

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

Im Auftrage der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen und der Gesellschaft Deutscher Chemiker
herausgegeben von

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

Chefredakteure: Dr. Eugen Klever und Prof. Dr. Maximilian Pfücke

121. Jahrgang
1950



Akademie-Verlag GmbH., Berlin — Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

Inhalt

Geschichte der Chemie..... 1309

A. Allgemeine und physikalische Chemie	1310	H. Angewandte Chemie	1369
A ₁ Atombau, Atome, Moleküle	1313	I. Allgemeine chemische Technologie ..	1389
A ₂ Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie	1321	II. Feuerschutz, Rettungswesen	1391
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie	1324	III. Elektrotechnik	1392
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie.	1325	IV. Wasser, Abwasser	—
A ₅ Strukturforschung	1327	V. Anorganische Industrie	1394
B. Anorganische Chemie	1330	VI. Siliciumchemie, Baustoffe	1395
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	1334	VII. Agrarchemie, Schädlings-	
D. Organische Chemie	1335	bekämpfung	1397
D ₁ Allgemeine und theoretische organische		VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall-	
Chemie	1335	verarbeitung	1399
D ₂ Präparative organ. Chemie, Naturstoffe		IX. Organische Industrie	1406
Mono- u. Oligosaccharide, Glykoside ..	—	X. Färberei, Organische Papierstoffe ..	1410
Alkaloide	1357	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur-	
Terpene	—	harze	1414
Natürl. Farbstoffe	—	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast.	
Gallensäuren, Steine	—	Massen)	1416
Hormone, Vitamine	1358	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata ..	1420
Andere Naturstoffe	1366	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik	—
D ₃ Makromolekulare Chemie	1366	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke	—
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin		XV. Gärungsindustrie	1422
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie ..	1369	XVI. Nahrungs-, Genuss- und Futtermittel	1423
E ₂ Enzymologie, Gärung	—	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs-	
E ₃ Mikrobiol., Bakteriolog., Immunolog. ..	1369	mittel, Wachse, Bohnermassen usw.	1424
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	1371	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier,	
E ₅ Tierchemie und -physiologie	1371	Papierdruck, Celluloid, Linoleum	1426
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie,		b) Textilfasern	1427
Hygiene	1376	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle	1431
F. Pharmazie, Desinfektion	1381	XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel	—
G. Analyse, Laboratorium	1386	XXI. Leder, Gerbstoffe	—
a) Elemente u. anorganische Verbindungen	1387	XXII. Leim, Klebstoffe usw.	—
b) Organische Verbindungen	1388	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a.	
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	—	Spezialpräparate	—
d) Medizinische und toxikologische Analyse	—	XXIV. Photographie	1435

Bibliographien: 1310. 1312. 1321. 1324. 1330. 1334. 1335. 1369. 1376. 1381. 1385. 1389. 1391. 1392. 1394. 1399. 1406. 1422. 1424. 1431.

Namenregister

- Adolph 1386. Agostino, D' 1327. Agre 1345. Aktiebolaget Astra, Apotekernes Kemiska Fabriker 1398. Aktiebolaget Hedemora Verkstäder 1426. Albert 1315. Alfrey jr. 1367. Alkaloida Vegyészeti Gyar Nészvénytársasag 1382. Allis-Chalmers Mfg. Co. 1405. Aluminium Laboratories Ltd. 1394. American Cyanamid Co. 1414. American Viscose Corp. 1430. Anders 1310. Anderson 1322. Anfinson 1375. Angerer 1312. Angler 1363. 1364. 1365. Arditti 1386. Arend 1403. Armand & Perles 1415. Armco Steel Corp. 1403. Armstrong Cork Co. 1427. Arnold [1369]. Aschkenasy 1380. Audrieth 1333. Baddeley 1348. Baird 1419. Bakelite Corp. 1417. Ball 1420. Ballmer 1421. Barakat 1349. Barnes 1352. Barry 1390. Bata, Národní podnik 1410. Baumann 1371. Baumash 1317. Baxter 1403. Baybrook 1401. Bechli 1348. Becker 1397. Bednar 1420. Bell, D. J. 1389. Bell, P. R. 1317. Bennett jr. 1345. Berends 1370. Berg 1378. Bickel 1379. Blondl 1321. Blodgett 1331. Blout [1369]. Bogdanow 1353. Bogdantschenko 1388. Botssier 1380. Bolvin 1369. Boldinds Gruvaktiebolag 1426. Bollow 1397. Bond 1350. Bondl 1341. Boothe 1363. 1364. 1365. Borst 1315. Borum 1345. Botuaric 1325. Bradley 1414. Bradsher 1350. Brake 1341. Brambach 1378. Brandner 1370. Brasme 1424. Brattain 1319. Brunner 1409. Brice 1339. Briggs 1319. Brink 1329. British Cast Iron Research Association 1403. Brodin 1324. Brötz 1432. Broome 1341. Prown, H. C. 1337. Brown, R. M. 1313. Brown, S. C. 1321. Bruncken 1355. Budanowa 1387. Bunton 1337. Bureau of Medicine and Surgery [1369]. Burt 1316. Busch 1435. Butzengelger 1381. Byers jr., J. R. 1350. Byers, J. S. 1419. Byler 1320. Cadie 1344. Caley 1310. Callan 1384. Callot 1369. Cammann 1375. Campbell 1424. Canadian Copper Refiners Ltd. 1405. Carborundum Co. 1396. Cason 1344. Cassen 1317. Celanese Corp. of America 1411. 1430. Chalmers [1310]. Chamberlin 1432. Chapman Valve Mfg. Co. 1404. Chauvin 1347. Cheavin 1435. Chinolin győgszer és vegyszertermékek gyára r. t. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf) 1385. Chitrow 1331. Christensen 1391. Ciba Akt.-Ges. 1415. 1429. Ciba Ltd. 1414. Ciba Soc. An. 1411. Colgate-Palmolive-Peet Co. 1426. Collins 1367. Comellas 1426. Comp. Française Thomson-Houston 1407. Consolidated Water Power and Paper Co. 1417. Cook, A. H. 1366. Cook, C. S. 1315. Coombs 1367. Cordes 1424. Corning Glass Works 1393. 1406. Cox 1339. Crawford 1351. Cristol 1350. Cronshaw [1389]. Crowley 1375. Cubicciotti 1330. Cuellieron 1386. Curtis 1317. Damm 1372. Dancy 1432. Danlow 1342. 1343. Dannenberg 1414. Dart 1428. David 1371. Davidson 1391. Dendrick 1425. Deforge 1395. Dekking 1370. Deltour 1373. Demedluk [1389]. Deringer 1432. Dickey 1412. Dimsdale 1435. Dinwiddle 1432. Distillation Products, Inc. 1385. Dittmar 1369. Dixon 1391. Dobinsky 1423. Dodd 1395. Dodds 1372. Dodson 1331. Doetsch 1376. 1379. Domenig 1424. Dornow 1355. Dorso 1397. Driesen 1378. Duclaux 1310. Dunlop Cotton Mills Ltd. 1430. Dunlop Rubber Co. Ltd. 1430. Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 1384. 1399. 1411. 1430. 1431. Dupuis 1387. Edwards, L. J. 1311. Edwards, W. J. 1431. Eeckhout 1387. Eggenberger 1341. Egyesült Izzólampa és Villamosági és Részvénytársaság 1392. Ehrenberg 1309. Ehrlich 1332. Elch [1424]. Ellender 1403. Eisner 1339. Eimicke 1401. Enfield Rolling Mills Ltd. 1404. Engel 1329. Erbacher 1423. Erckelens, van 1381. Erdey-Grúz 1339. Esch, U. 1331. Esch, W. 1420. Eugster 1343. Evans 1323. 1367. Eymor 1370. Fahnoe 1411. Fash 1434. Feather 1316. Federal Telephone and Radio Corp. 1406. Feigl [1389]. Feldmann 1310. Fern 1411. Fill 1386. Filosofo 1322. Finnegan 1343. Fischer, E. K. 1424. Fischer, H. 1357. Flad 1331. Flechtner [1312]. Fletcher 1337. Florijn 1374. Florin 1368. Floyd 1315. Flugge 1392. Förster 1341. Forschungsgemeinschaft D. K. Kremen G. m. b. H. 1424. Franchi 1415. Franklin, J. L. 1432. Franklin, R. G. 1396. Freed 1318. Fritsch 1433. Frøkjær-Jensen 1396. Fuchs, H. K. 1379. Fuchs (Fukks), N. A. 1387. Fuchtbauer 1370. Fuoss 1322. Fuson 1355. Gand 1311. Gawrilla 1387. Gazzola 1364. 1365. Geigy, I. R., A.-G. 1409. 1413. General Aniline & Film Corp. 1408. 1436. Genet 1428. Georges 1357. Gerhartz 1380. Gernert 1423. Gerstenfeld 1370. Gibson 1315. Glasunow [1422]. Glenn jr. 1316. Goard 1310. Göpp 1422. Gonikberg 1324. Gordon 1352. Gould 1375. Goward 1318. Graaff, de 1309. Grabar 1312. Graf [1392]. Green 1315. Gregory 1325. Griebel 1423. Grube 1331. Grumez 1347. Gryder 1331. Guastalla, J. 1326. Guastalla, L. 1326. Günzel 1376. Guinners, A., Son & Co. Ltd. 1422. Guischaard 1376. Gumz 1325. Gunn 1399. Gurney [1321]. Gutkowskaja 1388. Hacker [1406]. Hackspill 1309. Hadfield 1401. Haefell 1416. Haehel 1420. Hänig 1401. Hänsig 1423. Hahn 1328. Haines 1336. Halsey 1326. Hamilton 1375. Handy & Harman 1405. Hansen 1399. Harder 1371. Harding 1313. Harms 1350. Hartford National Bank & Trust Co. 1393. Hartstough 1313. Hastings 1375. Havgog Corp. 1417. Hayward 1313. Hayton 1344. Heezko [1312]. Heep 1369. Heering 1391. Heinrich 1372. 1373. Heinz 1397. Hettler 1313. Heitzmann 1386. Hellauer 1374. Hemmendinger 1315. Henne 1343. Herbrand 1373. Herne 1371. Herz 1354. Hessland 1419. Higgins 1366. Hill 1326. Hindman 1323. Hine 1314. Hitzler 1323. 1324. Hoehandel 1318. Hodeige 1376. Höhler 1318. Höhn [1369]. Hoffmann-La Roche, F., & Co. Akt.-Ges. 1382. 1383. Hohenstein [1369]. Hohls 1428. Holmes, C. W. H. 1431. Holmes, J. E. R. 1315. Holt 1348. Hooker Electrochemical Co. 1405. Horeau 1385. Hosemann 1372. Hultin 1371. Hutchings 1363. 1364. 1365. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. 1417. Ilford Ltd. 1412. Illingworth 1430. Imperial Chemical Industries Ltd. 1391. 1396. 1409. 1411. 1418. 1419. 1430. International Alloys Ltd. 1404. International General Electric Co., Inc. 1406. International Standard Electric Corp. 1392. 1393. Ioffe [1369]. Irmer 1377. Itina 1428. Jacobson [1312]. Jacoby 1388. Jacques 1385. Jagitsch 1311. James 1394. Jander 1333. Pánossy 1313. Jenckel 1368. Jenkins 1320. Jersey, de 1432. Johlin [1369]. Johnson 1311. July 1325. Jones 1327. Jones & Laughlin Steel Corp. 1403. Joos 1421. Jordan 1317. Kabatsechnik 1345. Kadt, de 1391. Kaessberg 1400. Kamenetzskaja 1343. Kanther 1395. Karrer 1343. Karst 1309. Karush 1368. Katz 1312. Keene 1321.

Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 17

26. April

Geschichte der Chemie.

W. A. Roth, *Aus den Erinnerungen eines alten Thermochemikers*. VI. schildert seinen Lebenslauf, wobei er bes. auf die Umstände, die ihn zur Thermochemie führten, die Schwierigkeiten, die infolge des Fehlens geeigneter Räume u. Geräte entstanden, die Geringschätzung, die andere Chemiker für sein Arbeitsgebiet empfanden, u. die Themen seiner wichtigsten Arbeiten einght. (Naturwiss. 36. 225—29. ausg. Sept. 1949.)

WESLY. 1

Paul Ehrenberg, *Ein Leben für die Landwirtschaft*. Würdigung der Verdienste des Professors der Agrikulturchemie Dr. OTTO LEMMERMANN anlässlich seines 80. Geburtstages. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 45. 1—3. 1/7. 1949.)

RABIUS. 1

H. Karst, *Otto Lemmermann: Ein Leben für die Wissenschaft*. Übersicht über die wissenschaftliche Tätigkeit des achtzigjährigen Professors der Agrikulturchemie. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 45. 4—10. 1/7. 1949.)

RABIUS. 1

H. J. C. Tendeloo, *Prof. Dr. Ir. S. C. J. Olivier*. Beschreibung des Lebenslaufs von S. C. J. OLIVIER, Professor für Chemie an der landwirtschaftlichen Hochschule in Wageningen/Holland anlässlich seines 70. Geburtstages. (Chem. Weekbl. 45. 385—87. 11/6. 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 1

G. B. R. de Graaff, *Das wissenschaftliche Werk von Prof. Dr. Ir. S. C. J. Olivier*. Übersicht über die Arbeiten von S. C. J. OLIVIER, der bes. über die Kinetik von FRIEDEL-CRAFTSSchen Rkk. u. über die Beweglichkeit von Seitenkettenchlor in arom. Verbb. gearbeitet hat. (Chem. Weekbl. 45. 387—89. 11/6. 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 1

J. Weir, *William Cullen 1867—1948*. Nachruf auf W. CULLEN (geb. in Glasgow, gest. am 15/8. 1948 in Edinburgh), einen der führenden Sprengstoffchemiker Englands. (J. chem. Soc. [London] 1949. 259—60. Jan.)

BARZ. 1

C. Paine, *Francis Henry Swinden Curd 1909—1948*. Nachruf auf F. H. S. CURD (geb. 15/6. 1909 in Loughton [Essex], gest. 2/12. 1948), von 1933 bis zu seinem Tode Mitarbeiter der IMPERIAL CHEMICAL LTD. Er entdeckte das Antimalariamittel Paludrin u. das „Antrycide“ gegen die Schlafkrankheit. (J. chem. Soc. [London] 1949. 535—36. Febr.)

BARZ. 1

C. J. Regan, *John Henry Coste 1871—1949*. Nachruf auf J. H. COSTE (geb. am 8/4. 1871 in Clerkenwell [London], gest. am 3/1. 1949 in Smallfield bei Horley [Surrey]). Er war von 1912—1936 leitender Chemiker des PUBLIC HEALTH DEPARTMENT OF THE LONDON COUNTY COUNCIL. (J. chem. Soc. [London] 1949. 771—72. März.)

BARZ. 1

P. C. L. Thorne, *Frederick Alfred Mason. 1888—1947*. Am 19/12. 1947 verstarb F. A. MASON (geb. am 22/6. 1888), der seit 1926 als Dozent für Farbstoffchemie am College of Technology in Manchester wirkte. (J. chem. Soc. [London] 1949. 260—61. Jan.)

BARZ. 1

André Lwoff, *Louis Rapkine. 1904—1948*. Nachruf auf den bekannten Forscher, der sich als Biologe u. Biochemiker um die Erforschung der verschiedensten Probleme, bes. auf dem Gebiete der Zellphysiologie, verdient gemacht hat. (Ann. Inst. Pasteur 76. 271—75. März 1949.)

IRRGANG. 1

L. Hackspill, *Gedächtnisfeier zum 50jährigen Todestag von Ch. Friedel*. Ausführliche Schilderung des Lebenslaufs von CH. FRIEDEL. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 555—58. Juli/Aug. 1949. Paris, Ecole nationale supérieure de Chim.)

WESLY. 1

J. R. Partington, *Thomas Thomson. 1773—1852*. Kurze Biographie mit besonderer Würdigung seiner Arbeiten über die Atomtheorie. (Annals Sci. 6. 115—26. 27/7. 1949.)

KIRSCHSTEIN. 1

I. I. Shukow und A. I. Sacharowa, *Zum 80jährigen Bestehen des „Journals der Russischen Chemischen Gesellschaft“ (1869—1949)*. Geschichtlicher Überblick über die Entw. des „Journals der Russischen Chemischen Gesellschaft“, das 1869 von MENDELEJEFF, MENSCHUTKIN u. MARKOWNIKOW gegründet u. nach Abspaltung des „Journal für Angewandte Chemie“ u. des „Journal für Physikalische Chemie“ 1931 in „Journal für Allgemeine Chemie“ umgenannt wurde. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 205—09. Febr. 1949.)

KIRSCHSTEIN. 2

H. S. van Klooster, *Die Anfänge des chemischen Laboratoriumsunterrichts in den USA*. Abriß der Entw. des chem. Laboratoriumsunterrichts in den USA unter besonderer

Würdigung der Verdienste von AMES EATON (1776—1842). (Chymia [Philadelphia] 2. 1—15. 1949. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechnic Inst.) B. REUTER. 2

E. R. Caley und H. K. Anders, *Von der Einführung des Kaliumbichromats in die Maßanalyse*. Nach ersten Anfängen der Oxydometrie mit KMnO_4 (MARGUERITTE, 1846) u. nach der CrO_4 -Best. mit Fe^{2+} durch SCHWARTZ führte 1850 FEDERIK PENNY $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (I) zur Best. von Fe^{2+} ein. Als äußere Indicatoren benutzte er $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. 1852 für die Best. von Sn^{2+} neben Fe^{2+} u. von J' eine Mischung von Rhodanid u. $\text{Fe}(\text{II})$ -Salz. 1853 titrierte er sulfonierten Indigo mit I bis zum Verschwinden der blauen Färbung. — Gleichzeitig wandte BUNSEN I bei jodometr. Methoden zur Best. von Fe u. As_2O_3 an u. führte Stärke als Indicator ein. (J. chem. Educat. 26. 203—05. April 1949. Columbus, O., State Univ.) BLUMRICH. 2

P. Waiden, *Aus der Entwicklungsgeschichte der Enzymologie von ihren Anfängen bis zum Anbruch des zwanzigsten Jahrhunderts*. Die Einteilung dieser Entwicklungsgeschichte umfaßt 5 Perioden. — Rückblick auf den Zustand der Enzymologie am Anfang des 20. Jahrhunderts. — Unter wörtlicher Zitierung vieler Originalstellen wird vor allem die Entw. der Begriffe „Ferment“ u. „Enzym“ geklärt. (Ergebn. Enzymforsch. 10. 1—64. 1949. Tübingen-Gammertingen.) HESSE. 2

Siegfried Sieber, *Heilmittel des „Bergpredigers“ Mathesius*. MATHESIUS schrieb eine Predigtsammlung „Sorepta oder Bergpostill“, die viele Angaben über Heilmittel u. Methoden enthält. (Pharmazie 4. 289—90. Juni 1949. Aue, Sa.) HÖTZEL. 2

—, *Über den Ocker von Le Berry*. Die geschichtliche Entw. der Ausbeutung der Ockervork. von Le Berry wird beschrieben. (Peintures-Pigment-Vernis 25. 289—90. Aug. 1949.) WESLY. 2

Karl Theodor Weiß, *Vom Velin- und Kupferdruckpapier*. Geschichtliche Betrachtungen. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 483—86. Dez. 1949.) P. ECKERT. 2

T. W. Chalmers, *Historic Researches. Chapters in the History of Physical and Chemical Discovery*. London: Morgan Brothers. 1949.

Martha Marquardt, Paul Ehrlich. London: Heinecmann Medical Books. 1949. (255 S.) s. 25.

D. I. Mendelejew, *Abhandlungen* Bd. XIII. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1949. (862 S.) 49 Rbl. [russ.].

Michael Nowikoff, *Grundzüge der Geschichte der biologischen Theorien*. München: Carl Hanser. 1949. (222 S. m. 70 Abb.) DM 12,—.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilson L. Orr, *Vorführungsreagens für die Korrosion von Aluminium*. Ähnlich wie die Korrosion von Fe (MELDRUM, J. chem. Educat. 25. [1948.] 254) kann auch die von Al durch Einbetten in eine Indicatoren enthaltende Gallerte (pH 8) sichtbar gemacht werden. Für Al werden Aurintricarbonsäure (Rotfärbung mit Al^{+++}) u. Thymolblau (Um-schlag nach blau mit OH') in Agar-Gel verwendet. Von kalt bearbeiteten, infolge von Spannungen unedleren Stellen der Probestücke geht Al^{+++} , von der übrigen Oberfläche OH' in die Gallerte. (J. chem. Educat. 26. 267—68. Mai 1949. Santa Maria, Calif., Univ. of South California, School of Aeronautics.) BLUMRICH. 6

H. B. Feldmann, *Abscheidung des Silbers aus einem Zehncentstück*. Als Laboratoriums-vers. wird ein „Dime“ in HNO_3 gelöst, das Ag als AgCl gefällt, das Cu unter Dekantieren ausgewaschen, das Ag durch Kochen mit NaOH in Ag_2O verwandelt u. mit Rohrzucker zu Ag red., das abfiltriert, gewaschen, auf Kohle vor dem Gebläse zu einem Korn geschmolzen u. gewogen wird. (J. chem. Educat. 26. 225. April 1949. Worcester, Mass., Polytechn. Inst.) BLUMRICH. 6

A. K. Goard, *Die Elektronentheorie der Valenz: einige damit im Zusammenhang stehende Unterrichtsprobleme*. Zusammenfassender Bericht über die Elektronentheorie der Valenz, bes. über die Begriffe Kovalenz u. Elektrovalenz, Resonanz u. über die Schreibweise von Formeln. (School Sci. Rev. 31. 32—38. Okt. 1949. Marlborough Coll.) NIEMITZ. 6

R. Kollath, *Versuche mit Elektronen auf der Kreisbahn*. Zusammenfassender Bericht. (Physikal. Bl. 5. 66—68. 1949.) B. REUTER. 15

Jacques Duclaux, *Untersuchungen über die lyotrope Reihe*. 5. Mitt. (Vgl. J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. [1947.] 202.) 12 anorgan. Salze werden hinsichtlich ihrer Anordnung in der lyotropen Reihe untersucht; es wird versucht, die Reihe beiderseits fortzusetzen. Die die Salze in dieser Hinsicht kennzeichnende Eig. ist die Löslichkeit organ., in W. wenig lösl. Fll. in wss. Lsgg. dieser Salze oder, umgekehrt, das Salzfällungsvermögen dieser Flüssigkeiten. Gemäß früheren Feststellungen spielen die spezif. Eigg. hier nur eine sehr untergeordnete Rolle. Die lösende Wrkg. scheint auf keine andere bekannte Eig. zurückgeführt werden zu können u. hängt unmittelbar vom äußeren Feld

der Moll. oder ihrer Ionen ab, entsprechend deren Elektronenkonz., u. stellt folglich keinen besonderen Fall einer allgemeineren Wirkungsweise dar. Die Thermodynamik liefert dabei keine Unterstützung; denn die Energie- oder Entropieänderungen sind Wirkungen u. keine Ursachen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46, 401—04, Juli/Aug. 1949.) WESLY. 21

S. S. Penner, *Aufrechterhaltung des angenäherten Gleichgewichtszustandes während der isentropischen Expansion durch eine Düse*. Die Reaktionsgeschwindigkeit in strömenden Systemen ist wegen des energet. Wirkungsgrades beim Düsenantrieb von Raketen von Wichtigkeit, da bei Einstellung des Gleichgewichtszustandes beim Durchströmen der Düse der maximale Wirkungsgrad erreicht wird. Es wird nun ein Kriterium ähnlich dem von SCHAEFER für die Strömung im angenäherten Gleichgewichtszustand entwickelt. Die Ergebnisse von SCHAEFER erweisen sich in Systemen als gültig, in denen Temp.- u. Druckänderungen Konzentrationsänderungen hervorrufen, denen Konzentrationsänderungen infolge chem. Rkk. überlagert sind, sofern $-\Delta H/RT > 1$ u. $\{[(-\Delta H/RT) - 1](\gamma - 1)\}^{-1} < 1$ ist (mit $\gamma = C_p/C_v$ u. $\Delta H =$ Enthalpieänderung). Diese Bedingungen sind üblicherweise bei den Raketenantrieben erfüllt. Es werden ebenfalls Kriterien für die Strömung im angenäherten Gleichgewichtszustand bei Bedingungen untersucht, die bei der zukünftigen Raketenentw. bei extrem hohen Temp. auftreten könnten. (J. Amer. chem. Soc. 71, 788—91. März 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) SCHÜTZ. 22

J. D. Johnson und **L. J. Edwards**, *Die Kinetik des Durchgangszustandes in einem kontinuierlichen Reaktionssystem*. Beschreibung einer aus 3 hintereinandergeschalteten Gefäßen bestehenden Strömungsapp. für präparative Arbeiten oder reaktionskinet. Unters., bes. für den Fall einer langsamen Rk. zwischen 2 Partnern, von denen der eine in großem Überschuß vorliegt. Die allg. Gleichungen für den Reaktionsablauf in einem solchen aus n gleich großen oder ungleichen Gefäßen bestehenden Syst. einschließlich der Einstellung des stationären Zustandes zu Beginn der Rk. werden entwickelt. Die Wirksamkeit der App. wird an Hand der langsamen Zugabe einer KCl-Lsg. zu W. geprüft. Die Ammonolyse von Chloressigsäure in wss. Ammoniak (vgl. auch ROBERTSON, C. 1928, I. 321) wird bei großem NH_3 -Überschuß untersucht; die dabei erhaltenen Ausbeuten an Glykokoll u. den beiden Nebenprod. $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ u. $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ werden mit den in einem stat. Reaktionsgefäß erhaltenen verglichen. Die Einstellung des stationären Zustandes erfordert im vorliegenden Fall bei 25° ca. 3 Tage; auch hier ist die Übereinstimmung der in den einzelnen Gefäßen sich einstellenden Konz. mit der Theorie sowohl während der Anlaufzeit als auch im Endzustand befriedigend. Auf die Vorteile der Meth. für gewisse Fälle wird hingewiesen. (Trans. Faraday Soc. 45, 286—95. März 1949. Betchworth, Surrey, Brockham Park.) REITZ. 28

Robert Jagitsch, *Untersuchung der Reaktionskinetik im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* . Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Pastillenumsetzungen im Syst. $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ wurde in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (bis zu 27 Stdn.) u. der Temp. ($690-760^\circ$) untersucht. Maß der Umsetzung u. Reaktionsprod. wurden durch Pastillenwägung u. Debyeogramme ermittelt. Folgende Rkk. wurden untersucht: *Soda + Albit*: Als Reaktionsprod. konnte nur Na-Metasilicat festgestellt werden. *Soda + Sillimanit*: Keine Andeutung von Nephelin- oder Carnegieitbdg.; es wurden lediglich Linien beobachtet, die die Bldg. von Na-Aluminat wahrscheinlich machten. *Soda + Nephelin* u. *Soda + Metakaolin*. *Soda + $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{SiO}_2$* ergab als Reaktionsprod. Nephelin + amorphe Substanz. Die Kenntnis der Diffusionsgeschwindigkeit bei diesen relativ rasch verlaufenden Rkk. erlaubt eine Abschätzung der durch Umsetzung in krist. Phasen in geolog. Zeiten maximal gebildeten Schichtdicken. Es wird gezeigt, daß diese unter den günstigsten Bedingungen nur einige Meter erreichen können. (Z. Naturforsch. 4a, 97—101. Mai 1949. Göteborg, Chalmers Tekniska Högskola, Inst. für Oorganisk Kemi.) W. FABER. 28

E. Gand, *Über die Bildung und die Flockung des Silberjodids in wässriger Lösung*. 1. Mitt. *Einfluß der Konzentration und Struktur des Silberjodids*. 2. Mitt. *Verschiedene Einflüsse*. I. Vf. untersucht, welchen Einfl. bei der Rk. von wss. AgNO_3 - u. KJ-Lsg. der Überschuß des einen oder anderen der beiden Stoffe durch ihre Konz. u. durch die Geschwindigkeit ihrer Vermischung auf die Bldg., die Flockung u. die photochem. Red. des AgJ ausübt. Die Verss. werden mit 0,04n Lsgg. u. steigenden Verdünnungen bei $16,5-18,5^\circ$ ausgeführt. In einer Versuchsreihe wird jeweils die KJ-Lsg., in einer anderen die AgNO_3 -Lsg. verd., so daß die jeweils nicht verd. Lsg. im Überschuß anwesend ist. Es ergeben sich: A. Symm. Vorgänge. 1. In Lsgg. höherer Konz. zeigt sich die gelbgrüne, trübe, undurchsichtige Färbung des AgJ sofort. Verdünntere Lsgg. weisen eine hellgelbe Färbung auf, deren Stärke u. Beständigkeit mit der Verdünnung abnehmen. 2. Die Opaleszenz erscheint je nach der Konz. in 3—4 Sek. oder mehreren Minuten. B. Nichtsymm. Vorgänge. 1. Zwischen den beiden Versuchsreihen besteht keine Sym-

metrie, weder in bezug auf die Undurchsichtigkeit noch auf die Färbung, noch auf die Entwicklung. Lsgg. mit Ag-Überschuß sind undurchsichtiger als Lsgg. mit J-Überschuß der gleichen Konzentration. 2. Die Lsgg. mit Ag-Überschuß färben sich schneller schmutzgelb, flocken also schneller. 3. Die Lsgg. mit J-Überschuß flocken nicht. 4. Unter der Einw. des Lichtes entstehen in Lsgg. mit J-Überschuß Ndd., die unbegrenzt gelb bleiben, wogegen aus Lsgg. mit Ag-Überschuß Ndd. ausfallen, die sich um so rascher schwärzen, je verdünnter die Lsgg. sind. Auf Grund dieser Beobachtungen wird eine Hypothese über die Struktur der Micellen u. Ndd. aufgestellt: In Ggw. eines Ag-Überschusses adsorbieren die ursprünglichen Micellen AgNO_3 u. verbinden sich durch Restvalenzen. Die entstehenden Flocken sind Blöcke aus AgJ-Bausteinen, die mit AgNO_3 -Schichten verbunden sind. Im Überschuß von KJ bildet sich auf den ursprünglichen Micellen eine J-Glasur. Das Oxydations-Red.-Potential in der unverd. Mischung von 0,04n Lsgg. beträgt 0,33 V, in verdünnteren Lsgg. mit Ag-(J-)Überschuß 0,51—0,55 (0,27—0,25) V. Je 12 cm³ einer verd. AgNO_3 -Lsg. werden auf einmal oder tropfenweise mit jeweils 10 Tropfen einer verd. KJ-Lsg. versetzt (also Ag-Überschuß). Je langsamer die KJ-Lsg. zugesetzt wird, desto schmutziger u. undurchsichtiger sind nach 1std. Stehen die Proben u. desto schneller erfolgen Bldg. der Ndd. u. ihre Schwärzung. Eine Umkehr des Vers., d. h. eine Zugabe von 10 Tropfen AgNO_3 -Lsg. in 12 cm³ einer verd. KJ-Lsg. (J-Überschuß), ergibt gleiche Färbung u. Undurchsichtigkeit, keine Flockung u. keine Schwärzung der langsam gebildeten Ndd. in allen Fällen. — II. Der Einfl. des p_H -Wertes, der Beschaffenheit der Ausgangslsgg. u. der Art ihrer Mischungen auf das Verh. des entstehenden AgJ wird untersucht u. in mehreren Schaubildern wiedergegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 463—70. Mai/Juni 1949. Marseille, Fac. des Sci., Labor. de Chim. Générale.)

WESLY. 30

Sidney Katz, G. B. Kistiakowsky und Robert Frank Steiner, *Die relative Wirksamkeit verschiedener Oberflächen bei der Wiedervereinigung von Wasserstoffatomen*. Vff. untersuchen das Verh. verschied. Metalle bei der Wiedervereinigung von Wasserstoffatomen, wobei die Temp. im Katalysator infolge der bei der Wiedervereinigung frei werdenden Wärme als Maß für die relative Wirksamkeit gewählt wurde. Die H-Atome werden durch Entladung bei 5000 V Wechselstrom erzeugt. Die App. wird ausführlich beschrieben; die Durchführungsstücke, welche als Katalysator dienen, sind aus Messing u. galvan. mit dem betreffenden Metall überzogen. Co wurde als Vergleichsmetall gewählt wegen seiner hohen Wirksamkeit u. Widerstandsfähigkeit. Auf Grund ihrer Verss. geben Vff. folgende Reihe der Wirksamkeit verschied. Metalle an: (Pt, Co, Ni) > (Cu, Messing, Fe, Cr, Cd) > (Zn, Paraffin) > Sn. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2258—59. Juni 1949. Cambridge, Mass. Harvard Univ., Gibbs Chem. Labor.)

JÄGER. 31

O. A. Angerer, *Zur Frage der wirksamen Komponente von Ultraschall*. Zur Prüfung der Wirkungsmöglichkeiten von Ultraschall wurden Verss. mit einem 30 kHz-Magnetostruktionsender (Wellenlänge in W. 5,5 cm) im stehenden Schallfeld durchgeführt. Die Emulgierung von Öl in W. ist danach, ähnlich wie die Entgasung, auf die im Verlauf der Schallwelle auftretenden Druckdifferenzen oder auf Kavitationserscheinungen zurückzuführen. Ein biol. Vers. mit Blut suspensionen sprach dafür, daß die Hämolyse demgegenüber unter dem Einfl. der Beschleunigungskräfte erfolgt. (Naturwiss. 36. 217—18 [ausg. Aug. 1949.] Erlangen, Med. Univ.-Klinik, Abt. für physikal. Therapie.)

R. O. Prudhomme und P. Grabar, *Über die chemische Wirkung des Ultraschalls auf gewisse wässrige Lösungen*. Der Ultraschall verursacht nur bei Vorliegen einer Kavitation u. in Ggw. von W. eine oxydierende Wrkg.; O_2 ist dazu nicht nötig. Diese Wrkg. wird durch H_2 , CO_2 u. Verbb. mit hohem Dampfdruck, wie Ae. u. Aceton, verhindert. Die Rkk. kommen durch ein Oxydationsvermögen zustande, das der Ultraschall hervorruft. Die im Augenblick der elektr. Entladungen von den Kavitationsblasen emittierten Strahlungen bewirken eine photochem. Zers. des Wassers. Die so gebildeten OH-Radikale veranlassen die Bldg. von H_2O_2 oder wirken auf die in einer Lsg. anwesenden Stoffe ein. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 323—31. Juli/Aug. 1949. Paris, Inst. Pasteur.)

WESLY. 60

R. O. Prudhomme und P. Grabar, *Über die chemische Einwirkung des Ultraschalls auf gewisse wässrige Lösungen*. Auszug aus der vorst. referierten Arbeit. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 149. Mai/Juni 1949.)

WESLY. 60

H. J. Flechtner, *Gij en de chemie*. Moderne schelkunde voor iedereen, derde druk. Amsterdam: Scheltema & Holkema's Boekhandel en Uitg. Mij. 1949. (VIII + 338 S. m. 132 Fig.) fl. 7,90.

Theodor Hezko, *Chemisch-stöchiometrische Rechentafeln*. Wien: Springer. 1949. (IV + 64 S.) 8° S. 16,50.

C. A. Jacobson, *Encyclopedia of Chemical Reactions*. Vol. III. New York: Reinhold Pub. Corp. 1949. (842 S.) \$ 12 —

Wilhelm H. Westphal, *Kleines Lehrbuch der Physik ohne Anwendung höherer Mathematik*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1948. (VIII + 251 S.) DM 9,60.

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

Walter Hartsough, Evans Hayward und Wilson M. Powell, *Einige vorläufige Wilson-Kammer-Aufnahmen künstlicher Mesonen*. Nach Erweiterung des 184-inch-Cyclotrons zur Beschleunigung von Elektronen auf 350 MeV ergaben 100 Aufnahmen 7 von Mesonen stammende Spuren. Diese Spuren zeigen eine Ionisation wie die von langsamen Protonen, aber einen extrem kleinen Krümmungsradius. Ob es sich um leichte oder schwere Mesonen handelt, kann noch nicht entschieden werden. (Physic. Rev. [2] 75. 905—06. 1/3. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor.) E. REUBER. 85

B. G. Owen und J. G. Wilson, *Über das Verhältnis der positiven zu den negativen Teilchen in dem vertikalen Höhenstrahlenbündel in Meereshöhe*. Vff. wenden eine Meth. der direkten Momentenmessung an zur Best. des Verhältnisses der positiven zu den negativen Teilchen bei den Höhenstrahlen in Meereshöhe. Messungen von ungefähr 12000 Teilchen liefern das Verhältnis $+/- = 1,268 \pm 0,023$. Es wird gezeigt, daß innerhalb der statist. Genauigkeit dieses Verhältnis im Bereich von 10^9 bis 10^{10} eV/c nicht mit dem Moment variiert. Die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit denen anderer Autoren wird diskutiert. (Proc. phys. Soc., Sect. A 62. 601—07. 1/10. 1949. Manchester, Univ., Phys. Labor.) LIERMANN. 85

W. Heitler und L. Jánossy, *Über die Absorption von Mesonenerzeugenden Kernteilchen*. Die Absorption schneller Höhenstrahlteilchen, die durchdringende Schauer erzeugen können, wurde bereits mit verschied. Methoden in der ganzen Atmosphäre gemessen. Es wurde ein von der Absorberdicke unabhängiger exponentieller Verlauf gefunden; die mittlere freie Weglänge war doppelt so groß, wie nach dem geometr. Wirkungsquerschnitt zu erwarten wäre. Vff. behandeln die Absorption von Kernteilchen unter Berücksichtigung der Schwankungen des Energieverlustes durch Mesonenerzeugung. Es wird eine theoret. begründete Funktion für die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Energieverlustes, den ein Kernteilchen beim Stoß mit einem ruhenden erleidet, eingeführt. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion bildet die Grundlage für die weiteren Berechnungen, welche die Beobachtungen gut wiedergeben. Die aus der Wahrscheinlichkeitsfunktion erhaltenen Folgerungen, Gesamtquerschnitt der Mesonenerzeugung u. mittlerer Energieverlust passen gut zu der neuen Fassung der Theorie von HAMILTON, HEITLER u. PENG. (Proc. phys. Soc., Sect. A 62. 374—85. 1/6. 1949. Dublin, Inst. for Advanced Studies.) E. REUBER. 85

J. B. Harding, S. Lattimore, T. T. Li und D. H. Perkins, *Die unter Eis erfolgende Absorption der Sterne erzeugenden Strahlung*. Vff. beschrieben Messungen über die Absorption der kernzerstörenden Strahlung in 100 μ dicken photograph. Emulsionen unter Eis, die in 3650 m Höhe durchgeführt wurden. Der log der „Stern“-Zahl pro cm³ pro Tag gegen die Einheiten g Eis/cm² gemessene Tiefe des Eises ergibt eine Gerade. Die Stärke der Sterne erzeugenden Strahlung wurde 1,33mal größer gemessen als in Luft, also in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Vff. schließen daraus, daß die „Sterne“ durch stabile Teilchen verursacht werden, deren Größe vom At.-Gew. der absorbierenden Substanz abhängt. (Nature [London] 163. 319—20. 26/2. 1949. London, Imp. Coll., Dep. of Phys.) ROEDER. 85

Richard M. Brown und E. M. Purcell, *Magnetische Kernresonanzen in schwachen Feldern*. Vff. messen magnet. Kernresonanzlinien in W. mit einer App. sehr hoher Auflösung. Die Breite der Protonen-Resonanzlinie in W. bei Zimmertemp. wird mit 7 Milli-Gauß angegeben. (Physic. Rev. [2] 75. 1262—63. 15/4. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Lyman Labor. of Phys.) E. REUBER. 90

Peter Meyer, *Eine Bestimmung der Bindungsenergie des Deuteriumkernes und der Neutronenmasse aus dem Kernphotoeffekt am Deuterium*. Es wird die Bindungsenergie des D-Kernes u. damit die M. des Neutrons gemessen. Ein mit D₂ gefülltes Proportionalzählrohr wird den γ -Quanten eines RdTh-Präp. ausgesetzt (Energie 2,620 MeV) u. die Energie der durch den (γ, n)-Prozeß entstehenden Protonen ausgemessen. Zur Eichung des Proportionalzählrohrs werden diejenigen Elektronen verwendet, die ein α -Teilchen auf einem bekannten Wegstück aus der Mitte seiner Bahn erzeugt. Es ergab sich die Protonenenergie zu $216,8 \text{ keV} \pm 1\%$ u. damit die Bindungsenergie des D zu $2,186 \pm 0,005 \text{ MeV}$. Mit den derzeit besten Werten für die Massendifferenz ($M_{\text{H}_2} - M_{\text{D}}$) u. für die Protonenmasse findet man mit dem obigen Wert für die Bindungsenergie die Neutronenmasse zu $(1,008939 \pm 0,0000066)$ Masseneinheiten. (Z. Physik 126. 336—43. 1949. Göttingen, Univ., II. Physikal. Inst.) O. ECKERT. 90

Tibor Z. Szelenyi, *Die Bestimmung der Masse von ^{14}N durch Interpolation*. Die M. von ^{14}N wurde durch Interpolation zu $16,0102 \pm 0,0007$ Masseneinheiten bestimmt. (Physic. Rev. [2] 75. 1105—06. 1/4. 1949. Budapest.) GOTTFRIED. 90

A. E. Shaw, *Neue Messung der Packungsanteile der Nickelisotopen*. Mit Hilfe eines doppelt fokussierenden Massenspektrographen wurden die Packungsanteile der Ni-Isotopen durch Vgl. mit bekannten KW-stofflinien gemessen. Es ergaben sich die folgenden Werte: $^{58}\text{Ni} - 8,29 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$; $^{60}\text{Ni} - 8,69 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$; $^{61}\text{Ni} - 8,75 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$; $^{62}\text{Ni} - 9,01 \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$ u. $^{64}\text{Ni} - 8,62 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$. Aus diesen Zahlen wurden die wahren Atommassen berechnet: ^{58}Ni 57,9519, ^{60}Ni 59,9479, ^{61}Ni 60,9466, ^{62}Ni 61,9441, ^{64}Ni 63,9448. Schließlich wurden noch die Bindungsenergien der zugefügten Neutronen zur Bldg. der schwereren Isotope berechnet. In MeV erhält man ^{58}Ni bis ^{60}Ni 20,3, ^{60}Ni bis ^{61}Ni 9,5, ^{61}Ni bis ^{62}Ni 10,6 u. ^{62}Ni bis ^{64}Ni 16,0. (Physic. Rev. [2] 75. 1011—13. 1/4. 1949. Chicago, Ill., Argonne National Labor.)

GOTTFRIED. 90

Gerald J. Hine, *β - und γ -Strahlenspektroskopie*. 1. Mitt. Vf. entwickelt die Form des kontinuierlichen β -Strahlenspektr. als eine Funktion des Energiemaximums u. der Kernladungszahl des Isotops. Die von FERMI abgeleitete Theorie stimmt mit den meisten bisher untersuchten β -Strahlenspektren überein. Die experimentellen Methoden zur Best. des Energiemaximums u. des Verlaufs des kontinuierlichen β -Strahlenspektr. werden im einzelnen beschrieben. Die mit den verschied. Methoden beobachteten Elektronen- u. Positronenspektren zeigen sämtlich eine kontinuierliche Energieverteilung, die sich von 0 bis zum Energiemaximum erstreckt. Da die M. des Kerns groß im Verhältnis zur M. des β -Teilchens ist, ist die kinet. Energie des Rückstoßkerns vernachlässigbar. Der ursprüngliche u. der Endkern besitzen jedoch bestimmte Energieniveaus. Ihr Energieunterschied ist gleich der maximalen β -Strahlenenergie, wenn keine γ -Strahlen emittiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines β -Teilchens mit einer Energie in einem bestimmten Intervall, die gleichzeitig von der Emission eines Neutrinos in einem definierten Energiebereich begleitet ist, wird nach der FERMI'schen Theorie der erlaubten Übergänge berechnet. Die Gesamtzahl der von einer β -strahlenden Substanz in der Zeiteinheit erzeugten Ionenpaare erweist sich als eine lineare Funktion der durchschnittlichen kinet. β -Strahlenenergie, woraus sich bei bekannter durchschnittlicher Energie die Aktivität einer radioakt. Substanz bestimmen läßt. (Nucleonics 3. Nr. 6. 32—42. Dez. 1948. New York, Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res., Dep. of Phys.)

G. SCHMIDT. 100

Gerald J. Hine, *β - und γ -Strahlenspektroskopie*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. vergleicht das beobachtete β -Strahlenenergiespektr. einiger Isotope mit den Ergebnissen der FERMI'schen Theorie. Die von CURIE eingeführte vereinfachte Meth. bietet die Möglichkeit des Vgl. der beobachteten mit der berechneten β -Strahlenenergieverteilung. Dieser Vgl. hat den Vorteil, von der Kenntnis der oberen Grenze des β -Strahlenspektr. unabhängig zu sein. Nur von den erlaubten Übergängen im β -Strahlenspektr. kann erwartet werden, daß sie eine Energieverteilung der ausgesandten β -Teilchen zeigen, die in Übereinstimmung mit der theoret. Emissionswahrscheinlichkeit ist. Weiterhin muß der Übergang einfach sein, was in den Fällen gegeben ist, wenn das Isotop keine γ -Strahlen emittiert, oder wenn γ -Strahlung auf jedes β -Teilchen folgt. Im letzteren Falle ist die Mehrzahl der β - γ -Koinzidenzen unabhängig von der Energie der β -Teilchen. Die FERMI'sche Theorie läßt sich auch für Isotope mit komplexem β -Teilchenspektr., das aus 2 oder mehreren Teilspektren mit verschied. Energiemaxima besteht, mit Erfolg anwenden. Verläuft jedes Teilspektr. gemäß einem erlaubten einfachen FERMI-Spektr., so ermöglicht das FERMI-Diagramm die Auflösung des gemessenen komplexen Spektr. in einfache Teilspektren. Die relativen Intensitäten der resultierenden γ -Linien müssen den Zerfallswahrscheinlichkeiten der betreffenden Übergänge zugeordnet werden. Auf die Erzeugung von Linienspektren durch inneren Austausch der γ -Strahlen sowie auf die Emission sek. Elektronen durch äußeren Austausch der γ -Strahlen wird bes. eingegangen. Die vom Vf. beschriebene Meth. zur Best. der Energieverteilung der COMPTON-Elektronen eignet sich für die Unters. der γ -Strahlenenergien u. Intensitäten. Wird an Stelle des COMPTON-Effekts der photoelektr. Effekt angewandt, so können die γ -Strahlenenergien mit der gleichen hohen Genauigkeit bestimmt werden, die durch Messungen der inneren Austauschelektronen erzielt wird. Beide photoelektr. Effekte liefern gut definierte Linien; der γ -Strahl wandelt sich in ein Elektron in der Atomschale entweder des zertrümmerten Kerns (innerer Austausch) oder eines Kerns der absorbierenden Folie (äußerer photoelektr. Effekt) um. Für energiereiche γ -Strahlen bereitet die Unterscheidung zwischen dem Anteil des photoelektr. u. des COMPTON-Effektes Schwierigkeiten. Selbst in Pb ist die Wirksamkeit der Erzeugung von Photoelektronen durch energiereiche γ -Strahlen sehr klein. Der Energieunterschied zwischen den Photoelektronen u. der maximalen Energie der COMPTON-Elektronen nimmt mit zunehmender γ -Strahlenenergie ab. Daher kann in einigen Fällen die γ -Strahlenenergie genauer durch den COMPTON-Effekt allein bestimmt werden. (Nucleonics 4. Nr. 2. 56—66. Febr. 1949.)

G. SCHMIDT. 100

M. L. Perlman, *Ausbeuten einiger Photokernreaktionen*. PERLMAN u. FRIEDLÄNDER (Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 442) hatten beobachtet, daß in der Nachbarschaft der

Massenzahl $Z = 60$ eine Änderung in den relativen Ausbeutewerten für (γ, n) -Rkk. eintritt, welche durch 100 MeV- u. 50 MeV-Röntgenstrahlen ausgelöst werden. Für Rkk. an Kernen mit $Z < 60$ schwankten die (γ, n) -Ausbeutewerte relativ zu der Ausbeute der Rk. $^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N}$ zwischen 1 u. 6; für Z zwischen 60 u. 120 lagen die Ausbeutewerte zwischen 33 u. 46. Die Rk. $^{187}\text{Re}(\gamma, n)^{186}\text{Re}$ ergab eine Ausbeute von 85. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über neue Messungen an (γ, n) -Rkk. bei $Z \approx 60$. Die folgenden Rkk. wurden untersucht (in Klammer gesetzt sind die Ausbeuten relativ zu der Rk. $^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N}$ bei Auslösung durch 100 MeV- bzw. 50 MeV-Röntgenstrahlen): $^{50}\text{Cr}(\gamma, n)^{49}\text{Cr}$ (13,12), $^{54}\text{Fe}(\gamma, n)^{53}\text{Fe}$ (15,15), $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$ ($> 6,3$, $> 6,0$), $^{63}\text{Cu}(\gamma, n)^{62}\text{Cu}$ (41,32), $^{64}\text{Zn}(\gamma, n)^{63}\text{Zn}$ (26,26), $^{76}\text{Ge}(\gamma, n)^{75}\text{Ge}$ (54,—), $^{127}\text{J}(\gamma, n)^{126}\text{J}$ (> 29 , > 30), $^{141}\text{Pr}(\gamma, n)^{140}\text{Pr}$ (73,76), $^{74}\text{Ge}(\gamma, n)^{73}\text{Ga}$ (2,5,—) u. $^{70}\text{Ge}(\gamma, n)^{68}\text{Ga}$ (3,4,—). (Physic. Rev. [2] 75. 988—89. 15/3. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) GOTTFRIED. 103

J. E. R. Holmes, *Messung der Halbwertszeit von ^6He* . Die Halbwertszeit von ^6He wird zu $0,823 \pm 0,013$ Sek. bestimmt. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen früherer Bestimmungen. Das zur Erzeugung von ^6He mit Neutronen zu beschießende Be wurde auf die Innenseite eines rotationsfähigen Reifens gebracht. Neutronenquelle u. GEIGER-MÜLLER-Zählrohr saßen diametral fest u. waren durch einen Bleizylinder voneinander abgeschirmt. Bei konstanter Drehgeschwindigkeit des Reifens zeigt dann das Zählrohr eine konstante Impulszahl pro Minute. Die Halbwertszeit wurde dann aus der Veränderung der Impulszahl/Min. mit der Umdrehungszahl des Reifens bestimmt. (Proc. physic. Soc., Sect. A 62. 293—96. 1/5. 1949. Birmingham, Univ., Phys. Dep.)

O. ECKERT. 103

Arthur Hemmendinger, *Berichtigung: Zerfall von ^8Be* . Eine Nachrechnung der von Vf. (C. 1949. I. 855) mitgeteilten Zerfallsenergie des ^8Be -Kernes ergibt, daß diese nicht 116 keV, sondern nur 103 ± 10 keV beträgt. (Physic. Rev. [2] 75. 1564. 15/4. 1949. Los Alamos, New Mex., Sci. Labor.)

