II an: Angesäuerte CH<sub>2</sub>O-Lsg. bildet in I Methylenätherbrücken (III); Borax bildet eine Koordinationsverb. IV; Glyoxal V; Äthylon-



harnstoffe (Kaurit A) VI. Die Wahl der einzelnen techn. Ausrüstungen von I richtet sich nach der gewünschten Veredlung (Abnahme der Wasseraufnahme, Stabilisierung der Dimensionen, Animalisierung, Schrumpffestigkeit). Der techn. Prozeß einer Ausrüstung zur Erzielung von Schrumpffestigkeit mit Harnstoff-CH<sub>2</sub>O wird im einzelnen beschrieben u. die Prüfmethode werden angegeben. — 6 Tabellen, 2 Abbildungen, 17 Formeln. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 329—36. Okt. 1948. Courtaulds Ltd.) 285.8048

**Ss. Kljutscharew**, *Entschlichten von Viscosegeweben mit Hypochlorit*. Einleitend worden bekannte Verf. zum Entschlichten stärkegeschichteter kunstseidener Gewebe behandelt, auf deren Nachteile hingewiesen wird. Vf. geht dann auf eigene Vers. ein, deren Ausführung er eingehend schildert u. wobei er sich als Entschlichtungsmittel des Hypochlorits bedient. Genaue Einzelheiten über die Zus. der Entschlichtungsbäder u. die Arbeitsverf. werden gegeben. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 3. 26—28. März 1948. Moskau, Swerdlow-Seiden-Appreturfabrik.) 385.8048

**C. M. Morgan**, *Wirtschaftlichkeit von synthetischen Reinigungsmitteln bei künstlichen Fasern*. Allg. Ausführungen über synthet. Reinigungsmittel. Es wird dann auf „Nacconol NR“, dessen prakt. Anwendung in der Kunstfaserindustrie, beim Spinnen u. Reinigen, beim Versciften von Acetatseide u. Färben eingegangen. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 4. 95—96. April 1948.) 104.8048

**Herbert Rein**, *Bemerkungen zur vergleichenden Beurteilung von Faserfestigkeiten*. Hingewiesen wird auf die Fehler, die bei einem Vgl. der Festigkeitswerte von Faserstoffen von stark unterschiedlicher D. entstehen. Vf. hat die Festigkeitszahlen derjenigen Faserarten, die heute in der Textilindustrie Verwendung finden, in einer übersichtlichen Tafel (Kurvenschar) festgelegt, aus der die wirkliche Substanzfestigkeit ermittelt werden kann. — 1 Abbildung. (Melliand Textilber. 29. 364—65. Nov. 1948.) 104.8080

—, *Scheuerapparat System Schiefer*. Das Prinzip des Scheuerprüfers beruht darauf, daß sich das zu prüfende Muster um seine eigene Achse drehen muß u. daß der Reibling sich ebenfalls um eine Achse dreht, die aber nicht mit der des Reibprüflings zusammenfällt, sondern versetzt dazu liegt. Ferner ist der Reibling dauernd in Kontakt mit der gesamten Reibfläche des Prüflings, u. die Winkelgeschwindigkeit beider rotierender Scheiben ist gleich groß. Einzelheiten über Bau u. Arbeitsweise des App. werden beschrieben. — 3 Abbildungen. (Textil-Praxis 3. 227—28. Aug. 1948.) 104.8080

—, *Prüfung von Textilien nach dem Kugeldurchstoßverfahren*. Kurze u. sehr allg. gehaltene Ausführungen über die Prüfung von Textilien nach dem Kugeldurchstoßverfahren. Der Prüfpapp. ist schemat. dargestellt. Nähere Einzelheiten über die Arbeitsweise werden nicht gegeben. (Dtsch. Wirker-Ztg. 69. Nr. 10. 9. Mai 1948.) 104.8080

**Richard Feiert**, *Neue Erkenntnisse über die Tragfähigkeit von Tuchen*. I. u. II. Mitt. Best. der Tragfähigkeit verschied. Tuche durch Ermittlung der Scheuer-, Reiß- u. Berstdruckfestigkeit. Die Ergebnisse werden diskutiert. (Textil-Praxis 3. 228—32. Aug. 270—74. Sept. 1948.) 104.8088

**L. Skark**, *Freies Chlor in Bleichlaugen*. Behandelt werden die Löslichkeit u. das Verh. von Cl in W. u. in Ca-Hypochlorit-Bleichlaugen für die Zellstoffindustrie. Ferner werden einige Methoden zur Best. von freiem Cl neben Hypochlorit angeführt. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 191—92. Aug. 1948.) 104.8099