O. ECKERT. 103

L. L. Green und W. M. Gibson, *Der Zerfall von Kohlenstoff durch schnelle Neutronen*. Mit Hilfe der photograph. Meth. wird der Zerfall von ^{12}C in drei α -Teilchen durch unelast. Streuung schneller Neutronen untersucht. 168 Zerfallssterne werden ausgewertet, um die Rk. zu identifizieren u. den Wirkungsquerschnitt im Energiebereich von 10,8—14,5 MeV zu bestimmen. Die Wirkungsquerschnitt steigt in diesem Bereich von 2,3 auf 15,7 barns an. Anisotrope Streuung von Neutronen wird nicht beobachtet. (Proc. physic. Soc., Sect. A 62. 296—300. 1/5. 1949. Cambridge, Cavendish Labor.)

O. ECKERT. 103

J. J. Floyd und L. B. Borst, *Energie von β -Strahlen von ^{40}K* . Bestimmt wurde die maximale β -Strahlenergie einer an ^{40}K angereicherten Probe von KCl. Die Analyse ergab die folgenden Werte: ^{39}K $76,6 \pm 0,5\%$, ^{40}K $1,31 \pm 0,05\%$ u. ^{41}K $22,1 \pm 0,5\%$. Die maximale Energie ergab sich zu $1,45 \pm 0,15$ MeV. Neu bestimmt wurde außerdem die β -Zerfallskonstante, u. zwar zu $4,3 \pm 0,4 \cdot 10^{-10}$ /Jahr. Die Zerfallskonstante für γ -Emission ist $0,21 \pm 0,05 \cdot 10^{-10}$ /Jahr. (Physic. Rev. [2] 75. 1106. 1/4. 1949. Upton, N. Y., Brookhaven National Labor.)

GOTTFRIED. 103

C. S. Wu und R. D. Albert, *Das β -Spektrum von ^{64}Cu und das Verhältnis von $N + /N -$* . Vff. hatten in einer früheren Arbeit (Physic. Rev. [2] 75. [1949.] 315) über ihre Unters. über das Negatron- u. Positronenspektr. von ^{64}Cu berichtet. Vff. weisen in der vorliegenden Arbeit nach, daß die Differenzen zwischen den theoret. u. experimentellen Werten nahezu verschwinden, wenn man Abschirm- u. relativist. Korrekturen für ^{64}Cu anbringt. (Physic. Rev. [2] 75. 1107—08. 1/4. 1949. New York, N. Y., Columbia Univ.)

GOTTFRIED. 103

Michel Ter-Pogossian, J. Eugene Robinson und C. Sharp Cook, *Der Zerfall von ^{75}Se* . ^{75}Se zerfällt durch K-Einfang in ^{75}As . Zur Best. der Energien der dem K-Einfang folgenden γ -Strahlen wurden die Photoelektronen untersucht, die in Pb- u. U-Folien als Strahlern erzeugt wurden. Die γ -Strahlen haben die Energien 76 keV, 123 keV, 137 keV, 267 keV, 283 keV u. 405 keV; möglicherweise tritt noch eine Strahlung bei ca. 99 keV auf. Addiert man die Energien 137 keV u. 267 keV bzw. 123 keV u. 283 keV, so erhält man 404 keV bzw. 406 keV. Diese Summen sind innerhalb der Fehlergrenzen ident. mit dem einzelnen Quantenübergang, der die 405 keV- γ -Strahlung erzeugt. Es kann dabei als wahrscheinlich angenommen werden, daß sowohl die 123 keV- u. 283 keV- γ -Strahlen wie die 137 keV- u. 267 keV- γ -Strahlen in Kaskade auftreten; beide Gruppen zusammen mit dem 405 keV- γ -Strahl führen zu dem Grundzustand von ^{75}As . (Physic. Rev. [2] 75. 995—98. 1/4. 1949. St. Louis, Miss., Washington Univ., Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 103

Nathan Sugarman, *Kurzlebige Halogenzerfallsprodukte*. Es wurden die Halbwertszeiten für einige kurzlebige Br- u. J-Zerfallsprodd. gemessen. Die chem. Isolierung des aus bestrahltem Uranylнитrat erhaltenen ^{85}Br ergab eine Halbwertszeit von $3,00 \pm 0,05$ Minuten. Die β -Strahlenergie des ^{85}Br ist 2,5 MeV. Die Halbwertszeiten der aus AgBr extra-

hierten ^{87}Br u. ^{88}Br sind unter Zugrundelegung der 3 Min.-Halbwertszeit von ^{86}Br $56,1 \pm 0,7$ Sek. bzw. $15,5 \pm 0,3$ Sekunden. Die Best. der Halbwertszeiten von ^{89}Br u. ^{91}Br gelang nicht. Die Identität der Halbwertszeit von ^{87}Br u. die verzögerte Neutronenemission des $55,6$ Sek.-Br machen eine Zuordnung der verzögerten Neutronenemission zu ^{87}Br wahrscheinlich. Die Halbwertszeit von ^{137}J wurde zu $19,3 \pm 0,5$ Sek., die von ^{138}J zu $5,9 \pm 0,4$ Sek. u. die von ^{139}J zu $2,7 \pm 0,1$ Sek. gefunden. Infolge Abwesenheit von ^{140}Ba in den AgJ-Niederschlägen konnte die Halbwertszeit von ^{140}J nicht bestimmt werden. Die verzögerte Neutronenemission von $22,0$ Sek.-J wird ^{137}J zugeschrieben. (J. chem. Physics 17. 11—25. Jan. 1949. Chicago, Ill., Argonne National Labor. u. Univ., Inst. of Nuclear Studies.)

STEIL. 103

C. E. Mandeville, *Die charakteristischen Strahlungen von Praseodym (142)*. Messung der Absorption der β -Strahlen des $19,3$ Stdn.- ^{142}Pr in Al ergaben eine obere Grenze bei $1,04$ g/cm² oder $2,22$ MeV. Koinzidenzabsorption der Sekundärelektronen der γ -Strahlen von ^{142}Pr ergaben einen Endpunkt, der einer Quantenenergie von $1,74$ MeV entspricht. Messung der γ -Strahlung durch Pb-Absorption ergab außer der obigen Komponente noch eine weiche Komponente bei $0,17$ MeV. Aus Messungen der β - γ -Koinzidenzgeschwindigkeit ergab sich die Ggw. eines reichen β -Strahlspektr. geringer Intensität, dessen Endpunkt bei 215 keV liegt. Die harten β -Strahlen koinzidieren nicht mit der γ -Strahlung u. werden daher mit einem Übergang in den Grundzustand in Verb. gebracht. Beobachtet wurden γ - γ -Koinzidenzen, die eine Kaskadenemission von γ -Strahlen durch den angeregten Restkern bezeichnen. β - β -KKoinzidenzen wurden nicht gefunden. (Physic. Rev. [2] 75. 1017—19. 1/4. 1949. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Foundation of the Franklin Inst.)

GOTTFRIED. 103

N. Feather, *Die klassische Radioaktivität. 1940—1949*. Nach Beschreibung der Analyse des Spektr. der α -Teilchen, β -Teilchen u. γ -Strahlen gibt Vf. einen zusammenfassenden Bericht über die Radioaktivität von ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th u. der natürlichen Zerfallsprodd. unter Verwertung der Ergebnisse seit Anfang 1940. Die Zusammenstellung liefert neue Kenntnisse über Umwandlungsarten der beteiligten Substanzen. Der Zusammenstellung ist eine Liste der künstlich erzeugten radioakt. Substanzen u. ihrer Herstellungsmethoden angefügt. (Nucleonics 5. Nr. 1. 22—41. Juli 1949. Edinburgh, Schottland, Univ., Dep. of Natural Philosophy.)

G. SCHMIDT. 103

Hugo Neuert, *Die Verwendung künstlich radioaktiver Isotope als Indicatoren*. Kurzer zusammenfassender Bericht über die gebräuchlichsten radioakt. Indicatoren u. Herstellungsmöglichkeiten sowie über die Anwendung der Indicatormethode. (Arch. techn. Mess. 1949. T 63—64. Aug. 1949. Weil/Rh.)

KIRSCHSTEIN. 103

T. B. Rymer, *Radioaktive Spurentechnik. Anwendungen in der Forschung und in der Industrie*. Zusammenfassender Vortrag. (Chem. Trade J. chem. Engr. 124. 421—23. 15/4. 1949.)

GOTTFRIED. 112

William E. Glenn jr., *Analysator von Impulsen verschiedener Ausschlagshöhe*. Zur Unters. radioakt. Isotope wird ein Impulsanalysator benutzt, der die Aufzeichnung der α -Teilchenenergie zur Anzahl der bei dieser Energie emittierten Teilchen gestattet. Dieser Analysator besteht im wesentlichen aus einer Ionisationskammer, einer Impulsleistung u. einer Registriervorrichtung. Die Anordnung dient für Absolut- u. Relativmessungen der verschied. α -Teilchenenergien. Die Vorteile dieser Anordnung gegenüber den bisherigen n. Verstärkeranordnungen zur Registrierung der α -Teilchenenergien werden angegeben. So läßt sich z. B. mit der Anordnung des Vf. die Halbwertszeit von radioakt. Isotopen berechnen. (Nucleonics 4. Nr. 6. 50—61. Juni 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.)

G. SCHMIDT. 112

Benjamin P. Burt, *Absolute β -Zählung*. Die Ausschlagszahl eines β -Strahlers zu seiner Zerfallsgröße hängt von der Geometrie, der Absorption der Strahlung durch Luft u. Zählerfenster sowie von der Streuung an der Strahlerunterlage ab. Zur absol. β -Zählung werden u. a. benötigt: das Verf. zur Best. der korr. Wirksamkeit eines GEIGER-Zählers bei Verwendung von RaE, die Best. der Absorptions- u. Streuwirkungen bei den Ausschlägen von ^{60}Co ($0,3$ MeV), ^{131}J ($0,6$ MeV), RaE ($1,17$ MeV) u. ^{32}P ($1,72$ MeV) sowie eine Unters. der verschied. Faktoren, die die Rückwärtsstreuung bewirken. (Nucleonics 5. Nr. 2. 28—43. Aug. 1949. Upton, New York, Brookhaven, National Labor.)

G. SCHMIDT. 112

Gg. Maurer, *Die Sekundärelektronenvervielfacher*. Beim Photovervielfacher, der frequenzunabhängig winzige Lichtmengen oder einzelne Elektronen zu beobachten gestattet, werden sek. Elektronen beim Stoß primärer gegen Materie ausgelöst. Das prim. Elektron dringt in einen Halbleiter (NaCl) ein, gewinnt dabei eine Energie, die der Austrittsarbeit aus der Substanz entspricht, u. tritt in quantenhaften Energie- u. Impulsaustausch mit dem Kristall. Bei dieser „Erregung“ entstehen Sekundärelektronen, wenn ihre

Energie die Austrittsarbeit zu leisten vermag. Reicht die Energie der Primärelektronen zu einer Erregung nicht aus, so können sie auch als reflektierte Elektronen auftreten. In der Praxis werden sie nicht unterschieden. Die Arbeitsweise dynam. u. stat. Vervielfacher werden angegeben. Die Gesamtspannung beim stat. Vervielfacher setzt sich additiv aus den Stufenspannungen zusammen, die Vervielfachung multiplikativ. Die Verstärkung kann durch Änderung der Stufenspannung geändert werden. Es lassen sich Photoströme bis 10^{-10} Amp u. Lichtströme bis 10^{-13} Lumen beobachten. Die elektronenopt. Probleme werden diskutiert. (Elektron Wiss. Techn. 3. 175—82. 1949. Kohberg.) GRAUE. 112

W. H. Jordan und P. R. Bell, *Scintillationszähler*. Überblick über die verschied. Typen von Phosphoren u. die Entw. von Photoverstärkerrohren. Die Eigg. einiger lumineszierender Substanzen, wie z. B. ZnS-Ag; ZnS-Cu; ZnS; CdS-Cu; ZnO; CaWO₄ u. Naphthalin werden angegeben. Das von Vff. konstruierte Scintillationsspektrometer zur Messung von β - u. γ -Strahlenspektren wird beschrieben. Auf die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit von Scintillationszählern wird hingewiesen. Falls eine hohe Empfindlichkeit in bezug auf die γ -Strahlung, eine sehr kurze Auflösungszeit sowie ein Maß der Energie des Teilchens u. des Quants gefordert wird, sind Scintillationszähler anderen Zählern überlegen. (Nucleonics 5, Nr. 4. 30—41. Okt. 1949. Oak Ridge, Tenn., National Labor.) G. SCHMIDT. 112

G. A. Morton und J. A. Mitchell, *Anordnung des 931 A Typ-Vervielfachers als Scintillationszähler*. Beim Scintillationszähler wird das Kernteilchen durch einen Kristallphosphor absorbiert, was einen Lichtblitz hervorruft. Der Lichtblitz fällt auf den Vervielfacher, der Photoemission an der Kathode auslöst. Durch Wahl eines geeigneten Phosphors u. bei Verwendung der größten opt. Kopplung zwischen Phosphor u. Photokathode sind die von der Scintillation herrührenden Ausschläge größer als die Mehrzahl der sogenannten dunklen Ausschläge, die bei Dunkelheit auftreten. Nach Unters. der Natur der dunklen u. der durch Scintillation hervorgerufenen Ausschläge werden die Ausschlaganordnungen des 931 A- u. 1P 28-Typs des Phosphorvervielfachers beschrieben. Die wiedergegebenen Kurven gestatten die Best. der dunklen Ausschläge pro Sek. eines Vervielfachers für jede Ausschlaghöhe. Nach Auswahl des maximal zulässigen Untergrundauschlages kann die Anzahl der Photoelektronen bestimmt werden, die bei jeder Scintillation mindestens vorhanden sein müssen. (Nucleonics 4, Nr. 1. 16—23. Jan. 1949. Princeton, N. J., Radio Corp. of America.) G. SCHMIDT. 112

G. A. Morton und K. W. Robinson, *Ein Koinzidenz-Scintillationszähler*. Kristallphosphore, die durch Erzeugung von Lichtblitzen elektr. Impulse hervorrufen, müssen diese Strahlung in einem Spektralgebiet aussenden, für das die photoelektr. Anordnung empfindlich ist, u. für diese Strahlung durchlässig sein. Eine Anzahl Kristalle hat sich bisher als sehr brauchbar erwiesen, u. zwar bes. Tl-aktivierte Alkalijodide u. organ. Kristalle mit doppelt gebundenem Kohlenstoff. Ein guter NaJ-Kristall erzeugt ca. 20000 Quanten sichtbares Licht bei Umwandlung eines γ -Strahls von 1 MeV. Der Austausch eines γ -Strahls in sichtbares Licht geht in mehreren Stufen vor sich. Der γ -Strahl überträgt einen Teil oder seine ganze Energie einem Elektron im Kristall durch photoelektr. Austausch, COMPTON-Zusammenstöße usw. Durch Verwendung von 2 Vervielfachern kann der Zählerausgang untergrund auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden. Die Vervielfacher sind hierbei so angeordnet, daß der Lichtblitz von dem Kristallphosphor auf die Photokathode eines jeden Vervielfachers fällt, wodurch gleichzeitige Ausschläge in beiden Vervielfachern hervorgerufen werden. Der Vervielfacherkreis kann so angeordnet werden, daß der Ausschlagmesser nur auf gleichzeitige Impulse beider Photoverstärker anspricht. Vff. beschreiben die verschied. Koinzidenzstromkreise, die in Verb. mit Verstärkern verwendet werden. Bei Benutzung eines Anthracenkrystals wird der Zähler als Nachweisinstrument für β -Teilchen u. schnelle Neutronen geprüft. Gute Ergebnisse werden mit schnellen β -Teilchen von U u. langsamen β -Teilchen von radioakt. S erhalten. Die Anordnung kann auch mit Erfolg als Zähler für schnelle Neutronen Verwendung finden. Selbst mit relativ sehr kleinen Kristallen ist die Anordnung bedeutend empfindlicher als ein gewöhnlicher GEIGER-Zähler. Mit einem großen klaren Kristall ist die Anordnung den bisherigen Zählmethoden weit überlegen. (Nucleonics 4, Nr. 2. 25—29. Febr. 1949.) G. SCHMIDT. 112

B. Cassen, C. W. Reed, L. Curtis und L. Baumash, *α -Scintillationszähler niedriger Ausschlagsszahl*. Vff. beschreiben die Konstruktion u. Prüfung eines α -Scintillationszählers niedriger Ausschlagsszahl, der bes. in der Gesundheitsphysik u. in der Staubunters. Anwendung findet. Die Vor- u. Nachteile dieser Anordnung gegenüber GEIGER- oder Proportionalzählern, die ebenfalls für solche Messungen Verwendung finden, werden angeführt. (Nucleonics 5, Nr. 4. 55—59. Okt. 1949. Beverly Hills, Calif., Univ. of California.) G. SCHMIDT. 112

F. K. Goward, *Betatroninjektion in Synchrotrons*. VI. gibt in vereinfachter Darst. die Faktoren an, die das Verh. der Elektronen bei einem Übergang aus einem Betatron in ein Synchrotron beeinflussen. Der Übergang hat einen sehr wirksamen Einfluß. Maschinen verschied. Energien werden untersucht. Die theoret. Voraussagen werden mit den 14 bis 70 MeV-Synchrotrons geprüft. Die ausreichende Übereinstimmung zeigt die Brauchbarkeit der vereinfachten Theorie. (Proc. phys. Soc., Sect. A 62. 617—31. 1/10. 1949. Harwell, Didcot, Berks, Atomic Energy Res. Establ.) LIERMANN. 112

S. T. Stephenson und F. D. Mason, *Kontinuierliches Röntgenspektrum zwischen 8 und 14 Å*. Auf Grund der bisherigen Messungen im Gebiet von 7—70 keV (bis zu 2,8 Å) sind für die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge verschied. Formeln angegeben worden. Die Gesamtenergie war proportional der Ordnungszahl des Antikathodenmaterials u. dem Quadrat der angelegten Spannung. Vff. untersuchen das Röntgenspekt. im Bereich von 1,1—2 kV bei Wellenlängen von 8—14 Å. Sie benutzten ein Vakuum-GEIGER-Zählerspektrometer mit nur einem Kristall. Die Versuchsanordnung wird beschrieben. Es wurde mit W-, Cu- u. Al-Antikathoden gearbeitet. Nur durch bes. Vorsichtsmaßnahmen war die Entstehung eines schwarzen Überzuges der Antikathode, der gleich nach Einschalten entstand, zu vermeiden. Die Intensitätskurven u. Korrekturfaktoren werden diskutiert; bei niedrigen Spannungen ist zwischen der Kurvenform bei dünnen u. dicken Antikathoden kein Unterschied mehr. Für den Bereich von 8—14 Å wird eine Formel für die Wellenlängenabhängigkeit der Intensität angegeben, bei der statt des bisher bei diesen Formeln im Nenner stehenden λ^2 jetzt λ^5 steht. Die integrale Intensität in diesem Gebiet scheint einer höheren Potenz der Spannung als 2 proportional zu sein. (Physic. Rev. [2] 75. 1711—16. 1/6. 1949. Pullman, Washington, State Coll.) E. REUBER. 116

K. Sommermeyer, *Das Lilienfeld-Leuchten und seine Deutung durch Plasmaschwingungen an der Metalloberfläche*. In den LILIENFELD-Röntgenröhren tritt nach Unterss. von LILIENFELD u. SEEMANN an der Anode der Röhre ein graublaues Leuchten (5000 bis 4000 Å) auf. Das die Strahlung erzeugende elektr. Moment schwingt senkrecht zur Metalloberfläche, womit gezeigt ist, daß die Strahlung nicht als Ausläufer des Röntgenbremskontinuums anzusehen ist. Das Leuchten tritt speziell bei rauher Anodenoberfläche auf, jedoch ist es dort unpolarisiert. Eine Ausnahme bildet die LILIENFELD-Anode aus PtIr, die trotz glatter Oberfläche leuchtet, allerdings nur, wenn eine Luftschicht locker adsorbiert ist, bzw. es wird durch die Adsorption von Luft verstärkt. Die absol. Ausbeuten erreichen bei 20 kV Beträge bis zu 0,1 Lichtquanten pro einfallendes Elektron. Diese Erscheinung wird durch Annahme von Plasmaschwingungen gedeutet, wobei recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment erreicht wurde. (Naturwiss. 36. 87—88. 1949, ausg. Mai. Freiburg i. Br., Radiolog. Inst.) REICHARDT. 118

Simon Freed und C. J. Hochanadel, *Lösungen von Salzen, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs flüssig sind. Spektren von Lösungen von seltenen Erden*. Die Lsgg. wurden in zwei Stufen hergestellt. Das Salz wurde zunächst unter mehr oder weniger n. Bedingungen aufgelöst, so daß die Lösungsgeschwindigkeit nicht außergewöhnlich langsam war. Hierauf wurde die Lsg. abgekühlt u. in sie Lösungsmittelsubstanzen in gasförmigem Zustand eingeleitet u. in ihr kondensiert. Bei den Verss. wurden die folgenden Substanzen eingeleitet: n-Propylalkohol, n-Butylalkohol oder Propyläther sowie die folgenden Paare von KW-stoffen in verschied. Verhältnissen: Methan, Propan, Propen, Butan-1 u. Isopentan. Eine Anzahl von Kombinationen erwies sich als homogen u. fl. bei der Temp. des fl. N₂. Die Kombination der Zus. 1 Volumenteil Propylalkohol, 4,5 Teile fl. Propan u. 4,5 Teile fl. Propen war noch ca. 5° unterhalb des Gefrierpunktes von N₂ flüssig. — Eine Anzahl von Hexahydraten, von Bromiden u. Nitraten der seltenen Erden wurden in solchen Lösungsmitteln gelöst u. die Absorptionsspektren bei 77° K untersucht. Die Spektren einiger Salze waren genau so scharf wie die der entsprechenden Kristalle. Bei höheren Temp. auftretende Banden wurden bei 77° K in Linien aufgelöst. Die Linienbreiten in den Spektren von Nd- u. Sm-Salzen lagen zwischen 1—5 Å. Die aufgelösten Pr- u. Tm-Salze gaben etwas diffusere Linien. Das Bromid u. Nitrat von Nd zeigte deutlich verschied. Strukturen innerhalb entsprechender Gruppen, sowohl in den Abständen wie in der Anzahl der Linien, woraus auf verschied. Symmetrien der Felder um das positive Ion geschlossen werden kann. — Gemessen wurden noch die elektr. Leitfähigkeiten über einen größeren Temperaturbereich. Es wurde gefunden, daß sie bei den tiefsten Temp. sehr stark absinken. (J. chem. Physics 17. 664—65. Juli 1949. Oak Ridge, Tenn., National Labor.) GOTTFRIED. 113

G. Höhler, *Druck- und Temperaturverschiebung der Absorptionskante von Cadmiumsulfid*. Die Absorptionskurven u. die Kante des CdS verschieben sich mit steigender Temp. um ca. 1 Å pro Grad nach längeren Wellen. Zur Entscheidung der Frage, ob die Änderung

der Gitterkonstanten für die Verschiebung der Kante wesentlich ist oder nicht, wird eine Verschiebung der Absorptionskante in Abhängigkeit vom Druck bis zu ca. 300 at gemessen. Bei isothermer Kompression ergibt sich eine Verschiebung von 0,01 Å pro Atmosphäre. Für den allg. Fall der Kantenverschiebung bei Temperaturänderung wird gefolgert, daß sowohl die Stoßverbreiterung als auch die Verschiebung der Bandränder durch therm. Ausdehnung zu diesem Effekt beitragen, u. daß sich die Anteile bei CdS wie 4:1 verhalten. (Ann. Physik [6] 4. 371—78. 1949. Berlin, Univ., II. Physikal. Inst.)

FAESSLER. 118

Gérard de Vaucouleurs, *Über die Depolarisation des Lichtes bei der Streuung an Gasen.* Sehr genaue Messungen des Vf. ergeben für den Depolarisationsfaktor des an Luft gestreuten Lichts den Wert $\rho = 0,0310 \pm 0,0005$, während der Mittelwert mehrerer älterer Bestimmungen $\rho = 0,0415 \pm 0,0005$ beträgt. Durch Vgl. älterer u. neuerer Messungen von ρ für Luft, CH_4 , H_2 u. CO_2 wird wahrscheinlich gemacht, daß die älteren Werte von ρ um 0,01—0,02 zu hoch sind; auch für fl. Ae. sind die neueren ρ -Werte um diesen Betrag kleiner als die älteren. Der neue Wert des Depolarisationsfaktors für Luft, der durch diese Tatsachen gestützt wird, bringt eine Verbesserung der aus der atmosphär. Absorption abgeleiteten Werte der AVOGADROschen Zahl. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1416—17. 2/5. 1949.)

FAESSLER. 122

W. H. Brattain und H. B. Briggs, *Die optischen Konstanten von Germanium im ultraroten und im sichtbaren Gebiet.* Vf. stellten durch Aufdampfen Ge-Schichten von $4 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ cm Dicke her. Beim Durchgang von ultrarotem Licht durch diese Schichten zeigen sich die bekannten Interferenzerscheinungen, aus denen die Brechungskoeff. bestimmt wurden. Der Brechungskoeff. beträgt 4,3 für $\lambda > 6 \cdot 10^{-4}$ cm, er steigt auf 5,2 bei $0,8 \cdot 10^{-4}$ cm u. fällt auf 2,3 bei $0,4 \cdot 10^{-4}$ cm. Im sichtbaren Gebiet wächst der Extinktionskoeff. von 0,4 bei $\lambda = 1 \cdot 10^{-4}$ cm auf 2,8 bei $0,4 \cdot 10^{-4}$ cm. Die Absorptionsbanden von Ge u. Si stimmen mit den Elektronenbanden überein, die sich aus den Halbleitereigg. ergeben. (Physic. Rev. [2] 75. 1705—10. 1/6. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.)

DRECHSLER. 122

J. Koch, *Herabsetzung des optischen Reflexionsvermögens von Glasoberflächen mittels Ionenbombardements.* Ionenbombardement auf Glas kann unter gewissen Bedingungen eine dauernde Veränderung der Oberfläche hervorrufen, derart, daß das Reflexionsvermögen herabgesetzt wird u. die Durchlässigkeit zunimmt. Strahlen von ^{84}Kr mit 60 keV Energie u. einer geschätzten Stromdichte von $20 \mu Amp/cm^2$ fielen auf CROWN-Glas. Nach 20 Min. war bereits eine Änderung des Reflexionsvermögens festzustellen, die in den nächsten Stdn. schnell fortschritt. Danach wurde langsam ein konstanter Wert erreicht. Für einige Wellenlängen werden Durchlässigkeiten von CROWN-Glas vor u. nach einem beiderseitigen 10std. Bombardement angegeben. Der maximale Unterschied ist bei $550 \mu m$ 5,8%. Das Kr-behandelte Glas hat einen bläulichbraunen Farbton bei Beobachtung in reflektiertem weißem Licht. Diese Oberflächen scheinen sehr widerstandsfähig zu sein gegen äußere Einflüsse. Heftiges Reiben mit einem Tuch ließ noch keine Veränderung erkennen. Desgleichen hatten Erwärmung auf 400° u. Behandlung mit HNO_3 oder Chromschwefelsäure keinen Einfluß. Die Verss. wurden anschließend mit anderen Glassorten u. anderen Edelgasen durchgeführt. Alle Typen von CROWN-Glas zeigten eine Abnahme des Reflexionsvermögens bei Kr-Bombardement, bei Ar u. X eine weniger starke Abnahme, bei He u. Ne, H u. N keine merkliche Änderung. Eine vielstd. Behandlung mit He führte zu einer schwachen Abnahme der Durchlässigkeit, die mit der Zeit verschwand. H^+ -Ionen waren ohne Einfl., H_3^+ -Ionen gaben der Oberfläche eine rote Färbung. Der reflexionsvermindernde Effekt ist der (Bldg.) der obersten Schicht von der Dicke $\frac{1}{4}$ Wellenlänge zuzuschreiben, die unmittelbar an der Oberfläche einen sehr kleinen Brechungsindex hat, der mit zunehmender Tiefe allmählich in den des unbehandelten Glases übergeht. (Nature [London] 164. 19—20. 2/7. 1949. Kopenhagen, Univ., Inst. für Theoret. Phys.)

LINDBERG. 122

Rudolph Nagy, R. W. Wollentin und G. K. Lui, *Calciumhalogenphosphat-Phosphore.* Ca-Halogenphosphate werden durch 1std. Glühen von $CaCl_2$ u. CaF_2 in verschied. Mengenverhältnissen mit Ca-Phosphat u. Sb u. Mn als Aktivatoren bei 1060° hergestellt. Die Röntgendiagramme sind sehr ähnlich denen von Apatit. Abweichungen von mehr als 10 Mol-% von der Zus. des Apatits wirken nachteilig auf die Fluoreszenzausbeute. Messungen der spektralen Energieverteilung zeigen, daß sich beim Ersatz von Cl durch äquivalente Mengen F das Emissionsmaximum von 5800 Å für Cl allein auf 5550 Å für F allein verschiebt. Enthält Ca-Halogenphosphat nur Sb als Aktivator, so liegt das Fluoreszenzmaximum bei 4800 Å. Wird dagegen der Mn-Geh. bis auf 5% erhöht, so wird die blaue Emission völlig unterdrückt u. ein breites Maximum bei 5800 Å erhalten. Der Betrag des Sb-Geh. beeinflusst dagegen die Fluoreszenzfarbe nicht merklich. Erregungsmessungen an verschied. Ca-Halogenphosphaten lassen die Existenz zweier verschied. Maxima erkennen. Ein

höheres liegt bei 2500 Å u. ein niedrigeres bei 2200 Å. Beim Ersatz von Cl durch F verschiebt sich das höhere Maximum zu längeren Wellenlängen hin. Mn scheint das kleinere Anregungsmaximum bei 2200 Å zu verstärken. Alle Elemente der zweiten Gruppe außer Sr wirken oberhalb 0,1 Gew.-% nachteilig auf die Fluoreszenzausbeute. Dagegen kann Ca durch bis zu 20% Sr ohne merkliche Ausbeuterniedrigung ersetzt werden. Der Geh. an Cu, Fe u. Ni muß zur Erzielung eines brauchbaren Phosphors unter 0,01% gehalten werden. Ferner können im Gegensatz zu den Angaben von MCKEAG u. RANBY (vgl. auch nachst. Ref.) Bi, Sn u. Pb nicht Sb ersetzen u. vergiften zusammen mit ihm den Aktivator. — Fluoreszenzlampen mit Ca-Halogenphosphat haben Ausbeuten u. Farbtemp., die mit denen von Lampen mit Zn-Be-Silicat u. Mg-Wolframat vergleichbar sind. (J. electrochem. Soc. 95. 187—93. April 1949. Bloomfield, N. J., Westinghouse Electric Corp., Res. Dep.)

B. REUTER. 125

H. G. Jenkins, A. H. McKeag und P. W. Ranby, *Erdalkalihalogenphosphate und verwandte Phosphore*. Vff. untersuchen Phosphore der allg. Formel $3M\text{E}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MX}_2$, wobei $M = \text{Ca, Sr oder Ba}$ oder eine Mischung dieser Elemente, u. X ein oder mehrere Halogene oder OH sein kann. Ca-Halogenphosphate $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F, Cl})_2$ werden zweckmäßig durch Erhitzen eines stöchiometr. Gemisches von CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder auch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ einerseits u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ u. CaCl_2 u./oder CaF_2 andererseits auf ca. 1150° hergestellt. Als Aktivatoren dienen Sb u. Mn, die in Form von Sb_2O_3 u. MnCO_3 zugesetzt werden. Eine reduzierende Atmosphäre beim Glühen ist möglichst zu vermeiden. Die Fluoreszenzfarbe wird durch die Menge des zugesetzten Sb (0,25—10 Gew.-%) nicht erheblich beeinflusst, die Wirksamkeit des Phosphors ist jedoch am größten, wenn ca. 3% Sb zugesetzt werden. Wegen der Flüchtigkeit des Sb enthält das Endprod. allerdings nur noch ca. die Hälfte davon. Durch steigende Zusätze von Mn (0—5%) wird die Fluoreszenzfarbe der Phosphore bei Anregung mit Licht von 2537 Å von blau über weiß nach gelb bis rot verschoben. Bei gegebenem Mn-Geh. nimmt die Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu (die Jodverb. sind nicht beständig). Im gleichen Sinne wirkt eine Substitution von Ca durch Sr oder Ba. Die Zugabe von Sb ist Voraussetzung für die Lumineszenz bei Anregung durch kurzwelliges UV; Sb wird daher als „sensitivierender“ oder prim. Aktivator, Mn dagegen als „modifizierender“ oder sek. Aktivator bezeichnet. Dabei kann Sb durch As (blaue Fluoreszenz), Bi (gelb), Sn (blau) oder Pb (schwach blau) ersetzt werden (vgl. dazu vorst. Ref.). Ein anderer sek. Aktivator an Stelle von Mn ist bisher noch nicht gefunden worden. — Durch Erhitzen von Sb-aktivierten Halogenphosphatphosphoren in einer Wasserdampfmosphäre gelangt man zu blau fluoreszierenden Prodd., in denen Halogen durch OH ersetzt ist. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man in der ursprünglichen Mischung statt des Halogenids das entsprechende Hydroxyd verwendet u. in einer Wasserdampfmosphäre glüht. Mn als sek. Aktivator ist bei diesen *Hydroxylphosphaten* unwirksam, dagegen vertiefen 0,1% Cu die blaue Fluoreszenz (bei den Halogenphosphaten wirkt Cu als Killer). Tl gibt eine charakterist. blauviolette Fluoreszenz. In Ggw. von Cu oder Tl an Stelle von Sb als prim. Aktivator ruft ein Zusatz von Mn dagegen merkwürdigerweise eine rote Bande hervor. — Röntgenunters. zeigen, daß sämtliche Prodd. die charakterist. Apatitstruktur besitzen. Substitution von F durch Cl bewirkt eine Gitteraufweitung, der Einbau von Mn eine Verengung des Gitters. Die Wrkg. des Einbaus von Sb auf die Gitterdimensionen ist äußerst gering u. erlaubt keine Rückschlüsse auf die Art des Einbaus. — Der Mechanismus, durch den Sb die Mn-Atome in den Halogenphosphaten zur Emission von Photolumineszenz befähigt, ist noch weitgehend ungeklärt. Außer durch UV von 2537 Å werden die Sb-aktivierten Prodd. auch durch die Niederdruckentladung in reinem Ne u. die Ne-Resonanzlinien 736 u. 740 Å erregt. Bei Erregung durch langwelliges UV von 3650 Å emittieren die meisten Prodd. in Ggw. von Mn schwach gelb oder orange. Hierbei ist die Ggw. eines prim. Aktivators nicht erforderlich. Ähnlich wirken Kathodenstrahlen von 6000 V. Harte Röntgenstrahlen bewirken eine beträchtliche Emission, deren Farbe der bei Anregung mit 2537 Å ähnlich ist. — Die Halogenphosphate eignen sich hervorragend zur Verwendung von Fluoreszenzlampen. Bes. hervorzuheben sind die gute Leistung (ca. 50 Lm/W), die geringe Alterung, die geringe Temperaturempfindlichkeit (Abnahme der Leistung bei Erwärmung von 20 auf 100° höchstens 10%), der niedrige Preis u. die Tatsache, daß sich weißes Licht durch einen einheitlichen Phosphor erzielen läßt. (J. electrochem. Soc. 96. 1—12. Juli 1949. Wembley, England, General Electric Co., Ltd., Labor.)

B. REUTER. 125

William H. Byler und George P. Kirkpatrick, *Über das Abklingen der Phosphoreszenz und den Lumineszenzmechanismus von Zinksulfidphosphoren*. Vff. messen das Abklingen der Phosphoreszenz einiger typ. ZnS-Phosphore. Dabei wird eine Folge gerader Linien beobachtet, wenn man $I^{-0,5}$ ($I = \text{Intensität}$) gegen die Zeit aufträgt. Daraus wird geschlossen, daß ZnS-Phosphore allg. dem Abklinggesetz zweiter Ordnung gehorchen u.

daß die verschied. Geraden darauf zurückzuführen sind, daß Elektronen von verschied. Haftstellenniveaus mit verschied. Geschwindigkeitskonstanten abgegeben werden. Proben mit Inhibitoren wie Ni weisen für die einander folgenden Abklingperioden eine zunehmende Neigung auf. Vff. nehmen an, daß dies auf Verluste von Elektronen durch strahlungsloses Abklingen zurückzuführen ist. Die Ergebnisse können durch drei grundlegende Annahmen gedeutet werden: 1. Ein gegebenes Haftstellenniveau gibt keine Elektronen ab, bevor die höher gelegenen Niveaus bis zu einem bestimmten Punkt entleert sind. 2. Die Geschwindigkeit des strahlungslosen Abklingens ist bis nahe an das Ende der Abklingperiode konstant. 3. Die Zahl der Elektronen u. positiven Löcher, die für eine Rekombination in Frage kommen, ist in jedem Augenblick gleich. Ein Mechanismus, der diese Vorstellungen berücksichtigt, wird vorgeschlagen. Einige Anwendungen der Theorie werden diskutiert. Sie gibt viele experimentelle Beobachtungen, mindestens qualitativ, richtig wieder. (J. electrochem. Soc. 95. 194—204. April 1949. New York, N. Y., U. S. Radium Corp.)

B. REUTER. 125

J. M. A. Lenhan, A Text Book of Electronics. London: English Universities Press. 1948. (211 S. m. Abb.) 12s. 6d.

E. Molloy, Questions and answers on electronics. London: Newnes. 1949. (128 S. m. Abb.) s 5.—

N. F. Mott and R. W. Gurney, Electronic processes in ionic crystals. 2nd ed. London: Oxford U. P. 1949. (275 S.) s 25.—

E. W. Schpol'ski, Atomphysik. Teil I. Einführung in die Atomphysik. 2. Aufl. M.-L. Gostechisdat. 1949. (624 S.) 14 Rbl. 45 Kop. [russ.]

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Jean Voge, *Über die Verteilung der in einer Elektronenröhre erzeugten Energie auf die verschiedenen Frequenzen.* Mittels des FOURIER-Integrals wird für ein durch eine Oberfläche begrenztes Vol., in welchem elektr. Ladungen umlaufen u. ein elektromagnet. Feld herrscht, die Energieverteilung ermittelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 1371—73. 25/4. 1949.)

KUNZE. 133

J. P. Keene, *Ionisation und Ladungsaustausch durch schnelle Ionen von Wasserstoff und Helium.* VI. untersucht den Ladungsaustausch zwischen schnellen Ionen (Energiebereich 3—35 keV) H⁺, H₂⁺ u. He⁺ mit H₂ u. He sowie die Ionisation von H₂ u. He durch diese Ionen. Querschnitte für die Ionisation u. den Ladungsaustausch werden angegeben u. mit den Werten anderer Autoren verglichen. Eine Meth. zur Messung des e/m-Verhältnisses für Sekundärionen wird angegeben. (Philos. Mag. [7] 40. 369—85. April 1949. Cambridge, Cavendish Labor.)

O. ECKERT. 133

Manfred A. Biondi und Sanborn C. Brown, *Messungen über ambipolare Diffusion in Helium.* Die Diffusion von Elektronen u. positiven Ionen in He wurde mit Hilfe von Mikrowellen untersucht. Bei den experimentell verwirklichten Teilchendichten wurde stets ambipolare Diffusion gefunden. Bei einem Druck von 1 mm Hg u. einer durchschnittlichen Teilchenenergie von 0,039 eV betrug der ambipolare Diffusionskoeff. D_a 540 cm²/sec. In guter Übereinstimmung mit theoret. Werten wurden die Änderungen von D_a mit der Gasdichte, der Teilchenenergie u. den Gefäßdimensionen gemessen. (Physic. Rev. [2] 75. 1700—05. 1/6. 1949. Cambridge, Mass., Res. Labor. of Electronics, Massachusetts Inst. of Technol.)

DRECHSLER. 133

Friedrich Knauer, *Eine Bemerkung zur Nachweisbarkeitsgrenze schwacher Alkali-Molekularstrahlen durch Ionisation an glühendem Wolfram.* Der noch nachweisbare Molekularstrahl, gemessen als Ionenstrahl a) durch den Spannungsabfall an einem Widerstand, b) in einem elektr. Schwingungskreise, c) mit Galvanometer, wird berechnet unter der Annahme, daß der Schroteffekt u. das therm. Widerstandsrauschen bzw. die BROWNSche Bewegung die Meßmöglichkeit nach unten begrenzen. Die 3 Meßverff. sind gleich empfindlich. Die erreichbare Empfindlichkeit wird abgeschätzt. (Z. Physik 126. 310—18. 1949. Hamburg, Univ., Inst. für physikal. Chem.)

SCHOENECK. 133

Friedrich Knauer, *Geschwindigkeitsanalyse eines Molekularstrahles durch Laufzeitmessung.* Ein Molekularstrahl aus K wird period. unterbrochen u. nach einer Laufstrecke von ca. 10 cm mit einem glühendem W-Draht durch Messung des Ionenstromes nachgewiesen. Jedesmal nach dem Freigeben des Strahles steigt der Ionenstrom nicht momentan, sondern entsprechend der im Strahl herrschenden Geschwindigkeitsverteilung allmählich u. mit einer gewissen Verzögerung an. Der zeitliche Differentialquotient der Stromkurve gibt die Geschwindigkeitsverteilung der Strahl-atome wieder. Die Differentiation wird elektr. vorgenommen u. die Geschwindigkeitsverteilung in einem synchron laufenden Elektronenstrahlscillographen sichtbar gemacht u. photographiert. Bei großer Strahldichte wird die übliche Abweichung von der modifizierten MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung beobachtet. (Z. Physik 126. 319—35. 1949. Hamburg, Univ., Inst. für physikal. Chem.)

SCHOENECK. 133

I. Filosofo und A. Rostagni, *Über die Loslösung von Ionen durch Elektronenbeschuss*. Die von TRUMP u. VAN DE GRAEFF durchgeführten Unters. (J. appl. Physics 18. [1947.] 327) werden im Spannungsbereich bis zu 70 kV, vornehmlich aber bis 1 kV nachuntersucht. Besondere Sorgfalt wird auf die Erzielung eines möglichst guten Vakuums angewendet (10^{-6} mm Hg). Der Wert des Ionenloslösungskoeff. (Anzahl der von der Anode ausgelösten Ionen pro einfallendes Elektron) ist im ganzen untersuchten Spannungsbereich um den Faktor 200—2000 kleiner als der von TRUMP u. VAN DE GRAEFF angegebene Wert. Nach Entfernung der fl. Stickstoff-Kühlfallen steigen die Werte um das 200fache. Vff. schließen, daß dieser Prozeß eine Schwellenenergie > 70 kV hat. (Physic. Rev. [2] 75. 1269—70. 15/4. 1949. Padua, Italien, Univ., Physikal. Inst.) O. ECKERT. 135

Paul A. Anderson, *Die Austrittsarbeit von Lithium*. Wie bei früheren Unters. wird die Austrittsarbeit durch Messung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Li u. Ba (als Bezugsfläche mit bekanntem Austrittspotential) bestimmt. Die der Messung unterworfenen Oberflächen wurden durch Kondensation der entsprechenden Metalldämpfe erzeugt. Die Kontaktpotentialdifferenz wurde zu $0,03 \pm 0,02$ eV, Li elektropositiv gegen Ba, bestimmt. Hieraus errechnet sich ein Austrittspotential für Li von $2,49 \pm 0,02$ eV. Gasverunreinigungen setzen die Austrittsarbeit herab. Der auf das Vol. entfallende Anteil der Austrittsarbeit ist ca. 2,2 eV, derjenige für die Doppelschicht 0,3 eV; ein Ergebnis, das den Schluß, daß die Doppelschicht nur einen kleinen Beitrag zur Austrittsarbeit der Alkalimetalle liefert, stützt. (Physic. Rev. [2] 75. 1205—07. 15/4. 1949. Pullman, Washington, State College.) O. ECKERT. 135

A. Pacault, *Die magnetische Anisotrope und ihre Beziehungen zu der magnetochemischen Systematik*. Die in einem Mol. durch ein Magnetfeld induzierte Polarisation ist durch die mittlere Suszeptibilität dieses Mol. gek., die sich aus den Suszeptibilitäten von 3 senkrechten Achsen des Mol. ergibt. Die Suszeptibilitäten des Mol. sind jedoch Funktionen der Suszeptibilitäten des Kristalls; sie sind also von der Anordnung des Mol. im Kristall abhängig. Die Berechnung der mittleren magnet. Suszeptibilität wird abgeleitet. Da die mol. magnet. Suszeptibilitäten additiv sind, ermöglicht die magnetochem. Systematik die Berechnung der magnet. Suszeptibilität eines Mol. auch auf diese Weise. Die entsprechenden Werte einer Reihe von Verbb. sind zusammengestellt; sie stimmen gut miteinander überein. Die Beziehungen zwischen den Suszeptibilitäten des Kristalls u. denen des Mol. werden untersucht; es zeigt sich, daß die mol. Anisotropie durch Best. der mittleren Suszeptibilität erkannt werden kann. Der Einfl. der „Nichtflächigkeit“ wird gesucht; dabei entstehen Schwierigkeiten, die auftretenden magnet. Regelwidrigkeiten zu erklären. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 371—76. Juli/Aug. 1949. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chim. générale.) WESLY. 137

A. Pacault und P. Souhay, *Beitrag der Magnetochemie zur Untersuchung von Kondensationsvorgängen in der anorganischen Chemie*. Die wichtigste Rolle der Bldg. von Iso- u. Heteropolykomplexen einiger Elemente ist bekannt. Die Ansäuerung neutraler Salze von WVI, MoVI, VV (Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , Na_3VO_4) führt nicht zu einfachen sauren Salzen, sondern zu komplexen Salzen von beständigem Bau. Die Anionen dieser Komplexe werden durch Zusammentreten mehrerer Atome W; Mo oder V, die sich untereinander zu Isopolykomplexen oder um ein anderes Atom (P, Si, As) zu Heteropolykomplexen „kondensieren“, gebildet. Derselbe Vorgang spielt sich mit Salzen schwacher Basen ab, deren bas. Salze sich kondensieren, z. B. $4 Bi^{III} + 8 OH^- = (Bi_4O_4)^{4-} + 4 H_2O$. Es wird untersucht, ob die Magnetochemie neue Aufschlüsse in diesem Gebiet liefert. Wenn die Kondensation der Ionen die Elektronenverteilung der Atome nicht stört u. nicht zu neuen Bindungstypen führt, müssen die magnet. Suszeptibilitäten der Komplexe additiv sein. Wenn dagegen die Ionen eine Struktureinengung erleiden, muß eine Störung der Elektronenverteilung durch eine Verminderung des Diamagnetismus angezeigt werden. Es zeigt sich, daß der Kondensationsgrad keinen Einfl. auf die magnet. Suszeptibilität der untersuchten Ionen hat, d. h. daß der Kondensationsgrad die magnet. Suszeptibilität zu wenig ändert, als daß diese Störung unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit erkennbar wäre. Die Suszeptibilitäten der Iso- u. Heterokomplexe in festem Zustand sind additiv. Die magnet. Polarisation ist eine Eig. gewisser Atomgruppen; meistens ist die Gesamtpolarisation gleich der Summe der Teilpolarisationen. Nur bei starken Elektronenstörungen weist das Mol. eine Polarisation auf, die nicht dem Gesetz der Additivität gehorcht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 377—86. Juli/Aug. 1949.) WESLY. 137

Raymond M. Fuoss und Theodore Shedlovsky, *Extrapolation der Leitfähigkeitsangaben für schwache Elektrolyte*. In wss. Legg. kann die Grenzleitfähigkeit durch Extrapolation leicht festgestellt werden. Die Meth. versagt aber in nichtwss. Systemen, wo die DE. ca. 40 oder weniger ist. FUOSS u. KRAUS interpolieren für 1—1-Elektrolyte nach $\Lambda = \gamma(\Lambda_0 - \alpha \sqrt{c \gamma})$. SHEDLOVSKY dagegen stellt die folgende Gleichung auf: $\Lambda = \Theta \Lambda_0 -$

$\alpha (A/A_0) \sqrt{c} \Theta$. Verbindet man die beiden Gleichungen mit dem Grenzesetz von ONSAGER $\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{c}$, so ergibt sich $\Lambda = \Lambda_0 - \alpha (A/A_0) \sqrt{c}$. Vergleicht man die Kurven der drei Gleichungen, so ergibt sich, daß die letzte die geringsten Abweichungen von dem theoret. Wert hat. Die Differenz der ersten beiden Kurven ist der Unterschied zwischen Θ u. γ , wo Θ der Dissoziationsgrad u. γ , das Verhältnis der Konz. der freien Ionen zu der stöchiometr. Konz. c ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1496—98. April 1949. New Haven, Conn., Sterling Chem. Labor.; New York, N.Y., Rockefeller Inst. for Medical Res.)

J. FISCHER. 138

M. G. Evans und N. Uri, *Die Dissoziationskonstante des Wasserstoffperoxyds und die Elektronenaffinität des HO₂-Radikals*. Die Messungen erfolgen in wss. Lsg. bei verschied. Temperaturen. Bei 20° u. der Ionenstärke Null wird die Dissoziationskonstante des H₂O₂ zu $1,78 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}$ bestimmt. Für die Rk. $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2\text{H}^-$ beträgt $\Delta H = +8,2$ kcal. Aus der Dissoziationswärme ist ein Wert für die Elektronenaffinität plus der Solvatationsenergie des O₂H-Radikals abschätzbar. Aus vorhandenen Daten werden die Elektronenaffinitäten u. Solvatationsenergien für OH, O₂H, O₂ u. O₂⁻ berechnet. Bei hohen Konz. des H₂O₂ wurde ein überraschendes Anwachsen des p_H-Wertes beobachtet. (Trans. Faraday Soc. 45. 224—30. März 1949. Leeds, Univ., Chem. Dep.) SCHÜTZA. 139

Evelin S. Kritchewsky und J. C. Hindman, *Über die Potentiale Uran(III)-Uran(IV) und Uran(V)-Uran(VI) in Lösungen von Überchlorsäure und Salzsäure*. Vff. zeigen, daß die Rk. U(III)-U(IV) an der Hg-Tropfelektrode reversibel verläuft. Aus der H-Ionen-unabhängigkeit dieser Rk. kann man schließen, daß in sauren Lsgg. die reagierenden Ionen U³⁺ u. U⁴⁺ sind. Die Rk. $\text{U}^{3+} = \text{U}^{4+} + e^-$ hat ein formales Oxydationspotential von $+0,631 \pm 0,005$ V in 1,0 mol. HClO₄ u. von $+0,640 \pm 0,005$ V in 1,0 mol. HCl. Dieser kleine Unterschied in den Potentialen wird einer schwachen Chloridkomplexbldg. des U(IV) zugeschrieben. Das Potential der Rk. $\text{UO}_2^+ + \text{UO}_2^{++} + e^-$ beträgt $-0,063 \pm 0,004$ V in 1,0 mol. HClO₄ bei 25°. Cl-Ionen scheinen auch mit dem UO₂⁺⁺-Ion einen schwachen Komplex zu bilden. Die Red. des UO₂⁺-Ions an der Hg-Tropfelektrode wird in Abwesenheit der Maximumunterdrücker Thymol u. Gelatine abhängig von den H-Ionen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2096—2102. Juni 1949. Chicago, Ill., Argonne National Labor., Div. of Chem.) NIEMITZ. 140

D. M. H. Kern und E. F. Orlemann, *Über das Potential Uran(V)-Uran(VI) und über die Kinetik der Disproportionierung des Uran(V) in einem überchlorsäurehaltigen Medium*. Vff. untersuchten das polarograph. Verh. von U(V)-Lsgg. mit Hilfe der Hg-Tropfelektrode. Die Lsgg. wurden durch Elektrolyse von UO₂⁺⁺-Ionen in NaClO₄-HClO₄-Gemischen hergestellt. Außerdem wurden die Diffusionskoeff. der 5- u. 6wertigen Ionen gemessen. Es wird gezeigt, daß die Rk. $\text{UO}_2^+ = \text{UO}_2^{++} + e^-$ reversibel ist. Die Konstanz ihres Potentials im Bereich von 0,01—0,5 mol. HClO₄ bei konstanter Ionenstärke macht es wahrscheinlich, daß das 5wertige U als UO₂⁺ (gegebenenfalls hydratisiert) vorliegt. Die Disproportionierung des UO₂⁺-Ions in Mischungen von NaClO₄ u. HClO₄ gehorcht in den Grenzen $a_{\text{H}^+} = 0,01—0,4$ u. $[\text{UO}_2^+] = 10^{-5}—10^{-3}$ mol. folgendem Gesetz: $-d[\text{UO}_2^+]/dt = k a_{\text{H}^+} [\text{UO}_2^+]^2$. Als wahrscheinlichster Mechanismus für diese Disproportionierung wird angenommen: $\text{UO}_2^+ + \text{H}^+ = \text{UOOH}^{++}$; $\text{UO}_2^+ + \text{UOOH}^{++} \rightarrow \text{UO}_2^{++} + \text{UOOH}^+$ (langsam); $\text{UOOH}^+ \rightarrow \text{stabile U(IV)-Formen}$. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2102—06. Juni 1949. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Chemical Labor.) NIEMITZ. 140

L. B. Rogers, *Elektrolytische Trennung von Technetium von Rhenium und Molybdän*. Technetium läßt sich aus sauren Lsgg. fast unter denselben Bedingungen niederschlagen wie Rhenium. Der an der Elektrode gebildete braun-schwarze Nd. ist löslich in einer Mischung von NH₄OH u. H₂O₂. Das bedeutet, daß es sich um niedere Oxyde handelt. Bei der Abscheidung stellt sich ein konstanter Diffusionsstrom bei ca. 0,9 V ein. Bei 1,2 V entsteht starke H₂-Entwicklung. Verss. bei einer Spannung von 1,1—1,2 V mit einer Ausbeute von 95 bzw. 85% ergaben eine weitgehende Reinigung von Mo u. Re. Allerdings scheint die Meth. auf bestimmte Konzentrationslsgg. 10⁻⁴ Mol oder größer beschränkt zu sein. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1507—08. April 1949. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Labor., P. O. Box P.) J. FISCHER. 141

M. Hitzler, C. A. Knorr und F. R. Mertens, *Über den Einfluß des in der Palladium-Elektrode gelösten Wasserstoffs auf die Wasserstoffüberspannung*. Eine mit H₂ übersätt. Pd-Elektrode zeigt nach Stromöffnung eine lebhafte Gasentwicklung. Das während des Stromdurchganges gemessene Potential fällt in Abhängigkeit von der nachentwickelten Gasmenge nicht einheitlich. Im 1. Abschnitt der Kurve fällt das Potential sehr steil ab, im 2. Abschnitt dagegen viel langsamer u. unter Nachentw. größerer, gut meßbarer Gas-mengen. Der 1. Teil der Überspannungskurve ist in sehr hohem Maße aktivitätsabhängig, so daß im wesentlichen nur der 2. Teil das Potential bestimmt. Dieses Potential entspricht dem einer reversiblen H₂-Elektrode, die unter erhöhtem H₂-Druck steht, u. wird

durch Änderung der Struktur des Elektrodenmaterials etwas beeinflußt. Der für die Pd-Elektrode gefundene halblogarithm. Verteilungssatz gilt auch für die Systeme Pt-H₂, Fe-H₂, FeJ₂-CO. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 228—33. Aug. 1949. Innsbruck, Univ., Physik.-chem. Inst.) J. FISCHER. 143

M. Hitzler und C. A. Knorr, *Über den für die Wasserstoffüberspannung an inaktiven Pd-Elektroden maßgebenden Vorgang*. Es wurde der gerade Anteil der Überspannungskurve (vgl. vorst. Ref.) an Pd-Draht bei Stromdichten von 10, 20 u. 40 mA/cm² in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Das Potential stieg von positiven Werten auf negative an, nachdem es zwischendurch nahezu konstant geworden war, da hier die Phasenbildung mit ca. gleicher Geschwindigkeit wie die kathod. H₂-Abscheidung erfolgt. Der negative Wert der Kurve nimmt mit steigender Stromdichte zu. Es zeigt sich außerdem, daß mit zunehmender Stromdichte u. abnehmender Aktivität der E₁-Anteil sehr stark ansteigt. Bei mit KCN vergifteten Elektroden wird, wie schon in vorst. referierter Arbeit berichtet wurde, der E₂-Anteil nicht beeinträchtigt, dagegen sehr stark der E₁-Anteil. Dieser Vers. zeigt aber, daß der maßgebend geschwindigkeitsbestimmende Vorgang in der unter Dehydratisierung erfolgenden Adsorption u. Entladung der H₃O⁺-Ionen bestehen kann. Die Verzögerung des Entladungsvorganges dürfte primär durch eine aus den abgeschied. H-Atomen gebildete monoatomare Adsorptionsschicht hervorgerufen werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 233—37. Aug. 1949.) J. FISCHER. 143

H. A. Müller, Cold cathode fluorescent lighting. London: Technical Pr. 1940. (144 S. m. Abb.) s. 10 d. 6.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

J. Brodin, *Mischbarkeit der Flüssigkeiten und Virial der intermolekularen Kräfte*. Die Trennung einer Mischung in 2 Phasen ist durch strenge, thermodynam. Beziehungen an ihre Kompressibilität geknüpft, die ihrerseits von intermol. Kräften abhängt. Die genannten Beziehungen werden graph. dargestellt. Eine graph. Darst. der Kompressibilität der echten Lsgg. wird vorgeschlagen. Die Flüchtigkeit der Bestandteile eines Gasgemisches wird erläutert u. aus den mit Hilfe von Verss. gewonnenen graph. Aufzeichnungen berechnet. Die BOLTZMANN-GIBBSsche Statistik wird an die Quantentheorie angeknüpft u. auf die Gase angewandt: der Grenzwert des Metavol. $u = V - (pV^2 : N k T)$ wird für $V = \infty$, ausgehend von den intermol. Energien ausgedrückt. Jede reversible Sofortanalyse stellt eine stetige Folge von kryoskop. oder tonometr. Gleichgewichten dar u. ermöglicht die genaue Berechnung der Mischungsentropie u. der Flüchtigkeit der Bestandteile. Die schon klass. Anwendung der Kryometrie wird beschrieben; das Verf. wird auf die Tonometrie ausgedehnt. Die gebräuchlichen Hypothesen der Tonometrie werden erörtert u. die Grenzen ihrer Gültigkeit festgelegt. Die Tonometrie einer Mischung dichter Dämpfe von CH₄ u. C₂H₆ wird zahlenmäßig ausgeführt; die Ergebnisse werden mit der Kompressibilität verglichen. Der Ausdruck „Isodyne“ wird für eine Folge von bin. Mischungen der gleichen Beziehung $f_2 : f_1$ (f_1 u. f_2 bedeuten die Flüchtigkeit der Bestandteile) vorgeschlagen. Eine Kurve der Isodyn für die CH₄-C₂H₆-Mischungen wird aufgezeichnet. Die Bedingungen für die Beständigkeit einer Mischung u. die Zus. der im Falle der Teilmischbarkeit im Gleichgewicht befindlichen Phasen lassen sich vorausbestimmen, wenn man die Regel von der Abstufung der Verflüssigung reiner Stoffe auf die Isodyn der Mischungen ausdehnt. Zwischen der Kompressibilität der bin. Systeme u. ihrer Entmischung besteht eine geometr. Ausdrucksform für die genauen thermodynam. Beziehungen. Die Theorie der intermol. Energie sowie ihre Anwendung auf die Gase u. Fl. wird erörtert. Die Mischungen werden qualitativ untersucht: die Mischung von nicht polaren Gasen scheint nicht ideal zu sein; sie muß unter Vergrößerung des Vol. erfolgen. Die Theorie der sich assoziierenden Mischungen wird aufgeführt, aber nicht näher untersucht. (Ann. Physique [12.] 4. 422—524. Juli/Aug. 1949. Paris, Univ.)

WESLEY. 148

M. G. Gonikberg, *Über die Phasengleichgewichte Flüssigkeit-Gas unter Druck*. Die in der Gleichung von KRITSCHESKI u. ILJINSKAJA (Журнал Физической Химии

[J. physik. Chem.] 19. [1945.] 621) $RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln K + \int_{P_1}^P \frac{P}{V_2} dP - A \cdot (1 - N_1^2)$ nur

experimentell bestimmte Konstante A läßt sich nach Vf. näherungsweise berechnen. Für die Löslichkeit bei 500 at ergeben sich für die Systeme N₂-Bzl. u. H₂-Bzl. maximale Fehler von 2 bzw. 1%. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 861—62. Juli 1949. Moskau, Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 150

Waltraud Schäfer und Hermann Stage, *Zur Bestimmung und Prüfung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten*. 1. Mitt. *Experimentelle Bestimmung von Phasen-*

gleichgewichten. Die Voraussetzungen, die zur exakten Best. von Phasengleichgewichten hinsichtlich der experimentellen Anordnung notwendig sind, werden erörtert, u. eine Anzahl spezieller Apparaturen wird krit. besprochen. Obwohl heute bei sorgfältiger Messung im allg. mit den besprochenen Geräten Gleichgewichte für viele Gemische bis auf ca. 1% genau bestimmt werden können, finden sich zum Teil noch recht erhebliche Abweichungen der Messungen verschied. Autoren voneinander, die noch ungeklärt sind. (Chemie-Ing. Techn. 21. 418--21. Nov. 1949. Helmstedt, Labor. für chem. Verfahrenstechnik.)

SCHÜTZA. 150

Edward L. Wiseman und N. W. Gregory, *Der Dampfdruck von Tantalpentabromid.* Durch Bromieren einer Mischung von Ta₂O₅ u. Holzkohle bei 700–860° erhält man nach Resublimation im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mm Hg) bei 190–200° eine orangegelbe, sehr hygroskop. Substanz, deren Analyse der Zus. TaBr₅ entspricht. Vff. führen nun mit verschied. so hergestellten Proben Dampfdruckmessungen im Temperaturbereich 200–345° durch. Es werden für die Dampfdruckmessungen ein dünnes Glasmembranometer nach DANIELS (J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 1115) u. für die Temperaturmessungen Thermoelemente verwendet. Die gefundenen Dampfdruckwerte lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben: Sublimationsdampfdruck (200–267°): $\log p_{\text{mm}} = -5650/T + 12,571$; Flüssigkeitsdampfdruck (267–345°): $\log p_{\text{mm}} = -3265/T + 8,171$. Die Unterschiede zwischen berechneten u. gemessenen Werten liegen bei 3–5%. Aus den gemessenen Werten werden folgende physikal. Daten ermittelt: Kp. 345°; Verdampfungswärme 14,9 kcal/Mol; TROUTONSche Konstante 24,1; F. 267°; Schmelzwärme 10,9 kcal/Mol; Sublimationswärme 25,8 kcal/Mol. Da der ermittelte Kp. u. F. nicht mit den bisher bekannten Daten der Literatur (320 bzw. 240° nach W. K. VON HAAGEN, J. Amer. chem. Soc. 32. [1910.] 728) übereinstimmt, werden die Messungen wiederholt u. die mögliche Verfälschung der Resultate durch Zers. des TaBr₅ untersucht. Vff. stellen fest, daß TaBr₅ außerordentlich stabil ist, sich unterhalb des Kp. überhaupt nicht zers. u. bei 700° mit H₂ nur sehr langsam zu TaBr₃ reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2344–46. Juli 1949. Seattle, Wash., Univ. of Washington, Dep. of Chem. and Chem. Engng.)

LINK. 150

Sergei Traustel und Wilhelm Gumz, *Über Vergasungsvorgänge bei unvollkommener Gleichgewichtseinstellung.* Für ein Syst. aus festem C in Berührung mit einem Gasgemisch aus CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂O u. (nicht reagierendem) N₂ können nach dem GIBBSschen Gesetz nur drei selbständige Reaktionsgleichgewichte angegeben werden, während alle übrigen Gleichgewichte dadurch mitbestimmt sind. Bei brennstofftechn. Berechnungen von Vergasungsvorgängen rechnet man meist mit den folgenden: $x_B k_{PB} = (p_{CO})^2 p_{CO_2}$; $x_W k_{PW} = p_{CO} p_{H_2} / p_{H_2O}$; $x_M k_{PM} = p_{CO} / (p_{H_2})^2$. Bei vollkommenem Gleichgewicht sind alle Vollkommenheitsfaktoren $x = 1$. Bei unvollkommenem Gleichgewicht sind sie von 1 verschieden. Die Nennung von drei Vollkommenheitsfaktoren genügt. Für techn. Berechnungen von Vergasungsvorgängen bei Drucken bis ca. 20 atm führen folgende Zahlenwerte zur Übereinstimmung mit Betriebsergebnissen: $x_B = x_W = 1$; $x_M = 0,24$. (Bergbau u. Energiewirtschaft. 2. 69–75. März. 85–87. April/Mai 1949.) TRAUSTEL. 157

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

M. Joly, *Optische Untersuchung der konzentrierten kolloidalen Lösungen.* Die opt. Unters. der konz. koll. Lsgg. liefert zahlreiche Aufschlüsse über die Entw., Struktur u. Bldg. der koll. Systeme. An einer Reihe von Beispielen werden die Ergebnisse aufgezählt, die von zahlreichen Forschern bei diesen Unters. erzielt worden sind. Sie betreffen die Ausfluß-Doppelbrechung, die Diffusion des Lichtes u. das Rotationsvermögen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 316–17. Juli/Aug. 1949. Paris, Inst. Pasteur, Service de Chim.-Phys.)

WESLY. 162

Augustin Boutaric, *Einige Bemerkungen über den Brechungsindex kolloidaler Lösungen.* Nach RAYLEIGH (Philos. Mag. J. Sci. 47. [1899.] 375) gilt für den Brechungsindex n eines trüben Mediums, das aus kleinen nichtabsorbierenden sphär. Teilchen mit dem Eigenbrechungsindex n_1 in einem Medium vom Brechungsindex n_0 besteht, $(n - n_0) / n_0 \cdot \varphi = 3(n_1^2 - n_0^2) / 2(n_1^2 + 2n_0^2)$, wobei φ das Gesamtvolumen der in 1 cm³ enthaltenen Teilchen bedeutet. Vff. mißt $n - n_0$ interferometr. an koll. Lsgg. kleiner Konz. u. bestimmt mittels der obigen Beziehung die Brechungsindices von Gummi u. Masticharz zu 1,450 u. 1,406 im koll. Zustand. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 79–81. 3/1. 1949.)

W. MAIER. 162

Wolfgang Pauli, *Konstitution und Farbe des kolloidalen Goldes.* Die langjährigen Unters. des Vff. führten zur Herst. hochgereinigter u. konz. Goldsole, welche ausnahmslos durch aufladende ionogene Gold(I)-Komplexe stabilisiert sind. So wurden bes. prakt. elektrolyt-freie Chloro-, Bromo- u. gemischte Chloro-Hydroxo-Komplexe mittels elektr. Zerstäubung u. mittels Red. hergestellt. — Die Solteilchen sind nicht ausschließlich aus elemen-

tarem Au aufgebaut. Die Farbänderungen des Sols werden durch den elektrochem. Zustand u. Aufbau der aufladenden Komplexe bestimmt. — Die Koagulation des Sols erfolgt in den Stufen: a) Inaktivierung u. Assoziation der Gegenionen des Einzelteilchens, b) Wechselwrg. der verschied. entladenen Teilchen unter Sekundärakkumulation u. Ablösung der Oberflächenkomplexe, c) Disproportionierung der abgelösten Komplexe. — Der Farbumschlag Rot-Blau, der in der Stufe a erfolgt, läßt sich reversibel gestalten. Beispiele hierfür sind die blauen Sole mit Ag als Gegenion, ferner durch Zerstäubung in MgCl₂ erhaltene Sole u. schließlich Zerstäubungschlorsole mit BaCl₂-Zusatz. Reversibler Farbumschlag durch Wasserentzug ist möglich bei Dextrin- u. bei Gelatinegoldsolen. — Die Farbe des koll. Goldes entsteht durch Wechselwrg. der an sich farblosen ionogenen Oberflächenkomplexe mit dem Au des Teilchenkerns u. läßt sich durch eine Deformation der Elektronenhülle im Sinne von FAJANS verstehen. (Helv. chim. Acta 32, 795—810. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) V. DECHEND. 162 §

Ju. A. Kljatschko und L. L. Kunin, *Über die Oberflächenspannung eutektischer Legierungen*. Es wurde die Oberflächenspannung σ von reinem Pb, Sn, Bi u. deren Legierungen nach dem Verf. des Abreißens eines Ringes bestimmt, u. zwar in der Nähe der Kristallisationspunkte u. bei genau eutekt. Zusammensetzung. Bei bedeutender Überhitzung (über die Kristallisationstemp.) ist der eutekt. Punkt aus der Beziehung zwischen σ u. der Konz. nicht abzulesen; bei geringer Überhitzung fällt σ der nahezu u. genau eutekt. Legierungen scharf; σ der eutekt. Legierungen ist in der Nähe des Kristallisationspunktes geringer als σ jeder Komponente bei derselben Überhitzung. σ der eutekt. Legierungen hat — im Überhitzungsbereich oberhalb des Kristallisationspunktes — bis ca. 100° einen positiven Temperaturkoeffizienten. — Aus diesen Versuchsergebnissen werden theoret. Überlegungen abgeleitet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 85—86. 1/1. 1949. Staatl. Polytechn. Fernunterrichts-Inst.) V. WILPERT. 166

J. Guastalla und L. Guastalla, *Unmittelbare Messung der Adhäsionsspannung. Verlauf der Anfeuchtung*. (Vgl. C. 1949. II. 23.) Für die Adhäsionsspannung fl. fester Körper gilt die Beziehung $\Gamma = A \cdot \cos \theta$, wobei A die Oberflächenspannung u. θ den Verbindungswinkel bedeuten. Die bisher übliche Messung dieses Winkels wird durch eine unmittelbare Messung der Adhäsionsspannung nach einem tensiometr. Verf. mit Hilfe eines Mikrodynamometers ersetzt. Das Gerät u. die Arbeitsweise werden im einzelnen beschrieben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 150. Mai/Juni 1949.) WESLY. 166

George Halsey, *Physikalische Adsorption an ungleichmäßigen Oberflächen*. Durch krit. Betrachtung der Theorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER wird gezeigt, daß bei Anwendung der quasi-chem. Wechselwirkungstheorie auf die Adsorption an einer gleichmäßigen Oberfläche nach der ersten Schicht keine Adsorption stattfinden würde, wenn $E_2 = E_1$ ist, u. gestufte Isothermen ergeben würde, wenn $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ ist. Für Monoschichtenadsorption von Gasen an Silber-, Platin- u. Stahloberflächen wird der heterogene Charakter der adsorbierenden Oberfläche nachgewiesen. Die Kooperativadsorption bei ungleichmäßiger Oberfläche wird behandelt u. die Analogie der Gleichung nach FREUNDLICH abgeleitet. Es wird gezeigt, daß die typ. Mehrschichtenisotherme aus 3 Teilen besteht, nämlich nichtkooperative Adsorption an der akt. Oberfläche, Kooperativadsorption an der noch heterogenen Oberfläche als Folge der Initialadsorption u. der Kooperativadsorption bei Mehrschichten als Folge VAN DER WAALSscher Kräfte. Die Isotherme $p/p_0 = \exp(-a/RT_0)$ wird abgeleitet, u. es wird gezeigt, daß sie gut mit dem BET Typ I, II bzw. III übereinstimmt. (J. chem. Physics 16. 931—37. Okt. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.) JÄGER. 176

Terrell L. Hill, *Physikalische Adsorption an uneinheitlichen Oberflächen*. Diskussionsbemerkung zu der Arbeit von HALSEY (vgl. vorst. Ref.) (J. chem. Physics 17. 106. Jan. 1949. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) SARRY. 176

Terrell L. Hill, *Erweiterung der Fowlerschen Behandlung der Oberflächenspannung auf physikalische Adsorption*. Theoretische Behandlung des Problems. (J. chem. Physics 17. 668—69. Juli 1949. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 176

D. M. C. MacEwan und O. Talib-Uddin, *Die interlamellare Adsorption*. Die interlamellare Adsorption verschied. organ. Fl. durch die Tonminerale Montmorillonit u. Halloysit wird beschrieben. Die Beziehung zwischen der interlamellaren u. der oberflächlichen Adsorption u. die Synth. neuer, vom α -Hydroxyd des Zn abgeleiteter, interlamellarer Adsorbentien wird ausführlich erörtert. Im allg. zeigt das α -Hydroxyd keine Grundflächenreflexion. Durch Erhöhung der Fällungstemp. auf 70° u. Verlangsamung der Fällung auf insgesamt 6 Stdn. erhält man einen Nd., der ein gutes Diagramm des α -Hydroxyds ergibt. Dieses kann gewisse, in W. gelöste Farbstoffe, bes. Naphtholgelb,

zu einem prim. Komplex adsorbieren. Der koll. Nd. wird zentrifugiert; die entstehende gelatineartige M. wird auf eine Glasplatte aufgetragen, getrocknet, wobei ein zusammenhängender Film entsteht, u. mit Röntgenstrahlen untersucht. Die Diagramme zeigen eine erhöhte Intensität der Grundflächenreflexion, was auf eine Ordnung der Kristallite auf der Oberfläche der Platte hinweist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] Mises au point D. 16. 37—42. Jan./Febr. 1949. Harpenden [Großbritannien], Pedolog. Dienst d. Vers. Station Rothamsted.) WESLY. 176

F. F. Wolkenstein, *Über einige Besonderheiten bei der Adsorption, die durch „thermische Unordnung“ auf der Kristalloberfläche bedingt sind.* Vt. stellt eine Theorie auf, nach der die akt. Zentren für die Adsorption mit sogenannten Mikrodefekten (Fehlstellen oder Fehlordnungen) in der adsorbierenden Kristalloberfläche ident. sind; die Adsorptionsfähigkeit ist also durch die Abweichung eines Kristalls vom idealen Zustand bestimmt. Unter dieser Voraussetzung kann die Zahl der Adsorptionszentren nicht mehr als temperaturunabhängig u. ihre Lage auf der Oberfläche nicht mehr als fest angesehen werden, wie es nach den geltenden Theorien sein müßte. Für ganz einfache Fälle (Defekte zweierlei Art, mono- oder bimol. Rkk. zwischen ihnen) werden die Gesetzmäßigkeiten der Adsorption abgeleitet u. durch idealisierte Beispiele erläutert. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 917. — 30. Aug. 1949. Moskau, Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für phys. Chem., Abt. für Katalyse u. Topochemie.) KIRSCHSTEIN. 176

Oscar D'Agostino, *Über einige Besonderheiten der Aerosole. 1. Mitt. Eirführung.* Es wurden Aerosole von NH_4Cl u. verschied. organ. Substanzen hergestellt u. über eine Filtermasse geleitet; ein Teil des Aerosols wurde gesondert aufgefangen u. Größe u. Vorzeichen der elektr. Ladung bestimmt. Es wird versucht, festzustellen, ob Beziehungen zwischen Struktur u. elektr. Eigg. der Partikel bestehen u. ob die Filtrierfähigkeit der Filtermasse von der Bldg. elektr. akt. Punkte auf ihr oder von ihrer Struktur abhängt. Endlich wird die Erhöhung des Filtriervermögens tier. Fasern durch Auskleidung mit verschied. Substanzen untersucht u. zur Struktur dieser Substanzen in Beziehung gesetzt. (Ann. Chim. applicata. 39. 344—61. Juni/July 1949. Rom, Hauptgesundheitsinst.) MARSSON. 180

A₅. Strukturforschung.

M. M. Qurashi, *Optimale Konvergenzbedingungen der steilsten Abfälle in Anwendung auf die Strukturbestimmung.* (Acta crystallogr. [London] 2. 404—09. Dez. 1949. Manchester, Coll. of Techn., Phys. Dep.) GOTTFRIED. 181

N. K. Pope, *Thermische Streuung von Röntgenstrahlen durch ein dichtest gepacktes hexagonales Gitter.* Die dynam. Eigg. eines Kristalls für kleine Schwingungen können durch einen Satz von Koeffizienten der Potentialenergie beschrieben werden, die die dynam. Matrix bilden. Die elast. Konstanten u. viele andere beobachtbare Größen können an Hand der Elemente der dynam. Matrix berechnet werden, doch ist im allg. das Umgekehrte nicht der Fall. Unter der Voraussetzung, daß nur zentrale Kräfte in Betracht gezogen werden müssen u. daß nur nächstbenachbarte Atome aufeinander einwirken, wurde die dynam. Matrix für ein dichtest gepacktes hexagonales Gitter unter Berücksichtigung einer Atomkonstante berechnet, die durch einen Vgl. der Ausdrücke für die elast. Konstanten mit dem Experiment bestimmt werden können. Die FOURIER-Transformation der dynam. Matrix u. das Reziproke, das in erster Annäherung proportional der streuenden Matrix ist, wurde hieraus berechnet. Es wurde ein Diagramm der Äquidiffusionslinien gezeichnet, das einen Teil des reziproken Raumes bedeckt, der sechzehn Gitterpunkte enthält. Aus dem Diagramm geht hervor, daß die „Extrapunkte“ von einem schwachen Untergrund umgeben sind, welcher beträchtliche Feinstruktur aufweist. Die Äquidiffusionslinien, die für die Nachbarschaft der selektiven Reflexionen gezeichnet worden waren, stimmen mit den von BEGBIE (Proc. Roy. Soc [A] 188. [1947.] 189) für Beryll berechneten überein. Es wurde dagegen keine Spur von dem intensiven Sternendiagramm gefunden, das von LONSDALE (C. 1947. 707) für Eis u. Ammoniumfluorid beobachtet worden war. (Acta crystallogr. [London] 2. 325—33. Okt. 1949. Edinburgh, Univ.) GOTTFRIED. 181

R. Clark Jones, *Röntgenbeugung durch regellos orientierte Liniengitter.* Berechnet wurde das Röntgenbeugungsdiagramm einer regellosen Anordnung von Liniengittern. Ein Liniengitter wird definiert als eine period. lineare Struktur, welche im allg. dargestellt wird durch eine Kette von ähnlich orientierten u. gleichmäßig von einander getrennten Elementarzellen, die entlang einer geraden Linie angeordnet sind. Bei den Berechnungen wird angenommen, daß die Liniengitter auch regellos im Raum gelagert sind u. daß die Anzahl N von Elementarzellen in jedem Liniengitter dieselbe ist. Das berechnete Diagramm wird mit entsprechenden Diagrammen von dreidimensionalen Kristallen u. zweidimensionalen Anordnungen verglichen; es kann gezeigt werden, daß das

Diagramm für die zweidimensionalen Anordnungen eine Kombination der Diagramme für Liniengitter u. dreidimensionale Kristalle darstellt. Es wird eine typ. Intensitätsverteilung gezeigt, u. es wird gefunden, daß selbst für große Werte von N das Diagramm eine fließende Verteilung der Intensität zeigt, mit Ausnahme von plötzlichen Änderungen in der Intensität bei Winkeln, welche der Lage der $h00$ -Linien in einem einfachen kub. Gitter mit demselben Abstand zwischen benachbarten Elementarzellen entsprechen. (Acta crystallogr. [London] 2. 252—57. Aug. 1949. Cambridge, Mass., Polaroid Corporation, Res. Labor.)
GOTTFRIED. 181

Alfred Landé, *Die physikalische Bedeutung des reziproken Gitters*. Ein Kristall kann durch seine Gitterstruktur oder durch sein reziprokes Gitter charakterisiert werden. Während das Raumgitter die Grundlage der Wellentheorie der Beugung nach LAUE u. BRAGG ist, bildet das reziproke Gitter die Basis einer Teilchentheorie der Beugung, wie sie zuerst von DUANE vorgeschlagen worden war. Die EWALDsche Kugelkonstruktion der gebeugten Strahlen mit Hilfe des reziproken Gitters ist nur eine Konstruktion im Momentraum für die quantisierten Momente, die durch den Kristall abgegeben u. auf die einfallenden Teilchen übertragen werden. (Physic. Rev. [2] 75. 1113. 1/4. 1949. Ohio State Univ.)
GOTTFRIED. 181

Harry Hahn und Wilhelm Klingler, *Über die Kristallstrukturen des In_2S_3 und In_2Te_3* . Vff. untersuchen In_2S_3 u. In_2Te_3 röntgenograph. nach der Pulvermethode. Dabei zeigt sich, daß In_2S_3 zwei Modifikationen bildet: Die Tieftemperaturform (α - In_2S_3) hat ein kub.-flächenzentriertes Gitter mit $a = 5,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$, in welchem die S-Atome eine kub.-dichteste Packung bilden, während die In-Atome statist. zu $2/3$ auf die Oktaederlücken u. zu $1/3$ auf die Tetraederlücken des S-Gitters verteilt sind. Einige schwache Linien, die durch Deformation der S-Lagen bedingt sind, führen zu einer Überstruktur mit doppelter Gitterkonstanten. α - In_2S_3 geht bei etwa 330° irreversibel in die Hochtemperaturmodifikation, das β - In_2S_3 , über, das im Gegensatz zum α - In_2S_3 nicht hygroskop. ist. β - In_2S_3 hat ein spinellähnliches Gitter, das 10,6 Moll. in der Elementarzelle mit $a = 10,72_4 \pm 0,008 \text{ \AA}$ enthält. $D_{\text{gef.}}$ 4,63. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich nur dadurch von einander, daß die In-Atome im α - In_2S_3 auf sämtliche Oktaeder- u. Tetraederlücken des S-Gitters, im β - In_2S_3 dagegen nur auf die bestimmten Lagen des Spinellgitters statist. verteilt sind. β - In_2S_3 ist dem γ - Al_2O_3 isotyp, α - In_2S_3 entspricht dagegen dem γ - Al_2O_3 . — In_2Te_3 hat Zinkblendstruktur mit $a = 16,14_6 \pm 0,005 \text{ \AA}$. $D_{\text{pykn.}}$ 5,75; $D_{\text{röntg.}}$ 5,79₈ bei $Z = 1,33$ Moll. In_2Te_3 . Der Abstand In-Te beträgt 2,66 \AA , mit den Ionenradien nach GOLDSCHMIDT ergeben sich 2,84 \AA . Die beobachteten Intensitäten stimmen mit der Annahme gut überein, daß im Metallgitter Leerstellen statist. verteilt sind. (Z. anorg. Chem. 260. 97—109. Okt. 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst., Abt. für anorg. Chem.)
B. REUTER. 195

Harry Hahn und Wilhelm Klingler, *Röntgenographische Beiträge zu den Systemen Thallium/Schwefel, Thallium/Selen und Thallium/Tellur*. Im Syst. Tl-S stellen Vff. durch Synth. aus den Elementen in verschied. Mengenverhältnissen eine Reihe von Verbb. her, in denen röntgenograph. zwischen den bereits bekannten Phasen Tl_2S u. TlS eine weitere Phase nachgewiesen wird, der vermutlich die Zus. Tl_2S_3 zukommt. Sie wird als Doppelsulfid 3 $\text{Tl}_2\text{S} \cdot \text{Tl}_2\text{S}_3$ formuliert. Unterss. der Kristallstruktur des TlS zeigen, daß dieses nicht, wie von KETELAAR u. GORTER angenommen, monoklin krist., sondern das gleiche tetragonale Gitter wie das TlSe, B 37-Typ, Raumgruppe D_{2h}^{18} , mit $a = 7,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 6,79 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c/a = 0,88_6$, $Z = 8$, $D_{\text{röntg.}}$ = 7,61, $D_{\text{pykn.}}$ = 7,62 hat. Abstandsbetrachtungen zeigen, daß in dem Gitter zwei Arten von Tl vorhanden sind, achtfach koordiniertes in Ionenbindung ($\text{Tl}-\text{S} = 3,32 \text{ \AA}$) u. vierfach koordiniertes, mindestens teilweise in Atombindung ($\text{Tl}-\text{S} = 2,60 \text{ \AA}$). Das TlS ist daher als Doppelsulfid $\text{Tl}_2\text{S} \cdot \text{Tl}_2\text{S}_3$ zu formulieren. Die TlS-Phase ist bis zur Zus. $\text{TlS}_{1,3}$ beständig, von $\text{TlS}_{1,75}$ an tritt ein neues Gitter auf, das mindestens bis zur Zus. $\text{TlS}_{2,5}$ beständig ist. Durch Extraktion sehr S-reicher Prodd. mit CS_2 bestimmen Vff. die theoret. Zus. dieser Phase zu TlS_2 . Durch Vgl. des Molvol. (D. 5,68) mit dem des TlS ergibt sich, daß TlS_2 offenbar freien, nur sehr locker gebundenen S enthält. Es dürfte sich daher um ein Polysulfid handeln. — Im Syst. Tl-Se beobachten Vff. im Bereich zwischen $\text{TlSe}_{0,5}$ u. $\text{TlSe}_{2,5}$ nur die beiden, bereits von KETELAAR, T'HART, MOEREL u. POLDER (Z. Kristallogr. (A) 101. [1939.] 396) beschriebenen Phasen Tl_2Se u. TlSe . — Im Syst. Tl-Te treten gleichfalls nur zwei Verbb. auf: Tl_2Te , dessen Röntgendiagramm dem des Tl_2Se sehr ähnlich ist u. das bis zur Zus. $\text{TlTe}_{0,8}$ beständig ist, u. TlTe , das ein sehr linienreiches, von TlSe verschied. Diagramm zeigt, das ohne Änderung der Abstände bis zur Zus. $\text{TlTe}_{2,5}$ auftritt. — Zum Schluß geben Vff. eine vergleichende Übersicht über die Strukturen der Chalkogenide des Ga, In u. Tl. (Z. anorg. Chem. 260. 110—19. Okt. 1949.)
B. REUTER. 195

Clara Brink und Carolina H. MacGillavry, *Die Kristallstruktur von K_2CuCl_3 und isomorphen Substanzen*. Röntgenograph. untersucht wurden K_2CuCl_3 (I) u. die mit ihm isomorphen Verb. Cs_2AgCl_3 (II) u. $CsAgJ_3$ (III). Alle drei Verb. kristallisieren rhomb.; Elementarzelle für I: $a = 12,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 12,55 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 4,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$; für II: $a = 13,19 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 13,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 4,57 \pm 0,02 \text{ \AA}$; für III: $a = 14,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 15,16 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 5,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$. In den Zellen sind je 4 Moll. enthalten, Raumgruppe ist Pnam. Die Struktur wurde mit Hilfe einer dreidimensionalen PATTERSON-Analyse u. einer FOURIER-Analyse parallel der c-Achse an I bestimmt. Sämtliche Atome liegen in den Symmetrieebenen mit der Punktlage $xy\frac{1}{4}$; $\bar{x}\bar{y}\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{4}$ mit den Parametern Cu: ($x =$) 0,252; ($y =$) 0,197; Cl I: 0,133; 0,052; Cl II: 0,435; 0,138; Cl III: 0,277; 0,791; K I: 0,172; 0,480; K II: -0,488; -0,327. In dem Gitter bilden die Cl-Atome Tetraeder um die Cu-Atome, diese Tetraeder bilden Ketten in Richtung der c-Achse, indem aufeinanderfolgende Tetraeder je eine gemeinsame Ecke haben. Die K-Atome liegen zwischen den Ketten; jedes K-Atom ist von 7 Cl-Atomen umgeben, von denen sechs die Ecken eines verzerrten trigonalen Prismas besetzen, während das letzte auf einer Seitenfläche liegt. Die Abstände Cu-Cl I u. Cu-Cl II in der gleichen Symmetrieebene betragen 2,31 bzw. 2,32 Å, der Abstand Cu-Cl III in verschied. Symmetrieebenen 2,43 Å. Der Abstand K I-Cl I in der gleichen Symmetrieebene beträgt 3,20 Å, die Abstände K I-Cl II, K I-Cl III u. K I-Cl I in verschied. Symmetrieebenen betragen 3,18; 3,22 u. 3,27 Å. Die Entfernungen K II-Cl II, K II-Cl III u. K II-Cl I in der gleichen Symmetrieebene sind 3,23; 3,13 u. 3,18 Å, die Entfernungen K II-Cl II u. K II-Cl I in verschied. Symmetrieebenen 3,22 u. 3,12 Å. Aus einem Vgl. der Intensitäten u. aus Raumerfüllungsgründen ergibt sich, daß die Parameter der beiden anderen Verb. nicht verschied. von denen des K_2CuCl_3 sein können. Acta crystallogr. [London] 2. 158-63. Juni 1949. Leiden, Univ. Labor. of inorg. Chem. u. Amsterdam, Univ. Labor. of general and inorg. Chem.) GOTTFRIED. 195

James D. Stroupe, *Eine röntgenographische Untersuchung der Kupferchromite und der „Kupfer-Chromoxyd“-Katalysatoren*. Den sogenannten „Kupfer-Chromoxyd“-Hydrierungskatalysator erhält man normalerweise durch Zers. eines Kupferammoniumchromats bei tieferen Temperaturen. Um seine wirkliche Zus. u. sein Verh. röntgenograph. untersuchen zu können, wurden zunächst reine Kupferchromite röntgenograph. untersucht. Reines Cuprichromit wurde auf Temp. von 700-1100° erhitzt. Das Material ist bei tiefen Temp. relativ stabil, bei höheren Temp. zerfällt es unter Bldg. von Cuprochromit u.

Cr_2O_3 nach der Gleichung $2 CuCr_2O_4 \xrightarrow{900^\circ} Cu_2Cr_2O_4 + Cr_2O_3 + [O]$. Anders verhält sich unter den gleichen Erhitzungsbedingungen ein äquimol. Gemisch von Cuprichromit u. CuO. Bei Temp. unterhalb 900° tritt langsame Bldg. von Cuprochromit ein, die ober-

halb 900° schnell zu Ende verläuft. Man hat demnach die Gleichung $CuCr_2O_4 + CuO \xrightarrow{>900^\circ} Cu_2Cr_2O_4 + [O]$. Obwohl sich das so erhaltene Cuprochromit unter gewöhnlichen Bedingungen als stabil erwies, wird es vollkommen durch mehrstd. Erhitzen zwischen 600 u. 700°

in Luft reoxydiert. Man hat demnach $O + Cu_2Cr_2O_4 \xrightarrow{600-700^\circ} CuO + CuCr_2O_4$. — Zur Unters. des „Kupfer-Chromoxyd“-Katalysators wurde zunächst kristallines *Kupferammoniumchromat* $Cu(OH)NH_4CrO_4$ durch Fällung erhalten. Erhitzt man diesen Nd. zwei Stdn. auf 500°, so erhält man den n. Katalysator in Form eines fein verteilten, schwarzen, kristallinen Pulvers. Aus den Röntgenaufnahmen ergab sich, daß es sich um ein äquimol. Gemisch von CuO u. $CuCr_2O_4$ handelt. Eine Bestätigung hierfür ergab sich aus der Tatsache, daß sich beim Erhitzen auf höhere Temp. aus dem obigen Gemisch Cuprochromit bildet. Mikroskop. Unters. u. LAUE-Aufnahmen an Einkristallblättchen von Cuprochromit ergaben hexagonale Symmetrie mit den Elementarkörperdimensionen $a = 2,975 \text{ \AA}$ u. $c = 17,096 \text{ \AA}$; in dieser Zelle sind zwei Moll. enthalten. — Hierauf wurde ein Katalysator untersucht, der in einem typ. Hydrierungsprozeß einer fl. Phase unterhalb 300° benutzt worden war. Die Aufnahmen ergaben, daß sich Cuprochromit u. metall. Cu gebildet hatten. Zur Wiederherst. des n. Katalysators wird der benutzte Katalysator zur Entfernung von organ. Material mit A. in offenen Pfannen erhitzt u. hierauf noch zwei Stdn. bei 600° geglüht. Röntgenaufnahmen an Proben in verschied. Stadien dieses Erholungsprozesse ergaben, daß das Cu leicht oxydiert wurde, das Cuprochromit jedoch unverändert blieb. Aus den obigen Beobachtungen konnte geschlossen werden, daß ein längeres Erhitzen auf tiefe Temp. notwendig sein müßte, um einen Katalysator der Ausgangszus. zu erhalten. Tatsächlich ergab sich, daß 4-6std. Erhitzen auf 650° in Luft ausreichend war, um Cuprochromit zu Cuprichromit zu oxydieren u. um einen Katalysator zu erhalten, der chem. u. strukturell mit dem Ausgangskatalysator ident. war. (J. Amer. chem Soc. 71. 569-72. Febr. 1949. Rohm and Haas Co.) GOTTFRIED. 195

Ernst Raub, Paul Walter und Annemarie Engel, *Die Strukturen der Au_2Zn -Phase in Abwesenheit und in Gegenwart von Kupfer, Silber und Cadmium*. Vff. beobachteten in

Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen anderer Forscher im Gebiet der α -Au-Zn-Mischkristalle Umwandlungen bei der Zus. Au₂Zn. Die zwischen etwa 420 u. 260° beständige α_1 -Phase besitzt ein einfaches kub.-flächenzentriertes Gitter mit 4 Atomen in der Zelle bei fehlender bzw. nur schwacher Überstruktur. Die unterhalb 260° beständige α_2 -Phase hat ein tetragonal-flächenzentriertes Gitter mit doppelter c-Achse u. 8 Atomen in der Zelle bei ausgeprägter Überstruktur. Die α_1 -Phase ist schwer zu unterkühlen, bei Raumtemp. wird unabhängig von der Wärmebehandlung nur die α_2 -Phase beobachtet. Die Struktur der α_1 -Phase wurde durch Hochtemperaturaufnahmen ermittelt. Tern. Legierungen mit bis 2 Gew.-% Cu zeigen gleiches Verh. wie die bin. Au₂Zn-Legierungen. Die Struktur der α_2 -Phase der tern. Legierungen ist schärfer u. störungsfreier ausgebildet. Bei höherem Cu-Geh. (2,6—7,1 Gew.-%) tritt dagegen die α_2 -Phase nicht mehr auf; die α/α_1 -Umwandlung ist noch zu beobachten. Eine Legierung mit 6,3 Gew.-% Ag u. eine mit 5 Gew.-% Cd weisen nur noch die α/α_1 -Umwandlung auf. (Z. Metallkunde 40. 401—05. Nov. 1949. Schwäbisch Gmünd, Forschungsinst. u. Probieramt für Edelmetalle.) MEYER-WILDHAGEN. 197

Konrad Schubert und Hermann Pfisterer, *Kristallstruktur von Pt₂Sn₃*. Um den Übergang von PtSn₂, einer C1(CaF₂)-Phase, zu PtSn, einer B8(NiAs)-Phase, zu untersuchen, wurde die Kristallstruktur von Pt₂Sn₃ bestimmt. Aus Dreh- u. Pulveraufnahmen ergab sich eine hexagonale Translationsgruppe $a = 4,32, \text{ \AA}$, $c = 12,93 \text{ \AA}$ mit 10 Atomen in der Elementarzelle. In der Raumgruppe D_{3h}^{5h}-C6/mmc besetzen 4 Pt die Lage (f) mit $z_{Pt} = 0,14$, 4 Sn die Lage (f) mit $z_{Sn} = 0,07$ u. 2 Sn die Lage (b). Die Struktur erweist sich als ein neuer Übergangstyp zwischen C1 u. B8. Zu dem Zustandsbild des Syst. Pt-Sn werden einige Korrekturen vorgeschlagen. (Z. Metallkunde 40. 405—11. Nov. 1949. Stuttgart, Max Planck-Inst. für Metallforschung.) MEYER-WILDHAGEN. 197

B. A. Schiraf, *Molekularphysik*. L.-M. Gostechisdat. 1949. (576 S.) 15 Rbl. 75 Kop. [russ.] —, *Surface Chemistry*. London: Butterworths. 1949. s. 26.—

B. Anorganische Chemie.

Raymond Rohmer und Jacques Prigent, *Allgemeine Verfahren der Darstellung von wasserfreien Bromiden aus Oxyden*. Die Bromierung des MgO, dessen Bildungswärme (143,4 kcal) größer ist als die des MgBr₂ (128,7 kcal), mit verschied. Br-Verbb. wird, ausgehend von gasförmigem Br₂, untersucht: $2 \text{ MgO} + 2 \text{ Br}_2 = 2 \text{ MgBr}_2 + \text{O}_2 - 29,4 \text{ kcal}$ Im einzelnen werden die MgBr₂-Ausbeuten der nachst. 8 Rkk., die sich bei 600° in einer besonderen Vorr. abspielen, festgestellt: 1. $2 \text{ MgO} + \frac{1}{2} \text{ S}_2\text{Br}_2 + \frac{3}{2} \text{ Br}_2 = 2 \text{ MgBr}_2 + \text{SO}_2 + 36 \text{ kcal}$; Ausbeute 90%. 2. $2 \text{ MgO} + \text{C} + 2 \text{ Br}_2 = 2 \text{ MgBr}_2 + \text{CO}_2 + 68 \text{ kcal}$; Ausbeute 0,5%. 3. $2 \text{ MgO} + 2 \text{ CO} + 2 \text{ Br}_2 = 2 \text{ MgBr}_2 + 2 \text{ CO}_2 + 113 \text{ kcal}$; Ausbeute 1%. 4. $2 \text{ MgO} + \text{CBr}_4 = 2 \text{ MgBr}_2 + \text{CO}_2$; Ausbeute 40%. 5. $2 \text{ MgO} + \text{C}_2\text{Br}_4 = 2 \text{ MgBr}_2 + \text{CO}_2 + \text{C}$; Ausbeute 55%. 6. $2 \text{ MgO} + \text{CS}_2 + 2 \text{ Br}_2 = 2 \text{ MgBr}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{ S} + 93 \text{ kcal}$; Ausbeute 65%. 7. $2 \text{ MgO} + 2 \text{ P} + 5 \text{ Br}_2 = 2 \text{ MgBr}_2 + 2 \text{ POBr}_3 + 211 \text{ kcal}$; Ausbeute 53%. 8. $2 \text{ MgO} + 2 \text{ PBr}_3 = 2 \text{ MgBr}_2 + 2 \text{ POBr}_3 + 85 \text{ kcal}$; Ausbeute 62%. — Die Ausbeuten steigen nicht im Verhältnis der bei den Rkk. entwickelten Wärmemengen. Das liegt daran, daß die Versuchsbedingungen verschieden von denen sind, die die Reaktionswärme zu bestimmen gestatten, u. daß die Temp. bei Weißglut u. der F. des Bromids über denen des Oxyds liegen, wenn die Reaktionswärme zu groß u. das Bromid nicht flüchtig ist. Die Ausbeuten sind vielmehr um so höher, je tiefer die Temp. ist, bei der das Reduktionsmittel sich mit dem O₂ verbindet. Die bei 600° erhaltenen Ausbeuten können sich bei Anwendung anderer Temp. u. Oxyde ändern. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn man einen möglichst langsamen Gasstrom anwendet u. die Berührungsfläche zwischen fester M. u. Dampf häufig durch Drehen des Reaktionsrohres um seine Achse erneuert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 655—58. Juli/Aug. 1949. Rennes, Labor. de Chim. Minérale.) WESLEY. 250

Norman Zwiebel, John Turkevich und Warren W. Miller, *Herstellung von radioaktivem CO₂ aus BaCO₃*. Es wird auf Unzulänglichkeiten hingewiesen, die bei der Freisetzung von CO₂ aus BaC*O₃ mit Säuren oder durch therm. Zers. auftreten. Vff. empfehlen, durch Zugabe von PbCl₂ CO₂ in Freiheit zu setzen, da PbCO₃ sich therm. bei bedeutend niederen Temp. zersetzt. Im Mikromaßstabe wird BaC*O₃ mit einem Gemisch PbCl₂-AgCl (Schmelzpunkterniedrigung!) im Vakuum durch Erhitzen zersetzt. Für größere Mengen (3—9 g) wird mit der 6fachen Menge PbCl₂ innig gemischt und im Vakuum auf 400° erhitzt. Nach 4 Stdn. war 96%ig. Umsatz eingetreten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 376—77. Jan. 1949. Upton, N. Y., Brookhaven National Labor.) HECHT. 270

D. D. Cubicciotti und C. D. Thurmond, *Metal-Salz-Reaktionen bei hohen Temperaturen*. Die Löslichkeit einiger Erdalkalimetalle in ihren Halogeniden. Vff. untersuchen die Systeme Ca-CaCl₂, Sr-SrBr₂, Sr-SrJ₂, Ba-BaCl₂ u. Ba-BaBr₂ durch therm. Analyse

im Temperaturgebiet zwischen 500 u. 600°. Die Metalle bilden echte Lsgg. mit ihren Halogeniden. Dabei löst das Halogenid das Metall ähnlich gut wie das Metall das Halogenid. Die wechselseitige Löslichkeit ist um so größer, je größer der Kationenradius ist. Die genannten Systeme sind graph. dargestellt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2149—53. Juni 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California, Chem. Labor.) LINK. 294

W. A. Chitrow, *Das irreversibel-reziproke System aus den Chromaten und Nitraten des Kaliums und des Calciums*. Vff. untersuchte die Schmelzdiagramme der bin. Systeme 1. $(\text{KNO}_3)_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2. $(\text{KNO}_3)_2\text{-K}_2\text{CrO}_4$, 3. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CaCrO}_4$, 4. $(\text{KNO}_3)_2\text{-CaCrO}_4$, 5. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-K}_2\text{CrO}_4$ u. 7 verschied. ternären Schnitte (die Nitrate in bestimmten Verhältnissen gemischt mit steigendem K_2CrO_4 -Zusatz, bzw. KNO_3 u. K_2CrO_4 in festen Verhältnissen mit steigendem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Zusatz) bei Temp. zwischen 140 u. 530°. Die ermittelten Eutektika für die untersuchten bin. Systeme liegen für 2. bei 321° u. 1,5% K_2CrO_4 , für 3. bei 512° u. 2,5% CaCrO_4 , für 4. bei 317° u. 0,75% CaCrO_4 u. für 5. bei 506° u. 1,5% K_2CrO_4 . Bei der Suche nach der am leichtesten schmelzbaren Mischung wurde das Gemisch 49% $(\text{KNO}_3)_2$ + 50,97% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 0,03% K_2CrO_4 (F. 140°) gefunden. Bis 180—190° ist die Salzschnmelze viscos, wird aber schon bei 200° zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 32—38. Jan. 1949. Woroneß, Pädagog. Inst., Labor. für allg. Chem.) KIRSCHSTEIN. 297