**Celanese Corp. of America, Del., V. St. A.**, übert. von: **James Henry Rooney, John Henry Sharpnose** und **Philip Richard Hawtin**, Spondon, Derby, England, *Gas- und Wasserdichtmachen von Textilien* durch Aufsprühen einer wss. Polyvinylalkoholsg., Verdampfen des W. u. Behandeln der verbleibenden Polyvinylschicht mit wss. HCHO u. einer anorgan. Säure (HCl), der 2—3 (Teile) Aceton, Dioxan oder Methylenäthyläther je 1 W. zugesetzt sind. Die Menge HCHO soll so bemessen sein, daß 20—45%

der OH-Gruppen der Polyverb. acetalisiert werden. Anschließend werden beide Seiten des Gewebes mit einer wasserunlös. Ca-Seife wasserdicht gemacht. (A. P. 2 452 152 vom 31/12. 1943, ausg. 26/10. 1948. E. Prior. 25/1. 1943.) 823.7965

United Shoe Machinery Corp., Flemington, N. J., V. St. A., übert. von: Maurice Godfrey Hill und Charles Alan Cooper, Leicester, England, *Steißen von Schuhkappen*. Man gibt auf Baumwollflanell in gewünschtem Umfang sehr viscose Nitrocellulose. u. preßt sie mit einem Hohlstempel in das Gewebe, so daß der stark pressende Stempelrand eine Imprägnierung des Gewebes an dieser Stelle nicht zuläßt. Das Gewebe wird vor dem Pressen auf der einen Seite mit einer Filtrierpapierschicht, auf der anderen Seite mit Fettpapier bedeckt u. das Ganze in geschlossenen Behältern aufbewahrt, bis beim Gebrauch das Fettpapier abgezogen u. das weiche Gewebe in den Schuh geklebt wird, wo es erhärtet. Da die Nitrocellulose während des Lagerns auch in die anderen Teile des Gewebes dringt, wird sie vorher mit einem Gelierungsmittel, wie Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NH<sub>3</sub>, Hexamethylentetramin, NH<sub>4</sub>, K-Tetraborat, Na-Perborat, behandelt, das man aufstäubt, mit dem man das Filtrierpapier imprägniert oder das als Zusatz zu dem Klebstoff dient, mit dem das Fettpapier an das Gewebe geklebt wird. Die Gebldg. verhindert die Ausbreitung der Nitrocelluloselösung. (A. P. 2 447 578 vom 24/4. 1942, ausg. 24/8. 1948. E. Prior. 10/5. 1941.) 811.7965

August Holterhoff, *Herstellung von Moirémustern*. Es wird ein Verf. zur Herst. von Moirémustereffekten auf Geweben aus Garnen, die Baumwolle, Seide, Viscose- oder Acetat Kunstseide enthalten können, beschrieben, das darin besteht, daß man die Gewebe in begrenzten Musterflächen mit Fil., die verschied. Viscosität besitzen können, befeuchtet, spannt, unter Spannung trocknet, dann doppelt zusammenfaltet u. schließlich den Moiréeffekt durch Anwendung von Hitze u. Druck erzeugt. (A. P. 2 448 145 vom 14/4. 1947, ausg. 31/8. 1948.) 812.7967

Tennessee Products Corp., übert. von: Edward E. Litkenhous, Nashville, Tenn., V. St. A., *Gewinnung von Nitrocellulose aus dem Nitriersäuregemisch* durch Extrahieren mit fl. Nitroparaffin-KW-stoffen, z. B. mit Nitromethan oder Nitroölan. Dabei wird das Nitriersäuregemisch in konz. Form abgetrennt. Dieses Verf. ist bes. vorteilhaft beim Nitrieren mit Nitriersäure von steigender Konzentration. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 446 541 vom 13/11. 1942, ausg. 10/8. 1948.) 808.8047

Standard Oil Development Co., übert. von: Thomas C. Whitner, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Plastiziermittel für lösliche Celluloseäther und -ester* (Äthyl-, Benzylcellulose, Celluloseacetat, -propionat, -nitrat, -acetatpropionat, -propionatbutyrat), bestehend aus den Reaktionsprodd. von Diolefinen, wie Butadien, Isopren, Pentadien, Hexadien, mit HCHO in saurem Medium in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure als Katalysator bei 15–40°. Diese Reaktionsprodd. enthalten einen hohen Anteil an Estern, sind stark ungesätt., unlösl. in W. u. einer großen Zahl organ. Lösungsmittel. — Man leitet in eine Mischung aus 2,2 (Mol) Paraform, 1/3 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 3,66 Eisessig in 6 1/2 Stdn. bei 40° 0,42 Butadien, filtriert, verd. mit dem gleichen Vol. W., stumpft mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ab, neutralisiert mit NaHCO<sub>3</sub>, filtriert u. extrahiert Fl. wie Rückstand mit Ae., verdunstet den Ae. u. erhält das Plastiziermittel als Flüssigkeit. (A. P. 2 443 409 vom 28/10. 1941, ausg. 15/6. 1948.) 811.8047

American Enka Corp., Enka, N. C., V. St. A., übert. von: Guillaume M. A. Kayser, Arnheim, Holland, *Spinn- und Streckverfahren für Viscose*. Nach einem Beispiel wird Viscose mit 8(%) Cellulose, 7 Alkali u. 33 CS<sub>2</sub> 20 Stdn. bei 10° gereift. Anschließend wird in ein Bad gesponnen, das 9 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 18 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 MgSO<sub>4</sub>, 1 ZnSO<sub>4</sub> u. 2 HCHO enthält. Anschließend werden die Fäden durch ein auf 90° erwärmtes Wasserbad gezogen, das ständig auf unter 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gehalten wird. In diesem Bad erfolgt eine Streckung um 110%, worauf die Fäden gespult werden. Die Zerreiβfestigkeit ist höher als beim unbehandelten Faden. (A. P. 2 452 130 vom 1/4. 1946, ausg. 26/10. 1948. D. Prior. 16/12. 1943.) 823.8049

American Viscose Corp., Wilmington, Del., übert. von: Charles M. Rosser, Fredericksburg, Va., V. St. A., *Herstellung schwerverbrennlicher Viscose*. Folien aus Viscose oder ähnlichem hydrophilen Material werden mit einer 7,5%ig. Lsg. eines Gemisches aus 1 (Teil) CaCl<sub>2</sub> + 4 Guanidinthiocyanat imprägniert. In diesem Bad sollen die Folien 1 1/2 Min. bleiben, dann werden sie über geheizten Rollen soweit getrocknet, daß ihr Salzgeh. 20 Gew.-% beträgt. Die Salze kristallisieren hierbei noch nicht aus u. verfärben auch nicht die Viscose, sie wirken hingegen als Weichmachungsmittel u. vermindern stark die Brennbarkeit des Materials. (A. P. 2 436 181 vom 17/8. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 805.8049

Johnson & Johnson, N. Y., übert. von: Elbert M. Shelton und Walter Leland Thompson, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Behandlung von Fäden aus Polyvinylalkohol*. Die

Behandlung des Polyvinylalkoholfadens zur Verbesserung seiner Dehnbarkeit, Trocken- u. Naßfestigkeit besteht in einer Streckung des Fadens, in einer Konditionierung auf einen Feuchtgeh. zwischen 6 u. 12% u. in einem zumindest 4std. Erhitzen auf Temp. zwischen 140 u. 180°, ohne daß bei dem letzteren Vorgang der Grad der Streckung sowie der Feuchtgeh. eine wesentliche Veränderung erfahren darf. (A. P. 2 447 140 vom 10/4. 1943, ausg. 17/8. 1948.) 819.8049

Antonio Ferretti, Mailand, *Herstellung von Caseinspinnlösungen*. Nach dem Beispiel werden zu 100 Liter Magermilch bei 20° 250 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° B<sub>é</sub>), zuvor verd. mit 2250 ccm W., gegeben. Das dorart gefällte Casein (I) ist bes. geeignet zur Gewinnung künstlicher Faserstoffe. Der pH-Wert des Serums soll im Augenblick der Koagulation 2,9—3 betragen. Die Auflösung des I erfolgt dann mit Natronlauge (35° B<sub>é</sub>), worauf während des Reifprozesses Na- oder K-Silicate zugesetzt werden. Das Verspinnen u. Koagulieren erfolgt in üblicher Weise. Anschließend können die Fasern noch durch ein Weichmacherbad mit sulfonierten Ölen, Seifen u. dgl. geführt werden. Ausführliche Darst. des gesamten Prozesses im Original. (A. P. 2 450 889 vom 17/8. 1936, ausg. 12/10. 1948. It. Prior. 28/8. 1935.) 823.8049