G. Grube, A. Schneider, U. Esch und M. Flad, *Zur Kenntnis des Aluminiumsuboxyds*. Vff. beobachten beim Erhitzen eines Gemisches aus Al_2O_3 u. Si im Vakuum auf 1800° die Bldg. von Sublimationsprodd., die sich in zwei Zonen abcheiden. Das Sublimat in der kälteren Zone ist braun gefärbt u. besteht aus SiO . Das andere Sublimat besteht aus deutlich sichtbaren, grauen, nadelförmigen Kristallen, denen die Zus. Al_2O zukommt. Die Gesamt-Rk. verläuft also nach der Gleichung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O} + 2 \text{SiO}$. — Die Beobachtung, daß bei raschem Anheizen auf 1900° Tröpfchen einer *Si-Al-Legierung* im Sublimat auftreten, deutet darauf hin, daß bei dieser Temp. möglicherweise eine Rk. zwischen Al_2O -Dampf u. Si-Dampf oder SiO -Dampf stattfindet. (Z. anorg. Chem. 260. 120—26. Okt. 1949. Stuttgart, KWI für Metallforsch., Inst. für physikal. Chem. der Metalle.) B. REUTER. 302

J. W. Gryder und R. W. Dodson, *Die Austauschreaktion zwischen den beiden Oxydationsstufen von Cerium in salpetersaurer Lösung*. Best. der Anteilverhältnisse von Ce^{IV} - u. Ce^{III} -Ionen bei der Ionenaustausch-Rk. in HNO_3 -saurer Lösung. ^{144}Ce (Halbwertszeit 275 Tage), nach Angabe von NEWTON gereinigt, wird in HNO_3 gelöst u. das inakt Ce^{IV} mit Ae. extrahiert. Aus thermostat. regulierten Gemischen der beiden Nitratlsgg. wird Ce^{IV} extrahiert, der Aetherextrakt mit HNO_3 gewaschen u. Ce^{IV} mit W. erneut extrahiert. Nach Verdünnen auf konstantes Vol. wird mit eingetauchtem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr ausgezählt. Ce^{IV} -Nitrat wird nahezu völlig, Ce^{III} kaum entfernt. Die Konz. von Ce^{IV} wird durch Titration mit Fe^{2+} , die von Ce^{III} durch eine zweite Titration nach Oxydation mit NH_4 -Persulfat (Ag-Katalysator) bestimmt. Aus den Halbwertszeiten der Rk. wird die Aktivierungsenergie zu 13,4 kcal ($\pm 0,7$ kcal) errechnet u. auf eine Rk. 1. Ordnung geschlossen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1894—95. Mai 1949. Upton, Brookhaven Nat. Labor. u. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) FREE. 314

Roland Lindner, *Versuch der Trennung radioaktiver Ceriterden durch Ionenwanderung*. Es wurde die Trennung der radioakt. Seltenen Erden La/Ce u. La/Pr durch Ionenwanderung in wss. Lsg. untersucht. Die Versuchsanordnung wird beschrieben, u. die Ergebnisse werden mitgeteilt. Die Trenneffekte waren zu gering, so daß die Meth. zugunsten der Adsorptionsanalyse (vgl. C. 1948. I. 930) aufgegeben wurde. (Z. Naturforsch. 4a. 155. Mai 1949. Tailfingen, KWI für Chem.) E. REUBER. 314

H. A. Lattinen und Eva Blodgett, *Reduktion von Neodym zur zweiwertigen Stufe*. Vff. überprüften die Verss. von HOLLECK u. NODDACK (Angew. Chem. 50. [1937.] 819), deren Ziel die Red. der Seltenen Erden zur 2wertigen Stufe war. Es wird die Red. von Nd u. Yb mittels Sr-Amalgam in schwefelsaurer Lsg. untersucht. Die Ausbeuten an 2wertigen Ionen werden manganometr. bestimmt. Nach Angaben von HOLLECK u. NODDACK werden so 80% YbSO_4 u. 4,6% NdSO_4 mit dem SrSO_4 mitgefällt. Vff. finden in Übereinstimmung damit im Durchschnitt 78% mitgefälltes YbSO_4 u. 0,9—10,8% NdSO_4 . Die Werte für die Menge NdSO_4 scheinen zweifelhaft, da es sehr schwierig ist, unverbrauchtes Amalgam vom Sulfatniederschlag zu trennen, wodurch die Ergebnisse verfälscht werden können. Vff. prüfen daher die Versuchsergebnisse nochmals in der Reduktionslsg. selbst mit Hilfe einer tropfenden Hg-Elektrode als potentiometr. Indicatorelektrode. Bei der Red. von Yb mit Sr- bzw. Na-Amalgam in H_2SO_4 oder alkal. Medium (pH 13) wird ein Potential von $-1,2$ bis $-1,37$ Volt (gegen eine gesätt. Kalomelektrode) gemessen, das mit dem Literaturwert $-1,4$ Volt innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmt. Gleichzeitig beobachtet man einen Farbwechsel von schwarz über braun nach orange. Die

Verss. mit NdSO_4 -Lsg. zeigen keine Farbänderung. Das gemessene Potential beträgt $-0,6$ Volt. Die Versuchsergebnisse bestätigen nicht mit Sicherheit die Anwesenheit von Nd^{2+} -Ionen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2260—61. Juni 1949. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

LINK. 315

Paul Ehrlich, *Über die binären Systeme des Titans mit den Elementen Stickstoff, Kohlenstoff, Bor und Beryllium*. Mit Hilfe des Sinterverf. werden Ti-Nitride, -Carbide, -Boride u. -Be-Legierungen dargestellt u. vor allem röntgenograph. u. pyknometr. untersucht. Im Syst. Ti-N reicht die Ti-N-Phase bis zur Zus. $\text{TiN}_{0,42}$; die obere Grenze liegt noch nicht sicher fest. Bei der Zus. TiN sind 4% der Gitterplätze nicht besetzt. Mit Abnahme des N_2 -Geh. verschwinden die Fehlstellen im Metall-Teilgitter; es liegen dann reine Subtraktionsmischkristalle vor. Außerdem kann das Metall unter Gitterweitung 0,22 Atome N je Atom Ti lösen. — Im Syst. Ti-C erstreckt sich der Homogenitätsbereich der Ti-C-Phase von $\text{TiC}_{1,0}$ bis $\text{TiC}_{0,8}$. Auch hier handelt es sich bei C-ärmeren Präpp. um Subtraktionsmischkristalle; das Gitter des TiC selbst weist prakt. keine Fehlstellen mehr auf. Die Metallphase zeigt für C ein geringeres Lösungsvermögen ($\text{Ti} \rightarrow \text{TiC}_{0,08}$) als für N. — Im Syst. Ti-B wird nur der Konzentrationsbereich $\text{Ti} \leftrightarrow \text{TiB}_3$ eingehend untersucht, wobei die Gitter der Verb. TiB_3 u. TiB , die beide nur geringe Phasenbreiten aufweisen, aufgeklärt werden. Aus dem Metallgitter bildet sich ohne erkennbaren Phasensprung eine Ti-ähnliche Überstruktur von beträchtlicher Breite ($\text{Ti} \leftrightarrow \text{TiB}_{0,3}$). Im Legierungssyst. Ti-Be wird die Ti-reiche Seite bis zur Zus. TiBe_2 ausführlich untersucht. In diesem Konzentrationsbereich sind nur die beiden Verb. TiBe_2 u. TiBe vorhanden. Für Be zeigt die Metallphase ein gewisses Lösungsvermögen; die Grenze des Homogenitätsbereiches liegt etwa bei der Zus. $\text{TiBe}_{0,1}$. Die Systeme Ti-H, Ti-O, Ti-N u. Ti-C zeigen untereinander große Ähnlichkeit. Im Syst. Ti-B lassen sich in allen Phasen Übergangserscheinungen feststellen; die Be-Legierungen haben rein metall. Charakter. (Z. anorg. Chem. 259. 1—41. Juli 1949. Hannover, TH, Inst. für anorgan. Chem.) WESLY. 318

Paul Ehrlich, *Über Titanselelide und -telluride*. Vf. stellt Titanselelide u. -telluride im Konzentrationsbereich zwischen AB u. AB_2 aus den Elementen her, beschreibt die chem. Eigg. u. untersucht die Präpp. röntgenograph., pyknometr. u. magnetisch. Selenide der Zus. $\text{TiSe}_{1,0}$, $\text{TiSe}_{1,5}$ u. $\text{TiSe}_{2,0}$ zeigen an der Luft, anscheinend infolge Hydrolyse, einen schwachen Geruch nach H_2Se , lösen sich jedoch nur in oxydierenden Säuren, Bromwasser oder H_2O_2 . Kochende NaOH zers. TiSe_2 unter TiO_2 -Abscheidung, wirkt aber auf die beiden anderen Prodd. nur wenig ein. Die Telluride verhalten sich ähnlich wie die Selenide, sind jedoch alle etwas resistenter. NaOH greift alle Telluride gleichmäßig an. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zeigen, daß sowohl bei den Seleniden als auch bei den Telluriden zwischen der Zus. $\text{TiSe}_{2,0}$ bzw. $\text{TiTe}_{2,0}$ u. $\text{TiSe}_{1,0}$ bzw. $\text{TiTe}_{1,0}$ ein homogener Übergang von der CdJ_2 -Struktur zur NiAs-Struktur stattfindet, u. zwar dadurch, daß in Höhe der halben C-Achse des CdJ_2 -Gitters eine neue, mit Ti-Ionen besetzte Schicht eingebaut wird. Es ergeben sich folgende Gitterkonstanten: TiSe : $a = 3,55$ Å, $c = 6,22$ Å, $c/a = 1,74$; TiSe_2 : $a = 3,54$ Å, $c = 5,98$ Å, $c/a = 1,69$; TiTe : $a = 3,83$ Å, $c = 6,39$ Å, $c/a = 1,66$; TiTe_2 : $a = 3,75$ Å, $c = 6,51$ Å, $c/a = 1,73$. Dabei ändern sich die Gitterkonstanten nicht kontinuierlich mit der Zus.; vielmehr durchlaufen die Werte für a etwa bei der Zus. $\text{AB}_{1,2}$ ein Maximum, die für c ein Minimum. Die aus den pyknometr. DD. erhaltenen Molvoll. werden mit den aus den BILTZschen Rauminkrementen errechneten Werten verglichen. Legt man die Ioneninkremente für salzartiges Verh. zugrunde, ergeben sich erhebliche Abweichungen, dagegen stimmen die gefundenen Werte gut mit den für halbm. Verb. vorgeschlagenen Atominkrementen überein. Magnet. Messungen zeigen einen schwachen, prakt. temperaturunabhängigen Paramagnetismus im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich, woraus auf Atombindungen mit antiparallelem Spin zu schließen ist. — Eine quantitative Auswertung von Röntgenaufnahmen der TiS_2 -Phase zeigt, daß zwischen $\text{TiS}_{2,00}$ u. $\text{TiS}_{1,71}$ nur geringfügige Änderungen der Gitterkonstanten auftreten: $\text{TiS}_{2,00}$: $a = 3,40$ Å, $c = 5,68$ Å, $c/a = 1,66$; $\text{TiS}_{1,71}$: $a = 3,40$ Å, $c = 5,66$ Å, $c/a = 1,66$. — Vanadiummonotellurid, VTe, krist. ebenso wie das TiTe im NiAs-Gitter mit $a = 3,80$ Å, $c = 6,12$ Å, $c/a = 1,60$. Einige Fremmlinien weisen möglicherweise auf eine Überstruktur hin. (Z. anorg. Chem. 260. 1—18. Okt 1949. Hannover, TH, Inst. für anorg. Chem.)

B. REUTER. 318

Paul Ehrlich, *Struktur und Aufbau der Chalkogenide der Übergangselemente*. Im Anschluß an die vorst. referierte Arbeit diskutiert Vf. allg. die Struktur u. den Aufbau der Chalkogenide der Manganiden. Er kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Bei der Betrachtung der Molvoll. der zweiwertigen Manganiden tritt der entscheidende Einfl. von Atombindungen zwischen den Metallionen bes. deutlich zutage. Während bei den im NiAs-Typ kristallisierenden Fe-, Co- u. Ni-Monochalkogeniden die Atombindungen vorzugsweise in Richtung der c-Achse wirken, sind die Kräfte bei den entsprechenden Ti- u. V-Verb. in Richtung der a- u. c-Achse größenordnungsmäßig gleich. Bei den Dichal-

kogeniden fallen CoTe_2 u. NiTe_2 aus dem Gesamtrahmen dieser Verbb.; sie bilden vermutlich neuartige Vertreter eines metall. CdJ_2 -Typs. Weiter schließt Vf. aus dem vorliegenden Versuchsmaterial, daß innerhalb der homologen Reihe $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ die Neigung zur Bldg. von Lückengittern wächst. Innerhalb der Manganidreihe scheint sie beim Ti u. V am größten zu sein. Etwa bei der Zus. $\text{AB}_{1,2}$ findet sich beim Übergang vom NiAs- zum CdJ_2 -Gitter ein Maximum in den Werten der a- u. ein Minimum in denen der c-Achse. Vf. führt dies darauf zurück, daß bei dieser Zus. die anfänglichen Lücken im NiAs-Gitter im wesentlichen aufgefüllt sind. (Z. anorg. Chem. 260. 19—40. Okt. 1949.)

B. REUTER. 318

Hildegard Wendt und Gerhart Jander, *Grundlagen einer Chemie in absoluter Salpetersäure*. 3. Mitt. *Das Verhalten von Hexamminchrom(III)-nitrat und Hexamminkobalt(III)-nitrat in absoluter Salpetersäure*. (2. vgl. JANDER, C. 1950. I. 658.) Die Löslichkeit von Hexammin-Cr(III)-nitrat (I) u. Hexammin-Co(III)-nitrat (II) in absol. HNO_3 ohne Zers. ist ziemlich gut; sie liegt zwischen der von NaNO_3 u. KNO_3 . Mit wachsender Konz. zeigen die salpetersauren Lsgg. zunehmende Leitfähigkeit, die noch steiler ansteigt als die von KNO_3 -Lsg., woraus geschlossen wird, daß sie in absol. salpetersaurer Lsg. ebenfalls weitgehend dissoziiert sind. Messungen ergaben, daß I u. II in absol. HNO_3 als Solvens nur wenig schwächere Elektrolyte sind als KNO_3 u. Tetramethylammoniumnitrat. I u. II bilden HNO_3 -Solvate. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 1 \text{HNO}_3$ wird aus 1%ig. wss. Lsg. (100 cm^3) durch konz. HNO_3 (400 cm^3) in gelben Kristallen, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 1 \text{HNO}_3$ in orangefarbenen Nadeln gefällt. I $\cdot 1 \text{HNO}_3$ scheint weniger stabil zu sein als II $\cdot 1 \text{HNO}_3$. Mit HClO_4 setzen sich HNO_3 -Lsgg. von I zu Perchlorat (gelber Nd.) um. Zu der gleichen neutralisationsanalogen Rk. ist auch II befähigt (goldgelber Nd.). Der Verlauf dieser Rkk. ist konduktometr. verfolgbar, was an Titrationskurven gezeigt wird. Mit wasserfreier H_2SO_4 treten bei beiden Salzen ähnliche Umsetzungen ein wie bei KNO_3 . Es erfolgt kein völliger Austausch zwischen NO_3^- u. SO_4^{--} , sondern infolge teilweiser Solvolyse werden Nitrat-Sulfate erhalten. Darstellungsvorschriften für I u. II u. Angaben über analyt. Ermittlung der Zus. der Salze. (Z. anorg. Chem. 259. 309—16. Sept. 1949. Greifswald, Univ., Chem. Inst.)

FREE. 347

W. R. Tomlinson, K. G. Ottoson und Audieth, *Explosive Eigenschaften von Metallamminen*. Metallverbb., die 1. Ammoniak u. N_2 -haltige Donormoleküle koordiniert u. 2. koordinierte u. (oder) ion. Gruppen von oxydierender Wrkg. wie Perchlorat-, Chlorat-, Nitrat-, Nitrit-, Nitro- oder Nitrogruppen enthalten, haben explosiven Charakter. Vf. bestimmten an Hexammin-Cr(III)-nitrat, Hexammin-Co(III)-perchlorat, -jodat, -nitrat, -hexanitrocobaltat, Nitratopentammin-Co(III)-nitrat, Chloropentammin-Co(III)-perchlorat, Hexaurea-Chromnitrat, Thiocyanatopentammin-Co(III)-perchlorat, Dithiocyanatopentammin-Co(III)-perchlorat, Dichlorodiäthylendiammin-Co(III)-perchlorat u. -chlorat, Trinitrotriammin-Co(III), Triäthylendiammin-Co(III)-nitrat, Bidiäthylentriammin-Co(III)-perchlorat, Ammoniumhexanitrocobaltat(III) u. Tetrammin-Cu(II)-nitrat Explosionstemp., Stoßempfindlichkeit u. Initiationsvermögen u. geben zum Vgl. Werte für symm.-Trinitrotoluol, Quecksilberfulminat u. Bleiazid an. Es wird angenommen, daß auch die Ammine von Ag, Au, Cd, Pb u. Zn, sofern sie oxydierend wirkende Radikale enthalten, explosive Eigg. besitzen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 375—76. Jan. 1949. Dover, New Jersey.)

E. JAHN. 347

Claude R. Smith, *Metall-Nicotin-Doppelsulfate*. Vf. beschreibt die Darst. u. Eigg. folgender Doppelsulfate: $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (I) (Farbe: blau), $\text{CoSO}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (II) (rot), $\text{FeSO}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (III) (gelb), $\text{ZnSO}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (IV) (weiß), $\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (V) (weiß), $\text{NiSO}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (VI) (blau), $2 \text{MnSO}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (VII) (weiß), $\text{MgSO}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (VIII) (weiß), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (IX) (kastanienbraun), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (X) (grün), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (XI) (weiß). Darst.: I—VI: Eine Lsg. von 0,03 Mol des Metallsulfats in 20 ml W. wird mit einer Lsg. von 0,04 Mol neutralem Nicotinsulfat in 100 ml absol. A. vermischt u. portionsweise mit je 10 ml absol. A. versetzt, bis das Doppelsalz vollständig fällt. Nach einigen Stdn. Abfiltrieren, Waschen mit 95%ig. A., Trocknen an der Luft. — VII: 0,06 Mol $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,04 Mol Nicotinsulfat wie vorst. umgesetzt. — VIII: Eine Lsg. von 0,03 Mol $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 12 ml W. wird unter vorsichtigem Erwärmen mit 0,04 Mol saurem Nicotinsulfat in 100 ml absol. A. versetzt. Portionsweises Zusetzen von je 10 ml absol. A., bis eine Suspension der Kristalle entsteht. Abfiltrieren, Waschen mit absol. A., Trocknen über CaCl_2 bis zur Gewichtskonstanz. — IX: 9,2 g MONSELS Salz, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, werden in einem Gemisch von 80 ml A. u. 20 ml einer 0,04 mol. wss. H_2SO_4 gelöst u. mit einer Lsg. von 0,06 Mol Nicotin in 100 ml A. versetzt. Weitere Behandlung wie bei VIII. — X: 25 ml einer $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. (entsprechend 0,728 g Cr_2O_3) mit 4 g H_2SO_4 werden auf ca. 10 ml eingengt, mit 100 ml absol. A. verd. u.

portionsweise mit einer Lsg. von 7 g Nicotin in 100 ml absol. A. unter Rühren versetzt. Weitere Behandlung wie bei VIII. — XI: 13,4 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ in 10 ml W. werden mit je 0,06 Mol Nicotin u. H_2SO_4 in 450 ml Methanol versetzt. Nach einigen Tagen Stehen weitere Behandlung wie bei VIII. Durch Zusatz des gleichen Vol. A. wird die Ausbeute verbessert. — Eigg.: Beim Stehen an der Luft verliert I ca. 6 Mol Kristallwasser, über H_2SO_4 wird es vollständig entwässert. II—XI verlieren über H_2SO_4 nur ca. 6 Mol Wasser. Beim Eindampfen gesätt. wss. Lsgg. entstehen Kristalle, die bei II, III, IV u. VI rhomb. Prismen mit Sphenoidendflächen, ähnlich dem rhomb. $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, bei I u. V triklin. Prismen bzw. Bipyramiden, bei VII rechteckige Plättchen u. bei VIII wollige Nadeln bilden. IX, X u. XI kristallisieren aus W. nicht gut. Die Ausbeute ist außer bei XI fast quantitativ. Mit $CaSO_4$ u. Ag_2SO_4 entstehen keine Doppelsalze. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2844—46. Aug. 1949. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.)

B. REUTER. 363

M. A. Menkowski, Natürlicher Schwefel. M.-L. Goschimisdat. 1949. (208 S.) 9 Rbl. [russ.].

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Helen D. Megaw, *Hydroxylgruppen in Afwillit*. Afwillit hat die empir. Formel $Ca_3Si_2O_{10}H_8$. Zweck der vorliegenden Strukturunters. mittels PATTERSON-Analyse war, die Rolle der H-Atome im Gitter zu erklären. Die Struktur läßt sich, wie folgt, beschreiben: die Si-Atome treten in SiO_4 -Gruppen auf, von denen jede eine Kante u. zwei Ecken mit den Sauerstoffpolyedern gemeinsam hat, die die benachbarten Ca-Atome umgeben. Die zwei Si-Atome u. zwei der drei Ca-Atome sind auf diese Weise in einer dichtest gepackten Anordnung durch die ganze Struktur verknüpft. Das Polyeder, das das dritte Ca-Atom umgibt, hat zwei entgegengesetzte Kanten mit benachbarten Ca-Polyedern der zwei benachbarten Anordnungen gemeinsam. Jedes Si-Atom ist im Zentrum eines ziemlich regulären Tetraeders; jedes Ca-Atom hat sechs nahe u. zwei weitere entferntere O-Nachbarn. Von den 4 O-Atomen jedes Si-Tetraeders hat jedes der zwei, die nicht einen Teil der gemeinsamen Ecke bilden, nur noch einen Kationnachbarn, u. zwar ein Ca-Atom. Die Summe der PAULINGschen Bindungsstärken beträgt $1\frac{1}{4}$ gegenüber dem für O^{2-} für elektr. Neutralität verlangten Wert von 2; es muß deshalb angenommen werden, daß es sich bei diesen O-Atomen um OH-Gruppen handelt. Die beiden O-Atome, die nicht direkt an Si gebunden sind, haben ein Ca-Atom als nächsten Nachbar u. zwei weitere etwas entferntere Ca-Atome. Auch in diesem Fall scheint es sich um OH-Gruppen zu handeln. Die restlichen 4 O-Atome bilden die gemeinsamen Kanten der Si-Tetraeder u. Ca-Polyeder. Ihre Bindungsstärke beträgt $1\frac{3}{4}$; es handelt sich demnach um O^{2-} -Atome. Die direkte Bindung von OH an Si war bisher in Silicatstrukturen noch nicht beobachtet worden. (Acta crystallogr. [London] 2. 419—20. Dez. 1949. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.)

GOTTFRIED. 373

A. F. Wells, *Die Kristallstruktur von Atakamit und die Kristallchemie von Kupfer(II)-verbindungen*. Erneut untersucht wurde die schon von BRASSEUR u. TOUSSAINT (C. 1943. I. 1964) bearbeitete Struktur der Atakamits, $Cu_2Cl(OH)_3$ oder $CuCl_2 \cdot 3 Cu(OH)_2$. Der Kristall ist rhomb. u. hat die Elementarkörperdimensionen $a = 6,01 \text{ \AA}$, $b = 9,13 \text{ \AA}$, $c = 6,84 \text{ \AA}$. In dieser Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist $D_{2h}^{25} - P_{na,m}$. Die von BRASSEUR u. TOUSSAINT (l. c.) angegebenen Parameter konnten etwas verbessert werden. Sie sind $Cu_I (x =) 0$, $(y =) 0$, $(z =) 0$, $Cu_{II} 0,192$; $0,258$; $0,25$; $0,058$; $0,75$, $(OH)_I 0,185$; $0,00$; $0,25$; $(OH)_{II} 0,43$; $0,292$; $0,065$. In dem Gitter ist jedes Cu-Atom in verzerrt oktaedr. Anordnung von 6 nächsten Nachbarn umgeben, jede (OH)-Gruppe oder jedes Cl-Atom ist an 3 Cu-Atome gebunden. Es bestehen die folgenden interatomaren Abstände: $Cu_I - 2 (OH)_I = 2,04 \text{ \AA}$; $Cu_I - 2 (OH)_{II} = 2,00 \text{ \AA}$; $Cu_I - 2 Cl = 2,76 \text{ \AA}$; $Cu_{II} - 2 (OH)_{II} = 1,94 \text{ \AA}$; $Cu_{II} - 2 (OH)_I = 2,07 \text{ \AA}$; $Cu_{II} - (OH)_I = 2,36 \text{ \AA}$ u. $Cu - Cl = 2,75 \text{ \AA}$. — Zum Schluß wird die gefundene Struktur mit denen von $CuCl_2$ u. $Cu_2Br(OH)_3$ verglichen. (Acta crystallogr. [London] 2. 175—80. Juni 1949. Manchester, Imperial Chem. Industries, Res. Labor.)

GOTTFRIED. 373

P. W. Pokrowski, *Salmiak aus dem Braunkohlenvorkommen von Chamarin-Chural-Chid in der Mongolischen Volksrepublik*. Im östlichen Teil der Mongol. Volksrepublik finden sich wenig erforschte Braunkohlenvorkommen, von denen eins seit 1935 breimt. Den Boden über dem Brandherd fand Vf. rotglühend, er hat sich gesetzt, bildet Krater u. ist von Spalten zerrissen, durch die Destillationsprodd. u. Gase entweichen. In der Nähe des Hauptherdes hatten sich zwei vulkanartige Kuppen gebildet; in einer davon fand sich eine gegen atmosphär. Ndd. geschützte Höhlung, in der eine große Menge von Salmiakkristallen ausgeschieden war. Vf. berichtet über die chem. Zus., Lichtbrechung, Kristall- u. Verwachsungsformen dieser Kristalle. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineral. Ges.] [2] 78. 40—45. 1949.)

LEUTWEIN. 380

N. A. Krassilnikow, *Mikrobiologische Faktoren beim Überziehen der Steine mit kohlen-saurem Calcium*. In manchen Gebieten Armeniens wird Überziehen der Steine u. Felsblöcke verschied. geolog. Herkunft (Basalt, Granit usw.) mit CaCO₃ beobachtet. Die Unterss. zeigten, daß dieses Überziehen biogenen Ursprungs ist. Dabei beteiligen sich hauptsächlich Bakterien, die direkt oder indirekt zur CaCO₃-Ablagerung beitragen. Starke Entw. dieser Bakterien wird in der Rhizosphäre der Pflanzen beobachtet, so daß in der Gesteinsmasse vor allem die Wurzelgänge mit CaCO₃ bedeckt werden. (Микро-биология [Microbiol.] 18. 128—31. März/April 1949.) GORDIENKO. 386

Kurt Neumann, *Die Wachstumsgeschwindigkeit von Eisdecken in Abhängigkeit von Lufttemperatur und Windgeschwindigkeit*. Je eine Formel für die obere u. untere Grenze der Eisdicke werden abgeleitet. Die beiden, die strenge Lsg. von beiden Seiten einschließenden Näherungen unterscheiden sich durch einen Faktor, der selbst bei einer Temp. der Eisoberfläche von -10° erst um 3% von 1 abweicht. Daher ist die nullte Näherung der Gleichung für die obere Grenze für die Praxis hinreichend genau. Die durch Vers. gefundenen Werte für die Parameter in den Näherungsgleichungen stimmen befriedigend mit den techn. Wärmeübergangszahlen überein. (Naturwiss. 36. 249—50. aug. Sept. 1949. Lauterbach, Hessen, Justus-Liebig-Hochschule Gießen, Physikal.-Chem. Inst.) WESLY. 393

Alexander Köhler, *Das Bestimmen der Minerale*. Wien: Springer. 1949. (V + 150 S. m. 23 Textabb.) gr. 8°. S 45,—.

Jack De Ment, *Handbook of fluorescent gems and minerals; an exposition and catalog of the fluorescent and phosphorescent gems and minerals, including the uses of ultraviolet light in the earth sciences*. Portland 15, Ore.: Mineralogist Pub. Co. 1949. (98 S.) \$ 1,50.

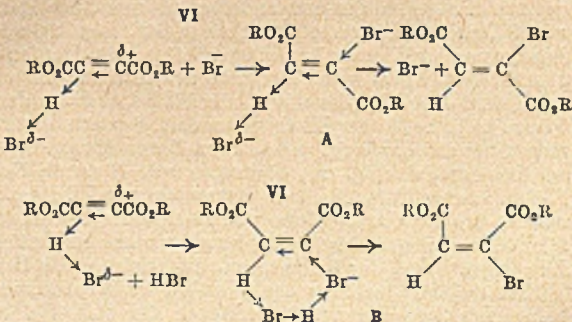
W. Nieuwenkamp, *Stereograms for the determination of plagioclase feldspars in random sections*. New York: Spectrum Publishers. 1948. (29 S. m. Fig.).

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.





D. Voigt, *Existenzbedingungen und physikalische Eigenschaften der freien Radikale*. Bei der Dissoziation von Dimeren u. der Bldg. von Radikalen spielen ster. u. Resonanzfaktoren eine Rolle. Zur Best. des Dissoziationsgrades der Dimeren, die zur Entstehung freier Radikale führen können, dienen kryoskop. u. ebullioskop., calorimetr. u. spektrophotometr. u. potentiometr. Messungen, sowie Messungen der magnet. Suszeptibilität. Es ist wichtig, zu wissen, bis zu welchem Betrag ein Dimeres in freie Radikale dissoziiert ist. Das magnet. Verf. verdient den Vorzug, weil es sich einer bes. spezif. Eig. der freien Radikale bedient. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 679—83. Sept./Okt. 1949.) WESLY. 400

I. W. Smirnow-Samkow und Je. A. Schilow, *Über die raumgerichtete Anlagerungsreaktion an Mehrfachbindungen*. Ausgehend von der Annahme, daß die raumgerichtete Anlagerung von den Bildungsbedingungen des Übergangskomplexes bestimmt wird, stellen Vff. fest, daß die Richtung der Anlagerung von HBr an *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* (I) vom Lösungsm. u. der Ggw. einiger Zusätze abhängig ist. Fast gleichviel Br-Maleinsäure-(II) u. Br-Fumarsäureester (III) entstehen in Eisessig (IV), Hexan (V), Nitromethan u. ohne Lösungsm., in Bzl. über 90% II. Temp., Konz., Peroxyde u. Antioxydantien sind ohne merklichen Einfl. auf die Reaktionsrichtung. LiBr u. HgBr₂ verschieben die Rk. nach III. In IV verläuft die Rk. rascher als in Bzl., in diesem rascher als in V. Die Reaktionsgeschwindigkeit gehorcht der Gleichung 3. Grades — $\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = K[\text{HBr}]^3$, wenn A die I-Konz. ist. In Ggw. von LiBr steigt die Geschwindigkeit u. [HBr] erscheint in 1. Potenz. Da Peroxyde u. Antioxydantien auch die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflussen, ist der Peroxydmechanismus ausgeschlossen. Durch IV-Anhydrid u. hohe Wasserkonz. wird die Rk. verzögert, durch geringe Wasserkonz. beschleunigt. Im 1. Reaktionsstadium bildet sich der Komplex VI, für dessen umstrittene Struktur die z-Struktur angenommen wird. Im 2. Stadium reagiert VI mit HBr oder Br⁻. Stadium 1 bestimmt die VI-Konz., 2 die Reaktionsgeschwindigkeit. Br⁻ u. HBr können mit



VI nach A reagieren. Da die Elektronenaffinität des Protons der akt. Komplexbldg. entgegenwirkt, reagiert HBr weniger energisch. Da HBr oder sein Solvat ein positives Zentrum besitzen, kann die Rk. auch in der cis-Richtung nach B erfolgen. Der Einfl. des Lösungsm. u. der Zusätze beruht vermutlich auf der Fähigkeit zur Komplexbldg. mit HBr. Die Bindung zwischen HBr u. Lösungsm. verringert die VI-Konzentration. Die polaren Eig. des gebildeten Solvats können die Reaktionsgeschwindigkeit in Stadium 2 herabsetzen. Die Betrachtungen gelten auch für die Spalt- u. übrigen Anlagerungsreaktionen. Für die trans-Verbb. nähert sich das Schema den modernen Elektronentheorien, für die cis-Verbb. entspricht es den Vorstellungen über die cycl. Übergangskomplexe. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 671—74. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 400

Pauline Ramart-Lucas und Modeste Martynoff, *Über die Natur der Isomerie der Nitrosophenole und der Chinonoxime sowie ihrer acylierten Derivate auf Grund ihrer Absorptionsspektren.* (Vgl. C. 1949. I. 25.) Die Spektralanalyse zeigt, daß die genannten Verbb. in 3 tautomeren Formen auftreten, als HO——N=O (I), HO·N==O (II) u. als β-Form, die sich von I u. II dadurch unterscheidet, daß einige Atome andere Elektronenbahnen aufweisen. Durch Acylierung dieser Verbb. kann man die Bldg. von R·COO——N=O (III), R·COO·N==O (IV), u. eines Acylderiv. der β-Form erwarten. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Höchstabsorptionswerten des Bandenspektr. der untersuchten Verbb. läßt sich folgern: a) Die Absorption von III u. IV entspricht den Erwartungen; die Höchstwerte der alkoh. Lsgg. der Ester schwanken zwischen 1040 u. 1075·10⁻¹²γ. b) Die acylierten Verbb. bestehen meist aus Mischungen von III u. IV. c) Durch Kristallisieren aus A. oder CH₃COOH verwandelt sich IV in III. Zusammenfassend ergibt sich, daß durch Acylierung von Lsgg. von I, II oder der β-Formen Acylderiv., die III u. IV entsprechen, entstehen u. daß durch einfaches Kristallisieren IV sich zu III, das beständig ist, umlagert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 906—08. 3/11. 1948.)

WESLY. 400

Paul G. Haines und E. C. Wagner, *Die assoziative Isomerie von 2,4(5)-Diphenylimidazol.* Bisher waren 2 Diphenylimidazole bekannt, eines vom F. 168° (I) (vgl. MINOVICI, Ber. dtsh. chem. Ges. 29. [1896.] 2103), das als 2,5-Diphenylimidazol bezeichnet wurde, u. ein anderes vom F. 194° (II) (vgl. KUNCKEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1910.] 637), das als 2,4-Diphenylimidazol angesehen wurde. Vff. haben nun durch Behandlung von I oder II mit Pyridin eine dritte Form vom F. 179° (III) erhalten u. untersucht, welcher Art die Beziehungen zwischen diesen 3 Verbb. sind. Von den 3 Formen ist nur I therm. stabil, II u. III gehen beim Schmelzen langsam u. beim Erhitzen unterhalb Schmelztemp. noch langsamer in I über. II u. III haben reproduzierbare FF., doch geht dem Schmelzen offenbar wegen der beginnenden Umwandlung in I ein Sintern voran. Es wurde nun gefunden, daß für das Entstehen der Formen I, II bzw. III, unabhängig von der Herstellungsmeth., allein das Lösungsm. verantwortlich ist, mit dem die Verb. zuletzt im Gleichgewicht war. Die untersuchten Lösungsmittel lassen sich in 4 Gruppen aufteilen: 1. Lösungsmittel, die die Form I liefern, sind Aceton, n-Amylamin, Anisol, CS₂, CCl₄, Chlorbenzol, Chlf., Cyclohexanol, Ae., Diisopropyläther, Essigester, A., Mesitylen, Methanol, 2-Methylbutanol-(2), Naphthalin, Nitrobenzol, 1-Nitropropan, n-Octan, Pentanol-(1), Pentanon-(2), 2-Picolin, 3-Picolin, Propanol-(2), Toluol, 2,2,4-Trimethylpentan; 2. Lösungsmittel, die die Form II liefern, sind Benzol, Dioxan, Thiophen; 3. Gemische von I u. II liefern Anilin, Cyclohexen, Piperidin, Pyrrol; 4. die Form III entsteht in Pyridin. In den meisten dieser Lösungsmittel wird das Gleichgewicht schnell erreicht, nicht jedoch in A.; schnelle Kristallisation von II aus A. liefert unverändertes II, während Kristallisation nach genügend langem Stehen der Lsg. reines I ergibt. Durch geeignete Auswahl des Lösungsm. sind somit die 3 Formen quantitativ ineinander umwandelbar u. irgendeine Darstellungsmeth. kann dazu dienen, alle 3 Isomeren herzustellen. Eine gesätt. Lsg. irgendeiner der 3 Formen in einem der Lösungsm. der Klassen 1, 2 oder 4 liefert beim Impfen mit einer für das Lösungsm. nicht charakterist. Form keine Kristalle der zum Impfen verwendeten Form. Eine Schmelze von I wird durch Impfen mit II oder III bei einer für das Erstarren dieser Form geeigneten Temp. nicht in II oder III umgewandelt, sondern erstarrt als I. Um zu prüfen, ob die Isomeren bei der Salzbdg. mit starken Basen ebenso ihren tautomeren Charakter verlieren wie bei der Salzbdg. mit Säuren, wurde II durch Kochen mit K in Dioxanlsg. in das K-Salz übergeführt, das beim Behandeln mit W. I ergab. Da kein Lösungsm. verwendet wurde, das die Umwandlung von II in I hervorruft, so muß die Umwandlung über das allen 3 Formen gemeinsame Diphenylimidazolanium erfolgt sein, dessen Hydrolyse I liefert. Das chem. Verh. der 3 Isomeren, das funktionelle Unterschiede zeigen sollte, wenn die 3 Formen mit einzelnen der 5 möglichen Tautomeren zu identifizieren wären, ergab keine derartigen Unterschiede. Durch eine Farb-Rk. mit einer Lsg. von 0,2 g Dextrose

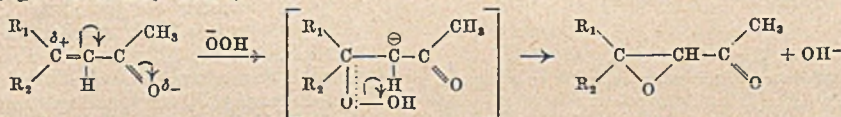
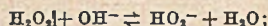
in 2 cm³ konz. H₂SO₄ läßt sich II von I u. III unterscheiden, da es eine dunkle, braune Färbung ergibt, während I u. III hellrote Färbungen liefert. Durch Kupplung von I (in 95% ig. A.), II (in Dioxan) bzw. III (in Pyridin) mit einer durch NaHCO₃ neutralisierten Benzoldiazoniumchloridslsg. entsteht in allen Fällen 2,4(5)-Diphenyl-5(4)-benzoloazoimidazol (oder das tautomere Phenylhydrazon C₂₁H₁₆N₄, aus 85% ig. A., F. 205—206° unter Sintern), das in Anisol mit CH₃MgJ 1 Äquivalent CH₄ liefert. Mit CH₃MgJ ergeben I (in Anisol), II (in Dioxan), u. III (in Pyridin) 1 Äquivalent CH₄, woraus sich die Ggw. von —NH— in allen Isomeren ergibt, da 1-Methyl-2,4-diphenylimidazol (IV, C₁₆H₁₄N₂, aus dem K-Salz von II durch Kochen mit CH₃J; aus n-Hexan, F. 117—117,6°) mit CH₃MgJ kein CH₄ entwickelt. Die Konst. von IV wird durch Vgl. seines UV-Absorptionsspektr. mit denen von 2,4- bzw. 2,5-Diphenyloxazol bestätigt. Die UV- u. Infrarotabsorptionsspektren der 3 Isomeren zeigen keine scharf unterschiedliche Charakteristica zwischen den einzelnen Isomeren. Mol.-Gew.-Bestimmungen an sd. 0,1—0,4 mol. Lsgg. von II in Dioxan, III in Pyridin u. I in Pentanon-(2) bzw. 2-Picolin ergaben, daß II dimer u. III monomer ist, während I ein Molekülaggreat ist, dessen Assoziationsgrad mit steigender Konz. zunimmt. Für II ziehen Vff. die Formel eines cycl. Dimeren u. für I die eines linearen Polymeren in Erwägung entsprechend den Formeln . . . N—C—N—H . . . N—C—N—H. Die 3 Isomeren sind also nicht desmotrop, sondern stellen 3 bestimmte u. relativ beständige Zustände mol. Aggregation (entsprechend dem Einfl. des umgebenden Lösungsm.) dar. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2793—98. Aug. 1949. Univ. of Pennsylvania.)

CORTE. 400

Ju. F. Klotschko-Shownir, *Untersuchung des Phasengleichgewichts der binären Systeme: Acenaphthen-Fluoranthen, Phenanthren-Fluoranthen, Fluoren-Fluoranthen und Naphthalin-Phenanthren*. Alle vier untersuchten Systeme gehören zu den einfachen bin. Systemen mit einem Eutektikum ohne Verbindungsbildung. Die eutekt. Punkte liegen bei 50% Acenaphthen (66°), 53% Phenanthren (76°), 43% Fluoren (75,5°) bzw. 50% Naphthalin (54°). (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 848—52. Aug. 1949. Donez-Ind.-Inst.)

KIRSCHSTEIN. 400

C. A. Bunton und G. J. Minkoff, *Die Oxydation α.β-ungesättigter Ketone mit alkalischem Wasserstoffperoxyd*. Die zur Bldg. von Epoxyden führende Oxydation von α.β-ungesätt. Ketonen mit H₂O₂ im alkal.-wss. Medium wird beim Mesityloxyd (Kp. 129 bis 129,5°) u. beim Äthylidenaceton (Kp. 122—123°) kinet. gemessen. Da es sich um eine Rk. erster Ordnung sowohl in bezug auf das α.β-ungesätt. Keton als auch auf das Peroxyd-

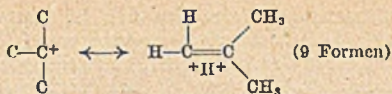


ion HO₂⁻ handelt, nehmen Vff. als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt den Angriff des nucleophilen HO₂⁻-Ions auf das β-C-Atom an u. geben vorst. Reaktionsschema. (J. chem. Soc. [London] 1949. 665—70. März. London, Univ. College, Sir W. Ramsay and Ralph Foster Labor.)

HENKEL. 400

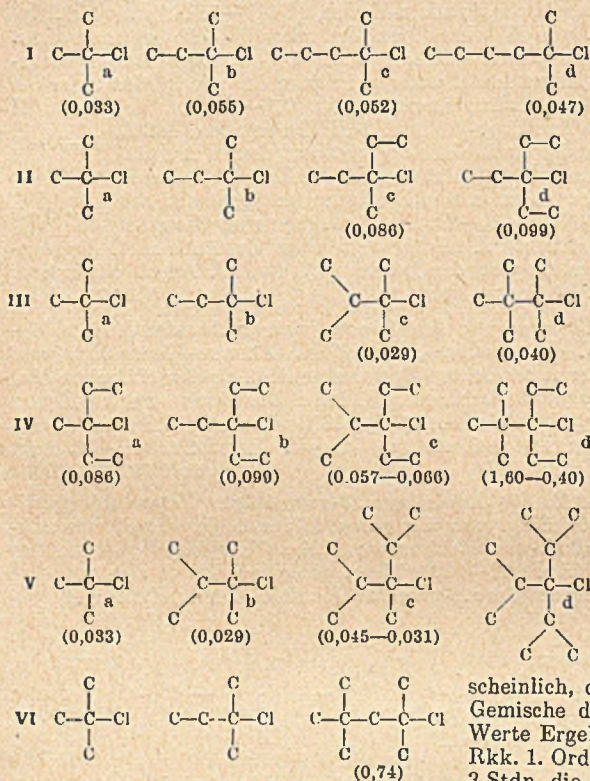
Herbert C. Brown und Roslyn Silber Fletcher, *Reaktionen spannungsreicher Moleküle*. 1. Mitt. *Der Einfluß der Struktur auf die Hydrolyse tertiärer aliphatischer Chloride*. (15. Mitt. über stereochemische Untersuchungen.) (14. vgl. C. 1950. I. 1078.) Das eigentümliche Verh. aliph. Amine, deren Basenstärke durch successiven Einbau von Alkylgruppen in das NH₃-Mol. zunächst ansteigt, bei Einführung eines dritten Substituenten aber wieder abfällt, wird auf ster. Hinderung (B-strain) am N-Atom zurückgeführt, die der Bldg. des Trialkylammoniumions entgegenwirkt. Wegen der Ähnlichkeit der Atomdimensionen von N u. C glauben Vff. auch bei einem trialkylierten C-Atom ein Spannungszentrum annehmen zu müssen u. versuchen festzustellen, inwieweit diese Spannungstheorie das bekannte unterschiedliche Verh. aliph. verzweigter Verbb. gegenüber geradkettigen zu deuten vermag. Zur Unters. gelangte das Verh. tert. Alkylchloride bei der R₃CCl $\xrightarrow[\text{langsam}]{k_1}$ R₃C⁺ + Cl⁻; R₃C⁺ + H₂O $\xrightarrow[\text{rasch}]{k_2}$ R₃COH + H⁺ Hydrolyse, die nach HUGHES u. INGOLD (neuere

Zusammenfassung: HUGHES, J. chem. Soc. [London] 1946. 968) obenst. Schema folgt. Während diese Autoren die verschied. große Hydrolysegeschwindigkeit auf verschied. große induktive Effekte der Alkylgruppen zurückführen, die die Ionisation mehr oder weniger begünstigen, nehmen POLANYI u. Mitarbeiter (neuere Zusammenfassung: EVANS,



„The Reactions of Organic Halides in Solution“, Manchester Univ. Press 1946) als treibende Kraft bei der Hydrolyse die Stabilisierung des Carbeniumions durch Hyperkonjugation an (s. nebenst. Formel). Vff. fügen diesen beiden Hypothesen die Spannungstheorie hinzu, die besagt, daß durch Einbau räumlich großer Alkylgruppen am Reaktionszentrum eine Spannung erzeugt wird, die sich durch Übergang in das spannungsfreie, eben gebaute Carbeniumion auszugleichen sucht. Vff. untersuchen

12 verschied. tert. Chloride, stellen daraus nebenst. 6 Untersuchungsreihen zusammen u. verfolgen die Hydrolyse quantitativ durch Messung der Hydrolysegeschwindigkeiten (Hydrolysegeschwindigkeitskonstante in Klammern). Bei der Auswertung zeigte es sich, daß die beiden ersten Theorien sowohl allein als auch kombiniert nicht alle Tatsachen zu erklären vermögen, während unter Zuhilfenahme der Spannungstheorie die Ergebnisse leicht zu deuten sind. Eine weitere, sehr bemerkenswerte Tatsache ergab sich aus den kinet. Messungen. Die Hydrolyse verläuft monomol. (geschwindigkeitsbestimmende Rk. ist der Zerfall in die Ionen). In 2 Fällen (IV d u. Vc) zeigte sich jedoch zu Beginn der Rk. eine Abnahme in der Größe der Geschwindigkeitskonstanten, die im Falle IV d nach 3 Stdn. wieder die gewohnte Konstanz zeigte. Vff. machen es wahr-



Isomeren beendet. Die danach erhaltenen Konstanz zeigenden Werte sind die des langsamer reagierenden Isomeren. Das Gleiche gilt für Vc. Aus diesen Ergebnissen folgern Vff., daß bei Darst. hochverzweigter tert. Alkylchloride aus den betreffenden Alkoholen ganz allg. trotz milder Bedingungen rasch verlaufende Umlagerungen am Reaktionszentrum erfolgen (als Folge der hier herrschenden inneren Spannung). Eine Ausnahme schien IV c zu machen, deren Geschwindigkeitskonstante keine Abweichungen zeigte. Aber eine Unters. der bei nochmaliger Dest. dieses Stoffes erhaltenen Fraktionen ließ auch hier geringe Abweichungen in der Größe der Geschwindigkeitskonstanten erkennen, die außerhalb der Meßfehler liegen, so daß auch hier mindestens 2 durch Dest. zum Teil getrennte Isomere vorliegen müssen mit sehr ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten. Die für derartige Verbb. aufgestellten Strukturformeln sind daher mit Vorsicht zu bewerten.

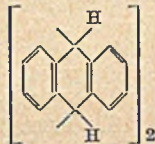
Versuche: Die tert. Alkohole wurden in üblicher Weise nach GRIGNARD hergestellt; hieraus durch Umsatz mit überschüssiger konz. HCl bei Zimmertemp. die Chloride. *tert.-Butylchlorid*, Kp.₇₅₃ 50,5—51,0°. — *tert.-Amylchlorid*, Kp.₃₀₀ 56,4—56,6°; n_D²⁵ = 1,4023. — *Dimethyl-n-propylmethylchlorid*, C₈H₁₃Cl, Kp.₁₁₉ 56,8—57,2°; n_D²⁵ = 1,4113. — *Dimethylisopropylmethylchlorid*, Kp.₁₀₈ 67,6—70,0°; n_D²⁵ = 1,4162. — *Dimethyl-n-butylmethylchlorid*, C₇H₁₃Cl, Kp.₁₀₃ 76,2—76,4°; n_D²⁵ = 1,4185. — *Dimethyl-tert.-butylmethylchlorid*, F. 129—130°. — *Dimethylnonpentylmethylchlorid*, C₈H₁₇Cl, aus Diisobutylen u. Chlorwasserstoff, Kp.₂₂ 59—60°; n_D²⁵ = 1,4286. — *Methyl-diäthylmethylchlorid*, C₆H₁₃Cl, Kp.₃₂ 56,2—56,6°; n_D²⁵ = 1,4190. — *Triäthylmethylchlorid*, C₆H₁₃Cl, Kp.₉₇ 88,5—88,6°; n_D²⁵ = 1,4308. — *Diäthylisopropylmethylchlorid*, C₈H₁₇Cl, Kp.₉₈ 98,6—100,4°; n_D²⁵ = 1,4405. — *Diäthyl-tert.-butylmethylchlorid*, C₈H₁₇Cl, Kp.₉ 53,0—54,0°; n_D²⁵ = 1,4528.

— *Methyldiisopropylmethylchlorid*, C₈H₁₇Cl, Kp.₁₆ 54°; n_D²⁵ = 1,4390. — Die Hydrolyse wurde in 80% ig. A. (D.₄²⁵ = 0,8496) vorgenommen u. durch Titration der entstandenen HCl verfolgt. Durch Gesamthydrolyse konnte der im Ausgangsmaterial vorhandene Olefingeh. bestimmt werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1845—54. Mai 1949. Wayne, Univ., Dep. of Chem.)