General Aniline & Film Co., New York, übert. von: Keith Famulener, Owego, und Russell P. Easton, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Lösungen aus Cellulose-triacetat für Filme*. Man quillt Celluloseacetat mit 61—62,5% Geh. an Essigsäure bei Temp. zwischen 0 u. —75° in einem Lösungsmittelgemisch, das aus einem fl. Alkylpolyhalogenid mit Kp. nicht unter 40°, z. B. Methyl-, Äthylchlorid, 1,1-Dichloräthan, 1,1,2-Trichloräthan, 1,1,1-Trichloräthan, u. einem fl. Alkohol, z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, tert. Butyl-, Isobutyl-, Benzyl-, 2-Methylbenzyl-, 3-Methylbenzyl-, 4-Methylbenzyl-, Furfuryl- u. Tetrahydrofurfurylalkohol, im Mengenverhältnis von 80—95: 20—5 besteht, worauf man die Temp. der gequollenen Mischung auf Raumtemp. steigen läßt, so daß eine fl. Lsg. gebildet wird. Weichmacher können beigegeben werden, geeignet sind hierfür: Triphenylphosphat, Trioctylphosphat, Dimethylphthalat, Dibutylphthalat u. Diäthylphthalat. (A. P. 2 447 459 vom 21/6. 1945, ausg. 17/8. 1948.) 819.8053

F. Eppendahl, *Qualitative Analyse der wichtigsten Faserarten für die Färberei*. Berlin: Arbeitsgemeinschaft der Fachbuch- u. Fachzeitschriften-Verleger; Wittenberg: Ziemsen. 1948. (VIII+151 S.) Gr.-8°. DM 10,—.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

A. I. Petschorin, *Verringerung der Verluste bei Torflagerstätten beim Anlegen von Gräben auf den Fresefeldern*. Zur Verringerung der Verluste an Torf u. zur Verhinderung der Hügelbildg. längs den Torfgräben werden vom Vf. je nach dem Verhältnis der Torf- u. Grundsichtdicken im Graben verschied. Maßnahmen vorgeschlagen. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] 25. Nr. 4. 23—24. April 1948.) 288.8122

Je. P. Ssemenski, B. N. Oserow und Ss. A. Ssidjakin, *Kugelförmiger Torf*. Vf. besprechen die seit 1933 mit Erfolg durchgeführten Verss. zur Gewinnung von Kugeltorf. Die Kugelverformung läßt sich nach Oserow durch Leitung des zerkleinerten Torfes zwischen 2 unendlichen Bändern durchführen oder nach Art mittels Zellenwalzenpressen. Der günstigste Durchmesser der Kugeln vor dem Trocknen beträgt 50—60 mm; die mechan.-physikal. Eigg. des Kugeltorfes sind die gleichen wie bei Torfbriketten. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] 25. Nr. 4. 8—12. April 1948.) 288.8122

J. Campardou, *Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Steinkohle*. Unter Bezugnahme auf eine frühere Arbeit (vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. [1948.] 364) wird aus verschied. Beobachtungen, bes. aus dem Verh. gegenüber überhitztem Wasserdampf, geschlossen, daß die Steinkohlen als natürliches Plastifikat angesehen werden können. Dieses besteht a) aus Aldehyden, Phenolen oder Säuren, die aus Cellulose u. Huminstoffen durch Kondensation entstanden sind; b) aus ungesätt. KW-stoffen (Äthylene oder Polyäthylene), die durch Red. von ungesätt. Fettsäuren oder von Acrolein (aus dem Glycerin der pflanzlichen Muttersubstanzen) durch Polymerisation entstanden sind. Diese Hypothese wird zur Erklärung des trägen Verh. der Steinkohlen gegenüber chem. Eingriffen herangezogen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 532—33. Mai/Juni 1948. Toulouse, Fac. des Sci., Labor. de l'Inst. de Chim.) 407.8126

S. Tomlinson Jones, *Rückgewinnung von Koks aus Aschen und Schlacken*. Zur Rückgewinnung von Koks aus Generatorschlacke wurde eine fahrbare, mit einem elektr. angetriebenen Vibrationssieb ausgestattete Vorr. benutzt. Die zurückgewonnene

Menge betrug etwa 10% des in den Generatoren durchgesetzten Kokes. (Gas J. 256. (100.) 500. 502. 1/12. 1948.) 252.8144

P. Rheinländer, *Gaswerkswirkungsgrad und Wirkungsgrad der Gasverwendung in ihrer Bedeutung für die Beurteilung der Kohlenaussnutzung in Gaswerken*. Zur Beurteilung der Kohlenaussnutzung in Gaswerken unter gleichzeitiger Erfassung der Gaserzeugung u. der Gasverwendung wird eine Wertzahl eingeführt, die gleich ist der Summe aus dem 1,5 fachen Wert der Gasausbeute, bezogen auf Nm<sup>3</sup> Gas von H<sub>0</sub> = 4000 kcal, u. der Ausbeute an Verkaufskoks. Diese Wertzahl nimmt bei Heizwerterniedrigung zu, obwohl gleichzeitig der Gaserzeugungswirkungsgrad sinkt. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 20. 7—8. April 1948. Hagen i. W.) 252.8156

E. Dubois, *Mitteilungen zur sachgemäßen Betriebsführung von Kleinraumöfen*. Zusammenfassung der in Gaswerken zu beachtenden Betriebsmaßnahmen für folgende Betätigungen oder Einrichtungen: Inbetriebnahme neuer Öfen, Laden der Retorten, Füllung des Generators, Rekuperation, Steigrohre, Teervorlage, Dampfen, Abhitze-kessel, Absaugung, Meßgeräte, Ofenpflege. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 21. 2—3. Mai 1948. Krefeld.) 252.8156

H. S. Cheetham, *Die Verwendung von Kohlenwasserstofföl bei der Stadtgaserzeugung*. Selbst moderne Kohlengasanlagen sind im wesentlichen Grundlastanlagen. Für die Spitzenbelastung eignen sich Anlagen, die KW-stoff-Öle als Rohstoff verwenden. Beschreibung der Verf. von DAYTON u. JONES sowie des Zwillingsgeneratorverf. u. Vgl. der Ergebnisse mit denen eines n. Generators für carburiertes Wassergas. Letztere Anlagen zeigen die höchsten Gasausbeuten. Die übrigen Verf. mit ihren niedrigeren Ausbeuten sind jedoch für sehr starke Spitzen bes. geeignet. (Gas J. 256. (100.) 53—54. 6/10. 1948.) 252.8156

P. T. Dashiell, *Carburierung von Koks-wassergas mit schwerem Heizöl*. Eigg. der Carburieröle. Aufgabe des Carburators u. Überhitzers n. Anlagen. Ergebnisse. Arbeitsweise von abweichenden Anlagen. (Gas J. 256. (100.) 56. 6/10. 1948. Philadelphia.) 104.8158

Maurice Pottevin und Adrien Leduc, *Elektrische Teerabscheidung*. Beschreibung einer Anlage zur elektr. Teerabscheidung auf den Kokereien des Bassin du Nord u. Pas-de-Calais. Eigenarten der Anlage im Hinblick auf die betrieblich möglichen Verhältnisse. (Gas J. 256. (100.) 549—50. 8/12. 1948. Paris.) 252.8176

H. Walther, *Zur Viscosität von Braunkohlenteerpechen*. Es wird gezeigt, daß die Viscosität von Braunkohlenteerpechen im Bereiche mittlerer Temp. (20—30°) mit steigender Schubspannung abnimmt, wobei sie bis auf den 200 sten Teil ihres Wertes bei kleinen Beanspruchungen absinken kann. Das bedingt eine gewisse Unsicherheit in der Beurteilung der Haftfestigkeit, weil diese gleiche Zähigkeit voraussetzt, die n. mehr, weil selbst wieder von der Höhe der Beanspruchung abhängig, schwer konstant zu halten ist. (Straßen- u. Tiefbau 2. 140—46. Mai/Juni 1948. Schkeuditz, Dachpappenfabrik.) 147.8228

Paul R. Thomas, Leon Donn und Harry C. Becker, *Bestimmung von Athylacetylen und Vinylacetylen in C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgasen*. Die bei der katalyt. Behandlung von KW-stoff-Fractionen auftretenden komplexen Gemische, die z. B. zwischen —17° u. +14° sd., können *Butin-1 (Athylacetylen) (I)*, *Buten-3-in-1 (Vinylacetylen) (II)* u. n. u. Isobutan, Isobuten, Buten-2, Buten-1, *Butadien-1,3, Diacetylen (III)* u. *Butadien-1,2 (IV)* enthalten. Es ist ein systemat. Verf. entwickelt, darin die Acetylene individuell über einen Bereich von 0—100% im Gemisch mit Olefinen u. III zu bestimmen. Man ermittelt die Einzelbestandteile durch bekannte Methoden, so die Gesamtacetylene aus der mit 2,5%ig. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. bewirkten Acidität. Durch katalyt. Hydrierung wird zwischen I u. II unterschieden unter Korrektur des von den Olefinen u. III verbrauchten H. Olefine + III werden bestimmt durch Aufnahme von Br u. III mittels Maleinsäureanhydrid. Genauigkeit für I u. II 0,8%. CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>·SH stören u. müssen gegebenenfalls vorher entfernt werden. IV stört ebenfalls, läßt sich aber nicht entfernen; durch seine Ggw. wird der gefundene Prozentsatz an II erhöht u. an I erniedrigt. (Analytic. Chem. 20. 209—13. März 1948. Beacon, N. Y., Texas Co.) 101.8254