GRALHEER. 400

John R. Sampey, Anne B. King und Jessie M. Cox, *Einfluß von Jod als Überträger auf die Geschwindigkeit der Dunkelraumbromierung von Verbindungen mit kondensierten Ringen*. (Vgl. SAMPEY u. KING, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.]2606.) In Fortführung der Verss. über die Erhöhung der Bromierungsgeschwindigkeit durch Verwendung von Jod als Überträger wurden weitere Verbb. mit kondensierten Ringen untersucht. Da Jod als sehr schneller Überträger wirkt, konnte die KJ-Meth. zur Best. des Ausmaßes der Bromierung nicht verwendet werden; statt dessen wurde die Bromierung durch Schütteln der Reaktionslg. mit einer Na-Acetat enthaltenden n Na₂SO₃-Lsg. unterbrochen u. das überschüssige Sulfid mit Jodlsg. zurücktitriert. Die Dunkelraumbromierungen wurden bei verschied. Jodkonz. in CCl₄ bei 41° untersucht. *Fluoren*, *Phenanthren*, *Naphthalin*, *Diphenyl*, *Triphenylmethan* u. *Toluol* zeigen eine starke Erhöhung der Bromierungsgeschwindigkeit, nicht aber *Diphenylmethan*. *Anthracen* wurde wegen seiner Unlöslichkeit in CCl₄ in CS₂-Lsg. bei 26° untersucht; auch hier ist ein positiver Einfl. des Jods zu bemerken, doch ist die Bromierungsgeschwindigkeit auch in Abwesenheit von Jod sehr groß. *Toluol*, *Dibenzyl*, *Fluoren*, *9.10-Anthracinon* u. *2-Methyl-9.10-anthracinon* werden selbst bei mehrstd. Einw. von Br₂ in Abwesenheit von J₂ nicht merklich bromiert; in Ggw. von J₂ wird unter gleichen Bedingungen *Toluol* zu 55%, *Dibenzyl* zu 51% u. *Fluoren* zu 5% bromiert, während die anderen Verbb. nicht angegriffen werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2901—02. 16/8. 1949. Greenville, S. C., Furman Univ.) CORTE. 400

Alexander Schönberg und Ahmed Mustafa, *Photochemische Reaktionen*. 14. Mitt. *Die Wirkung von Sonnenlicht auf einige krebserzeugende Kohlenwasserstoffe*. (13. vgl. J. chem. Soc. [London] 1948. 2126.) Vff. stellten fest, daß *5-Methyl-1:2-benzanthracen*, *20-Methylcholanthren* u. *4'-Methyl-1:2-benzanthracen* Polymere bilden, von denen angenommen wird, daß sie, in Analogie zum Dianthracen, als Dimere vorliegen u. auch eine der nebenst. Formel ähnliche Konst. besitzen. Die Photoprod. sind nahezu oder völlig farblos u. bilden die Monomeren unter dem Einfl. von Hitze zurück. Vff. sind der Meinung, daß lichtaktivierte biol. hochakt. Verbb. im Körper gebildet werden können, wenn n. biochem. Rkk. von Chemiluminescenz begleitet werden. Darst. der Polymeren: In Bzl. gelöstes *5-Methyl-1:2-benzanthracen* wurde im Nov. 15 Tage lang der Wrkg. des Sonnenlichts ausgesetzt. Das photodimere Prod. ist farblos, F. ~185°. Das photodimere Prod. von *4'-Methyl-1:2-benzanthracen* ist ebenfalls farblos, F. ~230°. Eine Lsg. von *20-Methylcholanthren* in Bzl. wurde 30 Tage lang (Dez.—Jan.) exponiert. Das fast farblose Photoprod. wurde nach dem Waschen mit heißem Bzl. aus Xylol umkrist., F. zwischen 295 u. 305°. Unlös. in wss. NaOH. Zwecks Rückbildg. der Monomeren wurden die Photoprod. 30 Min. im CO₂-Strom erhitzt. Bei *20-Methylcholanthren* betrug die Badtemp. 360°, bei *5-* u. *4'-Methyl-1:2-benzanthracen* 270°. In allen Fällen konnten die entsprechenden Monomeren erhalten werden, deren Reinheit durch F.-Best. festgestellt wurde. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1039—40. April. Abbassia, Kairo, Fouad I. Univ.)



E. JAHN. 400

T. Erdy-Grúz, *Hydrierungsgeschwindigkeit in Lösungen und Katalysatormenge*. Bei der Hydrierung wss. Lsgg. von *Crotonsäure* u. *Na-Cinnamat* mit Pd als Katalysator (niedergeschlagen auf feindispersen BaSO₄) ergibt sich für die Funktion $v = f(m)$ (v = Anfangsgeschwindigkeit der Hydrierung, m = Katalysatormenge) eine Kurve mit einem Maximum u. einem Minimum. Die Gestalt der Kurve wird beeinflusst durch 1. die Geschwindigkeit des Rührens, 2. das Verhältnis von Oberfläche zu Vol. der Lsg., 3. andere in der Lsg. anwesende Elektrolyte, vor allem NH₄⁺. Diese beeinflussen auch das Potential des Katalysators. Die bei der Hydrierung von *Crotonsäure* entstehende *Buttersäure* beschleunigt die Rk. autokatalytisch. (Nature [London] 163. 256—57. 12/2. 1949. Budapest, Peter Pázmány Univ., Inst. für Physikal. Chem.)

SARRY. 400

Pierre Mastagli und André P. Mahoux, *Hydrolysenwirkung von Ultraschall*. *Dimethylsulfat* hydrolysiert unter Beschallung 5mal so schnell wie ohne solche; bei *Äthylacetat* zeigt sich bei Beschallung keine nennenswerte Beschleunigung der Hydrolyse. Die Frequenz betrug 5 MHz. Worauf diese Wrkg. beruht, scheint noch nicht geklärt zu sein. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 228. 684—85. 21/2. 1949.)

FALKENHAGEN. 400

Margaret L. Swain, Abner Eisner, C. F. Woodward und B. A. Brice, *Ultravioletabsorptionsspektren von Nicotin, Nornicotin und von einigen ihrer Derivate*. Mit photoelektr. Spektralphotometer wird die UV-Absorption von *Nicotin* (II) u. *Nornicotin* mit der einiger Derivv., nämlich *Dihydronicotyrin*, *Nicotyrin* (I), *Nornicotyrin*, *Metanicotin*,

3-Vinylpyridin, Myosmin (III), Benzoylmyosmin, 3-Pyridylmethylketon u. 3-Pyridyl- ω -benzamidopropylketon sowie mit der von Pyridin verglichen u. diskutiert. Mit zunehmend ungesätt. Charakter wächst, wie erwartet, gegenüber den Stammsubstanzen die Bandenintensität u. der bathochrome Effekt, wenn die neuen Doppelbindungen mit dem Pyridinkern in Konjugation stehen. Lediglich beim *Dihydrnicotyrin* steht das Spektr. mit der vorausgesetzten Struktur in Widerspruch. Als Lösungsm. dienen 95% ig. A., angesäuertes A., Neohexan.

Versuche: Die untersuchten Verbb. wurden, wenn möglich, über die Pikrate gereinigt, die mit 10% ig. HCl zerlegt wurden. — II, Kp.₂ 93,2°; $n_D^{25} = 1,5278$. *Pikrat*, F. 224—225°. — *dl-Nornicotin*, aus III durch PdO-Hydrierung, Kp._{0,4} 91,5°; $n_D^{25} = 1,5469$. *Pikrat*, F. 193°. — *Dihydrnicotyrin* („*N* Methylmyosmin“), aus I mit Zn + HCl; Kp._{2,3} 99°; $n_D^{25,5} = 1,5358$. *Dipikrat*, F. 162—163°. — III, Kp._{3,2} 118°. *Dipikrat*, F. 184 bis 185°. — I, durch katalyt. Dehydrierung von II über Ni-Bauxit, konnte über das Pikrat nicht gereinigt werden, da dieses mit 10% ig. HCl schwer zu spalten ist; I wurde über das *Tartrat*, C₁₀H₁₀N₂·C₄H₆H₆·2 H₂O, F. 105—106°, rein gewonnen, Kp._{1,2} 117°; $n_D^{24,5} = 1,6138$. — *N ornicotyrin*, aus III durch Dehydrierung mit Pd-Schwarz, F. 99—101° (Bzl. + PAe.). — *Metanicotin*, Darst. nach LÖFFLER u. KOBER (Ber. dtsh. chem. Ges., 42. [1909.] 3431); allerdings wurde unumgesetztes II durch fraktionierte Vakuumdest. vom Endprod. abgetrennt, Kp._{3,7} 141°; $n_D^{25} = 1,5540$. *Pikrat*, F. 170—171°. — 3-Vinylpyridin, Kp. 162°; $n_D^{25} = 1,5370$. *Pikrat*, F. 144°. — 3-Pyridylmethylketon, Kp. 217 bis 221°; $n_D^{25} = 1,5250$. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1341—45. April 1949. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.) E. HOFFMANN. 400

Miriam Michael Stimson, *Die Ultravioletabsorptionsspektren einiger Pyrimidine. Chemische Struktur und der Einfluß des p_H-Wertes auf die Lage von λ_{max}* . Es wird die UV-Absorption von 22 Pyrimidinderiv. in Lsgg. von variierendem p_H angegeben. Es ergeben sich folgende Gesichtspunkte zur Einordnung der Spektren: 1. In Pyrimidinen, welche durch die 2,5-Stellung eine Symmetrieebene haben, bringt die Änderung des p_H-Wertes im wesentlichen keine Verschiebung von λ_{max} . 2. Für 5-Uracilabkömmlinge ergibt sich eine Beziehung zwischen der Zunahme von λ_{max} u. dem Dipolmoment des Substituenten. 3. Einführung einer auxochromen Gruppe bewirkt keine bathochrome Verschiebung der Bande, wenn mit der Einführung des Substituenten eine symm. Struktur erreicht wird. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1470—74. April 1949. Cincinnati, O., Inst. Divi Thomae, u. Adrian, Mich., Siena Heights Coll., Dep. of Chem.) E. HOFFMANN. 400

N. Sheppard und G. J. Szasz, *Spektroskopische Untersuchungen der Rotationsisomerie*. 3. Mitt. *Die Normalparaffine in flüssigem und festem Zustand*. (2. vgl. C. 1949. II. 1064.) Mit einem photoelektr. RAMAN-Spektrographen werden quantitative Intensitätsmessungen der Spektren von *n*-Butan (I), *n*-Pentan (II), *n*-Hexan (III) u. *n*-Heptan (IV) in festem Zustand bei 90° K, dicht oberhalb der FF. u. bei 300° K durchgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität einiger Linien wird für 300° K bei I u. II auf Anwesenheit von 2 Rotationsisomeren, bei III u. IV auf 3 Isomere geschlossen. Bei 90° K liegt die energieärmste, ebene, trans- („zick-zack“-) Form des Mol. vor. Für die Energie-differenz zwischen den Isomeren wird berechnet: *n*-Butan 760 ± 100 cal/Mol, *n*-Pentan 450 ± 60 u. *n*-Hexan 520 ± 70 bzw. 470 ± 60 cal/Mol. Für Heptan können keine quantitativen Angaben gemacht werden. (J. chem. Physics 17. 86—92. Jan. 1949. Pennsylvania State Coll., Dep. of Phys., Spectroscopy Labor.) A. REUTER. 400

G. J. Szasz und N. Sheppard, *Spektroskopische Untersuchungen der Rotationsisomerie*. 4. Mitt. *2-Methylbutan und 2,3-Dimethylbutan*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die RAMAN-Spektren der beiden Verbb. werden bei 90, 147, 166 u. 300° K photoelektr. gemessen. Bei fl. 2-Methylbutan werden nur sehr geringe Intensitätsunterschiede der Linien gefunden, bei 2,3-Dimethylbutan gar keine. In der Diskussion wird ein sehr geringer u. ein sehr großer Energieunterschied (<100 bzw. 1600 cal/Mol) zwischen den Rotationsisomeren behandelt, doch kann nach den spektroskop. Daten nicht zwischen beiden entschieden werden. (J. chem. Physics 17. 93—97. Jan. 1949. Pennsylvania State Coll., Dep. of Phys., Spectroscopy Labor.) A. REUTER. 400

N. Sheppard, *Die Zuordnung der Schwingungsspektren von Äthylmercaptan und den Äthylhalogeniden und die Festlegung einer SH-Deformationsfrequenz*. Das Ultrarotspektr. von Äthylmercaptan von 700—3500 cm⁻¹ wird neu vermessen. Unter Zuhilfenahme aller Ultrarot- u. RAMAN-Spektren der Äthylhalogenide aus der Literatur wird eine Zuordnung der Grundschwingungen von C₂H₅SH zu den gemessenen Banden des Schwingungsspektr. durchgeführt. Eine der SH-Deformationschwingungen der Mercaptane liegt danach immer zwischen 800 u. 900 cm⁻¹, speziell für C₂H₅SH bei 835 cm⁻¹. (J. chem. Physics 17. 79—83. Jan. 1949. Pennsylvania State Coll., Dep. of Phys.) A. REUTER. 400

F. Th. van Voorst, *Refraktometrische Bemerkungen*. 1. Mitt. *Über den Wert der Gruppenrefraktion der CH₂-Gruppe*. Auf Grund der in den letzten 20 Jahren erschienenen Angaben

im refraktometr. Schrifttum werden die Werte für die Gruppenrefraktion der CH₂-Gruppe für gelbes Na-Licht (589 μ) bei verschied. Tempp. zwischen 15 u. 125° berechnet. Es zeigt sich, daß diese Werte durch eine lineare Funktion $(CH_2)_D = 7,825 (\pm 0,000) - 0,00032 (\pm 0,00002) t$ wiedergegeben werden können. Bei allen Berechnungen wird die Formel von GLADSTONE-DALE angewandt. (Chem. Weekbl. 45. 17—21. 8/1. 1949.)

WESLY. 400

A. Bondi, *Die Beziehung zwischen der magneto-optischen Rotation und der Refraktionsdispersion von Kohlenwasserstoffen*. In einer Tabelle werden die VERDETSche Konstante u. die Refraktionsdispersion von 16 KW-stoffen verglichen u. dabei ein Mittelwert für $V/\Delta n = 1,08 \pm 0,05$ gefunden ($V =$ VERDETSche Konstante). Der SCHÜTZsche Anomaliefaktor kann dabei als konstant angesehen werden. Da in die Dispersion der Refraktion u. in die VERDETSche Konstante der gleiche Term eingeht, bedeutet die Konstanz von $V/\Delta n$, daß die für beide verantwortlichen Elektronenübergänge ident. sind. (J. Amer. chem. Soc. 71. 360—61. Jan. 1949. Emeryville, Calif., Shell Development Comp.) STELL. 400

Th. Förster, *Fluoreszenzspektrum und Wasserstoffionenkonzentration*. Bei vielen organ. Stoffen ändert sich die Fluoreszenzfarbe ihrer Lsgg. mit dem p_H-Wert. Die Deutung durch protolyt. Umwandlungen gelingt nur, wenn sich mit dem Fluoreszenzspektr. auch das Absorptionsspektr. der Lsg. ändert. Dies ist jedoch nicht der Fall bei einigen aromat. Aminen u. Aminosulfonaten (*1,4-Naphthylaminosulfonat* u. *3-Aminopyren-5,8,10-trisulfonat*). Vf. deutet diese Erscheinungen durch Annahme protolyt. Gleichgewichte in den angeregten Zuständen der Moleküle. Bei einem bestimmten p_H-Wert können so im Grundzustand u. in angeregtem Zustand verschied. prototrope Molekülformen vorliegen, so daß das Absorptionsspektr. der einen u. das Fluoreszenzspektr. der anderen zugehört. Beim Durchlaufen der p_H-Skala verändern sich die Spektren zu längeren Wellen erst in Fluoreszenz u. dann in Absorption. Die Einstellung der prototropen Gleichgewichte geschieht während der äußerst kurzen Anregungsdauer von 10^{-8} — 10^{-7} sec. Ähnliche Veränderungen treten auch beim *Fluorescein* auf. (Naturwiss. 36. 186—87. 1949 [ausg. Aug.]. Göttingen, Max Planck-Inst. für Phys. Chem.) SPEER. 400

Gerard Oster, *Die dielektrischen Eigenschaften und die Struktur von Flüssigkeiten und Lösungen*. Die ONSAGER-KIRKWOODSche Theorie der dielektr. Polarisationspolarer Fl. wird auf reine *Alkohole* u. *Alkohole* in nichtpolaren Lösungsmitteln u. in W. angewandt. Gewisse Folgerungen über die gegenseitige Einw. der Moll. in diesen Systemen werden gezogen. Aus der Temperaturabhängigkeit des Parameters der Wechselbeziehung für A wird die Energie der H-Bindung zu 4 kcal berechnet. Das ONSAGERSche Hohlfeld wird auf Systeme mit niedriger DE. angewandt, wobei gute Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen erzielt wird. Die Theorie wird auch auf den KERR-Effekt für fl. $C_6H_5NO_2$ angewandt; der berechnete Parameter der Wechselbeziehung ist größer als der aus der DE. der Fl. berechnete Parameter. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 353—58. Juli/Aug. 1949. London, Univ., Birkbeck Coll., Res. Labor.) WESLY. 400

A. W. Ralston, D. N. Eggenberger und K. F. Broome, *Über den Einfluß anorganischer Elektrolyte auf die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Dodecylammoniumchlorid*. Die auf das Dodecylammoniumchlorid (I) entfallende Leitfähigkeit wurde in Ggw. folgender Verbb. bestimmt: $BaCl_2$, HCl , HNO_3 , CH_3COOH , $HCOOH$, *Weinsäure*, *Bernsteinsäure*, H_2SO_4 u. die entsprechenden Na-Verbindungen. Salze u. starke Säuren verringern die Äquivalentleitfähigkeit u. die krit. Konz., wobei die Verringerung der krit. Konz. unabhängig von der Natur u. der Konz. des Kations des zugefügten Elektrolyten ist. Schwache Säuren hingegen bilden mol. Komplexe mit I u. verringern die krit. Konz. nicht. Der Zusatz der Na-Salze der Weinsäure, Bernsteinsäure u. H_2SO_4 zu verd. Lsgg. von I ruft Bldg. eines Nd. hervor, da die geringe Konz. an I nicht ausreicht, um die schwerlös. Dodecylammoniumverbb. durch Micellenbildg. in Lsg. zu halten, bei Erhöhung der Konz. an I lösen die Ndd. sich wieder auf. Die durch Zusatz von CH_3OH zu I hervorgerufene Erhöhung der krit. Konz. kann durch Zusatz von NaCl vollständig aufgehoben werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2145—49. Juni 1949. Chicago, Ill., Armour & Co., Res. Labor.)

NIEMITZ. 400

A. W. Ralston und A. E. Brake, *Überführungszahlen von Dodecylammoniumchlorid in Systemen Wasser/organisches Lösungsmittel*. Die Überführungszahlen von *Dodecylammoniumchlorid* (I) in Methanol/W. u. Acetonitril/W. bei 30° werden untersucht. Hierbei zeigt sich, daß bei ca. 0,1 mol. Lsg. mit zunehmender Konz. des organ. Lösungsm. I von einem koll. in einen gewöhnlichen Elektrolyten übergeht. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1327—29. April 1949. Chicago, Ill., Armour & Co., Res. Labor.) TIEDEMANN. 400

L. Riedel, *Ein neues Verfahren zur Abschätzung unbekannter kritischer Drucke von organischen Verbindungen*. An Hand des vorhandenen empir. Materials über den krit. Druck p_k wird gezeigt, daß sich die aus p_k u. dem Mol.-Gew. μ des betreffenden Stoffes

zu berechnenden Größe $\varphi = 100\sqrt{\mu}/p_k$ bei gleichartigen Substitutionen in verschied. organ. Verb. stets um denselben Betrag ändert, z. B. in beliebigen homologen Reihen beim Übergang zum nächsten Glied immer gleichmäßig ansteigt. Durch krit. Bearbeitung der vorliegenden Meßwerte gelingt es, im Schema von Atom- u. Bindungswerten für φ aufzustellen, das zur Best. der krit. Drucke noch nicht untersuchter organ. Verb. dienen kann. Dies Verf. hat den Vorzug, daß es nur die Kenntnis der chem. Struktur des fraglichen Stoffes voraussetzt, u. daß es sich unmittelbar dem für den krit. Druck vorliegenden Erfahrungsmaterial anschließt. Von 134 Stoffen werden die krit. Drucke, die daraus berechneten Größen φ sowie die aus den Atom- u. Bindungsincrementen berechneten Werte $\bar{\varphi}$ gebracht. Die Übereinstimmung von φ u. $\bar{\varphi}$ wird für n. Paraffine, verzweigte Paraffine, ungesätt. KW-stoffe, cycl. KW-stoffe, Chlorverb., Fluorverb., Bromverb., Hydroxyverb., Äther, Ester, Fettsäuren, Amine, Nitrile u. N-haltige Ringe, S-Verb. u. anorgan. Verb. näher diskutiert; Abweichungen sind zweifellos teilweise auf falsch bestimmte p_k -Werte zurückzuführen; weitere Unters. zur Klärung scheinen hier erforderlich. Zur Deutung von φ ist zu sagen, daß in der VAN DER WAALSschen Beziehung $3 p_k v_k = a$ die Größe a mit der Molekülgröße zunimmt. Setzt man nun a dem Molgewicht proportional, so wird $\sqrt{\mu}/p_k$ dem krit. Molvol. u. damit auch φ proportional. Damit erscheint das additive Verh. von φ verständlich. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 222—28. Aug. 1949. Karlsruhe.)

SCHÜTZA. 400

L. S. Mason, W. F. Offutt und A. L. Robinson, *Die Verdünnungswärmen wässriger Lösungen von vier Aminosäuren bei 25°*. Verdünnungswärmen wss. Lsgg. von α -Aminobuttersäure, Valin, Norleucin u. ε -Aminocaproensäure werden bei 25° bis herab zu 0,001 mol. Lsgg. gemessen. Aus den Daten werden die relativen scheinbaren u. die relativen partiellen Molwärme u. die differentialen Verdünnungsentropien berechnet. Die relative partielle Molwärme dieser u. weiterer sieben früher untersuchter Aminosäuren (C. 1948. I. 1098) wächst linear mit der Molarität; annähernd ist sie auch der Zahl der C-Atome im aliph. Radikal proportional. Die differentialen Verdünnungsentropien zeigen ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome, dagegen spielt die Stellung der NH_3^+ -Gruppe keine Rolle. Bei 10 Aminosäuren wird die differentiale Verdünnungsentropie dem Quadrat der Molarität proportional gefunden. Die Annahme rein elektrost. Wirkungen genügt nicht zur Berechnung des thermochem. Verh. der Lsgg.; anscheinend sind die aliph. Radikale für die großen Unterschiede der gemessenen Eigg. verantwortlich. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1463—68. April 1949. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.)

SCHÜTZA. 400

W. I. Danilow, *Über die Entstehung von Kristallisationszentren in unterkühlten Flüssigkeiten*. 5. Mitt. *Über die spontane Kristallisation von Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1942. II. 623.) Auf Grund verschied. Versuchsdaten für Salol (I), o-Chlornitrobenzol (II) u. Piperin (III) werden die Gesetzmäßigkeiten der spontanen Entstehung von Kristallisationszentren in unterkühlten Fl. erörtert. Eine neue Einteilung wird nach der Neigung zur Unterkühlung vorgenommen. Danach gibt es I-ähnliche organ. u. vermutlich auch anorgan. Stoffe, die im geschmolzenen Zustand ohne Fremdeinw. bei keiner Unterkühlung kristallisieren. Hierzu gehören wahrscheinlich auch viele nach TAMMANN zur 4. Gruppe gehörigen Stoffe. Zur II-Gruppe gehören viele organ. Stoffe u. alle Metalle, die bei keiner Abkühlungsgeschwindigkeit in den Glaszustand übergehen. Die hier bestimmte metastabile Grenze entspricht der spontanen Entstehung der Kristallisationszentren. Die zur III-Gruppe gehörigen organ. Fl. kristallisieren nur bei kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit. Bei rascher Abkühlung tritt Verglasung ein. Hierher gehören Pyramidon, Mannit u. Resorcin. Das Fehlen der I-Gruppe bei TAMMANN erklärt sich aus der mangelnden Beseitigung des Beimischungseffektes. Die Versuchsergebnisse über die Entstehung der Kristallisationszentren werden mit der Fluktuationstheorie verglichen u. die Aktivierungsenergie beim Übergang des Mol. aus der Fl. zum Keim u. die Oberflächenspannung zwischen Keim u. Fl. erörtert. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. expt. theoret. Physik] 19, 235—41. März 1949. Forsch.-Inst. für Eisenmetallurgie, Inst. für Metallphysik.)

LEBTAJ. 400

W. I. Danilow und Ju. A. Krischtal, *Über die Entstehung von Kristallisationszentren in unterkühlten Flüssigkeiten*. 6. Mitt. *Über die spontane Kristallisation von Mannit und o-Chlornitrobenzol*. (5. vgl. vorst. Ref.) An Mannit (I) u. o-Chlornitrobenzol (II) wird die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Entstehung der Kristallisationszentren u. der Unterkühlung untersucht u. mit der Fluktuationstheorie verglichen. Durch Desaktivierung der I-Beimengungen u. Entfernung der dispersen II-Beimengungen durch Vakuumdest. werden Substanzen mit völlig reproduzierbaren Charakteristiken der Zentrenentstehung erhalten, die als spontan gelten kann. Infolge der großen Wachstumsgeschwindigkeit ist in beiden Fällen die direkte Zählung der Kristallisationszentren unmöglich. Bei I erfolgt ihre Best. aus der umgekehrten Proportionalität zwischen der

beobachteten Entstehungszeit des ersten Zentrums u. der in der Zeiteinheit entstandenen Zahl der Zentren, bei II aus den gezählten Kristallisationszentren bei gegebener Unterkühlung. Die unter der Annahme der spontanen Kristallisation ermittelten Werte für den Temperaturkoeff., die Aktivierungsenergie u. die Oberflächenspannung zwischen Keim u. fl. Phase werden als „vernünftig“ bezeichnet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 301—12. April 1949.)

LEBTAG. 400

W. I. Danilow und D. Ss. Kamenetzkaia, *Über die Entstehung von Kristallisationszentren in unterkühlten Flüssigkeiten. 7. Mitt. Einfluß von gelösten Beimengungen auf die Entstehung von Kristallisationszentren in Azobenzol.* (6. vgl. vorst. Ref.) Durch die im Original beschriebene Reinigung von mechan. Beimengungen wird ein reines Azobenzol (I) erhalten. Kleine Mengen von in der fl. Phase lösl. u. in der festen Phase unlösl. *Piperonal* (II), *Benzoessäure* u. A. steigern die Möglichkeit zur I-Unterkühlung. Der Vgl. der experimentellen Kurven mit der Formel $J = K_1 e^{-U/KT_0 - B\sigma^2/T(\Delta T)^2}$ zeigt, daß die spontane Entstehung der Kristallisationszentren im unterkühlten I durch die Formel befriedigend wiedergegeben wird. Für σ , U u. K_1 werden in reinem I u. (bei 0,7% II) folgende Werte erhalten: $\sigma = 10,6$ (10,7) Erg/cm², U = 20000 (22000) cal/Mol, $K = e^{56}$ (e⁶⁰). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 313 bis 318. April 1949.)

LEBTAG. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Albert L. Henne und William G. Finnegan, *Perfluorbutin-(2) und seine Hydrierungsprodukte.* Vff. berichten über Darst. u. physikal. Eigg. von CF₃C=CCF₃ (I), CF₃CH=CHCF₃ (II), CF₃CH₂CH₂CF₃ (III) u. CF₃CH=CClCF₃ (IV).

Versuche: I, bei 10-tägigem Rühren äquimol. Mengen CF₃CCl=CClCF₃ (V) u. Zn-Staub in absol. A. bei 40° u. Dest., Kp.₇₆₀ -24,6°, F. -117,4° (54,4% Ausbeute), neben IV (*cis* u. *trans*), Kp.₇₆₀ 34,4°, F. -106,1°, D.₂₀⁰ = 1,4909, n_D²⁰ = 1,2996, V (Kp. 65 bis 67°) u. einem Prod., das nach seinem Infrarotabsorptionsspektr. wahrscheinlich *perfluoriertes Methylallen* ist u. aus I infolge Umlagerung unter der Einw. von ZnCl₂ entsteht. — 1 Mol. I gibt bei der Oxydation nach HENNE u. ZIMMERSCHIED (C. 1948. I. 443) 1,74 Mol. CF₃CO₂H (VI), nachgewiesen als *Amid*. IV ist ident. mit einem als CF₃CCl=CFCF₃ bezeichneten Nebenprod. bei der Darst. von V nach HENNE u. TROTT (C. 1948. I. 1399). — II, beim Hydrieren von I mit äquimol. Menge H₂ bei 100 at in Ggw. von RANEY-Ni u. absol. A. u. Dest., Kp.₇₆₀ 33,2°, F. -90,5°, D.₄⁰ = 1,4128, n_D^{3,2} = 1,2825, neben III, Kp.₇₆₀ 24,6°, F. -53,7°, D.₄⁰ = 1,3702, n_D^{3,0} = 1,2732, u. I. — II gibt bei der Oxydation 2 Moll. VI, in Ggw. von RANEY-Ni unter Aufnahme von 1 Mol. H₂ III. — Für II wird *cis*-Konfiguration angenommen, da es eine DE. von 20,8 bei 20° zeigt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 298—300. Jan. 1949. Columbus, Ohio State Univ., Dep. of Chem.) REISNER. 530

S. C. Wang und F. W. Schueler, *Ein einfacher Kettenentwickler.* Ein Keten neben CH₄ u. etwas CO enthaltender Gasstrom wird durch therm. Zers. von Acetondampf in einer gegenüber der ursprünglichen von WILLIAMS u. HURD (C. 1940. I. 3646) vereinfachten Glasapp. entwickelt, deren Anfertigung u. Bedienung beschrieben wird. In angeschlossenen Absorptionsrohren wirkt das Keten auf Anilin oder andere, in einer Tabelle angeführte Stoffe ein. Aus der Menge des Reaktionsprod. (Acetanilid usw.) läßt sich die Ausbeute (z. B. 34%) berechnen. (J. chem. Educat. 26. 323—24. Juni 1949. Iowa City, State Univ. of Iowa.)

BLUMRICH. 710

P. Karrer, C. H. Eugster und S. Perl, *Muconsäuredialdehyd und Octadien-(3.5)-dion-(2.7).* *Muconsäuredialdehyd*, C₈H₆O₂, schwach gelbe Nadelchen aus Ligroin, F. 117°, Absorptionsmaximum bei 269 m μ ($\epsilon = 7,41 \cdot 10^5$ cm in A.), wurde in 32% ig. Ausbeute erhalten aus 1.6-Dibromhexadien-(2.4) (vgl. P. KARRER u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 1394; II. 37) u. Pyridin bei 60° nach KRÖHNKE (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 71. [1938.] 2583; 72. [1939.] 440) über dessen *Dipyridiniumsalz*, C₁₆H₁₈N₂Br₂, Blättchen aus A., F. 211°, u. das *Dinitron*, C₂₂H₂₆O₂N₄, rotviolette Blättchen aus sd. Chlf., F. 211°. — *Octadien-(3.5)-dion-(2.7)*, C₈H₁₀O₂, ließ sich aus Glyoxal u. Acetessigsäure darstellen, in PaE. u. kaltem Ae. schwer, in W. nicht u. in anderen Lösungsmitteln gut lösl., schwach gelbe Büschel rhombenförmiger Blättchen, F. 126—126,5° (geschlossene Capillare), sublimiert unzersetzt im Vakuum, Absorptionsmaximum in A. bei 276 m μ mit log $\epsilon = 4,52$; *Disemicarbazon*, C₁₀H₁₆O₂N₆, citronengelb, schwer lösl., Reinigung durch Auskochen mit W. u. A., F. 249°, F. 251° (evakuierte Capillare); *Dioxim*, C₈H₁₂O₂N₂, Körner aus A., Nadelchen aus wss. Methanol, F. 231° (Zers.; evakuierte Capillare). (Helv. chim. Acta 32. 1013—15. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

LINDENBERG. 720

P. E. Verkade, *Synthetische Untersuchungen auf dem Gebiet der Glyceride.* Vollständige Übersicht über die seit 1934 unter der Leitung des Vf. durchgeführten Synthesen von

Mono- u. Polyester des Glycerins, bes. von einfachen u. gemischten Di- u. Trifettsäureestern, unter erforderlicher Berücksichtigung der sonstigen einschlägigen Literatur. (Chem. Weekbl. 45. 449—58. 9/7. 1949. Delft, TH, Labor. für Organ. Chem.) NAFZIGER. 810

C. D. Heaton und G. R. Noller, *Einige Acetylenverbindungen. Ameisensäurepropargylester*, $C_4H_4O_2$, beim Erhitzen von Propargylalkohol mit $CaCl_2$ in sd. wasserfreier Ameisensäure, Kp. 105—109°; $n_D^{18,5} = 1,4203$; 35% (Ausbeute). — *Brompropionsäuremethyl-ester*, $C_4H_5O_2Br$, aus Brompropionsäure u. Methanol bei Ggw. von konz. H_2SO_4 unter Kühlung mit W., Kp.₅ 40—45°; $n_D^{25} = 1,4884$; 75%; färbt sich beim Aufbewahren dunkelrot; nach 1 Monat erfolgt teilweise Polymerisation. — *Propionsäure-β-chloräthyl-ester*, $C_5H_9O_2Cl$, aus Propionsäure u. wasserfreiem Äthylchlorhydrin bei Ggw. von konz. H_2SO_4 , Kp.₁₇ 79—82°; $n_D^{20} = 1,4588$; 53%. — *Propionsäureallylester*, $C_6H_8O_2$, analog vorst. Ester, Kp.₆₀ 70—73°; $n_D^{18,5} = 1,4378$; 30%. — *Acetyldicarbonsäure-diisopropylester*, $C_{10}H_{14}O_4$, beim Erhitzen von Acetyldicarbonsäure mit Isopropylalkohol u. p-Toluolsulfonsäure in Ggw. von wenig Hydrochinon im Ölbad auf 110—135°, Kp.₄ 103—107°; $n_D^{18,5} = 1,4408$; 45%; *Allylester*, $C_{10}H_{10}O_4$, analog vorst. Ester, Kp.₄ 112 bis 118°; $n_D^{18,5} = 1,4718$; 70%. — *Methoxytetrolsäure*, $C_6H_6O_3$, beim Kochen von Methylpropargyläther mit CH_3MgCl in Ae. u. Einleiten von CO_2 in das mit Bzl. verd. Reaktionsgemisch bei 0° u. 20°, Kp.₃ 114—118°; $n_D^{20} = 1,4669$; 49%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2948—49. Aug. 1949. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) HILLGER. 810

R. D. Cadle, Betty Jane Robson und R. W. Moshier, *Darstellung der Perchlorate von einigen Alkanolaminen*. Von verschied. Alkanolaminen in A. wurden mit 70% ig. $HClO_4$ die Perchlorate dargestellt. Nach Eindampfen unter vermindertem Druck wurde in A. aufgenommen, mit Ae. bis zur Trübung versetzt u. abgekühlt, wobei die hygroskop. Perchlorate auskristallisierten.

Versuche (Kpp. u. FF. korr.): *β-Oxyäthylamin (Äthanolamin)*, Kp. 170—171°; *Perchlorat*, F. 131—132°. — *N-Methyl-β-oxyäthylamin*, Kp. 158°; *Perchlorat*, F. 37,5 bis 38°. — *N,N-Dimethyl-β-oxyäthylamin*, Kp. 134°; *Perchlorat*, F. 40—40,5°. — *N,N-Di-äthyl-β-oxyäthylamin*, Kp. 160°; *Perchlorat*, F. 49,5—50,5°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2928. 16/8. 1949. Inyokern, Calif., Naval Ordnance Test Station, Res. Dep., Chem. Div.) SPAETH. 920

James Cason und Franklin S. Prout, *Die Synthesen von Tris-[oxymethyl]-methylnitramin und anderen mit Tris-[oxymethyl]-aminomethan verwandten Verbindungen*. Das Isomerenpaar *Tris-[oxymethyl]-methylnitrosohydroxylamin (I)* u. *Tris-[oxymethyl]-methylnitramin (II)* wurde dargestellt u. rein isoliert. Die Synth. von II geht von *4,4-Bis-[oxymethyl]-oxazolidon (III)* aus u. über *4,4-Bis-[acetoxy-methyl]-oxazolidon (IV)* u. *3-Nitro-4,4-bis-[acetoxy-methyl]-oxazolidon (V)*. Alkal. Hydrolyse von V ergibt II.

Versuche: *Tris-[oxymethyl]-methylhydroxylamin (VI)* wurde nach der wenig abgeänderten Meth. von PILOTY u. RUFF (Ber. dtsch. chem. Ges. 30. [1897.] 1656) dargestellt, aus Butanol Blättchen, F. 139—140°; Ausbeute 35,2%. — I, $C_6H_{10}O_5N_2$, aus VI u. HNO_2 unter Eiskühlung, dichte Kristalle, F. 123—138° unter Gasentw.; Ausbeute 54,5%. — *Tris-[oxymethyl]-aminomethantetraacetat (VII)* wurde durch Zugabe von *Tris-[oxymethyl]-aminomethan (VIII)* zu einem Gemisch von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat unter Eiskühlung erhalten, aus Essigsäure + Ae. Nadeln, F. 114—114,5°; Ausbeute 56%. — *N-Acetyl-tris-[oxymethyl]-aminomethan (IX)*, $C_6H_{13}O_4N$. VII wurde in 0,98n NaOH gelöst u. nach 3 Stdn. die äquivalente Menge HCl zugegeben. Nach Entfernung des W. im Vakuum wurde der Rückstand mit A. ausgezogen, CH_3NO_2 wurde zugefügt, das ausgeschiedene Salz filtriert u. eingeeengt, aus CH_3NO_2 , F. 133,6—134,0°; Ausbeute 48,4%. Verss., die Verb. auf anderem Wege darzustellen, blieben erfolglos. — *N-Acetyl-tris-[nitroxymethyl]-aminomethan*, $C_6H_{10}O_5N_4$. IX wurde bei 5—9° zu einem Gemisch von HNO_3 u. Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach 4std. Rühren wurde auf Eis gegossen, der Nd. mit $NaHCO_3$ in Aceton behandelt u. mit W. ausgefällt, dünne Nadeln aus Aceton + W., F. 90,3—90,6°; Ausbeute 80,8%. — III wurde nach der wenig geänderten Meth. von BLOMQUIST dargestellt, aus CH_3OH , F. 109,5—110,7°; Ausbeute 68%. — IV, $C_9H_{13}O_6N$, aus III, Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, Platten aus A., F. 69,0—70,4°; Ausbeute 85,4%. — V, $C_9H_{12}O_8N_2$. Zu einem Gemisch von HNO_3 u. Essigsäureanhydrid wurde bei 3—8° IV zugegeben. Nach 2std. Rühren wurde auf Eis gegossen, aus CH_3OH Prismen, F. 97,1—97,8°. Nitrierung mit einer Mischsäure, die 5% SO_3 enthielt, gab *3-Nitro-4,1-bis-[nitroxymethyl]-oxazolidon*, F. 121—124°. — II, $C_4H_{10}O_5N_2$. V wurde mit 0,98n NaOH bei Temp. unter 35° gerührt, die Lsg. mit der äquivalenten Menge HCl versetzt u. im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Butanol bei 50° ausgezogen, Blättchen u. Platten aus CH_3NO_2 , F. 124—126°; Ausbeute 77%; sehr leicht lösl. in W., lösl. in A., unlösl. in Aceton u. Äthyläther. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1218—21. April 1949. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., Furman Chem. Labor.) HILDEGARD BAGANZ. 920

Richard H. Wiley, Olin H. Borum und Leonard L. Bennett jr., *Reaktion von Acetyl-glycin mit Orthoameisensäureäthylester in Acetanhydrid*. Bei der Rk. von Acetyl-glycin (III) mit Orthoameisensäureäthylester in Acetanhydrid entstehen Diacetyl-glycinäthylester (I) u. ein festes Prod. II, für das Vff. die Struktur $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{NCH}_2\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$ annehmen. I entsteht auch aus Acetyl-glycinäthylester u. Acetanhydrid, gibt mit n-Butylamin (IV) N-n-Butylacetamid (V) u. Acetyl-glycin-N-n-butylamid (VI). Durch LiAlH₄ wird I zu Diäthyläthanolamin reduziert. II gibt mit W. III neben Äthylacetat, mit IV werden V u. VI erhalten. Das Infrarotspekt. von II wird mit dem von N-[Äthoxyäthyliden]-glycinester verglichen.

Versuche: Acetyl-glycin (III) in Acetanhydrid wurde bei 90–100° mit Orthoameisensäureäthylester versetzt. Nach 1 Stde. wurde fraktioniert u. aus dem Destillat ein festes Prod. (II) abgetrennt; das Filtrat bestand aus Diacetyl-glycinäthylester (I), C₈H₁₃O₄N, Kp._{3,5} 112°; n_D²⁵ = 1,4532. I gab mit n-Butylamin (IV) N-n-Butylacetamid (V), n_D²⁵ = 1,4388, u. Acetyl-glycin-N-n-butylamid (VI), C₈H₁₆O₂N₂, F. 133–134° (Nitromethan). — Diäthyläthanolamin, C₆H₁₁O₂N, durch Red. von I in Ae. mit LiAlH₄ bei 2–25°; Kp. 159 bis 161°; n_D²⁵ = 1,4387–1,4390; Ausbeute 42,8%; Pikrat, C₁₂H₁₈O₆N₄, F. 77–77,5°. — II, C₈H₁₃O₄N, F. 103–104° (Nitromethan), gab mit n-Butanol Acetyl-glycin-n-butylester, C₈H₁₅O₃N, Kp.₄ 139–141°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2899–2900. 16/8. 1949. North Carolina, Univ., Venable Chem. Labor.) SPAETH 940

M. I. Kabatschnik und Je. Ss. Schepelawa, *Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Phosphorverbindungen*. 11. Mitt. *Der Fall des anomalen Verlaufs der magnesiumorganischen Synthese*. (10. vgl. Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 219.) PSCl₃ reagiert mit CH₂MgJ anomal nach der Gleichung $2\text{PSCl}_3 + 6\text{CH}_2\text{MgJ} = (\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\cdot\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2 + 6\text{MgClJ} + \text{C}_2\text{H}_6$.

Versuche: Tetramethyldiphosphyl-disulfid (II), C₄H₁₂P₂S₂, aus CH₂MgJ (22 g Mg u. 133 g CH₂J in Ae.) durch Zutropfen von 42 g PSCl₃ + 42 g Ae. bei 8° unter Rühren u. Ausgießen am nächsten Tage auf Eis + 10% ig. H₂SO₄, aus A.-Toluol-Gemisch, F. 205 bis 213°; unlösl. in W., A., Ae., wss. Alkalien. Beim Kochen mit Pb-Acetat entsteht PbS. Oxydation mittels 160 cm³ konz. HNO₃ + 320 cm³ W. auf 30,3 g II lieferte Dimethylphosphinsäure (III), C₂H₇O₂P, die mittels PbO unter Sulfat u. mit H₂S aus Pb befreit wurde. — Dimethylphosphinsäurechlorid, C₂H₅POCl₂, mittels SOCl₂ aus III, aus Bzl (Feuchtigkeitsausschluß) feine Nadelchen, F. 66,8–68,4°; in W. leicht lösl.; beim Eindampfen hinterbleibt III. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 56–59. Jan./Febr. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) SCHMEISS 950

C. L. Agre, *Darstellung und Reaktionen von α,β-Dichlorvinyltrichlorsilan*. Vf. zeigt, daß HSiCl₃ u. CHCl:CCl₂ bei ca. 500° gemäß: $\text{CHCl:CCl}_2 = \text{HCl} + \text{CCl}_2\text{CCl}; \text{CCl}_2\text{CCl} + \text{HSiCl}_3 = \text{CHCl:CCl-SiCl}_3$ (I) zu HCl u. α,β-Dichlorvinyltrichlorsilan (I) mit 3 akt. Cl-Atomen, die an Si gebunden sind, reagieren; bei Abwesenheit von HSiCl₃ polymerisiert CCl₂CCl sofort zum Hexachlorbenzol. I bildet mit HSiCl₃ in Ggw. von Peroxyd 1,2-Bis-[trichlorsilyl]-1,2-dichloräthan (II), das bei alkal. Titration gemäß $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{SiCl}_3 + 7\text{NaOH} = \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{CHCl:CH}\cdot\text{Si}(\text{OH})_3 + 7\text{NaCl}$ 7 akt. Cl-Atome besitzt. Das bei Chlorierung von I entstehende α,α,β,β-Tetrachloräthyltrichlorsilan (III) besitzt gemäß $\text{Cl}_2\text{HC}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{SiCl}_3 + 4\text{NaOH} = \text{HCl:CCl}_2 + \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{NaCl}$ 4 akt. Cl-Atome, das entsprechende Bromierungsprod. bildet bei gleicher Behandlung, da die C–Cl-Bindung fester als die C–Br-Bindung ist, ClHC:CClBr.

Versuche (Ausbeute in []): I, C₂HCl₂Si, beim Leiten von CCl₂:CHCl u. HSiCl₃ durch ein auf ca. 490° erhitztes Rohr, Fl., Kp.₇₂₅ 159° (Zers.), Kp.₈ 52°; n_D²⁰ = 1,4942; [87,5%]. Beim 6std. Erhitzen wie vorst. auf 65–85° im verschlossenen Rohr in Ggw. einer 30% ig. Lsg. von Diacetylperoxyd bzw. Benzoylperoxyd in Dimethylphthalat wird nur wenig Additionsprod., C₂H₂Cl₂Si, Fl., erhalten. — I entsteht auch, wenn aus CHCl:CCl₂ u. festem NaOH bei Luftausschluß CCl₂:CCl dargestellt u. dieses mit HSiCl₃ in Ggw. vorst. Diacetylperoxydkatalysators 65 Stdn. bei 70° umgesetzt wird, Kp.₅₅ 87–92°, n_D²⁰ = 1,4988; [28%], sowie beim Leiten von CHCl₂:CHCl₂ u. HSiCl₃ durch ein Rohr bei 500°, Kp. 157–167°; n_D¹⁰ = 1,4928; [15%]. — α,β-Dichlorvinyltrimethoxysilan (IV), C₅H₁₀O₃Cl₂Si, bei 15 Min. Kochen von I mit absol. CH₃OH, Kp.₅₀ 104–106°, n_D²⁰ = 1,4421; [40%], neben HCl. — α,β-Dichlorvinyltributoxysilan, C₁₄H₂₈O₃Cl₂Si, beim Kochen von I mit n-Butanol wie vorst., Kp.₁₀ 163–165°; n_D²⁰ = 1,4434; [53%]. — 1std. Erhitzen von IV auf 175° gibt ein Harz CHCl:CClSiO_{1,5} (V). — α,β-Dichlorvinyltriäthylsilan, C₈H₁₆Cl₂Si, bei 2std. Kochen von I mit C₂H₅MgBr in Ae. u. folgender Zers., Kp.₁₄ 97–99°; n_D²⁰ = 1,4780; [73%]. — II, C₂H₂Cl₂Si², bei 65std. Erhitzen von I mit HSiCl₃ in Ggw. von Benzoylperoxyd im verschlossenen Rohr, Kp.₄ 98–103°; n_D²⁰ = 1,5158; [40%]. —

1,2-Bis-[trimethoxysilyl]-1,2-dichloräthan, C₈H₂₀O₆Cl₂Si₂, bei 1std. Erwärmen von II mit absol. CH₃OH u. Pyridin in Ae. auf 35°, Kp.₁₀ 140–146°, Kp.₁ 121°; n_D²² = 1,4406; [56%]. — Einw. von Ae. u. W. auf I bei 50° gibt V, das bei längerem Erhitzen auf 110° Halogen verliert. — III, C₂HCl₂Si, beim Einleiten von Cl₂ in die Chlorformlsg. von I, folgender Sonnenbelichtung u. 3tägigem Stehen, Kp.₁₇ 104–106°; n_D²⁷ = 1,5149; [71%]. — Bei Einw. von NaOH auf III u. folgender Wasserdampfdest. entsteht *Trichloräthylen*, C₂HCl₃, Kp.₇₃₉ 85–88°; n_D²⁷ = 1,4740. — α , β -*Dichlor- α , β -dibromäthyltrichlorsilan* (VI), C₂HCl₂Br₂Si, bei 24std. Einw. von Br₂ auf die Chlorformlsg. von I u. folgender 1tägiger Sonnenbelichtung, Kp.₁₀ 118–120°; n_D²⁵ = 1,5595; [65%]; es reagiert bei Einw. von NaOH wie vorst. zu *1,2-Dichlorbromäthylen*, C₂HCl₂Br, Kp. 109–112°; n_D¹⁶ = 1,5198. — III bzw. VI geben in Ae. bei Einw. von W. Harze ClXHC·CXCl·SiO_{1,5} (X = Cl bzw. Br), die bei 24std. Erhitzen auf 55 bzw. 110° Halogen verlieren. (J. Amer. chem. Soc. 71. 300–04. Jan. 1949. Northfield, Minn., St. Olaf Coll.)

REISNER. 950

W. O. Lukaschewitsch und M. M. Ssergejewa, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Schwefelverbindungen der aromatischen Reihe*. Entgegen BLANKSMA (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 20. [1901.] 12, 144) waren aus o-Dinitro- bzw. p-Halogennitrobenzol mit Na₂S₂ bzw. Na₂S₄ oder aus Arylthiomercaptiden mit J₂ nur *Diaryldisulfide* (I), aber keine *trisulfide* (II) (u. *tetrasulfide*) gewinnbar (Herst. aus o-Nitrothiophenol mit o-Nitrophenylthiochlorid unzweckmäßig), leicht dagegen aus o-Nitrophenylthiochlorid u. Na₂S in Abwesenheit von W. oder A. (in Ggw. von A. entsteht I). II lassen sich, je nach den Bedingungen, z. B. in Ggw. sehr schwacher Alkalien, zu Disulfiden desulfieren oder reduzierend spalten. Sowohl aus Arylthiomercaptiden mit Halogennitrobenzolen wie auch nach dem 2stufigen Schema RCl + Na₂S₂ → RS₂Na + NaCl; RS₂Na + RCl → RS₂R + NaCl sind nur *symm.*, aber keine *unsymm.* I erhältlich, letztere nur nach Schema RSH + R'SCl → RS₂R' + HCl; aus 4-Nitrophenylthiomercaptid (V) u. o-Dinitrobenzol entsteht dagegen nur wenig *2,4'-Dinitrodiphenyldisulfid* (XII). Vff. weisen durch Behandeln verschied. I sowie II mit Schwefelalkalien, Mercaptiden u. Thiomercaptiden nach, daß bei vorst. Rkk. als Zwischenprod. *Thiomercaptide* auftreten. Entgegen Literaturangaben verlaufen die Rkk. zwischen I u. Na₂S_n nach Schema (RS)₂ + S²⁻ → RS⁻ + RS₂⁻; (RS)₂ + S₂²⁻ → RS⁻ + RS₃⁻. Ionisierte Mercaptide u. Thiomercaptide spalten *unsymm.* I (u. II) reduzierend in *symm.* I. 4-Nitrophenylmercaptid ist hierbei inakt., das *thiomercaptid* (V) wenig akt., 2-Nitrophenylmercaptid viel aktiver als 2,4-Dinitrophenylmercaptid; falls auch das intermediär entstehende Mercaptid genügend akt. ist, bilden sich 2 verschied. *symm.* I.

Versuche: *Alkalisulfide* (Lsgg. 8–10 Tage haltbar, falls alle Arbeiten in N₂-Atmosphäre): Na₂S, durch Sättigen von 4–5% ig. NaOH in absol. CH₃OH mit H₂S u. Vermischen mit gleicher Menge NaOH; Na₂S₂, durch Lösen von S in alkoh. Na₂S bei 60°; Na₂S₄, analog in NaHS bei 45°; Na₂S₃, durch 15 Min. Kochen von Na u. S in Toluol u. Vakuumtrocknen. — *4-Nitrophenylmercaptan* (III), durch 20 Min. Erhitzen von p-Bromnitrobenzol mit Na₂S in A., Verdünnen mit W., Ansäuern mit 17% ig. HCl u. Kühlen auf 0°; F. 75°; Ausbeute 50%. — *2-Nitrophenylmercaptan*, analog bei 40°; Ausbeute 25–30%. *2,4-Dinitrophenylmercaptan* (IV), analog bei 25°; F. 131°, Ausbeute 90%. — *4-Nitrophenylthiomercaptid* (V), aus 1 Mol p-Bromnitrobenzol in CH₃OH durch 1,5std. Erwärmen mit 10 Mol Na₂S in A. bei 45° u. 2std. Schütteln mit 1 Mol XII in CH₃OH bei 20°; V red. nicht o-Nitroanisol, gibt mit AgNO₃ u. Pb-Acetat gelblich bzw. leuchtend orangefarbene, an der Luft schnell sich schwärzende (Metallsulfidbildg.) Ndd., oxydiert sich leicht an der Luft zu Diaryldisulfid (I) u. S, viel langsamer bei Luftabschluß im Dunkeln, schneller in konz. Lsgg. quantitativ zu Mercaptid u. S. — *2-Nitrophenylthiomercaptid* (VI), analog aus o-Dinitrobenzol bei 0°. — *2,4-Dinitrophenylthiomercaptid* (VII), analog aus 2,4-Dinitrochlorbenzol bei 0°. — *Diphenyldisulfid* (VIII), aus Thiophenol in 20% ig. NaOH durch Erhitzen mit rotem Blutlaugensalz; aus A., F. 60–61°; fast quantitative Ausbeute. — *2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid* (IX), a) aus je 1 Mol o-Dinitrobenzol (0,84 g) u. Na₂S₂ in A. bei 5° (½ Stde.) u. Oxydieren (des entstandenen VI) mit alkoh. J₂, Ausbeute 0,8 g (kein Tetrasulfid); b) 2stufig aus 2 Mol o-Dinitrobenzol (6,7 g) + Na₂S₂ in A. 6 Min. unter Kühlen u. 1 Stde. bei 40°, Ausbeute 5 g; c) einstufig aus 1 Mol o-Dinitrobenzol (1,68 g) u. ½ Mol Na₂S₂ in A. bei 0° (1,5 Stdn.), Ausbeute 0,9 g; d) aus 1 Mol o-Dinitrobenzol u. ½ Mol Na₂S₂ in A. bei 25°, Ausbeute 2,9 g; aus (4,2 g) Aceton F. 195–196°. — *2,4,4'-Tetranitrodiphenyldisulfid* (X), C₁₂H₈O₈N₄S₂: a) 2stufig aus je 1 Mol 2,4-Dinitrochlorbenzol u. Na₂S₂ in A. bei < 20° (5 Min. u. ½ Tag), Ausbeute 86%; b) analog aus 3,4 g o-Dinitrobenzol + Na₂S₂ in A. bei 10° u. 4,1 g 2,4-Dinitrochlorbenzol, Ausbeute 3 g X u. 1,1 IX; c) 2stufig aus je 1 Mol p-Bromnitrobenzol (4 g) u. Na₂S₂ in A. bei 45° (100 Min.) unter 1std. Einw. von 4,1 g 2,4-Dinitrochlorbenzol in A. (auf das entstandene V) bei 45°; Ausbeute 1 g 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfid u. 2,8 X

(Zers. > 280°). — *2-Nitrodiphenyldisulfid* (XI), aus 2-Nitrophenylthiochlorid (aus IX in CCl₄ durch Cl₂-Einleiten; gelbe Nadeln, F. 75°) + Thiophenol in absol. Ae. (in A. Bldg. von 2 symm. I); aus A. F. 55°, Ausbeute 96%. — *2,4'-Dinitrodiphenyldisulfid* (XII), C₁₂H₈O₄N₂S₂: a) 2stufig aus p-Bromnitrobenzol + Na₂S₂ unter Einw. von o-Dinitrobenzol (auf das entstandene V) bei 15°, Ausbeute 35%; b) einstufig aus 2-Nitrophenylthiochlorid u. III in Ae. (½ Tag); aus Ae. + Chlf. F. 159,2—159,6°; Ausbeute 88%. — *2,2',4'-Trinitrodiphenyldisulfid* (XIII), C₁₂H₆O₆N₃S₂, durch 1std. Schütteln von je 1 Mol IV u. 2-Nitrophenylthiochlorid in Ae. bei 15°; F. 175—176°, Ausbeute 80%. — *2,2'-Dinitrodiphenyltrisulfid* (XIV), aus 2-Nitrophenylthiochlorid in Ae. oder besser Chlf. u. (unter Bzl. oder Chlf.) feingepulvertem Na₂S bei 15° (15 Min.); gelbe Kristalle, F. 172—174°, beständig gegen CS₂; Ausbeute 50%. — *Spaltung von VIII mit Na₂S_n*: a) durch 15 Min. Einw. von 1 Mol Na₂S auf 1 Mol VIII in A. bei 15° u. Ansäuern mit verd. HCl entsteht ein Gemisch von Di- u. Tetrasulfid; b) analog ½ Stde. ohne Ansäuern unter Zugabe von 2 Mol 2,4-Dinitrochlorbenzol; Ausbeute 55%. *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylsulfid* (XVI), F. 196—197°; 30% *2,4-Dinitrodiphenylsulfid* (XV), F. 119,5—120,5° (durch 2std. Schütteln mit Na₂S bei 10°) u. 10% X sowie 74% VIII (durch Oxydation mit rotem Blutlaugensalz), kein S; c) analog mit Na₂S₂ (2 Stdn.); Ausbeute 80% X, 20,6% XV u. 4,3% XVI sowie 73,3% VIII. — *Spaltung von IX mit Na₂S_n*: a) 2stufig aus je 1 Mol IX in alkoh. Suspension u. Na₂S oder Na₂S₂ bei 0° (2,5 Stdn.) mit 2 Mol 2,4-Dinitrochlorbenzol in A. (1 Tag); Ausbeute 75% XVI u. 18,3% *2,2',4'-Trinitrodiphenylsulfid* (XVII), F. 132—133° sowie 77,6% IX; X fehlt völlig (XVII entsteht auch aus III + 2,4-Dinitrochlorbenzol in A., Ausbeute 96,5%); b) analog in verd. CH₃OH-Lsg. mit Na₂S₂; Ausbeute 83,4% X u. 9% XVII sowie 78,6% IX. — *Spaltung von unsymm. I mit Mercaptiden*, einstufig durch 1std. Schütteln von je 1 Mol I in CH₃OH-Suspension u. Mercaptid (aus dem Mercaptan + alkoh. NaOH) in CH₃OH bei 15°; Ausbeuten: a) aus XII + 2-Nitrophenylmercaptid (XVIII) 82,3% IX u. 58,5 4-Nitrophenylmercaptid (XIX); b) aus XIII + XVIII 85,2% IX u. 90 2,4-Dinitrophenylmercaptid (XX); c) aus XII + XIX nur Ausgangsstoffe (keine Rk.); d) aus XIII + XX 53,5% X u. 39 IX sowie 87% XX; e) aus XI + Phenylmercaptid 99% I (davon > 46 VIII, Rest IX sowie 78% XVIII. — Analog *Spaltung mit Thiomercaptiden*: a) aus XII + V 97% I (davon > 48 XII u. > 6 IX) sowie 78% V; b) XII + VI 100,5% I (davon > 81 IX) sowie 98% XIX; c) aus XIII + VII 63,7% IX u. 32 X. — *Spaltung von XIV*: a) 2stufig aus 1 Mol (2 g) XIV + 1,1 Mol Na₂S in CH₃OH (1 Stde.) mit 2 Mol (2,5 g) 2,4-Dinitrochlorbenzol in A. (½ Tag) 3 g X + IX (> 1,65 X u. > 0,6 IX); b) analog einstufig aus XIV u. 15 Mol (1,65 g) Phenylmercaptid (½ Tag) 0,9 g VIII u. XVIII (mit 2,4-Dinitrochlorbenzol 1,3 XVII); e) aus je 1 Mol XIV u. XX in A. bei 15° (1 Tag) 93% IX; d) aus je 1 Mol XIV in CH₃OH u. o-Nitrophenolat in A. (12 Stdn.) 91% IX. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1493—1510. Aug. 1949. Wiss. Woroschilow-Forschungsinst. für organ. Halbprodd. u. Farbstoffe.)

HANNS SCHMIDT. 1040

P. Ramart-Lucas und M. Martynoff (mit M. Grumez und M. Chauvin), *Über die Natur der Isomerie der Nitrosophenole nach ihren Absorptionsspektren*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. I. 25 u. C. 1950. I. 1336.) Nach den in der 1. Mitt. wiedergegebenen Theorien über die Struktur der durch Nitrosierung der Phenole entstandenen Verb. werden Absorptionsmessungen an einer Reihe von Verb. ausgeführt. Ihre Synthesen werden im einzelnen beschrieben: *Benzochinonoxim*, F. 144°. — *Benzochinonoximethyläther*, F. 82°; *Benzyläther*, F. 63°. — *p-Nitrosoanisol*, F. 23°. — *2-Methylbenzochinonoxim*, F. 131—132°; *Benzyläther* aus Tolu-chinon u. Benzylhydroxylaminchlorhydrat in wss. Lsg. durch 24std. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. aus PAe., F. 56—57°. — *3-Methylbenzochinonoxim*, aus m-Kresol u. HNO₂, aus Bzl., Toluol u. W. umkr., gelbliche Kristalle, F. 175°. — *2,5-Dimethylbenzochinonoxim*, F. 177°; *Benzyläther*, durch 1std. Erhitzen einer Mischung von 1,1 g Xylochinon, 1,3 g o-Benzylhydroxylaminchlorhydrat u. 40 cm³ A. bei 80° am Rückfluß, nach dem Abkühlen gelbe Kristalle, aus A., F. 78—80°. — *2-Methyl-5-isopropylbenzochinonoxim*, durch Einw. von HNO₂ auf Carvaerol oder Kondensation von NH₂OH·HCl mit 2-Methyl-5-isopropylbenzochinon, blaßgelbe Kristalle aus A. u. dann aus Bzl., F. 153°. — *2-Methyl-5-isopropylbenzochinonoximethyläther*. Man löst 1,7 g Oxim in C₂H₅ONa (10 cm³ absol. A. u. 0,23 g Na), fügt 2 g CH₃J hinzu, erhitzt am Rückfluß, bis die Fl. gelb wird, verjagt auf dem Wasserbad den Überschuß an Halogen u. A. u. nimmt den Rückstand in Ae. auf. Die äther. Lsg. wird mit verd. KOH geschüttelt, dekantiert u. über K₂CO₃ getrocknet. Beim Verdampfen des Ae. hinterbleibt eine kristalline, ölige M., die mehrfach aus PAe. umkr. wird. Die dicken, topasgelben Kristalle sind in den organ. Lösungsmitteln außerordentlich lösl. u. schmelzen bei 38,5°. — *3-Methyl-6-isopropylbenzochinonoxim*, F. (je nach Herstellungsart) 160—162° oder 170°. — *2,5-Di-tert.-butylbenzochinonoxim*, F. 209°. — *2,5-Di-tert.-butylbenzochinonoximbenzyläther*: Eine Mischung von 2,2 g Chinon, 1,4 g o-Benzylhydroxylamin u. 1,2 g konz. HCl in 25 cm³ A. wird 33 Stdn. bei 80° am Rückfluß erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallende, kristalline M. wird von unverändertem

Chinon durch Wasserdampfdest. befreit. Der Rückstand wird mehrmals aus A. umkristallisiert. Die hellgelben Kristalle sind in den üblichen Lösungsmitteln sehr löslich. F. 79°. — 2-Chlorbenzochinonoxim, F. 148°. — 2-Chlorbenzochinonoximmethyläther, F. 115°. — 3-Chlorbenzochinonoxim, F. 146°. Eine 2. Kristallisation aus Bzl. führt zu einer isomeren Verb., F. 210°. — 3-Chlorbenzochinonoximmethyläther, F. 112—113°. — 3-Chlor-4-nitrosoanisol, F. 60°. — 3-Brombenzochinonoxim, F. 194°. — 3-Brombenzochinonoximmethyläther, F. 130°. — 3-Brom-4-nitrosoanisol, F. 69°. Die in zahlreichen Kurven u. Zahlentafeln zusammengestellten Ergebnisse der Spektralanalyse zeigen, wie das Gleichgewicht zwischen den tautomeren Formen entsprechend der Zahl u. der Art der Substituenten schwankt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 53—65. Jan./Febr. 1949.) WESLY. 1060

G. Baddeley, G. Holt und J. Kenner, *Umlagerung von Acyldiazoäthanen*. Vff. unterbauen die Feststellung von EISTERT (C. 1941. II. 2075), daß p-Nitrobenzoyldiazoäthan in heißem Anilin in α -[4-Nitrophenyl]-propionsäureanilid übergeführt wird, experimentell. Am günstigsten war die Addition der Diazoverb. zur Base bei 100—105°. Dargestellt wurden die Anilide der Isobuttersäure, der α -Phenyl- u. der α -(4-Methoxyphenyl)-propionsäure u. das Dianilid der α , α -Dimethylkorksäure. — Wie schon EISTERT feststellte, ist diese Rk. nicht mit dem Mechanismus der WOLFFschen Umlagerung zu vergleichen. Vff. stimmen jedoch auch der EISTERTschen Erklärung nicht zu, sondern nehmen an, daß die Base nacheinander als Acceptor u. als Donator eines Protons dient. So entsteht β -Anilidopropiophenon aus der Zugabe einer alkoh. Benzoyldiazoäthanlg. bei 70° zu einer alkoh. Anilinlg. u. einer 10% ig. wss. AgNO₃-Lsg., wobei intermediär Benzoylathylen angenommen wird. — Die Darst. der Acyldiazoalkane aus Säurechloriden u. Diazoalkanen erfordert wegen des gebildeten HCl einen Überschuß an letzterem. Im Gegensatz zum Diazomethan sollte jedoch bei seinen Homologen ein Überschuß vermieden bzw. die Reaktionszeit begrenzt werden; so reagiert z. B. p-Nitrobenzoyldiazoäthan, F. 112°, mit Diazoäthan unter Normalbedingungen unter Bldg. von O₂N·C₆H₄·CO·C(CH₃)=N—N=CH·CH₃ (I), das durch heiße verd. H₂SO₄ in Acetaldehyd, Hydrazin u. p-Nitrophenyl-1,2-dioxopropan gespalten wird. p-Nitrobenzoyldiazomethan u. Diazoäthan bilden O₂N·C₆H₄·CO·CH=N—N=CH·CH₃ (II), Diazomethan ist jedoch nicht fähig, mit dem kationischen N-Atom der Acyldiazoalkane zu reagieren. Die Bldg. von (H₃C)₂·C=N—N=CH·CH₃ aus 2-Diazoopropan u. zahlreicher anderer von STAUDINGER u. KUPFER (Ber. dtsh. chem. Ges. 44. [1911.] 2197) beschriebener Ketazine ist als anioide Rk. der aliph. Diazoverb. zu betrachten. Dagegen bildet die Bldg. eines Triazolons (vgl. CURTIUS u. Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 39. [1906.] 4140; 43. [1910.] 2446) aus Diazoacetamid mittels Alkali ein Beispiel für eine kationioide Rk., während die Bldg. einer Dihydrotetrazindicarbonsäure aus Diazoessigester ebenso wie die der Pyrazoline sowohl als kationioide als auch als anionioide Rk. aufzufassen ist. — II stellt nicht den Endpunkt der Rk. zwischen p-Nitrobenzoyldiazoäthan u. Diazoäthan dar, denn bei einem Überschuß an letzterem bildet sich unter N₂-Austritt eine Verb. C₁₄H₁₇O₃N₃ (III), F. 134—135°. III konnte noch nicht aufgeklärt werden. Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ bildet Acetaldehyd u. eine Verb. vom F. 196—197° (Zus. nicht angegeben), die auch aus einer Lsg. von III in Dioxan mit HCl erhalten wurde. Weiter entsteht eine Verb. vom F. 175—176° (Zus. nicht angegeben), die auch aus einer alkoh. Suspension von II durch Zugabe von alkoh. Hydrazinhydrat erhalten wurde. — I reagiert mit Diazoäthan langsamer als II. I geht unter teilweiser innerer Kondensation in sd. A. in eine Verb. C₁₁H₉O₂N₂, F. 158—159°, über. Benzoyl- u. 4-Methoxybenzoyldiazoäthane reagieren viel langsamer mit Diazoäthan als die 4-Nitroanalogen; jedoch konnte Ketazinbldg. durch Hydrolyse wahrscheinlich gemacht werden. (Nature [London] 163. 766—67. 14/5. 1949. Manchester, Coll. of Technol.) POMMER. 1210

A. F. Bechli und A. G. Sserebrennikowa, *2-Arylamino-propionitrile*. 2-Arylamino-propionitrile werden durch Erhitzen von aromat. Aminen mit Acrylonitril in Ggw. der essig-, phosphor- oder salzsauren Salze der Amine als Katalysatoren erhalten. Die Herst. von 2-Phenylaminopropionitril (I) gelang unter Anwendung von Anilinetacetat zu 98%. Die Konst. der erhaltenen Nitrile wurde durch Red. von I zu 3-Phenylaminopropylamin u. durch Überführung in 2-Phenylaminopropionsäure beim Erhitzen mit HCl nachgewiesen.

Versuche: 2-Phenylaminopropionitril (I), C₉H₁₀N₂, durch 14std. Erhitzen von 46,5 g Anilin, 27,5 g Acrylonitril u. 30 g Anilinetacetat im Ölbad bei 120—140°, Ausbeute 98% Kp., 150°; Kristalle aus wss. A., F. 49°; Chlorhydrat, C₉H₁₀N₂·HCl, durch Zugabe von HCl zur alkoh. Lsg. bis zur kongosauren Lsg. u. Ausfällung mit Ae., weiße Prismen, F. 128°, lösl. in A., unlösl. in Ae.; hydrolysiert in wss. Lösung. — 3-Phenylaminopropylamin-1, C₉H₁₄N₂, durch Red. von I mit Na in Amylalkohol, dickes Öl von charakterist. Amingeruch, Kp., 126—129°; Dichlorhydrat, C₉H₁₄N₂·2HCl, weiße, viereckige Plättchen, F. 236°; Pikrat, C₉H₁₄N₂·C₆H₃O₃N₃, rote Plättchen, F. 125°. — 2-Phenylaminopropionsäure, durch 5std. Erhitzen von I mit konz. HCl. — 2-p-Chlorphenylaminopropionitril,

C₉H₉N₂Cl, durch 14std. Erhitzen von *p*-Chloranilin, Acrylonitril u. *p*-Chloranilinacetat auf 130–140°, Kr., 182–185°, Plättchen aus verd. A.; F. 72–73°, Ausbeute 72%; Chlorhydrat, weiße Prismen, F. 134–136°. — 2-*m*-Chlorphenylaminopropionitril, C₉H₉N₂Cl, durch 14std. Erhitzen von *m*-Chloranilinacetat u. Acrylonitril auf 120–140°, Kr., 187–189°, Ausbeute 55%, weiße Plättchen, F. 48°; Chlorhydrat, weiße Prismen, F. 125–126°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1553–57. Aug. 1949. Inst. für Malaria u. med. Parasitologie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Chem. Abt.) FÖRSTER, 1270

Alexander Schönberg und Ahmed Mustafa, Organische Schwefelverbindungen. 31. Mitt. Einwirkung von Wärme auf einige freie Radikale mit besonderem Hinweis auf das freie Phenylthiyl-Radikal. (30. vgl. C. 1948. II. 1390.) Analog Tetraarylhdyrazinen entstehen bei der Pyrolyse von Diphenyldisulfid: Thiophenol u. Diphenylendisulfid (Thianthren), analog aus α,β -Bis-(phenylthio)-stilben: Thiophenol u. Tolan, aus Di-*p*-tolyl-disulfid u. α,β -Bis-(*p*-tolylthio)-stilben (I): Thio-*p*-kresol u. aus α,β -Bis-(phenylthio)- α,β -dicumyläthylen (II): Thiophenol. Hierbei bilden sich intermediär Arylthiylradikale, die sich zu den stabilen Verb. umlagern. I wurde aus Benzoin u. Thio-*p*-kresol, II aus Cuminoïn u. Thiophenol gewonnen. 2,2'-Diketo-3,3'-diphenyl-3,3'-dicumaranyl wird bei der Pyrolyse zu *o*-Oxydiphenylsäurelacton, 2,2'-Diphenylthioindigoweiß zu 3-Keto-2-phenyl-2,3-dihydrothionaphthen red., wobei intermediär freie Radikale mit dreiwertigem C bzw. einwertigem O, bei der Pyrolyse von Dehydroindigo zu Indigo u. von Pentacen zu 6,13-Dihydropentacen dagegen „Biradikale“ mit je 2 zweiwertigen N- bzw. dreiwertigen C-Atomen auftreten.

Versuche: Pyrolyse von Diphenyldisulfid durch 6std. Erhitzen in CO₂-Atmosphäre im schwachen Vakuum auf 270° u. Benzoylieren des Prod. (Rk. nicht quantitativ); Phenylthiobenzoat (III), C₁₃H₁₀OS, Kristalle aus A., Ausbeute 33%. Aus dem Rückstand mit wenig A. bei 0° Thianthren, C₁₂H₈S₂, Kristalle aus A., Ausbeute 60%. — Thio-*p*-kresol, analog aus Di-*p*-tolyl-disulfid, aus α,β -Bis-(phenylthio)-stilben Thiophenol u. durch Auslaugen des Rückstandes mit Leichtpetroleum Tolan. — α,β -Bis-(*p*-tolylthio)-stilben (I), C₂₈H₂₄S₂, aus Benzoin in Eisessig u. Thio-*p*-kresol durch Sättigen mit HCl-Gas u. Zugabe von ZnCl₂ bei 0°; Kristalle aus Bzl., F. 170°; daraus durch Pyrolyse Thio-*p*-kresol. — α,β -Bis-(phenylthio)- α,β -dicumyläthylen (II) C₃₂H₃₂S₂, analog aus Cuminoïn u. Thiophenol; Kristalle aus Bzl., F. 182°; daraus wie zuvor III. — *o*-Oxydiphenylsäurelacton, aus 2,2'-Diketo-3,3'-diphenyl-3,3'-dicumaranyl durch ½std. Pyrolyse, Kristalle aus Bzl. + Leichtpetroleum, F. 114°; Farb-Rk. mit H₂SO₄. — 3-Keto-2-phenyl-2,3-dihydrothionaphthen, analog aus 2,2'-Diphenylthioindigoweiß, Kristalle aus A., F. 105°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 889–92. April Kairo, Fuad I.-Univ., Wiss. Fakultät.) HANNS SCHMIDT, 1300

Alexander Schönberg und Mohamed Zaki Barakat, Organische Schwefelverbindungen. 32. Mitt. Die Einwirkung von Triphenylphosphin auf organische Disulfide. (31. vgl. vorst. Ref.) Nur solche organ. Disulfide reagieren in sd. Bzl. mit Triphenylphosphin unter Bldg. von Monosulfid u. Triphenylphosphinsulfid, die intermediär freie Radikale nach Schema RSSR + PPh₃ \rightleftharpoons 2RS... + PPh₃ \rightarrow PPh₃(SR)₂ \rightarrow RSR + PPh₃S bilden. Die Rk. verläuft nicht nach Schema RS·SR \rightleftharpoons RSR + S; S + PPh₃ \rightarrow PPh₃S, da z. B. Dibenzoyl- u. Tetramethylthiuramdisulfide beim Erhitzen mit Phenylisocyanat kein Phenylisothiocyanat bilden. Diphenyldisulfid reagiert unter Zusatz von W. nach Schema PPh₃(SPh)₂ + H₂O \rightarrow PPh₃O + 2PhSH schon bei Zimmertemp. (vgl. SCHÖNBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 68. [1935.] 163).

Versuche: Angewandt wurden je 1 Mol Disulfid u. wasserfreies reinstes Triphenylphosphin (I) in wasserfreiem Bzl.; es reagierten nicht Dibenzyl-, *o,o'*- u. *p,p'*-Dinitrodiphenyl-, Dibenzhydryl-, Dibenzthiazolyl-, Di-9-fluorenyl- u. Diantipyrilidisulfide, selbst bei 10std. Kochen, auch nicht Diäthylidisulfid bei 98° im Druckrohr. — Triphenylphosphinsulfid (II)-Bldg.: Durch 8std. Kochen von 2,6 g I mit Tetramethylthiuramdisulfid in Bzl., Abdampfen im Vakuum u. Kochen mit W. entstehen 2,1 g Monosulfid (aus verd. A.) u. im Rückstand fast theoret. II. Analog aus 2,5 g Dibenzoyldisulfid u. 2,4 g I in 12 Stdn. 1 g Monosulfid u. 2,3 g II; aus Bis-(*p*-dimethylanilin)-disulfid u. 2,1 g I in 10 Stdn. je 1,2 g Monosulfid u. II; aus Bis-(thio- α -naphthoyl)-disulfid u. 1,31 g I in CCl₄ durch 8 tägige Einw. im Autoklaven bei 30°, Abdampfen u. Extraktion mit Leichtpetroleum 1,1 g II (aus CCl₄). — Triphenylphosphinoxyd (III)-Bldg.: a) aus Diphenyldisulfid (IV) u. 2,4 g I durch 14std. Kochen in Bzl., Extraktion mit 8% ig. NaOH, Waschen der wss. Schicht mit Bzl. u. Schütteln mit Benzoylchlorid 0,64 g Phenylthiobenzoat; aus der Benzolschicht durch Abdampfen u. ½std. Erhitzen auf 100° 1 g III (aus Leichtpetroleum); b) analog aus 2,2 g IV u. 2,6 g I in Bzl. + W., Ausschütteln der Benzolschicht mit konz. NH₃, Zugabe des Extrakts zur wss. Schicht u. Einw. von Luft-O₂ 0,55 g IV; aus der Benzolschicht 1,4 g III; c) durch 1std. Schütteln des vorst. Ansatzes im Dunkeln wird die wss. Schicht sauer, bleibt aber neutral in Abwesenheit von I oder IV. (J. chem. Soc. [London] 1949. 892–94. April.) HANNS SCHMIDT, 1300

C. F. H. Allen und John R. Byers jr., *Eine Synthese von Coniferylalkohol und Coniferylbenzoat*. (Vgl. C. 1949. I. 1241.) Coniferylalkohol (3-Methoxy-4-oxyzimtalkohol) (I) wurde durch stufenweise Red. von Acetylferulasäureäthylester (II) mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Die Eigg. des synthet. I stimmen mit denen von natürlichem I überein. Das Infrarotspektr. ähnelt dem von Isoeugenol. Bei der Red. von II wurde zunächst eine salzartige Substanz (A) erhalten, die Li u. Al enthielt. A geht bei Behandlung mit wss. Ammonsulfat oder -carbonat in I über, während mit W. Lithiumconiferat erhalten wurde, das beim Schmelzen mit Benzoessäureanhydrid Coniferylbenzoat (III) lieferte.

Versuche: Acetylferulasäureäthylester (II), C₁₄H₁₆O₅. Acetylferulasäure wurde durch ½ std. Kochen mit SOCl₂ mit 82% Ausbeute in das Säurechlorid übergeführt, das beim Kochen mit A. II ergab, F. 120—121°; Kp.₆ 186—189°; Ausbeute 70%. — Coniferylalkohol (I), C₁₀H₁₂O₃. LiAlH₄ in Ae. wurde unterhalb —10° in N₂-Atmosphäre unter Rühren tropfenweise mit II in Ae. versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde das blaßgelbe feste Prod. A abfiltriert u. portionsweise unter Schütteln in eine wss. (NH₄)₂CO₃-Lsg., die mit Ae. überschichtet war, eingetragen. Die Äthylätherschicht wurde eingeeengt u. mit PAe. versetzt; nach mehrtägigem Stehen unter Kühlung wurde I mit 42,6% Ausbeute erhalten, F. 72—73°. I gab das charakterist. gelbe Ammoniumsalz. — Coniferylbenzoat (III). A wurde mit wenig W. zers., das erhaltene gelbe Li-Salz getrocknet u. ½ Stde. mit Benzoessäureanhydrid auf dem Dampfbad erwärmt. Nach Wasserdampfbest. zur Entfernung von Benzoessäure wurde das Prod. aus dem Rückstand mit 67,3% Ausbeute erhalten, F. 70—71°. Dibromid, durch Bromierung von III in CS₂, F. 114—116° (Ae.-PAe.). — Die Alkalischmelze von I gab Protocatechusäure, Nadeln, F. 199—200° (Bzl.). — Isoeugenoldibromid, F. 95—96° (Ligroin). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2683—84. 16/8. 1949. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) SPAETH. 1430

Charles K. Bradsher und Jean B. Bond, *Trifluormethylbiphenyle*. Die genannten Verb. wurden auf folgende Weise synthetisiert: Das durch Zugabe von Diäthylamin zu diazotiertem 3-[Trifluormethyl]-anilin erhaltene 3,3-Diäthyl-1-[3-trifluormethylphenyl]-triazen liefert bei der Zers. mit HCl in sd. Bzl. 3-Trifluormethylbiphenyl (I). Bei der Umsetzung von 3-Trifluormethylphenyl-MgBr mit Cyclohexanon u. nachfolgender Dehydratation u. Dehydrierung mit Chloranil gelang ebenfalls die Darst. von I. Beim Behandeln der GRIGNARD-Verb. mit AgBr konnte 3,3'-Bis-[trifluormethyl]-biphenyl erhalten werden, das auch durch Chlorierung der CH₃-Gruppen von 3,3'-Bitolyl u. nachfolgendem Halogen-austausch mit fl. HF unter Druck erhältlich ist. Durch Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-1-trifluormethylbenzol u. von 2,2'-Dinitro-4,4'-bis-[trifluormethyl]-biphenyl mit Cu-Pulver gelang die Darst. von 2,2'-Dinitro-4,4'-bis-[trifluormethyl]-biphenyl u. 2,2'-Dinitro-4,6,4',6'-tetrakis-[trifluormethyl]-biphenyl.

Versuche: 3,3-Diäthyl-1-[3-trifluormethylphenyl]-triazen, C₁₁H₁₄N₃F₃, durch aufeinanderfolgende Zugabe von Diäthylamin u. wss. Sodalg. zu einer Lsg. von diazotiertem 3-Trifluormethylanilin unterhalb 10°, gelb, Kp.₆ 118—120°; 49% Ausbeute. — 3-Trifluormethylbiphenyl (I), C₁₃H₉F₃, beim Leiten von HCl durch eine Lsg. von vorst. Verb. in sd. Bzl. (24%) oder bei der Umsetzung von 3-Trifluormethylphenyl-MgBr mit Cyclohexanon in Ae., Dehydratation des entstandenen Cyclohexanols durch Erhitzen auf 125° u. Kochen des rohen Cyclohexans mit Chloranil in Xylol (25%), Öl, Kp.₁₃ 118—119°, n_D²⁵ = 1,5302. — 3(?)-Brom-4-chlorbenzotrifluorid, C₇H₃F₃ClBr, bei der Bromierung von p-Chlorbenzotrifluorid in Ggw. von Fe bei 60°, Fl., Kp. 188—190°, n_D²⁵ = 1,4973; 51,5%. — 3,3'-Bis-[trifluormethyl]-biphenyl, C₁₄H₈F₆, aus 3-Trifluormethylphenyl-MgBr u. wasserfreiem AgBr (60%) oder beim Leiten von Cl₂ durch auf 100—130° erhitztes 3,3'-Bitolyl unter Bestrahlung mit Quecksilberbogenlicht u. Behandeln der entstandenen Hexachlorverb. bei Ggw. von PCl₅ in Benzotrifluorid mit fl. HF bei 50° unter Druck (13%), fast farblose Fl., Kp.₃ 93—94°, n_D²⁵ = 1,4887. — 2,2'-Dinitro-4,4'-bis-[trifluormethyl]-biphenyl, C₁₄H₆O₄N₂F₆, beim Kochen von 4-Chlor-3-nitrobenzotrifluorid mit Cu-Pulver, gelbe Plättchen, aus A., F. 121—122°. — 4-Chlor-5-nitro-1,3-bis-[trifluormethyl]-benzol, C₈H₂O₂NCIF₃, beim Erhitzen von 4-Chlor-1,3-bis-[trifluormethyl]-benzol mit konz. H₂SO₄ u. rauchender HNO₃ (D. 1.5) auf dem Wasserbad, hellgelbes Öl, Kp. 208—210°; 74%. — 2,2'-Dinitro-4,6,4',6'-tetrakis-[trifluormethyl]-biphenyl, C₁₆H₄O₄N₂F₁₂, aus vorvorst. Verb. beim Erhitzen mit Cu-Pulver, fast farblose Nadeln, F. 135 bis 135,5°; Ausbeute gering. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2659—60. Aug. 1949. Durham, N. C., Chem. Labor. of Duke Univ.) HILLGER. 2210

Stanley J. Cristol und Donald L. Harms, *Einige Stellungsisomere von DDT-Analogen*. Zum Vgl. der insektiziden Wirksamkeit wurden die o,p'-Isomeren von p,p'-DDT-Analogen dargestellt, in denen die beiden p-Cl-Atome durch Br, CH₃- oder CH₃O-Gruppen ersetzt sind; zur weiteren Charakterisierung wurden Dinitro- u. Tetranitroderiv. hergestellt. Die o,p'-Verb. hatten gegenüber den Larven der Malaria mücken nur ca. 1/10 der Wirksamkeit ihrer p,p'-Isomeren u. waren gegenüber Stubenfliegen unwirksam.

Versuche: *Trichlormethyl-o-bromphenylcarbinol*, $C_8H_5OCl_3Br$, durch alkal. Kondensation von *o*-Brombenzaldehyd mit $CHCl_3$, F. 50° (Pae.); 11–18% (Ausbeute). — *1.1.1-Trichlor-2-o-bromphenyl-2-p-bromphenyläthan*, $C_{14}H_9Cl_3Br_2$, aus dem vorst. Carbinol mit Brombenzol in Ggw. von 100%ig. H_2SO_4 aus Pae., dann A., F. 75,5–76°; 60%. — *1.1.1-Trichlor-2-[2-brom-5-nitrophenyl]-2-[4-brom-3-nitrophenyl]äthan*, $C_{14}H_7O_4N_2Cl_3Br_2$, durch Nitrierung des vorst. Prod. mit rauchender HNO_3 bei 65°, F. 168,5–169° — *Trichlormethyl-o-tolylcarbinol*, durch Kondensation von *o*-Tolylmagnesiumbromid mit Chloral; 83%. — *1.1.1-Trichlor-2-o-tolyl-2-p-tolyläthan*, $C_{16}H_{15}Cl_3$, aus dem vorst. Carbinol u. Toluol in Ggw. von konz. H_2SO_4 zunächst unter Kühlung, dann 8 Stdn. bei Raumtemp., F. 44–44,2°; 65%. — *1.1.1-Trichlor-2-[2-methyl-3,5-dinitrophenyl]-2-[4-methyl-3,5-dinitrophenyl]äthan*, $C_{16}H_{11}O_6N_2Cl_3$, durch Nitrierung des vorst. Prod. mit rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4 bei 70° während 90 Min., F. 217–217,5° (A.-Aceton). — *Trichlormethyl-o-anisylcarbinol*, aus der GRIGNARD-Verb. von *o*-Bromanisol u. Chloral, Kp.₁₁ 168–172°; 80%. *Acetat*, F. 58°. — *1.1.1-Trichlor-2-o-anisyl-2-p-anisyläthan*, $C_{16}H_{13}O_2Cl_3$, aus dem vorst. Carbinol u. Anisol in Ggw. von konz. H_2SO_4 u. Eisessig anfänglich bei 0°, dann 8 Stdn. bei Raumtemp., F. 79,5–80° (A.); 85%. — *1.1.1-Trichlor-2-[2-methoxy-3,5-dinitrophenyl]-2-[4-methoxy-3,5-dinitrophenyl]äthan*, durch Nitrierung des vorst. Prod. mit rauchender HNO_3 bei 0°, F. 175–175,5° (Aceton-A.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2875–76. Aug. 1949. Boulder, Col., Univ., Dep. of Chem.) SPAETH. 2220

Philip Weiss und Joseph B. Niederl, *Pinakone, die sich von Xylenolen ableiten*. Beschrieben wird die Darst. von Hexandiolen-(3,4) durch Red. der entsprechenden Oxydimethylpropiophenone mit amalgamiertem Al. Die dabei erhaltenen niederen Ausbeuten an Pinakonen konnten durch vorhergehende Veresterung der Oxydimethylpropiophenone verbessert werden. Durch Anwendung von feuchtem Essigester gelang es, die Ausbeuten weiterhin zu steigern u. die Reaktionszeit zu verkürzen, wodurch die Bldg. von Zersetzungsprodd. vermieden wird.

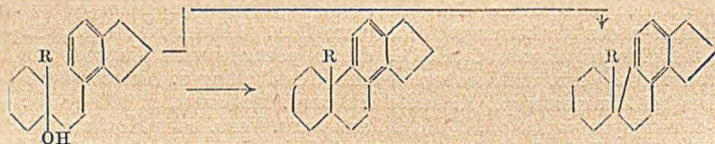
Versuche: *Propionsäure-[2,6-dimethylphenylester]*, $C_{11}H_{14}O_2$, durch tropfenweise Zugabe von Propionylchlorid zu einer Lsg. von 2,6-Dimethylphenol in Bzl. u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches zum Sdn. (3 Stdn.), Öl, Kp.₁₆ 112–113°. — *4-Oxy-3,5-dimethylpropiophenon*, $C_{11}H_{14}O_2$, durch portionsweise Zugabe von $AlCl_3$ zu einer Lsg. von vorst. Verb. in Nitrobenzol unter Eiskühlung u. Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemp., Kristalle aus verd. Methanol, F. 106–107°. — *4-Propionoxy-3,5-dimethylpropiophenon*, $C_{14}H_{18}O_3$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Propionylchlorid in Bzl., Kp.₂₅ 144–145°. — *6-Acetoxy-2,4-dimethylpropiophenon*, $C_{13}H_{16}O_3$, beim Kochen von 6-Oxy-2,4-dimethylpropiophenon mit Acetanhydrid bei Ggw. von Pyridin, Kp.₁₆ 171–172°. — *2-Acetoxy-4,5-dimethylpropiophenon*, $C_{13}H_{16}O_3$, analog vorst. Verb., Kp.₂₅ 180–182°. — *3,4-Bis-[6'-oxy-2'-4'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{22}H_{30}O_4$, aus 6-Oxy-2,4-dimethylpropiophenon bei der Red. mit frisch bereitetem Al-Amalgam in feuchtem Ae., Kristalle aus A., F. 177–178°. — *3,4-Bis-[2'-oxy-3'-5'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{22}H_{30}O_4$, analog vorst. Verb., Kristalle aus A., F. 196–197°. — *3,4-Bis-[2'-oxy-4'-5'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{22}H_{30}O_4$, analog vorst. Verb., Kristalle aus Methanol, F. 185–187°. — *3,4-Bis-[4'-oxy-3'-5'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{22}H_{30}O_4$, analog vorst. Verb., Kristalle aus 80%ig. A., F. 203–203,5°. — *3,4-Bis-[4'-oxy-2'-5'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{22}H_{30}O_4$, analog vorst. Verb., Kristalle aus A., F. 213 bis 214°. — *3,4-Bis-[4'-propionoxy-3'-5'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{26}H_{38}O_6$, bei der Red. von 4-Propionoxy-3,5-dimethylpropiophenon mit frisch dargestelltem Al-Amalgam in feuchtem Essigester, Kristalle, F. 171–173°. — *3,4-Bis-[6'-acetoxy-2'-4'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{26}H_{34}O_6$, analog vorst. Verb. aus 6-Acetoxy-2,4-dimethylpropiophenon mit Al-Amalgam, F. 161–162°. — *3,4-Bis-[2'-acetoxy-4'-5'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{26}H_{34}O_6$, analog vorst. Verb., F. 168–170°. — *3,4-Bis-[2'-acetoxy-3'-5'-dimethylphenyl]-hexandiol-(3,4)*, $C_{26}H_{34}O_6$, analog vorst. Verb., F. 178–180°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2647–49. Aug. 1949. New York, N.Y., Univ. Washington Square Coll., Chem. Laborr.) HILLGER. 2230

H. Marjorie Crawford und Marjorie McDonald, *Die Reaktion zwischen Durochinon und Phenyllithium*. (Vgl. C. 1949. I. 1363.) Bei der Rk. von Durochinon (I) mit Phenyllithium (II) in äquimol. Mengen entsteht das 1,2-Additionsprod. *2,3,5,6-Tetramethyl-1-phenylcyclohexadien-(2,5)-on-(4)-ol-(1)* (III), während bei einem Überschuß von II die beiden stereoisomeren 1,2-1,2-Diadditionsprodd. *cis-* u. *trans-2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diphenylcyclohexadien-(2,5)-diol-(1,4)* (IV a u. IV b) entstehen, die auch aus III mit überschüssigem II erhalten werden können. Vff. schreiben dem leichter lösl. Isomeren mit dem niedrigeren F. die *cis*-Konfiguration zu. IV a u. IV b spalten leicht W. ab zu demselben *2,3,5,6-Tetramethyl-1,3-diphenylcyclohexadien-(1,5)-on-(4)* (V), das eine CH_3 - u. eine C_6H_5 -Gruppe an demselben C-Atom besitzt. — Mit CH_3COCl wurde aus dem Li-Komplex ein dunkles Öl

erhalten, aus dem nur etwas *Diphenyl*, I u. IVb isoliert werden konnten. Acetylderiv. von III oder IVa u. IVb konnten nicht dargestellt werden.

Versuche: 2.3.5.6-Tetramethyl-1-phenylcyclohexadien-(2.5)-on-(4)-ol-(1) (III), aus äquimol. Mengen Durochinon (I) u. Phenyllithium (II), F. 203°; 10–20% (Ausbeute). — *trans*-2.3.5.6-Tetramethyl-1.4-diphenylcyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) (IVb), C₂₂H₂₄O₂, aus II u. III, Plättchen aus A., F. 230–232°, 45%, oder aus überschüssigem II u. I. — *cis*-2.3.5.6-Tetramethyl-1.4-diphenylcyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) (IVa), entsteht gleichzeitig mit IVb, aus A.-W. Nadeln, F. 141,5–142,5°. — 2.3.5.6-Tetramethyl-1.3-diphenylcyclohexadien-(1.5)-on-(4) (V), C₂₂H₂₂O, durch Dehydratisierung u. Umlagerung von IVa oder IVb, Nadeln, F. 104–107°. — Bei der Oxydation von IVa oder V mit KMnO₄ konnten keine sauren Prodd. isoliert werden; aus der neutralen Fraktion wurde ein *Semicarbazon*, F. 135–137°, gewonnen, das nicht näher untersucht wurde. V gab beim Kochen mit K₂Cr₂O₇ in CH₃COOH eine neutrale Fraktion, aus der Acetophenonsemicarbazon erhalten wurde. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2681–82. 16/8. 1949. Poughkeepsie, N.Y., Vassar Coll., Sanders Labor. of Chem.) SPAETH. 2260

Roderick A. Barnes und Louis Gordon, *Der Gebrauch von 4-substituierten Hydrinden bei der Darstellung von Cyclopentanophenanthrenderivaten*. Ausgehend von o-Chlortoluol wurde 4-Chlorhydrinden dargestellt u. über β -4-Hydrindenyläthanol in β -4-Hydrindenyläthylbromid (I) übergeführt. Die GRIGNARD-Verb. von I wurde mit Cyclohexanon bzw. 2-Methylcyclohexanon umgesetzt u. der dabei entstehende Alkohol II bzw. III mit konz. H₂SO₄ dehydratisiert. Bei dieser Cyclisierung können entweder Cyclopentanophenanthrenderiv. (IV, V) oder Spirane (VI, VII) entstehen. Da sich das Cyclisierungsprod. von II nicht dehydrieren ließ, schreiben ihm Vff. die Spiranstruktur VI zu, während aus III das gewünschte Cyclopentanophenanthrenderiv. V entsteht, wie durch Identifizierung des dehydrierten Prod. festgestellt wurde. Der Mechanismus der Cyclisierung von II u. III wird diskutiert. — Neben II bzw. III wurde ein *KW-stoff* C₂₂H₂₆ erhalten, dem Vff. die Struktur des Kupplungsprod., 1.4-Di-4'-hydrindenylbutan, zuschreiben.



II R = H; III R = CH₃; IV R = H; V R = CH₃; VI R = H; VII R = CH₃

Versuche: o-Chlorbenzylbromid, durch Bromierung von o-Chlortoluol (VIII) mit N-Bromsuccinimid in CCl₄ mit 82% (Ausbeute) oder mit Br₂ unter Belichtung mit 98%, Kp.₁₂ 103–107°; gibt mit o-Nitrophenolkalium den erwarteten *Ather*, F. 83–84°. — o-Chlorbenzylchlorid, aus VIII mit SO₂Cl₂ in Ggw. von Benzoylperoxyd, Kp.₉ 82–84°; 76%. — o-Chlorbenzylmalonsäurediäthylester (IX), C₁₄H₁₇O₄Cl, aus Na-Malonester in A. mit einem der vorst. o-Chlorbenzylhalogenide zunächst bei 5°. Nach 1 std. Kochen wurde wie üblich aufgearbeitet, Kp.₁₄ 155–160°; 76%. Aus dem Destillationsrückstand wurde das Dialkylierungsprod., Di-[o-chlorbenzyl]-malonsäurediäthylester, C₂₁H₂₂O₄Cl₂, erhalten, F. 79° (A.). In CH₃OH an Stelle von A. wurden die entsprechenden *Dimethylester*, C₁₂H₁₃O₄Cl, Kp._{0,15} 104°; 70%, u. C₁₉H₁₉O₄Cl₂, F. 93° (CH₃OH), erhalten. — β -2-Chlorphenylpropionsäure, durch Kochen von IX mit konz. HCl u. Essigsäure während 27 Stdn., F. 96–97° (Bzl.-PAe.); 95%. — 4-Chlor-1-hydrinden, durch Überführung der vorst. Säure in ihr Chlorid (Kp.₁₂ 126–129; 96%) u. dessen Cyclisierung, F. 89–90°; 90%. — 4-Chlorhydrinden, C₉H₈Cl, durch Hydrierung des vorst. Prod. in A. in Ggw. von PtO₂ bis zur Aufnahme der theoret. H₂-Menge, Kp.₁₂ 92–94°; 80%, oder durch CLEMMENSEN-Red., 85%. — β -4-Hydrindenyläthanol, C₁₁H₁₄O. Das vorst. Prod. wurde zu Li in sd. Ae. gegeben u. nach 6 std. Kochen in die abgekühlte Lsg. Äthylenoxyd eingeleitet, Kp.₈ 141 bis 146°; 82%. — β -4-Hydrindenyläthylbromid (I), C₁₁H₁₃Br, durch Bromierung des vorst. Prod. in Bzl. bei 5° mit PBr₃ in Bzl., Kp.₁₁ 141–148°; 72%. — 1.1-Pentamethylen-*asymm.*-hydrindacen (VI), C₁₇H₂₂. Die GRIGNARD-Verb. von I in Ae. wurde bei 0° tropfenweise mit Cyclohexanon versetzt. Nach Zers. mit Eis-verd. HCl wurde der rohe Alkohol II erhalten, Kp.₂ 175–180°; 83%, u. mit 90%ig. H₂SO₄ bei –5° cyclisiert. VI wurde mit PAe. extrahiert, nach Sublimation F. 72,6–73,6°; 59%. Aus dem Destillationsrückstand von II wurde ein *KW-stoff* C₂₂H₂₆ isoliert, F. 83° (PAe.). — Die Oxydation von VI mit HNO₃ im Rohr bei 190° während 20 Stdn. u. nachfolgende Veresterung mit CH₃N₃ gab *Methylmellophanat*, F. 129,8–130,4°. — Vers. zur Dehydrierung von VI mit Pd-Kohle, S, Se, Pd-Schwarz oder Chloranil lieferten Gemische von unverändertem VI mit nicht identifizierbaren polymeren Substanzen. Bei der Rk. von VI mit N-Brom-

succinimid in CCl₄ in Ggw. von Benzoylperoxyd wurde erst gegen Ende der Rk. HBr frei; es wurde nur ein viscoses braunes Öl erhalten, das mit alkoh. AgNO₃-Lsg. positive Br-Rk. gab. — 13-Methyl-1,2-cyclopentano-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren (V), C₁₈H₂₄. Die GRIGNARD-Verb. von I in Ae. wurde tropfenweise mit 2-Methylcyclohexanon versetzt. Nach 1/2std. Kochen wurde mit NH₄Cl-Lsg. zers., der entstandene Alkohol III mit PAe. extrahiert, Kp._{0,07} 158—162°, 58%, u. mit 90% ig. H₂SO₄ 1 Stde. bei -5° u. 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt. V wurde mit PAe. extrahiert, Kp._{0,3} 136—139°; n_D²⁵ = 1,5674. Bei einem Vers. wurde bei der Dest. von III durch Dehydratisierung das entsprechende Olefin erhalten, Kp._{0,1} 128—142°, das bei der Cyclisierung mit H₂SO₄ ebenfalls V lieferte. — Die Oxydation von V mit HNO₃, wie oben gab ebenfalls Mellophan-säure. Durch Dehydrierung von V mit Se bei 340° während 24 Stdn. oder mit Pd-Kohle bei 250—300° während 3 Stdn. wurde Cyclopentanophenanthren erhalten, F. 131—133°; 40—60%; Pikrat, F. 132—134°; Trinitrobenzoladdukt, F. 164,8—165,8°; Trinitrotoluoladdukt, F. 100 bis 100,8°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2644—47. 16/8. 1949. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) SPAETH, 2650

Ss. W. Bogdanow und I. B. Migatschewa, *Einige Abkömmlinge der 2-Naphthol-4-sulfosäure*. Es wird eine neue Vorschrift für die Darst. des reinen Na-Salzes der 2-Naphthol-4-sulfosäure gegeben, das je nach den Bedingungen mit 1 bzw. 2 Kristall-H₂O erhalten wurde. 1-Nitroso-2-naphthol-4-sulfosäure (II) verhält sich analog der 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure, die mit Aminen 4-Arylamino-1,2-naphthochinon u. mit NaOH 4-Oxy-1,2-naphthochinon liefert, während 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfosäure gegen stärkere Lauge beständig ist.