G. W. Winogradow und K. I. Kilmow, *Rheologische Eigenschaften von Calcium enthaltenden Schmiermitteln*. Von Vff. werden die elast.-plast. Deformationen von *Schmiermitteln* mit Hilfe eines näher beschriebenen Torsionselastometers, bei welchem die Bedingungen des einfachen Schubes realisiert sind, untersucht. Die Schubdeformationen in den Schmiermitteln ließen sich während des Vers. ununterbrochen registrieren. Man gewann automat. die Kurven der Deformationskinetik. Als Untersuchungsobjekt dienten *Solidole*, Ca-haltige Schmiermittel, die bei 70—80° eingefüllt wurden, wonach

nach 14—16 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. mit der Unters. der Kinetik ihrer Deformation begonnen wurde. Vergleichsvers. bei geringen Schubspannungen ergaben eine qualitative Übereinstimmung der Deformationskinetik von Gelatinegelen u. Solidolen. Letztere verhalten sich wie elast.-feste Körper mit einem scharf ausgeprägten Effekt der elast. Nachwirkung. Bei geringen Schubspannungen zeigen die Solidole umkehrbare elast. Deformationen, die in erster Annäherung nicht von nichtumkehrbaren plast. Deformationen begleitet werden. Der mit der Temp. veränderliche Schubmodul eines Standardpräp. von Solidolen der UdSSR lag in der Größenordnung von  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  kg/qmm. Unters. des Einfl. der Temp. auf die Kinetik der Nachwrg., die sich durch empir. Formeln gut darstellen läßt, ergab, daß bei Erhöhung der Temp. auf  $10$ — $20^{\circ}$  die Nachwrg. soweit beschleunigt wird, daß ihre elast. Wiederherst. nach einigen Stdn. vollständig beendet ist. Unters. des Prozesses des Überganges von elast. zu plast. Deformation ergab, daß das plast. Fließen der Solidole stets von einer elast. umkehrbaren Deformation überlagert ist. Unter der Einw. der Deformation erhöht sich der Schubmodul der Solidole. Wechselweises Erhitzen u. Abkühlen der Solidole bei von ihrem Kp. entfernten Temp., das heißt bei Zimmertemp., ruft Änderungen ihrer elast. Eigg. hervor. Auch die elast. Hysterese der Solidole wird von Vff. untersucht. Ein Durchmischen der Solidole u. ein Verbleiben der durchmischten Muster in Ruhe äußern sich einschneidend auf die Kinetik ihrer Deformation, obgleich die Gesetzmäßigkeit der Kinetik der Nachwrg. in diesen Fällen unverändert bleibt. Unters. der Abhängigkeit der Deformation der Schmiermittel von der Schubspannung ergab das Vorhandensein einer Fließgrenze. Unter Beanspruchungen, die die Fließgrenze überschreiten, relaxieren die Spannungen in den Schmiermitteln bis zu einem Grenzwert, der nicht gleich Null ist. Vergleichsweise Best. des Grenzwertes der Schubspannung im Torsionselastometer u. in metall. Capillaren ergab, daß bei Verwendung zugeschnittener Capillaren auch bei Verwendung letzterer Meth. zutreffende Werte erhaltbar sind. Bei Best. des Grenzwertes der Schubspannung in beiden Versuchsanordnungen wurde eine Abhängigkeit dieser Größe vom Charakter eines vorherigen Fließens des Schmiermittels festgestellt. Es ließ sich eine Entfestigung der Solidole beim Fließen feststellen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 355—76. März 1943.) 146.8258