Versuche: Na-Salz der 2-Naphthol-4-sulfosäure (I), durch Zugabe von 830 ml konz. NaOH im Laufe von 1 1/2 Stdn. zu einer Lsg. von 362,5 g SnCl₂ (78,6%) in 1000 ml W., bei 3—14° u. 50 ml konz. HCl u. Zusatz einer Suspension von 250 g 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure in 300 ml W. in 1 1/2 Stdn., Ausbeute 83%, längliche Nadeln (mit H₂O) bei schneller, regelmäßige rechteckige Tafelchen (mit 1 H₂O) bei langsamer Abkühlung der wss. Lsg., in letzterer Form auch aus der alkoh. Lsg. durch Äther. — 1-Nitroso-2-naphthol-4-sulfosäure (II), durch Zugabe von 38 ml mit 38 ml W. verd. HCl, D. 1,12 zu 61,5 g I u. 18,1 g NaNO₂ bei -3° in 5 Stdn., 3std. Schütteln u. 10std. Stehen, Ausbeute 92%; Na-Salz, orangefelbe Nadeln aus Wasser. — Bisulfitverb. aus der Lsg. von I in wss. Na-Bisulfit. — 1-Nitroso-2,4-dioxy-naphthalin, durch 1std. Kochen der wss. Lsg. von II mit 10% ig. NaOH u. Ansäuern mit HCl, gelbe Nadeln aus A., F. 180°. — 4-Phenylamino-1-nitroso-2-naphthol, durch 2std. Stehenlassen der wss. Lsg. von II u. Anilin, orange Nadeln aus A., F. 218°. — 4-p-Tolylamino-1-nitroso-2-naphthol, orange Platten aus A., F. 197°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1490—92. Aug. 1949. Iwanowo, Chem.-technol. Inst.) FÖRSTER, 2700

Je. P. Wolotschnewa, *Herstellung und Eigenschaften der Bariumsalze der 1,5-Dinitronaphthol-(2)-sulfosäure-(7)*. Die 1,5-Dinitronaphthol-(2)-sulfosäure-(7) (I) bildet mit Ba-Salzen 2 Modifikationen. Das gelbe Salz, in dem 1 Atom Ba an 2 Moll. I gebunden ist, krist. mit 4, 6 u. 7 Moll. H₂O. Die wasserfreie Form ist orangefelb. In der roten Modifikation, in der 2 Atome Ba auf 2 Moll. I enthalten sind, sind sowohl die beiden Phenolhydroxylsauerstoffatome als die beiden Sulfosäurereste durch je 1 Ba-Atom miteinander verbunden.

Versuche: Gelbes Salz [C₁₀H₄(OH)(NO₂)₂SO₃]₂Ba (II), gelbe rhomb. Plättchen durch Zugabe von BaCl₂ zu neutralen oder schwach sauren Lsgg. des Ca-Salzes von I. Das lufttrockne Salz verliert bei 100—110° 6 Moll., bei 120—130° 7 Moll. H₂O. Die Modifikation mit 4 H₂O wird sowohl beim Verdunsten der wss. Lsg. von II im Exsiccator über CaCl₂ als auch beim Stehen des wasserfreien Salzes an der Luft u. im Exsiccator erhalten. — Rotes Salz [C₁₀H₄O(NO₂)₂(SO₃)₂]₂Ba (III), durch Zugabe von NH₄OH u. BaCl₂ zur wss. Lsg. des Ca-Salzes von I, Zugabe von NH₄OH zur wss. Lsg. von II oder durch Zugabe von NH₄OH u. BaCl₂ zur Lsg. des NH₄-Salzes von I, sehr wenig lösl. in Wasser. Der Löslichkeitskoeff. bei 17° ist 0,033, wenn die gesätt. Lsg. durch 2—3 Wochen langes Stehen unter häufigem Schütteln bereitet wurde. Eine gesätt. Lsg., die durch langes Kochen von III erhalten wurde, zeigt die Löslichkeitskoeffizienten 0,2865 g bei 9°, 0,3235 g bei 18° u. 0,3310 g bei 20°. Die höhere Löslichkeit von III in der durch

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{O} \\ | \\ \text{Ba} \\ | \\ \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{O} \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{Ba} \\ | \\ \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{BaOH} \end{array} \\ \text{III} & & \text{IV} \end{array}$$

Kochen hergestellten Lsg. wird durch Sprengung der Bindung des einen Ba-Atoms mit der einen Phenolgruppe durch Hydrolyse u. Anlagerung eines H-Ions an den O der Phenolgruppe sowie eines Hydroxyls an das Ba-Atom erklärt, wobei III in IV übergeht. Bei Herst. von III aus dem NH₄-Salz von I, die sehr langsam verläuft, wurde als Zwischenprod. das Doppelsalz [(NH₄)C₁₀H₄O(NO₂)₂(SO₃)₂]₂Ba erhalten. Das rote Salz III kann auf Grund

seiner sehr geringen Löslichkeit zum Nachw. von Ba-Ionen verwandt werden. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1529—34. Aug. 1949. Moskau, Med. Inst. des Ministeriums für Gesundheitswesen der Ukrain. SSR, Labor. für anorgan. Chemie.)

FÖRSTER. 2700

S. Horwood Tucker und Margaret Whalley, Die Kondensation von Fluoren mit Aceton.

5. Mitt. Verschiedene Reaktionsart von 9-Fluorenylmagnesiumbromid und 9-Fluorenyllithium mit α,β -ungesättigten Ketonen. (2. vgl. C. 1938. I. 1350.) Vff. beschreiben eine verbesserte Darst. von 9-Fluorenyl-MgBr (I) u. 9-Fluorenyl-Li (II) sowie die Rkk. von I u. II mit ungesätt. Ketonen. Während sonst Organo-MgX- u. -Li-Verbb. in der gleichen Weise reagieren, wird hier I von Mesityloxyd (III) in 1.2-Stellung, II in 1.4-Stellung addiert. Das Verh. von II ist analog dem von 9-Fluorenyl-Na bzw. -K, Vff. nehmen an, daß diese Verbb. auch in unpolaren Lösungsmitteln stark ionisiert sind u. daß das Fluorenylanion wie bei einer MICHAEL-Kondensation reagiert. Ster. Effekte haben keinen Einfl. auf die Additionsweise. — Die aus II u. ungesätt. Ketonen erhaltenen Fluorenylketone wurden durch Red. u. Cyclisierung in substituierte Fluoranthene übergeführt (vgl.

FRANCE, TUCKER u. FORREST, J. chem. Soc. [London] 1945. 7). — I, aus 2 Moll. C_2H_5MgBr in Xylol mit 1 Mol. Fluoren in der Wärme. — II, aus n-Butyl-Li u. Fluoren in PAe. unter N_2 , Rk. in Bzl. oder Verwendung von CH_3Li gab nur wenig oder keine Ausbeute. Durch Carbonierung werden I u. II quantitativ in Fluoren-9-carbonsäure übergeführt, aus Toluol F. $\sim 225^\circ$, wird lange vor dem F. weich. — 4-Fluorenyliden-2-methylpenten-2, (IV), aus I u. III in Xylol bei 125° , Nadeln aus PAe., F. 80—82°; färbt sich am Licht rot. Verbb., die mit Ketonreagenzien nicht reagieren u.

denen Vff. eine IV analoge Struktur zuschreiben, entstanden als rote Öle bei der Rk. von I mit Chalkon (Kp., 200—210°), Benzylidenacetone (Kp., 270—280°) bzw. Äthylidenacetone (Kp., 215—235°) in Xylol bei 140° . — Methyl-[2-fluorenyl-(9')-2-methyl-n-propyl]-keton (V), aus II u. III in sd. PAe. (67—69°) unter N_2 , Nadeln aus A., F. 77—78°; 2,4-Dinitrophenylsemicarbazone, $C_{26}H_{25}O_5N_3$, gelbe Kristalle aus Eisessig, F. 225—228° (Zers.); Semicarbazone, $C_{20}H_{23}ON_3$, aus A. F. 214°. — Phenyl-[2-phenyl-2-fluorenyl-(9')-äthyl]-keton (VI), $C_{28}H_{22}O$, aus II u. Chalkon wie V oder auch in Ggw. von Pyridin, aus Äthylacetat F. 125—127°. Oxim $C_{28}H_{23}ON$, Prismen aus Methanol, F. 162°. — Methyl-[2-phenyl-2-fluorenyl-(9')-äthyl]-keton (VII), $C_{23}H_{20}O$, aus II u. Benzylidenacetone, Prismen aus A., F. 99—101°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{26}H_{24}O_4N_4$, orangefarbene Prismen aus Eisessig, F. 167—169°; Oxim, $C_{28}H_{21}ON$, Nadeln aus Methanol F. 155—159°. — Methyl-[2-fluorenyl-(9')-1-methyl-n-propyl]-keton, aus II u. 3-Methylpenten-2-on-4, Kp., 210 bis 215° ; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{26}H_{24}O_4N_4$, orange Prismen aus Anisol, F. 184—187°. — 1,3-Diphenyl-1-fluorenylidenpropan, $C_{28}H_{22}$, aus II u. Phenyl- β -phenyläthylketone wie V, Nadeln aus Bzl.-A. (1:1), F. 147—149°; wird in Ggw. von Pd-Kohle in A. hydriert zu 1,3-Diphenyl-1-fluorenyl-(9')-propan, $C_{28}H_{24}$, aus A. F. 96—98°. — 1,3-Diphenyl-3-fluorenyl-(9')-propanol, $C_{28}H_{24}O$, aus VI in Isopropanol mit Al-Isopropylat oder durch Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni in A., grünliche Kristalle aus Essigsäure, F. 98—105°; 3,5-Dinitrobenzolat, $C_{35}H_{25}O_6N_2$, orange, aus Bzl. F. 202°. — 2,4-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrofluoranthen, $C_{28}H_{22}$, aus der vorst. Verb. in Eisessig mit konz. H_2SO_4 , Nadeln, F. 209 bis 211° . — 2,4-Diphenylfluoranthen (VII), $C_{28}H_{18}$, aus der vorst. Verb. mit Se bei 300° unter CO_2 , Nadeln aus Eisessig, F. 158—160°; Pikrat, orange Nadeln, F. 162—164°. — Analog wurden dargestellt: 3-Phenyl-3-fluorenyl-(9')-1-methylpropanol, aus VII, Nadeln aus A., F. 88—91°; 2-Phenyl-4-methyl-1,2,3,4-tetrahydrofluoranthen, $C_{23}H_{20}$, Nadeln aus A.-Bzl., F. 211—213° u. 2-Phenyl-4-methylfluoranthen, $C_{23}H_{16}$, Nadeln aus Eisessig, F. 150—153°; symm.-Trinitrobenzolkomplex gelbe Nadeln aus A., F. 174—177°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 50—55. Jan. Glasgow, Univ.)

KRESSE. 2900

Werner Herz, Reaktion von Thiophenaldhydderivaten mit Maleinsäureanhydrid. 2-Thiophenaldhyddiphenylhydrazon gibt mit Maleinsäureanhydrid (I) in Ae. Thiophenaldhydd-1-maleinylphenylhydrazon, $C_{15}H_{12}O_3N_2S$, gelbe Nadeln, F. 119—120° (A.). Unter den gleichen Bedingungen gibt Pyrrolaldhyddiphenylhydrazon goldgelbe Nadeln, die sich an der Luft sofort zers. u. nicht umkristallisiert werden konnten. — Aus Thiophenaldhydd-p-toluidin (Thiophenaldhydd-p-tolylimid) in Ae. wurde mit IN-p-Tolylmaleinsäure (N-p-Tolylmaleinamidsäure) erhalten, aus A. gelbgrüne Nadeln, F. 201° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2929. 16/8. 1949. Boulder, Col., Univ.)

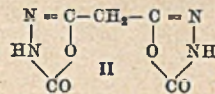
SPAETH. 3071

Günther O. Schenck, Über eine Erschwerung des Pyrrol- und Furanringschlusses durch Ringspannung. Während hydrierte 1,2-Diacylbenzole leicht in Pyrrole u. Furane umgewandelt werden können, ist dies bei analogen Verbb., welche eine 3,6-Methylenbrücke haben, nicht der Fall. Da die Äthylenbrücke den Ringschluß zuläßt, wird die Ringschlußhinderung mit der besonderen Ringspannung des Bicyclo-[1.2.2]-heptens begründet.

Versuche: 3,6-Endoäthylen-1,2-diacetylcyclohexen-(4), C₁₇H₁₆O₂. Aus α,β-Diacetyläthylen u. Cyclohexadien-(1,3) in A. im Bombenrohr bei 100°. Kp.₁₄ 140—150°. Aus Methan + W. F. 46—48°. Ausbeute fast quantitativ. In den meisten Lösungsmitteln außer W. löslich. — Disemicarbazon, F. 227° (Zers.). — 1,3-Dimethyl-4,7-endoäthylen-4,7-dihydroisindol, C₁₂H₁₅N. Aus vorst. Diketon, konz. NH₃-Lsg. u. Eisessig. Kochen. Beim Abkühlen Kristallisation, durch Wasserzugabe vervollständigt. Aus A., F. 193—194°. — 3,6-Endoäthylen-1,2-dibenzoylcyclohexen-(4), C₂₂H₂₀O₂. Kochen von trans-Dibenzoyläthylen u. Cyclohexadien-(1,3) in A. unter Rückfluß. Beim Abkühlen weiße Kristalle, F. 128°. Ausbeute quantitativ. — 1,3-Diphenyl-4,7-endoäthylen-4,7-dihydroisobenzofuran, C₂₂H₁₈O. Aus vorst. Diketon in Essigsäureanhydrid mit Spürsirupöser H₃PO₄. 24 Stdn. Kochen. Nach Tagen Kristalle, F. 144—146°. — 3,6-Endomethylen-1,2-Diacetylcyclohexen-(4), C₁₁H₁₄O₂. Aus α,β-Diacetyläthylen u. Cyclopentadien wie bei III. F. 52°. Disemicarbazon F. 228°. — Gibt beim versuchten Pyrol- bzw. Furanring-schluß nur harzartige Produkte. (Chem. Ber. 82. 123—25. März 1949. Heidelberg.)

MOTSCHMANN. 3091

Alfred Dornow und Klaus Bruncken, Notiz über die Darstellung von 1,3,4-Oxadiazolon-(5) und seinen C-alkylierten Derivaten. Malonsäuredihydrazid (I) gibt mit COCl₂ statt der erwarteten N,N'-Diaminobarbitursäure das Bis-[1,3,4-oxadiazolon-(5)-yl-(2)]-methan (II). Die Hydrazide (III) aliph. Monocarbonsäuren liefern mit COCl₂ in wss. Lsg. 1,3,4-Oxadiazolon-(5) (IV), bzw. seine C²-alkylierten Derivate.



Versuche: Die Lsg. des III in der 10fachen Menge W.

(falls nicht anders vermerkt) wird mit COCl₂ unter Wasserkühlung geschüttelt. Bei (a) I oder arom. III fällt das betreffende IV sofort aus Leichtes Schäumen zeigt das Ende der Rk. an. Bei (b) aliph. III tritt teilweise Zers. ein, u. gegen Ende der Rk. fällt N₂H₄·HCl aus, das man abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft. Ausbeuten bei a) 90—100%, bei b) 25—60%. Die Benzoylderiv. werden aus dem IV in Pyridin mit Benzoylchlorid erhalten (100%). — II, C₈H₈O₄N₄, aus I, F. 195° aus A.; Dibenzoylderiv., C₁₉H₁₂O₆N₄, F. 182° (Zers.), aus Aceton + Chlf. (1:1). — 1,1-Bis-[1,3,4-oxadiazolon-(5)-yl-(2)]-propan, C₈H₈O₄N₄, aus Äthyl-I, F. 143° aus W.; Dibenzoylderiv. C₂₁H₁₆O₆N₄, F. 139° (Zers.), aus A. + Aceton. — 1,1-Bis-[1,3,4-oxadiazolon-(5)-yl-(2)]-butan, C₈H₁₀O₄N₄, aus Propyl-I, F. 127° aus A. — IV, C₂H₂O₂N₂, aus Form-III, F. 120° aus W., Kp.₁₄ 131°. N-Benzoyl-IV, C₈H₆O₂N₂, F. 139° aus A. — 2-Methyl-IV, C₃H₄O₂N₂, aus Acet-III, F. 112° aus Bzl., Kp.₁₄ 134°. — 2-Äthyl-IV, C₄H₆O₂N₂, aus Propionsäure-III, Öl, Kp.₁₄ 137°. — 2-Propyl-IV, C₅H₈O₂N₂, aus Buttersäure-III, Kp.₁₄ 147°. — 2-Phenyl-IV, C₈H₆O₂N₂, aus Benz-III in verd. HCl (1:10), F. 138° aus W. oder Benzol. — 2-[2'-Oxyphenyl]-IV, C₈H₆O₂N₂, aus Salicyl-III in verd. HCl (1:10), F. 193° aus A. + Wasser. Bei Einw. von COCl₂ auf 3 g Nicotinsäure-III in 30 cm³ W. fällt zunächst 2-Pyridyl-(3)-IV (V) aus, das sich später (als Hydrochlorid) löst. Nach Lösen des Eindampfrückstandes (100%) in wenig W. wird mit Na₂CO₃-Lsg. neutralisiert; V, C₇H₅O₂N₃, F. 195,5° (aus W.). (Chem. Ber. 82. 121—23. März 1949. Hannover, TH.)

LEHMSTEDT. 3150

Reynold C. Fuson und Charles L. Zirkle, Ringerweiterung durch Umlagerung der 1,2-Aminochloralkylgruppe, Umlagerung von 1-Äthyl-2-chlormethylpyrrolidin zu 1-Äthyl-3-chlorpiperidin. 1,2-Aminochloralkane erleiden als freie Basen eine Umlagerung, die

über cycl. Immoniumchloride führt: R₂N—CH(R')—CH₂—Cl ⇌ [R₂N⁺—CH—R']₂Cl⁻ ⇌

R₂N—CH₂—CH(R)—Cl. Vff. haben diese Umlagerung bei 1-Äthyl-2-chlormethylpyrrolidin (II) verfolgt u. so 1-Äthyl-3-chlorpiperidin (III) erhalten. Das Hydrochlorid von II (IIa) erleidet diese Umlagerung erst beim Erhitzen über den F., die Umlagerung erfolgt vor der Dest. des Rohprod., wie durch Darst. der Pikrate bewiesen wurde. III (Hydrochlorid IIIa) ist auch als freie Base beständig. — Der für die Ringerweiterung angemessene Mechanismus ist analog dem bei der Umlagerung der 1,2-Aminochloralkane, die Leichtigkeit in Richtung der Rk. bestimmt durch die ster. Struktur u. polare Natur des als Zwischenprod. auftretenden Imoniumions u. des angreifenden nucleophilen Reagens, in diesem Fall also des Cl⁻.

Versuche: 1-Äthyl-2-oxymethylpyrrolidin (I), aus 1,2-Dicarbäthoxypyrrol durch Hydrierung in Methanol bei Ggw. von RANEY-Ni bei 70° zu 1,2-Dicarbäthoxypyrrolidin (Kp.₁₃₃—135°) u. weitere Hydrierung in absol. A. bei 250° u. 100 at in Ggw. von Cu-Chromit, Kp.₁₇ 78—79°, n_D²⁵ = 1,4659. Pikrat des Benzoesäureesters, C₂₀H₂₂O₆N₄, aus Aceton, F. 170,5—171,5°. — IIa, C₈H₁₃NCl₂, aus I in Chlf. mit HCl u. SOCl₂, F. 165—170°, dann wieder fest, 2. F. 193,5—194,0° (IIIa); Pikrat von II, C₁₈H₁₇O₇N₄Cl, aus A., F. 128,5 bis 129,5°. — IIa sublimiert bei 2 mm u. 90° ohne Veränderung. — III, aus IIa mit NaOH u. Extraktion mit Chlf., Kp.₂₀ 75—76°, n_D²⁰ = 1,4676, auch aus IIIa. — 1-Äthyl-3-oxypiperidin (IV), aus Diäthyltetrahydrofurfurylamin nach PAUL (Bull. Soc. chim. 12.

[1945.] 830), $n_D^{23} = 1,4744$, Hydrochlorid des Benzoesäureesters, F. 203–204° (korr.); Pikrat des Benzoesäureesters, C₂₀H₂₂O₆N₄, gelbe Kristalle aus Aceton, F. 181,5–182,5°; Hydrochlorid von IV, C₇H₁₆ONCl, aus Äthylacetat-A., F. 157–158°. — IIIa, aus IV-Hydrochlorid in Toluol mit SOCl₂ analog wie IIa, aus Äthylacetat-A., F. 193,5–194,0°; Pikrat von III, aus A., F. 159–160°. — 1-Äthylpiperidin, aus IIIa in Eisessig mit Zn-Staub u. Sättigen mit HCl, Kp. 129–130°; Pikrat, F. 167–168°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2760–62. Aug. 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) KRESSE. 3221

Robert H. Reitsem, Eine neue Umlagerung eines Piperidinringes. (Vgl. C. 1950. I. 713 u. vorst. Ref.) 1-Methyl-3-chlorpiperidin gibt bei der Rk. mit Benzylamin (I) unter Ringverengung 1-Methyl-2-[benzylaminomethyl]-pyrrolidin (IV). NH₃ statt I reagiert entsprechend. Analog liefert 6-Methoxy-8-aminochinolin (VII) mit 1-Äthyl-3-chlorpiperidin (VI) 6-Methoxy-8-[1'-äthylpyrrolidyl-(2')methylamino]chinolin (II), eine plasmochinähnliche Verbindung. — Die Umlagerung wird über die gleiche Zwischenstufe verlaufen wie die von FUSON u. ZIRKLE (l. e.) beobachtete Ringerweiterung des 2-Chlormethylpyrrolidins zu 3-Chlorpiperidin. — Die Umlagerung von Alkylaminomethyltetrahydrofuranen ergibt 3-Oxypiperidine (PAUL u. TCHELITSCHEFF, C. 1947. 1276), wie am Äthylderiv. gezeigt wurde, das auch durch katalyt. Hydrierung von 1-Äthyl-β-piperidon (III) gewonnen werden kann.

Versuche: 1-Äthyl-2-benzylaminomethylpyrrolidin (V): 0,1 Mol VI-Hydrochlorid u. 0,2 Mol I werden in 20 cm³ W. 48 Stdn. auf 65–75° erhitzt. Nach Verdünnen mit W. wird Pottasche zugegeben, ausgeäthert u. dest.; Ausbeute 73,4%; Kp., 134°. Dipikrat, C₂₈H₂₈O₁₄N₈, F. 190–191° (A.). — IV, Kp._{0,2–0,7} 110–112°. Dipikrat, C₂₈H₂₆O₁₄N₈, F. 173–74° (A.). — 1-Äthyl-2-aminomethylpyrrolidin: a) 0,01 Mol V werden bei 50° mit Pd-Kohle in A. hydriert. b) 0,1 Mol VI werden 20 Tage in einer Lsg. von 20 g NH₃ in 150 cm³ A. aufgehoben. Nach Absaugen von anorgan. Kristallen u. Einengen wird das Dipikrat, C₁₉H₂₂O₁₄N₈ gefällt; aus A. F. 178–180°. — II: 0,174 Mol VII u. 0,087 Mol VI-Hydrochlorid werden in 20 cm³ W. 20 Stdn. unter Rühren auf 60–70° u. dann 2 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach Zugabe zu W. u. Ansäuern wird abgekühlt u. von goldfarbenen Kristallen abfiltriert. Das Filtrat wird mit NaOCOCH₃ auf p_H 4,5 eingestellt u. mit Ae. ausgezogen. Dann wird alkalisiert (p_H 12) u. ein Harz isoliert, das in Ae. aufgenommen wird. Dest. u. Kristallisation aus absol. A./Ae. ergibt II; Ausbeute 9,1 g; Kp._{0,2} 186–190°. Dihydrochlorid, C₁₇H₂₃ON₂ · 2 HCl, F. 214–216°. Dipikrat, C₂₉H₂₆O₁₅N₉, F. 202,5–203,5° (A.). — 1-Äthyl-3-oxypiperidin, C₇H₁₅ON, durch Druckhydrierung von III in Methanol mit RANEY-Ni bei 125°; Kp.₁₀ 99–100°; $n_D^{19,5} = 1,4774$. Benzoylhydrochlorid, durch 10 Min. Erhitzen in CH₂Cl₂ mit C₆H₅COCl; weiße Nadeln aus Methanol/Ae., F. 197–198°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2041–43. Juni 1949. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Laborr.) K. BAUER. 3221

Alexander R. Surrey, Die Synthese einiger 4-Alkoxy-7-chlorchinaldinsäurederivate. Eine Anzahl bisher nicht bekannter Deriv. der 7-Chlor-4-oxychinaldinsäure wurde zwecks Vgl. ihrer physiolog. Eig. mit den entsprechenden 2-Alkoxyverb. wie folgt dargestellt: Durch Einw. von POCl₃ auf 7-Chlor-4-oxychinaldinsäure u. ihren Äthylester entstehen die entsprechenden 4-Chlorverb., die sich jedoch durch Behandeln mit N-Äthylat nicht in die gewünschten 4-Äthoxyderiv. überführen lassen; ähnlich verhält sich 4,7-Dichlorchinaldinsäure-β-diäthylaminoäthyl-ester. Dagegen ist es möglich, durch Einw. geeigneter Na-Alkylate auf 4,7-Dichlorchinaldinsäure-β-diäthylaminoäthyl-amid 4-Alkoxychinaldinamide zu gewinnen. Vorläufige Verss. ergaben, daß 7-Chlor-4-äthoxychinaldinsäure-β-diäthylaminoäthyl-amid in 1%ig. Lsg. im äußeren Answinkel des Kaninchens nur geringe Lokalanästhesie erzeugt; die entsprechenden 4-Propoxy- u. 4-Butoxychinaldinamide sind in dem erforderlichen p_H-Bereich zu unlösl., um als Lokalanästhesica Verwendung finden zu können.

Versuche: 4,7-Dichlorchinaldinsäure, C₁₆H₅O₂NCl₂, beim Kochen von 7-Chlor-4-oxychinaldinsäure mit POCl₃, Kristalle aus Toluol, F. 182–183°; ca. 70% Ausbeute; Äthylester, C₁₈H₉O₂NCl₂, Kristalle aus A., F. 77,5–78,5°; ca. 70%. 4,7-Dichlorchinaldinsäureamid, C₁₆H₆ON₂Cl₂, beim Leiten von NH₃ in eine Lsg. des Äthylesters in absol. A. Kristalle aus Butanol, F. 288–290°; ca. 100%. — 7-Chlor-4-äthoxychinaldinsäureamid, C₁₂H₁₁O₂N₂Cl, aus vorst. Amid beim Kochen mit Na-Äthylat in absol. A., Kristalle aus A., F. 201–202°. — 4,7-Dichlorchinaldinsäurediäthylamid, C₁₄H₁₄ON₂Cl₂, beim Kochen der Dichlorsäure mit SOCl₂ in Xylol u. nachfolgendem Kochen des entstandenen Chlorids mit Diäthylamin in Bzl., F. 107–108°. — 4,7-Dichlorchinaldinsäure-β-diäthylaminoäthyl-ester, C₁₆H₁₈O₂N₂Cl₂, aus dem Chlorid u. Diäthylaminoäthanol in sd. Bzl., Kristalle aus Skellysolve A, F. 69–70°; Hydrochlorid, aus verd. HCl, F. 233–234°. — 4,7-Dichlorchinaldinsäure-β-diäthylaminoäthyl-amid, C₁₆H₁₉ON₂Cl₂, beim Kochen des Dichlor-

esters mit N,N-Diäthyläthylendiamin in Ligroin, Kristalle aus Ligroin, F. 82—83°; *Hydrochlorid*, aus Isopropylalkohol, F. 230—231°. — 7-Chlor-4-äthoxychinaldinsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-amid, C₁₈H₂₄O₂N₃Cl, beim Kochen von vorst. Amid mit Na in A., aus Ligroin, F. 65—66°; ca. 30%; *Hydrochlorid*, aus A. + Aceton + Ae., F. 178—179° (Zers.). — 7-Chlor-4-propyloxychinaldinsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-amid, C₁₉H₂₆O₂N₃Cl, analog vorst. Verb., aus Ligroin, F. 66—67°. — 7-Chlor-4-n-butyloxychinaldinsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-amid, C₂₀H₂₈O₂N₃Cl, analog vorst. Verb., aus vorst. Verb., aus Ligroin, F. 68—69°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2941—42. Aug. 1949. Reusselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

HILLGER. 3221

Hellmuth Fischer, *Notiz über die Darstellung von Oktogen (Cyclotetramethylentetranitramin)*. Das früher als Nebenprod. bei der Herst. von Hexogen (Cyclotrimethylentritramin) (I) erhaltene Oktogen (Cyclotetramethylentetranitramin) (II) läßt sich aus Hexamethylentetramin (III) nach folgender Rk. herstellen: $2(\text{CH}_3)_6\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 4(\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3) + 12$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_2 - \text{NNO}_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_2 \\ \text{II} \end{array}$$

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ II} + 28 \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Versuche: In eine Lsg. von 1/2 Mol. III in Essigsäure werden bei ca. 50° gleichzeitig 3 1/2 Mol. Acetanhydrid u. ein Gemisch von 1 Mol. NH₄NO₃ mit 2 Mol. 99%ig. HNO₃ eingeührt, wobei das letztere anfangs im Überschuß war. Nach Waschen u. Auskochen des Nd. in W. 40% II, C₄H₈O₈N₈, F. 250—260°; kann aus Aceton umgelöst werden. — II zeigt gegenüber I sprengstofftechn. keine Vorteile. (Chem. Ber. 82. 192—93. März 1949. Boblingen, G. m. b. H. zur Verwertung chem. Erzeugnisse.) LEHMSTEDT. 3368

M. L. Wolfrom, L. W. Georges und I. L. Miller, *Kristalline Derivate der Isomaltose*. Aus dem acetylierten Hydrolysat von Dextran, einem synthet. Polysaccharid, das durch Einw. von *Leuconostoc dextranicum* auf Rohrzucker dargestellt wird (MCNEELY, BINKLEY u. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 527), konnte chromatograph. ein kristallines 6- α -d-Glucopyranosyl- β -d-glucopyranoseoctaacetat (β -d-Isomaltoseoctaacetat) (I) isoliert werden. Dieses wurde in 6- α -d-Glucopyranosyl- α -d-glucopyranosylbromidheptaacetat (III) übergeführt. Freie 6- α -d-Glucopyranosyl-d-glucose (II) u. Methyl-6- α -d-glucopyranosyl- β -d-glucopyranosid (Methyl- β -d-isomaltosid, IV) konnten aus den Acetaten in amorpher Form, jedoch von chromatograph. Reinheit, dargestellt werden. Die 1,6-Bindung wurde durch Perjodatoxydation bestätigt.

Versuche: I, C₂₈H₃₈O₁₉: Durch Hydrolyse von Dextran mit 30%ig. HCl, bis eine Drehung von $[\alpha]_D = +105^\circ$ erreicht ist. Anschließend Neutralisation in viel W. mit bas. Bleicarbonat. Entfernung überschüssiger Pb-Ionen nach Filtration durch H₂S u. Entfernung sämtlicher Ionen durch Austauschharze. Der beim Eindampfen der wss. Lsg. hinterbleibende Sirup wird durch azetrop. Dest. mit absol. A. getrocknet, mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat bei 110—120° acetyliert; nach Eingießen in Eiswasser, Abfiltrieren u. Lösen in Bzl. wird durch Chromatographie gereinigt. F. 143—144° (A.); $[\alpha]_D^{25} = +96,9^\circ$ (c = 2,7 in Chlf.). — II, C₁₂H₂₂O₁₁, durch Entacetylierung des Vorhergehenden nach ISBELL (Bur. Standards J. Res. 5. [1930.] 1185) mit Ba-Methylat. Entfernung des Ionenmaterials mit Austauschharzen. Hygroskop. fester Stoff, $[\alpha]_D^{24} = +103,2^\circ$ (c = 3,85 in W.). — III, C₂₈H₃₅O₁₇Br, durch Behandlung des Octaacetats in reinstem Chlf. mit 30—32%ig. HBr in Eisessig; F. 131—133°; $[\alpha]_D^{24} = +202^\circ$ (c = 1,75 in Chlf.). — Methyl-6- α -d-glucopyranosyl- β -d-glucopyranosidheptaacetat, C₂₇H₃₅O₁₈, aus 0,19 g III in absol. Methanol, das 0,2 g pulverisierten „Drierite“, 0,2 g Silbercarbonat, 2 cm³ alkoholfreies Chlf. u. eine Spur J enthält; F. 114—116° (wss. A.); $[\alpha]_D^{25} = +88,5$ (c = 2,0 in Chlf.). — IV, C₁₃H₂₁O₁₁. Durch Entacetylierung nach ZEMPLEN u. PACSU (Ber. dtsch. chem. Ges. 62. [1929.] 1613), amorpher fester Stoff; $[\alpha]_D^{24} = +50^\circ$ (c = 5,8 in Wasser). (J. Amer. chem. Soc. 71. 125—27. Jan. 1949. Columbus, Ohio State Univ., Dep. of Chem.) MATSCHKE. 3400

Jacques J. Panouse, *Beitrag zum Studium der Reineckate des Nicotins und Pyridins*. Als Vorstudie für die Trennung der Tabakalkaloide über ihre „Reineckate“ wurde das Verh. der Reineckatesalze des Nicotins (I) u. Pyridins (II) beim Chromatographieren studiert. — Es wird eine neue Meth. der Zerlegung der Reineckate mit HgCl₂ beschrieben. Sie zers. sich auch in der Al₂O₃-Säule zu „Reineckesäure“ (III) u. bas. Reineckat. Bei der Chromatographie der Verb. aus III können nur etwa 42% I gewonnen werden, während bei der Verwendung von Reineckesalz (IV) die Alkaloidausbeute bei 80% liegt. Hieraus schließt Vf. auf eine verschied. Struktur von III u. IV.

Versuche: Fällung von I u. II mit IV in 5%ig. essigsaurer Lsg. führt zu 99,2% [Cr(SCN)₄(NH₃)₂]₂H₂ · C₁₀H₁₄N₂ u. 99,4% [Cr(SCN)₄(NH₃)₂]₂H · C₅H₇N; die Salze sind rosafarben. Die Zerlegung der ca. 10%ig. Reineckatls. in Aceton wird mit einer 10%ig. Lsg. von HgCl₂ in gleichen Teilen Aceton u. n HCl durchgeführt, wobei der Nd. des Hg-Reineckats erst nach Abdest. des Acetons ausfällt. Beschreibung der Chromato-

graphierung der Salze mit III u. IV u. deren nachherige Spaltung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 594—98. Juli/Aug. 1949. Paris, Labor de chimie organique du Musée d'Histoire naturelle.)

ROTTER. 3500

Maurice Pesez und André Petit, *Herstellung steroider Diole durch Debromierung mit AgNO₃*. Steroide mit einer Hydroxylgruppe in 3- u. einer Doppelbindung in 5-Stellung addieren unter Bldg. der 5,6-Dibromverb. rasch 1 Mol Brom. Dehalogenierung mit Zn u. Essigsäure, NaJ oder FeCl₃ führt zu Regeneration der alten Doppelbindung, während die Rk. mit AgNO₃ zur Einführung einer OH-Gruppe in 4-Stellung führt. Vf. wenden diese Tatsache unter Benützung der Meth. von ROSENHEIM u. STARLING (J. chem. Soc. [London] 1937. 377) auf die Herst. zahlreicher im folgenden beschriebenen Verb. an. Ihr Augenmerk war dabei bes. auf die Art des Lösungsm. gerichtet: Es wurde z. B. gefunden, daß in A. das *Acetylcholesterindibromid* wie vorgesehen zum 3-Acetat des 3,4-Diols führt, in Methanol oder Dioxan hingegen zum Δ^5 -Cholestenon-3, das wegen Verharzungen jedoch nur indirekt nachgewiesen wurde. Ferner zeigte die Anwendung der erwähnten Operationen auf Δ^5 -Cholestendiol-3,4, daß wohl 1 Mol Br₂ an die Stellen 5 u. 6 geht, die Debromierung mit AgNO₃ aber wieder zu dem Ausgangsprod. führt. Die Debromierung von 5,6-Dibrom-3-ketosteroiden führt weder zu Ketonen mit α - oder β -Doppelbindung (Δ^4 oder Δ^5) noch zu 4- oder 6-Alkoholen; die sich bildenden Harze enthalten ziemlich große Mengen einer sauren Fraktion, die ohne Zweifel aus der Öffnung des A-Ringes stammt. Die Debromierung mit AgNO₃ in Pyridin führte nach den Verss. zu den besten Ergebnissen u. gestattet eine gute Abtrennung der Diole. Vf. wandten sie auf Steroide mit verschied. Substituenten in der 17-Stellung an; nach Verseifung wurden folgende Verb. isoliert: Δ^5 -17-Methylandrosteriol-3,4,17 (I), Δ^5 -Pregneniol-3,4,20 (II), Δ^5 -Pregneniol-3,4-on-20 (III), Δ^5 -Pregneniol-3,4,21-on-20 (IV), Δ^5 -Norcholestendiol-3,4-on-25 (V), Δ^5 -3,4-Dioxyätiolensäure (VI), Δ^5 -3,4-Dioxycholeensäure (VII). — Die 3,4-Diole geben, wie vorhergesehen, Komplexe mit Digitonin, was die 3-Acetoxy-4-ole nicht tun, ein Beweis für die Passivität der Hydroxylgruppe in 4. Die Dehydratation der Hydroxyle in 3 u. 4 führt leicht zu Ketonen, wobei sich die Doppelbindung von 5 nach 4 umlagert.

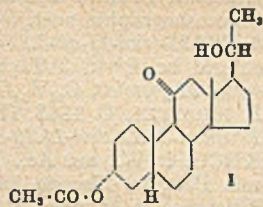
Versuche (mit A. Poittevin): 3-Acetyl- Δ^5 -17-methylandrosteriol-3,4,17, C₂₂H₃₄O₄, durch Debromierung des 3-Acetyl- Δ^5 -17-methylandrosteriol-3,17-dibromids, aus Äthylacetat Kristalle, F. 241°, [α]_D = -141° (c = 1%; CHCl₃); 15% (Ausbeute). — 3,4-Diacetyl- Δ^5 -17-methylandrosteriol-3,4,17, durch 48std. Acetylierung bei 40°, aus Aceton, F. 200—201°; [α]_D = -147° (c = 1%; CHCl₃); 60%. — I, durch Verseifung des Monoacetylderiv. in 20 Voll. A. bei 40°, 48 Stdn., aus A., F. 280—282°; [α]_D = -100° (c = 0,5%; Dioxan); 40%. — 3,20-Diacetyl- Δ^5 -pregneniol-3,4,20, C₂₂H₃₂O₆, aus dem Dibromid des 3,20-Diacetyl- Δ^5 -pregneniols-3,20, aus Aceton, F. 203—210°; [α]_D = -90° (c = 1%; CHCl₃); 60%. — II, durch Verseifung des Diacetats, aus Aceton, F. 248—250°; [α]_D = -97° (c = 1%; Dioxan); 40%. — 3-Acetyl- Δ^5 -pregneniol-3,4-on-20, C₂₃H₃₄O₄, aus dem Dibromid des Acetylpregnenol-3-ons-20, aus Isopropyläther, F. 169—170°; [α]_D = -51° (c = 1%; CHCl₃); 45%. — Diacetyl- Δ^5 -pregneniol-3,4-on-20, aus Methanol, F. 166°; [α]_D = -70° (c = 1%; CHCl₃); 60%. — III, aus 85%ig. A., F. 208—210°; [α]_D = -10° (c = 1%; CHCl₃); 75%. — 3,21-Diacetyl- Δ^5 -pregneniol-3,4,21-on-20, C₂₅H₃₆O₆, aus dem Dibromid des Diacetyl- Δ^5 -pregneniol-3,21-ons-20, aus Isopropyläther, F. 153°; [α]_D = -36° (c = 1%; CHCl₃); 55%. — Die Debromierung des 21-Acetyl- Δ^5 -pregneniol-3,21-on-20-dibromids führt zu nichtkrist. Harzen. — Triacetyl- Δ^5 -pregneniol-3,4,21-on-20, aus Methanol, F. 219—220°; [α]_D = -45° (c = 1%; CHCl₃); 85%. — 3-Acetyl- Δ^5 -norcholestendiol-3,4-on-25, C₂₃H₄₄O₄, aus Aceton u. Äthylacetat, F. 135°; [α]_D = -58° (c = 1%; CHCl₃); 20%. — 3,4-Diacetyl- Δ^5 -norcholestendiol-3,4-on-25, aus Aceton, F. 128—130°; [α]_D = -69° (c = 1%; CHCl₃); 60%. — V, aus 85%ig. A., F. 115 bis 116°; [α]_D = -40° (c = 1%; CHCl₃); 80%. — Δ^5 -3-Acetoxy-4-oxylätiolensäuremethyl-ester, C₂₅H₃₄O₅, aus dem entsprechenden Dibromid, aus Isopropyläther-A., F. 180°; [α]_D = -86° (c = 1%; CHCl₃); 40%. — Δ^5 -3,4-Diacetoxyätiolensäuremethyl-ester, aus Methanol bei 0°, F. 158—160°; [α]_D = -88° (c = 1%; CHCl₃); 65%. — VI, aus A., F. 254°; [α]_D = -50° (c = 1%; Dioxan); 50%. — Δ^5 -3-Acetoxy-4-oxylätiolensäuremethyl-ester, C₂₇H₄₂O₅, aus dem entsprechenden Dibromid, aus Isopropyläther u. Aceton mit 30% W., F. 146—147°; [α]_D = -93° (c = 1%; CHCl₃); 30%. — Δ^5 -3,4-Diacetoxycholeensäuremethyl-ester, aus Methanol bei -10°, F. 170—172°; [α]_D = -100° (c = 1%; CHCl₃); 90%. — VII, aus 85%ig. A., F. 162—163°; [α]_D = -42° (c = 0,4%; CHCl₃); 45%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 632—34. Juli/Aug. 1949. Services scientifiques Roussel, Uclaf.)

ROTTER. 3750

L. H. Sarett, *Stereoisomere substituierte 11-Keto-20-oxypregnane*. 1. Mitt. (Vgl. C. 1949. I. 996). Im Verlaufe von synthet. Arbeiten über Nebennierenrindenhormone stellte Vf. eine größere Anzahl von substituierten stereoisomeren 11-Keto-20-oxypregnanen her, die er in 4 Klassen einteilt, um die stereochem. Zusammenhänge zu untersuchen. Die

vorliegende Arbeit behandelt die Darst. von Verb. der Klasse A, 11-Keto-20-oxy-pregnane, u. der Klasse B, 11-Keto-20.21-dioxy-pregnane.

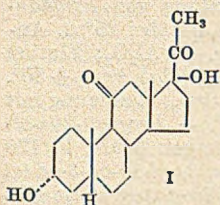
Versuche: (FF. nach KOFLER, korr., Rotationen in Aceton, $c = 1,0$): *Pregnan-3 α .20 β -diol-11-on-3-acetat-20-benzoat* (II), C₃₀H₄₀O₅, aus *Pregnan-3 α .20 β -diol-11-on-3-acetat* (I), F. 205—206°, u. Benzoylchlorid in Pyridin, aus A., F. 188—189°. — *Pregnan-3 α .20 β -diol-11-on-20-benzoat* (III), C₂₈H₃₈O₆, durch partielle Verseifung von II in Bzl. mit 1,1 n. methanol. KOH bei 25°, aus verd. A. u. Aceton, F. 236—237°. — *Pregnan-20 β -ol-3.11-dionbenzoat* (IV), C₂₈H₃₆O₆, durch Oxydation von III in 90%ig. Essigsäure mit Chromsäure bei 15°, aus Ae. u. aus CH₃OH, F. 161—162°. — *Pregnan-20 β -ol-3.11-dion* (V), C₂₁H₃₀O₃, durch Verseifung von IV mit methanol. KOH, aus Aceton, F. 200°; $[\alpha]_D^{25} = +52,5$. — *Pregnan-20 β -ol-3.11-dionacetat*, durch Acetylierung von V mit Acetanhydrid-Pyridin, aus CH₃OH, F. 201—203°; $[\alpha]_D^{25} = +75,5$. — *Pregnan-20 β -ol-3.11-diontosylat*, C₂₈H₃₈O₆S, durch Behandlung von V in Pyridin mit Tosylchlorid bei 0°, Kristalle aus A. u. Äthylacetat-PAe., F. 153°, gibt bei Erhitzen mit Collidin am Rückfluß ein krist. Gemisch, C₂₁H₃₀O₃, F. 158—162°. — *Pregnan-3 α .20 α -diol-11-on-20-acetat* (X), C₂₈H₃₆O₄, durch partielle Verseifung von *Pregnan-3 α .20 α -diol-11-on-diacetat* (IX) (F. 235—236°), mit 1,1 n. methanol. KOH bei 25° u. Ansäuern mit Eisessig nach 2½ Min., Chromatographie der Benzollsg. an Al₂O₃; Elution mit PAe.—Bzl. gibt IX, mit Ae.-Chlf. X, aus CH₃OH u. Ae., F. 184—185°; $[\alpha]_D^{25} = +50$. — *Pregnan-20 α -ol-3.11-dionacetat* (XI), durch Oxydation von X mit CrO₃, Reinigung mit Girardreagens T u. durch Chromatographie, F. 135°; $[\alpha]_D^{25} = +54$. — *Pregnan-20 α -ol-3.11-dion* (XII), C₂₁H₃₂O₃, durch Verseifung von XI mit verd. methanol. KOH, F. 190 bis 192°; $[\alpha]_D^{25} = +69,5$ ($c = 0,5$). — IX. 7 g *20-Aminopregnan-3 α -ol-11-on-3-acetat* werden mit NaNO₂ u. Pyridinhydrochlorid in wss. Pyridin erhitzt. Chromatographie gibt 3,7 g ungesätt. Verb., die mit PAe.-Ae. (8:2) eluiert werden, u. 2,2 g Ae.-Eluat, daraus durch Kristallisation aus Ae. u. verd. Aceton 200 mg I (F. u. Misch-F. 201—204°); aus den Mutterlaugen durch Acetylierung 600 mg IX, aus Eisessig, F. u. Misch-F. 234—235°. Verseifung gibt das *3 α .20 α -Diol*, F. u. Misch-F. 219°; $[\alpha]_D^{25} = +61$ (A.). Verwendung von Mineralsäure an Stelle von Pyridinhydrochlorid führt nur zum *3 α .20 α -Diol-Monoacetat* im Ae.-Eluat. — *Pregnan-3 α .20 β .21-triol-11-on-3-acetat-20.21-acetonid* (XIV), C₂₈H₄₀O₆. Das chromatograph. gereinigte Gemisch der ungesätt. Verb. aus vorst. Vers. (1,8 g) wird mit OsO₄ behandelt, die Osmiatester mit heißer wss.-alkoh. Na₂SO₃-Lsg. hydrolysiert u. extrahiert. Das Triolgemisch wird mit einer Lsg. von 2,3 g ZnCl₂ in 45 cm³ Aceton in ein Acetonidgemisch übergeführt, das nach Isolierung des Rohprod. (2,0 g) mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert u. in PAe.-Bzl. (8:2) an alkal. Al₂O₃ chromatographiert wird. Das Eluat mit PAe.-Bzl. (4:6) gibt aus CH₃OH 400 mg XIV, F. 137 bis 139°; $[\alpha]_D^{25} = +63,5$. Weitere Eluierung mit Bzl. u. Kristallisation gibt *Pregnan-3 α .20 α .21-triol-11-on-3-acetat-20.21-acetonid* (VIII), C₂₆H₄₀O₆, F. 160—172°; $[\alpha]^{25} = +68$; durch folgende Eluierung mit Ae.-Bzl. wird *Pregnan-3 α .17 α .20 β -triol-11-on-3.20-diacetat*, C₂₅H₃₈O₆, F. 249—250°; $[\alpha]_D^{25} = +78,5$, erhalten. — *Pregnan-3 α .20 β .21-triol-11-on-3-acetat* (XVI), C₂₃H₃₆O₅, aus XIV durch 15 Min. Erhitzen auf 100° mit 50% Essigsäure, Kristalle aus Ae., F. 121—123°; $[\alpha]_D^{25} = +66$. — *Pregnan-3 α .20 α .21-triol-11-on-3-acetat* (XV), C₂₃H₃₆O₅, aus VIII, aus verd. CH₃OH, F. 156—158°; $[\alpha]_D^{25} = +74$. XVI u. VIII bilden eine Molekülverb., F. 195—197° (nach Chromatographie). — *Pregnan-3 α .20 β .21-triol-11-on-triacetat*, C₂₇H₄₀O₇, durch Acetylierung von XVI mit Acetanhydrid-Pyridin, F. 158—159°; $[\alpha]^{25} = +78$. — *Pregnan-3 α .20 α .21-triol-11-on-triacetat* (VII), C₂₇H₄₀O₇, aus XV, F. 148°; $[\alpha]_D^{25} = +49,5$. — *Pregnan-3 α .20 β .21-triol-11-on* (XIII), C₂₁H₃₄O₄, durch Verseifung des Triacetats, Prismen aus verd. A., F. 235°; $[\alpha]_D^{25} = +53$ (A.). — *Pregnan-3 α .20 α .21-triol-11-on* (VI), C₂₁H₃₄O₄, durch Verseifung von VII, F. 219—221°; $[\alpha]_D^{25} = +55$. — *Pregnan-3 α .20 α .21-triol-11-on-3.21-diacetat*, C₂₅H₃₈O₆, durch Acetylierung von 207 mg XV mit 58 mg Acetanhydrid in 0,58 cm³ Pyridin bei Zimmertemp., 90 mg Kristalle aus Ae.-PAe., F. 136 bis 137°; $[\alpha]_D^{25} = +67$. — Oxydation von VI in CH₃OH mit 0,2 n. Perjodsäure bei Zimmertemp. gibt *3 α -Oxy-11-ketoätiocolhansäure*, F. u. Misch-F. 282—286°. — *Pregnan-3 α .20 β .21-triol-11-on-20.21-acetonid*, C₂₄H₃₆O₄, aus XIII mit Aceton + ZnCl₂, aus Aceton-PAe., F. 141—142. — *Pregnan-20 β .21-diol-3.11-dionacetat* (XX), C₂₄H₃₆O₄, aus 7 g vorst. Verb. in 100 cm³ tert.-Butanol + 5 g N-Bromacetamidmonohydrat u. 10 cm³ Pyridin bei Zimmertemp. in 18 Stdn., feine Nadeln aus Ae.-PAe. nach Chromatographie, F. 168,5 bis 169,0° mit Umwandlung in Prismen, F. 179—180°; $[\alpha]_D^{25} = +55$. — *Pregnan-20 β .21-diol-3.11-diondiacetat*, aus XX durch Hydrolyse mit verd. Essigsäure u. übliche Acetylierung, F. u. Misch-F. 175°. — *Pregnan-3 α .20 β .21-triol-11-on-3.21-diacetat* (XVII), C₂₅H₃₈O₆, durch Hydrierung von *Pregnan-3 α .21-diol-11.20-diondiacetat* (XVIII) in Eisessig unter Druck mit PtO₂, aus Bzl.-Ae. u. aus verd. CH₃OH, F. 189—190°; $[\alpha]_D^{25} =$



+65° (+68° in A.). Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin gibt das 3 α .20 β .21-Triolontriacetat, F. 159°. Die Mutterlaugen des Reduktionsprod. geben nach Acetylierung u. Chromatographie noch 5% 3 α .20 α .21-Triolontriacetat, F. u. Misch-F. 148°. — *Pregnan-3 α .20 β .21-triol-11-on-3.21-diacetat-20-tosylat*, C₃₂H₄₄O₈S, aus XVII in Pyridin mit Tosylchlorid bei 0° in 3 Tagen, aus Ae., F. 175—176°. — *Pregnan-3 α .21-diol-11.20-dion-3-acetat-21-formiat*, C₂₄H₃₄O₆, aus 21-Diazopregnan-3 α -ol-11.20-dionacetat (nach LARDON u. REICHSTEIN, C. 1943. II. 826) u. 90%ig. HCOOH, Prismen aus A. u. Ae., F. 153°. — *Pregnan-3 α .21-diol-11.20-dion-3-acetat* (XIX), C₂₃H₃₄O₅, aus vorst. Verb. in CH₃OH mit KHCO₃ in W., aus Ae., F. 137—138°. — XVI, aus XIX durch Hydrierung unter Druck mit PtO₂ in Eisessig in 1 Stde., solvatisierte Kristalle aus absol. Ae., F. 120—126°, Kristalle aus Äthylacetat-P Ae., F. 100—106°. Verseifung gibt XIII, F. u. Misch-F. 235 bis 236°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1165—69. Apr. 1949. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Labor.) K. F. MÜLLER. 3750

L. H. Sarett, *Stereoisomere substituierte 11-Keto-20-oxypregnane*. 2. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Klasse C: 11-Keto-17(α)-20-dioxypregnane. Ausgangsmaterial für Verb. dieser Klasse ist *Pregnan-3 α .17 α -diol-11.20-dion* (I). Dessen 17 α -Konfiguration wurde durch Überführung von *Pregnan-3 α .17 α .21-triol-11.20-dion-3.21-diacetat*, das ster. mit dem natürlich vorkommenden Δ^4 -Pregnen-17 α .21-diol-3.11.20-trion verbunden ist, in I gesichert. Eine 2. Meth. für die Gewinnung von Derivv. des 11-Keto-17.20-dioxypregnans ist die Hydroxylierung von Δ^{17} -11-Ketopregnenen. Behandelt man ein krist. Prod. aus den Mutterlaugen von Δ^{17} -Pregnen-3 α -ol-11-on (IX) mit OsO₄, so erhält man nach Hydrolyse u. Acetylierung nicht das 3 α .17 α .20 α -Trioldiacetat, sondern das epimere 3 α .17 α .20 β -Trioldiacetat V. Zur Erklärung dieses Befundes wurde geprüft, ob Verunreinigungen den ster. Verlauf der Rk. beeinflussen oder ob eine 2. Komponente mit OsO₄ unter Bldg. von V reagiert. Hydroxylierung von reinem IX in Ggw. von Koprostanon oder Benzoylperoxyd gibt nur das 3 α .17 α .20 α -Triolon u. vermindert nicht die Ausbeute. Obgleich es nicht gelang, einen 17 α .20 β -Glykolosmiatester zu isolieren, der bei Behandlung des gegebenenfalls vorhandenen geomet. isomeren Δ^{17} -Pregnen-3 α -ol-11-on mit OsO₄ als Zwischenprod. auftreten müßte, nimmt Vf. dessen Existenz in solchen Gemischen an, die bei der Hydroxylierung *Pregnan-3 α .17 α .20 β -triol-11-on* (III) liefern. Das Pregnengemisch, das durch Diazotierung von 20-Aminopregnan-3 α -ol-11-on-3-acetat entsteht, gab durch Hydroxylierung nur III; aus dem Pregnengemisch konnte in geringer Menge Δ^{20} -Pregnen-3 α -ol-11-on (VIII) vom F. 154° krist. werden. Red. von Δ^{17} -21-Brompregnen-3 α -ol-11-onacetat mit Zn-Eisessig u. Verseifung liefert nach Hydroxylierung *Pregnan-3 α .20(α u. β).21-triol-11-on*. Wasserabspaltung aus *Pregnan-3 α .17 β -diol-11-onacetat* mit POCl₃ ergab ein Gemisch von krist. ungesätt. Verb., aus denen keine reine Verb. isoliert werden konnte. — Die Hydrolyse von *Osmiatestern* wurde durch Verwendung von Na₂SO₃ bei Zimmertemp. verbessert. — Klasse D: 11-Keto-17 α .20.21-trioxypregnane. Ausgangsprod. dieser Verb. sind die Δ^{17} -21-Oxypregnane. Durch beide Herstellungsmethoden, Allylverschiebung nach RUZICKA u. MÜLLER (C. 1939. I. 4336) u. die 20-Tosylat-Collidinmeth. von Vf. (C. 1949. I. 996) wird nur ein Δ^{17} -Pregnen-3 α .21-diol-11-on erhalten. Hydroxylierung dieser Verb. ergibt *Pregnan-3 α .17 α .20 β .21-tetrol-11-on* (VII), welches ster. mit *Pregnan-17 α .20 β .21-triol-3.11-dion* durch Oxydation des *Acetonids* verbunden werden kann.