R. E. Hersh, M. R. Fenske, H. J. Matson, E. F. Koch, E. R. Booser und W. G. Braun, *Identifizierung pennsylvanischer Schmieröle*. Ausgedehnte Unters. ergaben, daß die Pennsylvania (Pa.)-Schmieröle im allg. eine geringere opt. Aktivität ihrer Destillationsfraktionen erkennen lassen als Öle anderer Herkunft. Die Pa.-Schmieröle zeigen ferner eine bestimmtere Absorptionsbande im Infrarot bei  $10,3 \mu$  u., wenn sie mit Bleicherde in standardisierter Weise behandelt wurden, eine stärkere Absorptionsänderung im Gebiet um  $250 \mu$ , im Gegensatz zu den Ölen aus anderen Quellen. Vff. schlagen vor, die kennzeichnenden Eigg. u. andere aus der Zus. der Öle sich ergebende zur Identifizierung heranzuziehen. — Im einzelnen wird die opt. Rotation der 10%-Fraktionen ermittelt, die Häufigkeitsverteilung der betreffenden Maximalwerte dargestellt, auch unter Berücksichtigung der Wachs Entfernung; diese wird, neben dem Einfl. der Wasserflutung, in ihrer Wrkg. auf die opt. Aktivität der Petroleumfraktionen untersucht; ebenso die Behandlung mit Adsorbentien (*Fullererde*, *Bauxit*, *Silicagel*, *Al-Oxyd*, *granulierte Knochenkohle*) u. der Zusatz von Mitteln zur Verhinderung der Oxydation, Rostbildg. oder Lagerkorrosion. Umfassender Vgl. der Infrarot- u. UV-Absorption. Hinsichtlich der *Benzol-KW-stoffe* wird die magneto-opt. Untersuchungsmeth. herangezogen. Von anderen Kennzeichen werden unterstützend Viscosität, D., Kp., Brechungsindex benutzt. Die Ergebnisse sind reich tabuliert, typ. Absorptionskurven wiedergegeben. (Analytic. Chem. 20. 434—44. Mai 1948. State College, Pa., School of Chem. and Physics, Pennsylvania State Coll.) 339.8258

Fr. Jödicke, *Über die Prüfverfahren von Rolübit und die Ergebnisse der laufenden Kontrolluntersuchungen*. Rolübit ist ein fast zu gleichen Teilen aus Braunkohlenteer-spaltpech u. Bitumen bestehendes Gemisch; zur Weichmachung dient ein ebenfalls zu gleichen Teilen bestehendes Gemisch aus einem Braunkohlenteerkreosotöl u. Dunkelöl. Da Rolübit eine Zwischenstellung zwischen den bisherigen Straßenbaustoffen einnimmt, konnten die üblichen Untersuchungsvorschriften nicht ohne weiteres angewendet werden. Es wurden folgende Unters. festgelegt: äußere Beschaffenheit, Zähigkeit im Straßenteerkonsistometer bei  $30^{\circ}$  u. 10 mm Düse, D. bei  $25^{\circ}$  mit der Spindel, Aschegeh., Mischprüfung am trockenen Gestein, Verh. bei der Wasserlagerung (Kochprobe), Siedeanalyse, Unlösliches in Äthylenchlorid. Besprechung der Untersuchungsergebnisse. Anforderungen an Rolübit-Splitt. (Straßen- u. Tiefbau 2. 4—6. Jan. 1948. Berlin.) 252.8266

Hall Laboratories, Inc., Pittsburgh, übert. von: Norman E. Matello, Turtle Creek, Pa., V. St. A., *Verfahren zur Verhinderung der schädlichen Wassereinwirkung auf Schiefer bei Erdölbohrungen*. Die Auflockerung der Schiefer wird vermieden, indem der Bohrtube außer den n. Feststoffen eine Mischung aus wasserunlös. K- u. Na-Monometaphosphat im Verhältnis 1:1 bis 10:1 zugesetzt wird. Das Trockengewicht der Mischung beträgt 1—30, vorzugsweise 4—20% des W.-Geh. der Bohrtube. (A. P. 2 444 359 vom 9/10. 1944, ausg. 29/6. 1948.) 835.8191

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Paul H. Cardwell und Louis H. Eilers, Tulsa, Okla., V. St. A., *Chemische Metallentfernung aus Tiefbohrungen*. Der einen ölführenden Horizont durchsetzende, aus Al oder einer über 80%ig. Al-Legierung bestehende Verrohrungsabschnitt wird durch Lsg. in 15—20%ig. HCl entfernt. Die Lösungswirk. der HCl wird durch folgende Zusätze erhöht: 1. 0,25—3% einer aliphat. Carbonsäure, z. B. Glycin, Essig-, Citronen-, Glucon-, Milch-, Oxal- oder Weinsäure (A. P. 2 436 196); 2. 0,25—2,5% eines aliphat. Alkohols, z. B. Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, tert. Butylalkohol, Äthylenglykol oder Glycerin (A. P. 2 436 197); 3. 0,1—2% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, letztere auch als Na-Salz (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) (A. P. 2 436 198). Die an den zu entfernenden Al-Rohrabschnitt angrenzenden Stahlrohrabschnitte werden gegen den korrodierenden Säureangriff geschützt durch Zusatz von 0,4—1 Gew.-% Na-Arsenat, Na-Arsenit, einer organ. S-Verb. (Mercaptan) oder einer organ. N-Verb. zu dem Säuregemisch. (A. PP. 2 436 196, 2 436 197 u. 2 436 198, alle vom 6/8. 1945, ausg. 17/2. 1948.) 835.8191

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Alex G. Oblad und Edward R. Boedecker, Dallas, Tex., V. St. A., *Herstellung von AlCl<sub>3</sub>-Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. für Alkylierung, Isomerisierung, Polymerisierung u. Cracken, unter Verwendung von hochporösem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder SiO<sub>2</sub>-Gel als Träger-substanz für das AlCl<sub>3</sub>. — Zum Imprägnieren des Trägers wird eine Lsg. von AlBr<sub>3</sub> in einem Paraffin-KW-stoff benutzt. Die imprägnierte Substanz wird danach mit einer Lsg. von Chlor in einem paraffin. KW-stoff zusammengebracht, um das absorbierte AlBr<sub>3</sub> in AlCl<sub>3</sub> überzuführen; dabei geht das freigemachte Brom in die KW-stoff-Lösung. Diese Bromlsg. wird mit metall. Aluminium zusammengebracht, um wieder eine frische AlBr<sub>3</sub>-Lsg. zu gewinnen. — Zeichnung. (A. P. 2 446 100 vom 12/7. 1945, ausg. 27/7. 1948.) 808.8197

Standard Oil Co., übert. von: Fred W. Scheineman, Chicago, Ill., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* unter Verwendung von festen Katalysatoren in einem fließenden Zustand, welche allmählich durch Niederschlagen von Kohlenstoff unwirksam u. durch Abbrennen unter Zuführung eines sauerstoffhaltigen Gases wieder aktiviert werden. Bei dieser Aktivierung bzw. Regenerierung wird überschüssige Wärme frei, welche zum Vorwärmen der KW-stoff-Charge für die katalyt. Umwandlung benutzt wird. Als Wärmeüberträger wird hierfür ein festes inertes Material von einer Teilchengröße von 10—15 Maschen u. gegebenenfalls noch feiner, in manchen Fällen von 5—10 Maschen, verwendet. Hierfür geeignetes Material sind Seesand, Torpedosand, Kügelchen aus rostfreiem Stahl, Aluminiummetall, Achatsand. Das Material wird in die Regenerier-Vorbrennungskammer eingeblasen, in erhitztem Zustand abgetrennt u. in den Vorwärmer geleitet. — Zeichnung. (A. P. 2 446 247 vom 22/11. 1946, ausg. 3/8. 1948.) 808.8197

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: William R. Turner, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Rostverhinderndes Schmiermittel*, bes. für Brennkraftmaschinen u. metall. Oberflächen allg., bestehend aus gewöhnlichem KW-stoff-Schmieröl, welchem 0,25 bis 3% eines öllösl. Erdalkalisalzes, z. B. Ca-Salzes, eines Mineralölsulfonats u. 0,01—3% eines aliphat. Alkohols mit wenigstens 5 C-Atomen zugesetzt worden sind. Von den Alkoholen sind z. B. genannt Amyl-, Hexyl-, Heptyl- u. Octylalkohole, Nonyl-, Decylalkohole, sowie alkylierte Phenole, welche einen Alkylrest mit 3—10 C-Atomen enthalten, sowie hydroaromat., heterocycl. u. Naphthenalkohole. (A. P. 2 449 025 vom 21/7. 1943, ausg. 7/9. 1948.) 808.8221

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. A. Simon, Dresden A 24, für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanien-Allee 35, Fernsprecher: Potadam 59 79. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19. Fernsprecher: 42 69 18. Postcheckkonto: Berlin 35021. Bestell-u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/13-14 I. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres vierzehntägig in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 55.—, Einzelheft DM 5.—, Doppelheft DM 10.—, zusätzlich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 273/4022. — Nr. 286. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.