Versuche (FF. nach KOFLER, Rotationen in Aceton, c = 1,0): *Pregnan-3 α .17 α -diol-11.20-dion* (I), *Pregnan-3 α .17 α .21-triol-11.20-dion-3.21-diacetat* (F. 233—236°) in Bzl. wurde mit CH₂MgJ in Ae. bei Zimmertemp. behandelt. Nach 2 Tagen wurde in 0,1n HCl gegossen u. das gebildete 20-Methylpregnan-3 α .17 α .20.21-tetrol-11-on (Kristalle aus Aceton, F. 215—237°) mit 0,2 n Perjodsäure in CH₃OH oxydiert, aus verd. CH₃OH u. aus Ae. F. u. Misch-F. 205—207°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 α -triol-11-on-3-acetat-20-benzoat* (XII), C₃₀H₄₀O₆, aus *Pregnan-3 α .17 α -diol-11.20-dion-3-acetat* durch Hydrierung mit PtO₂ u. Umsetzung mit Benzoylchlorid in Pyridin, Kristalle aus CH₃OH, Chlf.-A. u. Chlf.-Ae., F. 264—265°. Verseifung von XII gibt *Pregnan-3 α .17 α .20 α -triol-11-on*, C₂₁H₃₄O₄, F. u. Misch-F. 211—212°; $[\alpha]_D^{25} = +23^\circ$. — *Pregnan-3 α .17 α .20 β -triol-11-on-3.20-diacetat* (V), durch übliche Acetylierung des Rohprod. der katalyt. Hydrierung von I, Kristalle aus verd. Aceton, F. u. Misch-F. 249—250°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 β -triol-11-on* (III), C₂₁H₃₄O₄, durch Verseifung von V, Kristalle aus verd. CH₃OH oder Aceton-Ae., F. 220° (gelegentlich wurde ein doppelter F. 179° u. 220° beobachtet); $[\alpha]_D^{25} = +38^\circ$. — *Pregnan-3 α .17 α .20 β -triol-11-on-20-acetat* (IV), C₂₃H₃₆O₅. V in Bzl.-CH₃OH (10:1) wird bei 25° mit 1,1 n methanol. KOH 2½ Min. verseift, mit Essigsäure neutralisiert, nach Entfernung der Lösungsmittel mit Chlf. extrahiert; Chromatographie der Benzollsg., Elution von V mit Ae., gibt nach Elution mit Chlf. IV, aus Äthylacetat u. verd. CH₃OH F. 231—234°;

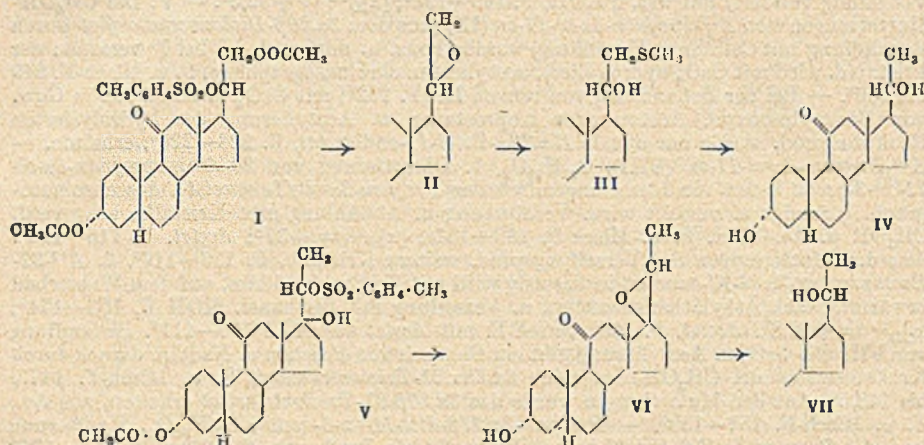


[α]_D²⁵ = +55°. — *Pregnan-17 α .20 β -diol-3.11-dion-20-acetat*, durch Oxydation von IV mit Chromsäure in 90% ig. Eisessig bei 15–25° (45 Min.), aus CH₃OH F. u. Misch.-F. 222 bis 224° (nur frisch hergestellte Proben!). — *Pregnan-3 α .17 α .20 α -triol-11-on-20-acetat* (X), C₂₃H₃₆O₅, aus *Pregnan-3 α .17 α .20 α -triol-11-on* u. Acetanhydrid in Pyridin, Chromatographie der Benzollsg. u. Elution mit Chlf., F. 212°; [α]_D²⁵ = +2°. — *Pregnan-17 α .20 α -diol-3.11-dion-20-acetat* (XIII), C₂₃H₃₄O₅, durch Oxydation von X mit Chromsäure, aus verd. CH₃OH u. Ae. F. 182–183°; [α]_D²⁵ = +12°. — *Pregnan-17 α .20 α -diol-3.11-dion*, C₂₁H₃₂O₄, durch Verseifung von XIII mit wss. n KOH, F. 190–191°; [α]_D²⁵ = +32,5°. — V: Die CH₃OH-Mutterlaugen von *Δ ¹⁷.Pregnen-3 α -ol-11-on* (IX) (aus dem *3 α .20 β -Diolonacetat*osylat durch Behandlung mit Collidin u. Verseifung) werden konz. u. mit wenig W. bei 0° versetzt; der krist. Nd. wird mit OsO₄ hydroxyliert, acetyliert u. chromatographiert, F. u. Misch.-F. 249 bis 250°. — Bei der Behandlung von reinem IX (F. 192°) mit OsO₄ in absol. Ae. in Ggw. von Benzoylperoxyd, Aceton oder Koprostanon u. Acetylierung des hydrolysierten Reaktionsprod. wurde nur das *3 α .17 α .20 α -Triol-11-ondiacetat*, F. 228–229°, erhalten. — *Δ ²⁰.Pregnen-3 α -ol-11-on* (VIII), C₂₁H₃₂O₂, 1. Diazotierung von *20-Aminopregnan-3 α -ol-11-on-3-acetat* liefert ein Isomerengemisch der *Pregnen-3 α -ol-11-onacetate*, das chromatograph. gereinigt u. versetzt wird. Verdünnung u. Abkühlung gibt Kristalle, aus verd. CH₃OH u. Ae.-PAe., F. u. Misch.-F. 153–154°; [α]_D²⁵ = +37°; *Acetat*, F. 115–116°. Aus den Mutterlaugen des Verseifungsprod. weitere Kristalle, F. 116–117°. 2. *Δ ¹⁷.21-Brompregnen-3 α -ol-11-onacetat* in Eisessig wird mit Zn-Staub 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Äthylätherextraktion u. Verseifung mit methanol. KOH F. 153–154°; [α]_D²⁵ = +38,5°. *Acetat*, F. 106°. Misch.-F. mit *Acetat* aus 1. F. 109–111°. Behandlung von VIII mit OsO₄ u. Acetylierung gibt ein Gemisch von Prismen u. Nadeln, daraus durch Kristallisation aus CH₃OH das reine *3 α .20 α .21-Triolontriacetat*, F. u. Misch.-F. 147,5 bis 148,5°. Aus den Mutterlaugen wurde das *3 α .20 β .21-Triolontriacetat* erhalten, aus Ae., F. u. Misch.-F. 157–159°. — *Pregnan-3 α .17 β -diol-11-on-3-acetat*, C₂₃H₃₆O₄, Hydrierung von *Δ ²⁰.Pregnen-3 α .17 β -diol-11-on* mit PtO₂ gibt ein Prod. vom F. 123° u. F. 175–177° nach Zugabe von W., das mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert wird, F. 208–209°; [α]_D²⁵ = +60°. — Wasserbspaltung aus vorst. Verb. mit POCl₃ in Pyridin führt zu einem Öl, das nach Verseifung u. Verdünnung der CH₃OH-Lsg. ein Prod. vom F. ca. 130° gibt. — *Pregnan-3 α .17 α .20 α -triol-11-on-3-acetat* (XI), C₂₃H₃₆O₅, durch Hydroxylierung von *Δ ¹⁷.Pregnen-3 α -ol-11-on-acetat* mit OsO₄ in absol. Ae. in Ggw. von Pyridin u. Verseifung des Osmiatesters in A.-Bzl. (9:1) mit wss. Na₂SO₃ bei Zimmertemp., Kristalle aus verd. A. u. Aceton-PAe., F. 220–223°; [α]_D²⁵ = +43°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 α -triol-11-on-3.20-diacetat*, F. u. Misch.-F. 228–229°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 α -triol-11-on-3-acetat-20-tosylat*, C₃₀H₄₂O₇S, aus XI in Pyridin mit Tosylehlorid bei 0°, Prismen aus Ae., F. 145 bis 146° bis 158–159° (je nach Erhitzungsgeschwindigkeit, Zers.). — *Δ ¹⁷.Pregnen-3 α .21-diol-11-on*, aus *Pregnan-3 α .20 β .21-triol-11-on-3.21-diacetat-20-tosylat* durch Erhitzen mit Collidin, Chromatographie in Bzl.-PAe., Elution mit Ae. u. Verseifung. Das unreine, aus verd. A. u. Aceton-Ae. krist. Prod. wird über das *Diacetat* (F. u. Misch.-F. 112–113°) gereinigt, F. u. Misch.-F. 200–201°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 β .21-tetrol-11-on-20.21-acetonid* (II), C₂₄H₃₈O₆, aus vorst. *Diacetat* mit OsO₄ u. Hydrolyse mit Na₂SO₃, wodurch das rohe *Tetrol* erhalten wird, das mit 5% ig. Lsg. von ZnCl₂ in Aceton behandelt wird, Kristalle aus Ae., F. 187°. Dessen Hydrolyse gibt reines *Pregnan-3 α .17 α .20 β .21-tetrol-11-on* (VII), F. 263–264°; [α]_D²⁵ = +37° (A.). — *Pregnan-17 α .20 β .21-triol-3.11-dion-diacetat*, aus dem vorst. *Acetonid* in Bzl. mit Al-Isopropylat in Aceton. Nach Verdünnen mit Ae., Auswaschen mit HCl u. Erhitzen des Äthylätherrückstands mit 75% ig. Essigsäure, Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin u. Chromatographie F. u. Misch.-F. 208 bis 210°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 β .21-tetrol-11-on-3.21-diacetat* (VI), C₂₅H₃₈O₇, durch Hydrierung von *Pregnan-3 α .17 α .21-triol-11.20-dion-3.21-diacetat* in Eisessig mit PtO₂ unter Druck, Prismen aus Ae. u. aus CH₃OH, F. 201–203°; [α]_D²⁵ = +67°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 β .21-tetrol-11-on-3.20.21-triacetat*, C₂₇H₄₀O₈, durch Acetylierung von VII, Kristalle aus verd. CH₃OH, F. 201°; [α]_D²⁵ = +103°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 α .21-tetrol-11-on-3.20.21-triacetat*, C₂₇H₄₀O₈, durch Chromatographie der Mutterlaugen von VI, Elution mit Ae.-Chlf. u. Kristallisation von Ausgangsmaterial aus Ae., dessen Mutterlaugen acetyliert werden; nach 6 Kristallisationen aus verd. Aceton u. aus CH₃OH F. 213–214°; [α]_D²⁵ = +18°. — *Pregnan-3 α .17 α .20 α .21-tetrol-11-on*, durch Verseifung des vorst. Prod., F. 208–209°; [α]_D²⁵ = +44° (A.; c = 0,5). — *Pregnan-3 α .17 α .20 β .21-tetrol-11-on-3-acetat-20.21-acetonid*, C₂₆H₄₀O₆, aus II u. Acetanhydrid-Pyridin, Chromatographie u. Elution mit Ae.-PAe., Kristalle aus Bzl.-PAe., F. 190–191°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1169–74. April 1949.)

K. F. MÜLLER. 3750

L. H. Sarett, *Stereoisomere substituierte 11-Keto-12-oxypregnane*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die stereochem. Beziehungen zwischen den Klassen A—D der *11-Keto-20-oxypregnane* hergestellt, wobei als Bezugspaar die epimeren *Pregnan-3 α .20-diol-*

11-one gewählt wurden. Dabei wird dem bei 237° schm. die 20β-Konfiguration (VII), dem Epimeren die 20α-Form (IV) zugesprochen. *Pregnan-3α,20β,21-triol-11-on* wurde in Form seines 3,21-Diacetat-20-tosylats (I, F. 176—177°) über das Oxyd II, wobei Inversion an C₂₀ eintritt, u. den Thioäther III, wobei nun die Konfiguration an C₂₀ unverändert bleibt, in IV übergeführt, wofür das Ausgangsprod. die 20β-Konfiguration bewiesen ist. Ähnlich wurde eines der epimeren 3α,17α,20-Triolone in Form seines 20-Tosylats (V) in VII überführt, was die 20α-Konfiguration des OH an C₂₀ beweist:



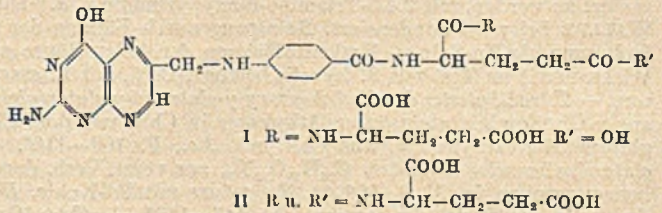
Ein *Pregnan-3α,17α,20,21-tetrol-11-on* wurde in Form seines 3,20-Diacetat-21-tosylats X (hergestellt durch Hydrolyse des *Pregnan-3α,17α,20,21-tetrol-11-on-3-acetat-20,21-acetonids* u. partielle Tosylierung des 3-Monoacetats VIII) über das 3,20-Diacetat des Thioäthers (IX) in das 3α,17α,20β-Triol-11-ondiacetat übergeführt, womit die 20β-Konfiguration des Ausgangsprod. bewiesen ist. — Katalyt. Hydrierung eines 11,20-Diketopregnan gibt hauptsächlich die 11-Keto-20β-oxyverb., die Ausbeute am 20α-Isomeren steigt mit Substitution an C₁₇ u. C₂₀, übersteigt aber nicht 20%. Einw. von OsO₄ auf Δ¹⁷-11-Ketopregnen erzeugt die OH-Gruppe an C₁₇ immer in α-Stellung, an C₂₀ gewöhnlich in β-Stellung. — Die Analyse der mol. Rotationen (= M·[α]_D²⁵/100) einer Reihe von 11-Keto-20-oxypregnanen u. deren Acetaten der Klassen A—D nach der „Meth. der mol. Rotationsdifferenzen“ (vgl. BARTON, J. chem. Soc. [London] 1945. 813; 1946. 1116; C. 1947. 1280) zeigt unabhängig von der Ggw. einer Sauerstofffunktion an C₂₁ oder einer OH-Gruppe an C₁₇ gewisse Regelmäßigkeiten. Die Überführung eines freien 20-Oxypregnans in sein Acetat ist in der α-Reihe mit einer Abnahme, in der β-Reihe mit einer Zunahme der Rotationsdifferenz verbunden. Auf dieser Basis wäre den Substanzen J u. O von REICHSTEIN u. Mitarbeitern (C. 1948. I. 336) die Konfiguration 20β bzw. 20α zuzuschreiben.

Versuche (FF. nach KOFLER, Rotationen in Aceton, c = 1,0): 20α,21-Oxydopregnan-3α-ol-11-on (II), C₂₁H₃₂O₃, aus *Pregnan-3α,20β,21-triol-11-on-3,21-diacetat-20-tosylat* (I) (F. 176—177°) mit 0,5n methanol. KOH bei 30°, Kristalle aus verd. Aceton, F. 173—174°; [α]_D²⁵ = +50°. — *Pregnan-3α,20α-diol-21-thiol-11-on-21-methylthioäther* (III), C₂₂H₃₆O₃S. a) aus II u. CH₃SNa in CH₃OH durch 1std. Erhitzen, Verdünnen mit W. u. Extraktion mit Ae., Kristalle aus A., F. 147—148°. b) aus I wie a. — *Pregnan-3α,20α-diol-11-on* (IV), Red. von III mit RANEY-Ni in 80% ig. A. (10 Min., Wasserbad), Acetylierung u. Oxydation mit Chromsäure in 90% ig. Essigsäure gibt das 3α,20α-Diolondiacetat, Kristalle aus A., F. u. Misch-F. 235—237°, das zu IV verseift wird, F. u. Misch-F. 221°; Oxydation von IV mit Chromsäure gibt *Pregnan-3,11,20-trion*, F. u. Misch-F. 161—163°. — 17α,20β-Oxydopregnan-3α-ol-11-on (VI), C₂₁H₃₂O₃, aus *Pregnan-3α,17α,20α-triol-11-on-3-acetat-20-tosylat* (V) in Aceton mit wss. n KOH bei Zimmertemp. während 2½ Stdn., Kristalle aus verd. CH₃OH, F. 103—112°; [α]_D²⁵ = +54,5° (c = 0,5). — *Pregnan-3α,20β-diol-11-on* (VII), durch Hydrierung von VI mit RANEY-Ni bei 120° während 2 Stdn., Kristalle aus verd. A., F. u. Misch-F. 236—237°. Diacetat, F. u. Misch-F. 161,5—162,0°. — *Pregnan-3α,17α,20β,21-tetrol-11-on-3-acetat* (VIII), aus *Pregnan-3α,17α,20β,21-tetrol-11-on-3-acetat-20,21-acetonid* (F. 190—191°) in 50% ig. Essigsäure während 15 Min. auf dem Wasserbad, weißes amorphes Pulver. — *Pregnan-3α,17α,20β,21-tetrol-11-on-3,20-diacetat-21-tosylat* (X), C₃₂H₄₄O₆S, aus VIII in Pyridin mit Tosylchlorid bei Zimmertemp. u. Acetylierung des amorphen, in Ae. wenig lösl. 21-Tosylats mit Acetanhydrid-Pyridin,

Prismen aus Chlf.-Ae., F. 145° (Zers.); aus CH₃OH andere Kristallform, F. 140° (Zers.). — *Pregnan-3α.17α.20β-triol-21-thiol-11-on-3.20-diacetat-21-methylthioäther* (IX), C₂₆H₄₀O₆S, aus X in CH₃OH mit CH₃SNa während 1 Stde. am Rückfluß, wasserhaltige Kristalle, die aus organ. Lösungsmitteln nicht kristallisieren; Acetylierung gibt IX, Kristalle aus CH₃OH, F. 194—196°. — *Pregnan-3α.17α.20β-triol-11-ondiacetat*, durch Erhitzen von IX mit RANEY-Ni in A. am Rückfluß, Chromatographie, Eluierung mit Ae.-PAe. (1 : 1), Kristalle aus Äthylacetat, F. u. Misch-F. 248—249°. — Rotationen von *Pregnanidiolen*: *3α.20α-Diol* (+27° in A.); *3α.20β-Diol*, F. 239° (+25° in A.); *3α.20α-Dioldiacetat*, F. 180,5—182,0° (+41°); *3α.20β-Dioldiacetat*, F. 112—113° (+68°). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1175—80. April 1949.)
K. F. MÜLLER. 3750

Alexander Schönberg, Radwan Moubasher und Akila Said, *Wirkung von Vitamin K₁ auf α-Aminosäuren*. Carbonylverb. wie —CO(C=C)_nCO— (n = 0 oder eine ganze Zahl) geben mit α-Aminosäuren die STRECKER-Rk. (vgl. J. chem. Soc. [London] 1948. 176. C. 1948. II. 1070). So wurde *Phenylaminoessigsäure* bei 38° durch Einw. von *Vitamin K₁*, das diese Gruppierung hat, zum Benzaldehyd abgebaut. Vff. vermuten, daß die physiol. Rolle von *Vitamin K₁* wahrscheinlich in der Durchführung der STRECKER-Rk. liegt. Da *Patulin* nicht die obige Gruppierung enthält, gibt es mit α-Aminosäuren (Leucin) unter physiol. Bedingungen auch keine STRECKER-Rk., dagegen erfolgt bei 100° diese Rk., weil es dann in eine Substanz umgewandelt wird, die die obige Gruppierung enthält. (Nature [London] 164. 140. 23/7. 1949. Cairo, Fouad I. Univ., Fac. of Sci., Abbassia.) SCHORRE. 3800

J. H. Mowat, B. L. Hutchings, R. B. Angier, E. L. R. Stokstad, J. H. Boothe, C. W. Waller, J. Semb und Y. SubbaRow, *Pteroinsäurederivate*. 1. Mitt. *Pteroyl-α-glutamylglutaminsäure und Pteroyl-α,γ-glutamylbiglutaminsäure*. Zur Darst. der *Pteroyl-α-glutamylglutaminsäure* (I) gingen Vff. von der *α-Glutamylglutaminsäure* aus, die mit *p-Nitrobenzoylchlorid* in ihr *p-Nitrobenzoylderiv.* verwandelt wurde. Die durch Red. der Nitrogruppe gewonnene *p-Aminobenzoyl-α-glutamylglutaminsäure* wurde mit 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin u. 2.3-Dibrompropionaldehyd nach WALLER u. Mitarbeitern (C. 1948. II. 739) kondensiert. I war beim Test mit *Lactobacillus casei* oder *Streptococcus faecalis* wenig aktiv. Vff. nahmen daher an, daß der Gärungs-L. casei-Faktor mindestens 1 γ-Bindung in der Peptidkette enthielte. Daher wurde *Pteroyl-α,γ-glutamylbiglutaminsäure* (II) auf folgendem Wege synthetisiert: *Glutaminsäurediäthylester* wurde mit dem γ-Säurechlorid des Carbobenzoxy-α-glutamylglutaminsäurediäthylesters kondensiert, die Carbobenzoxygruppe in Ggw. von Essigsäure abgespalten u. das Acetat des α,γ-Glutamylbiglutaminsäuretetraäthylesters in das *p-Nitrobenzoylderiv.* verwandelt. Der weitere Gang der Synth. entspricht der von I. Das Rohprod. von II war ebensowenig biol. wirksam wie I.



Versuche (alle FF. sind korrig.): *p-Nitrobenzoyl-α-glutamylglutaminsäure*, C₁₇H₁₉O₁₀N₃, aus W., F. 146—148°; [α]_D²⁰ = +8,12° (Aceton; c = 4). — *p-Aminobenzoyl-α-glutamylglutaminsäurediäthylester*, C₂₃H₃₃O₈N₃, durch katalyt. Red. der vorst. Verb. in ~5%ig. Essigsäure mit Pt-Oxyd bei ~20° u. gewöhnlichem Druck u. anschließender Veresterung mit A. u. HCl. *Hydrochlorid*, aus A., F. 166—168°. Aus der wss. Lsg. des Hydrochlorids wurde der freie Ester mit Pyridin ausgefällt, aus A., F. 114—115°; [α]_D²⁰ = -8,75° (A.; c = 2). — I. C₂₄H₂₈O₉N₃, Reinigung des rohen Kondensationsprod. durch Fällung von Begleitstoffen mit BaCl₂, Fällung von I als Zn-Salz, dann nach Umwandlung ins Na-Salz Fällung als Ba-Salz aus W. mit Äthylalkohol. Die freie Säure krist. aus Wasser. — *α-Glutamylglutaminsäure*, F. 184—185° statt 205° (vgl. BERGMANN u. ZERVAR, C. 1932. II. 1309). — *Carbobenzoxy-α,γ-glutamylbiglutaminsäurediäthylester*, C₃₁H₄₁O₁₁N₃, *Carbobenzoxy-α-glutamylglutaminsäurediäthylester* (vgl. HUTCHINGS u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 163. [1947.] 705) wurde in Chlf. mit PCl₅ ins Säurechlorid umgewandelt u. dieses ohne weitere Reinigung mit *Glutaminsäurediäthylester* umgesetzt; aus Chlf. mit Ae., F. 140,5—142°. — *α,γ-Glutamylbiglutaminsäurediäthylester*, C₂₃H₃₀O₁₀N₃, aus vorst. Verb. durch katalyt. Abspaltung der Carbobenzoxygruppe in verd. A. in Ggw. von Essigsäure mit Pd-Tierkohle. *Essigsäures Salz*, aus dem freien Ester in absol. Ae. mit wenig Eisessigkristallen, F. unscharf 78—81°. — *p-Nitrobenzoyl-α,γ-glutamylbiglutaminsäurediäthylester*, C₃₀H₄₀O₁₁N₃, aus A. mit W., F. 144—145°. — *p-Aminobenzoyl-α,γ-glutamylbiglutaminsäurediäthylester*, C₃₀H₄₁O₁₁N₃, aus vorst. Verb. durch Red. in

Fe-Staub u. HCl bei 50° 30 Min., dann bei 20° 4 Stdn.; aus verd. A., F. 146,5—150° (J. Amer. chem. Soc. 70. 1096—98. März 1948. Pearl River, N. Y., American Cyanamid Co.)

OHLF. 3800

J. H. Boothe, J. H. Mowat, B. L. Hutchings, R. B. Angier, C. W. Waller, E. L. R. Stockstad, J. Semb, A. L. Gazzola und Y. SubbaRow, *Pteroinsäurederivate*. 2. Mitt. *Pteroyl-glutamylglutaminsäure* und *Pteroyl-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäure*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Pteroyl-α-glutamylglutaminsäure u. die Pteroyl-α-γ-glutamylglutaminsäure nur sehr schwach im biol. Test mit *S. faecalis* u. *L. casei* wirksam waren, wurden die in der Überschrift genannten Säuren synthetisiert. Die *Pteroyl-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäure* wurde zwar nicht in reiner Form isoliert, doch zeigten die rohen Präpp., bezogen auf ihren Geh. an dieser Säure, eine ebenso starke biol. Wrkg. wie der natürliche *L. casei*-Faktor, dürfte also mit diesem ident. sein. Die präparative Reindarst. dieser Verb. wird auf anderem Wege angestrebt.

Versuche: *Carboboxy-γ-glutamylglutaminsäuretriäthylester*, C₂₄H₃₄O₉N₂. Carboboxyglutaminsäure-α-äthylester (NEUBERGER, C. 1937. I. 1672) wurde in Ae. mit PCl₅ ins Säurechlorid verwandelt (bei -10°) u. dieses ohne weitere Reinigung mit Glutaminsäurediäthylester kondensiert. Aus Ae., woraus es sich leicht gelatinös abscheidet, F. 91—92°. — *γ-Glutamylglutaminsäuretriäthylester*, C₁₆H₂₅O₇N₂, aus vorst. Verb. durch katalyt. Abspaltung der Carboboxygruppe in ~7,5% ig. Essigsäure mit 10% ig. Pd-Kohle. *Hydrochlorid*, aus Essigester oder Chlf. mit Ae., F. 132—133°; [α]_D²⁶ = -5,8° (W.; c = 4). — *p-Nitrobenzoyl-γ-glutamylglutaminsäure*, C₁₇H₁₈O₁₀N₃, aus vorst. Verb. mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in verd. NaOH, aus W. Kristalle, F. 194—195°. — *Pteroyl-γ-glutamylglutaminsäure*, C₂₄H₂₈O₉N₈. Vorst. Verb. wurde in ~10% ig. Essigsäure mit Pt-Oxyd katalyt. red. zur entsprechenden *p*-Aminobenzoylverb. u. diese, ohne vorher isoliert zu werden, mit 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin u. α.β-Dibrompropionaldehyd nach WALLER bei p_H 4 kondensiert. Reinigung durch Fällung der Begleitstoffe als Ba-Salz, Isolierung als Zn-Salz u. Umkristallisieren der freien Säure aus viel Wasser. Die biol. Wirksamkeit im Test mit *S. faecalis* betrug 70,9%, mit *L. casei* 62,9% des *L. casei*-Faktors. — *Tetraäthylester der Carboboxy-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäure*, C₃₁H₄₅O₁₂N₄, aus *γ*-Glutamylglutaminsäuretriäthylester in Chlf. mit dem Chlorid des Carboboxyglutaminsäureäthylesters, aus Chlf. mit Ae., F. 109—110°. — *γ-Glutamyl-γ-glutamylglutaminsäuretetraäthylester*, C₂₃H₃₉O₁₀N₃, aus vorst. Verb. durch Abspaltung der Carboboxygruppe in A. + 10% ig. Essigsäure mit Pd-Kohle. *Hydrochlorid*, aus Chlf. mit Ae., oder aus Essigester, amorph, F. 147—150°. — *Tetraäthylester der p-Nitrobenzoyl-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäure*, C₃₀H₄₂O₁₃N₄, aus A. Kristalle, F. 173—174°; [α]_D²³ = -4,0° (Eisessig; c = 2). — *p-Aminobenzoyl-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäuretetraäthylester*, C₃₀H₄₄O₁₁N₄, aus vorst. Verb. durch Red. mit Fe-Pulver in verd. A. mit konz. HCl bei 35—40°, Reinigung über das Hydrochlorid u. Abscheidung des freien Esters aus alkoh. Lsg. mit Pyridin, aus A. + Ae., Kristalle, F. 147—148°. — *Pteroyl-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäure*, aus vorst. Verb. durch Kondensation mit 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin u. α.β-Dibrompropionaldehyd. Das Rohprod. enthielt 23,4% der Säure. Biol. Wirksamkeit gegen *S. faecalis* 2,57%, gegen *L. casei* 70,6%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1099—1102. März 1948.)

OHLF. 3800

J. H. Boothe, J. Semb, C. W. Waller, R. B. Angier, J. H. Mowat, B. L. Hutchings, E. L. R. Stockstad und Y. SubbaRow, *Pteroinsäurederivate*. 3. Mitt. *Pteroyl-γ-glutamylglutaminsäure* und *Pteroyl-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäure*. (2. vgl. vorst. Ref.) Der *γ*-Monoester der Glutaminsäure wurde nach Nitrobenzoylierung in das *Azid I* übergeführt u. dieses mit Glutaminsäure bzw. deren Mono- oder Diester zu *p*-Nitrobenzoyldipeptiden umgesetzt, die nach Red. zu *p*-Aminobenzoyldipeptiden zum Aufbau der Pteroyldipeptide dienten. Das zur Synth. von Pteroyltriptiden benötigte *p*-Nitrobenzoyltriptid wurde erhalten entweder als Triäthylester durch Umsetzung von *I* mit *γ*-Glutamylglutaminsäuretriester oder als Monoester durch Umsetzung von *p*-Nitrobenzoyl-γ-glutamylglutaminsäure-*γ*-azid mit Glutaminsäuremonoester; weitere Veresterung führte zum Tetraäthylester. — *p-Nitrobenzoylglutaminsäure-γ-äthylester*, C₁₄H₁₆O₇N₂, F. 113—115° (Bzl.); [α]_D²⁵ = -10,8° (A.); [α]_D²⁵ = -15,06° (1n NaOH). — *p-Nitrobenzoylglutaminsäure-γ-hydrazid*, C₁₂H₁₄O₆N₄, F. 186—187° (Zers.); [α]_D²⁵ = -22,8° (1n HCl). — *p-Nitrobenzoyl-γ-glutamylglutaminsäurediäthylester*, C₂₁H₂₇O₁₀N₃, Hydrazid in *I* übergeführt, das mit Glutaminsäurediäthylester in der Kälte umgesetzt wurde, F. 161—162° (Essigester). — *p-Nitrobenzoyl-γ-glutamylglutaminsäure-γ-äthylester*, C₁₉H₂₃O₁₀N₃, aus *I* u. Glutaminsäure-*γ*-äthylester, F. 139° (A.); [α]_D²⁶ = -3,75° (0,5n NaHCO₃); [α]_D²⁶ = -8,75° (A.). — *p-Nitrobenzoyl-γ-glutamylglutaminsäure*, aus *I* u. Glutaminsäure. — *p-Aminobenzoyl-γ-glutamylglutaminsäuretriäthylester*, C₂₃H₃₃O₈N₃, durch Red. von vorst. Verb. mit Zn-Staub u. HCl bei p_H 3,5 u. Veresterung mit 10% ig. absol. alkoh. HCl u. Freisetzen des Amins aus dem Hydrochlorid mit Pyridin, F. 131—133° (A.); [α]_D²³ = -20,3° (A.). —

Pteroyl-γ-glutamylglutaminsäure, durch Kondensation von *p*-Aminobenzoyl-*γ*-glutamylglutaminsäure (aus der entsprechenden Nitroverb. durch Red. mit Zn-Staub u. HCl bei pH 3,5) mit 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin u. 2.3-Dibrompropionaldehyd (vgl. 2. Mitt., l. c.). — *p*-Nitrobenzoyl-*γ*-glutamyl-*γ*-glutamylglutaminsäuretriäthylester, C₂₈H₃₈O₁₃N₄, aus I u. *γ*-Glutamylglutaminsäuretriäthylesterhydrochlorid, F. 155—157° (verd. A.); [α]_D²⁵ = -26,5° (0,5n NaHCO₃). — *p*-Nitrobenzoyl-*γ*-glutamylglutaminsäure-*γ*-hydrazid-di-Na-Salz, C₁₇H₁₉O₉N₅Na₂, durch 90 Min. Kochen von *p*-Nitrobenzoyl-*γ*-glutamylglutaminsäure-*γ*-äthylester-di-Na-Salz u. Hydrazinhydrat in Methanol, hygroskop. Granula. — *p*-Nitrobenzoyl-*γ*-glutamyl-*γ*-glutamylglutaminsäure-*γ*-äthylester, C₂₄H₃₀O₁₃N₄, aus vorst. Verb., die nach Freisetzen der Säure aus dem Di-Na-Salz mit HCl in das Azid verwandelt wurde, das seinerseits mit Glutaminsäure-*γ*-äthylester umgesetzt wurde, F. 171—172° (W.); [α]_D²⁸ = -13,0° (A./W., 2:1); [α]_D²⁶ = +5,0° (0,5n NaOH). — *p*-Aminobenzoyl-*γ*-glutamylglutaminsäuretetraäthylester, aus vorst. Verb. durch Red. mit Zn-Staub u. HCl u. Verestern mit 10% ig. absol. alkoh. HCl. — *Pteroyl-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäure*, C₂₉H₃₃O₁₂N₉·H₂O, durch Kondensation von *p*-Aminobenzoyl-*γ*-glutamyl-*γ*-glutamylglutaminsäure-*γ*-äthylester, 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin u. 2.3-Dibrompropionaldehyd; die Estergruppe wird während des anschließenden Reinigungsprozesses abgespalten, der in mehrfacher Behandlung mit Adsorbentien u. Salzen, Variation von pH u. Temp. besteht. UV-Spektr. u. mikrobiol. Aktivität wie bei L. casei factor. Die beschriebene Synth. besteht aus weniger Stufen bei einfacheren Bedingungen u. besseren Ausbeuten als frühere Synthesen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2304—08. Juli 1949.) HELLMANN. 3800

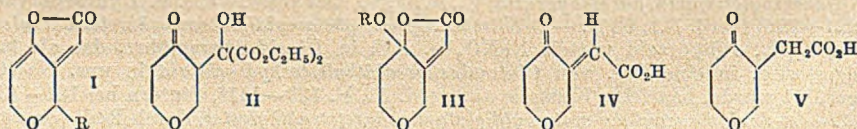
J. H. Mowat, A. L. Gazzalo, B. L. Hutchings, J. H. Boothe, C. W. Waller, R. B. Angier, J. Semb und Y. Subba Row, *Pteroinsäurederivate*. 4. Mitt. *Pteroyl-α-γ-glutamyl-diglutaminsäure*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. größerer Mengen an *Pteroyl-α-γ-glutamyl-diglutaminsäure* erfolgt zweckmäßig über *p*-Nitrobenzoyl-*α-γ-glutamyl-diglutaminsäuretetraäthylester*, der aus der Umsetzung von Nitrobenzoylglutaminsäure Diazid mit Glutaminsäuretriäthylester in Essigesterlsg. in Ggw. von NaHCO₃ gewonnen werden kann. — *p*-Nitrobenzoylglutaminsäuretriäthylester, C₁₆H₂₀O₇N₂, aus der freien Säure, absol. A. u. konz. H₂SO₄ durch 18std. Kochen, F. 96—98° (Chlf.-PAe.); 84,3% (Ausbeute). — *p*-Nitrobenzoylglutaminsäuredihydrazid, C₁₂H₁₆O₅N₆, aus vorst. Verb. u. Hydrazinhydrat, F. 221—222° (verd. A.); 98%. — *p*-Nitrobenzoyl-*α-γ-glutamyl-diglutaminsäuretetraäthylester* C₃₀H₄₂O₁₃N₄, Dihydrazid mittels NaNO₂ u. HCl in Diazid übergeführt, das als kalte Essigesterlsg. in eine Lsg. von Glutaminsäuretriäthylesterhydrochlorid in wss. NaHCO₃ eingerührt wurde, haarfeine Kristalle aus verd. A., F. 139—141°, Sintern bei 131—133°; 61%. — *p*-Aminobenzoyl-*α-γ-glutamyl-diglutaminsäuretetraäthylester*, durch Red. von vorst. Verb. mit Zn-Staub u. HCl bei pH 3 in wss. alkoh. Lösung. — *Pteroyl-α-γ-glutamyl-diglutaminsäure*, C₂₉H₃₃O₁₂N₉, durch Verseifen von vorst. Verb. (50 g) mit 0,5n wss. alkoh. NaOH, Red. mit Zn-Staub bei pH 3 zu *p*-Aminobenzoyl-*α-γ-glutamyl-diglutaminsäure* u. Kondensation ohne vorherige Isolierung mit 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin u. 2.3-Dibrompropionaldehyd (vgl. vorst. Ref.); Ausbeute 7,75 g Tetra-Na-Salz; nach biol. Prüfung nicht ident. mit L. casei factor. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2308—10. Juli 1949.) HELLMANN. 3800

J. Semb, J. H. Boothe, R. B. Angier, C. W. Waller, J. H. Mowat, B. L. Hutchings und Y. Subba Row, *Pteroinsäurederivate*. 5. Mitt. *Pteroyl-α-glutamyl-α-glutamylglutaminsäure*, *Pteroyl-γ-glutamyl-α-glutamylglutaminsäure*, *Pteroyl-α-glutamyl-γ-glutamylglutaminsäure*. (4. vgl. vorst. Ref.) Zur Sicherstellung der Konst. des L. casei factor wurden auch die restlichen noch verbleibenden 3 isomeren *Pteroyltriglutaminsäuren* synthetisiert, u. zwar unter Verwendung von *Carbobenzoxyglutaminsäureanhydrid* (I). Die Schlüsselsubstanz für alle 3 Synthesen ist *Carbobenzoxyglutamylglutaminsäureäthylester* (II), der durch Kondensation von I mit Glutaminsäure-*γ*-äthylester in W. gewonnen u. dessen Konst. durch alkal. Verseifung zu *Carbobenzoxy-α-glutamylglutaminsäure* (ident. mit der Säure von BERGMANN u. ZERVAS, Ber. dtsh. chem. Ges. 65. [1932.] 1192) gesichert wurde: ihr *Triäthylester* (III), C₂₄H₃₄O₉N₂, F. 104—106°, erwies sich als nicht ident. mit *Carbobenzoxy-γ-glutamylglutaminsäuretriäthylester* (vgl. vorst. Ref.). Zur Darst. der beiden ersten *Pteroyltriglutaminsäuren* wurde III mit Pd/H₂ decarboxyliert zum *α-Glutamylglutaminsäuretriäthylester* (IV), der ohne Isolierung mit I kondensiert wurde zu einem Prod., das sich nach vollständiger Veresterung als Gemisch zweier durch fraktionierte Kristallisation aus A. trennbarer isomerer *Carbobenzoxyglutamylglutamylglutaminsäuretetraäthylester*, C₃₁H₄₅O₁₂N₃, erwies. Beide wurden nach Red. in die *p*-Nitrobenzoylderiv. übergeführt, von denen sich eines als ident. mit *p*-Nitrobenzoyl-*γ-glutamyl-α-glutamylglutaminsäuretetraäthylester*, C₃₀H₄₅O₁₃N₄, F. 183—184°, erwies. Dieser konnte durch Kondensation von *p*-Nitrobenzoylglutaminsäure-*γ*-azid mit IV zum *p*-Nitrobenzoyl-*γ-glutamyl-α-glutamylglutaminsäuretriäthylester*, C₂₈H₃₅O₁₃N₄, F. 146—147° (bei langsamem Erhitzen) u. weiterer Veresterung synthetisiert werden, woraus sich für das andere Isomere

die Konst. eines *p*-Nitrobenzoyl- α -glutamyl- α -glutamylglutaminsäuretetraäthylesters, C₃₀H₄₂O₁₃N₄, hellgelbe Kristalle aus verd. A., F. 143—144°, ergab. Das 3. Isomere, *p*-Nitrobenzoyl- α -glutamyl- γ -glutamylglutaminsäuretetraäthylester, C₃₀H₄₂O₁₃N₄, Kristalle aus absol. A., F. 154°, wurde über folgende, meist nicht isolierte Zwischenstufen synthetisiert: II wurde als Di-Na-Salz über das *Hydrazid* in das *Azid* verwandelt u. dieses mit Glutaminsäure- γ -äthylester kondensiert zum *Carbobenzoxy- α -glutamyl- γ -glutamylglutaminsäure- γ -äthylester*, der zum *Tetraester* verestert, mit Pd/H₂ decarboxyliert u. *p*-nitrobenzoyliert wurde. — Alle 3 isomeren *p*-Nitrobenzoyltripectide wurden mit Zn-Staub zu den entsprechenden *p*-Aminoderivv. red. u. diese ohne Isolierung durch Kondensation mit 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin u. 2.3-Dibrompropionaldehyd zu den *Pteroylglutamylglutamylglutaminsäuren*, C₂₆H₃₃O₁₂N₉ · H₂O, aufgebaut. Alle 5 isomeren Pteroylglutaminsäuren besitzen im wesentlichen gleiche UV-Absorptionsspektren, die demjenigen der *Pteroylglutaminsäure* sehr ähnlich sind (in 0,1nNaOH Maxima gleicher Höhe bei 257, 286 u. 365 m μ , Minima bei 235, 265 u. 334 m μ ; in 0,1nHCl Maximum bei 290 m μ u. Minimum bei 262,5 m μ). Ein Vgl. der biol. Wirkungen ergab eindeutig, daß der *L. casei factor* mit *Pteroyl- γ -glutamyl- γ -glutamylglutaminsäure* ident. ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2310—15. Juli 1949.) HELLMANN. 3800

A. H. Cook, *Die Chemie der Penicilline*. Vf. gibt eine eingehende Übersicht der Chemie der *Penicilline* (I): Die bekannten I, erste Abbau- u. Syntheseverss., die ersten Äußerungen über die Konst. der I, Inaktivierungs-Rkk. u. Konst. der I, *Pseudopenicillin*, synthet. Verss., Chemie der *Thiazolidine* u. *Thiazoline*, *Oxazole* u. *Oxazolone*, β -Lactame, Unterss. zur Synth. der I u. *Penicillinanalogen*. — 160 Literaturangaben. (Quart. Rev. chem. Soc. 2. 203—59. 1948.) K. MAIER. 3850

R. B. Woodward und Gurbakheh Singh, *Die Konstitution von Patulin*. Vff. synthetisieren Verb. I (R = H) u. nennen sie im Hinblick auf die von ihnen früher (Quart. Rev. Chem. 2. [1948.] 53) für Patulin angenommenen Konst. *Desoxyapatulin*. I (R = H) ähnelt in seinen physikal. Eigg. denen des Patulins, was von Vff. als weitere Stütze für ihre dem Patulin zuerteilten Struktur (I, R = OH) angesehen wird. — *Ketol* II, C₁₂H₁₈O₇, durch Kondensation von Äthylmesoxalat mit Tetrahydro- γ -pyron, F. 58,5—60°. — *cis-Säure* III



(R = H), C₇H₈O₄, durch Erhitzen der II entsprechenden Säure mit Acetanhydrid u. Essigsäure, F. 122—123°, neben dem *Lactolacetal* III (R = CH₃CO), C₉H₁₀O₅, F. 121,5 bis 123°, u. der *trans-Säure* IV, C₇H₈O₄, F. 153°. — *Desoxyapatulin* (I, R = H), C₇H₈O₄, aus III (R = CH₃CO) u. Acetanhydrid-Essigsäure + H₂SO₄ nach SHAW (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2510), F. 46—48°. Der *Methylester* der durch Hydrierung von III (R = H) oder IV erhaltenen öligen *Säure* V gab dasselbe 2.4-Dinitrophenylhydrazon (F. 149—150°), wie man es aus der Säure erhielt, die BERGEL (C. 1946. I. 733) aus Patulin gewonnen hat. (J. Amer. chem. Soc. 71. 758—59. Febr. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

LEHMSTEDT. 3850

N. N. Schorygina, T. Ja. Kefeli und A. F. Ssemetschkina, *Die Spaltung des Lignins durch metallisches Natrium in flüssigem Ammoniak*. In fl. NH₃ bei -33° wird *Lignin* (I) durch metall. Na in niedermol. Stoffe gespalten. Kupferammoniak-I gibt 28% an monomeren arom. Stoffen. Aus den aus alkal. Lsg. durch Ae. extrahierbaren Stoffen läßt sich im wesentlichen *Dihydroeugenol* isolieren, in geringen Mengen ein fester KW-stoff, C₁₈H₁₄. Aus der sauren Lsg. isolieren Vff. 1-(*l*-Oxy-3'-methoxyphenyl)-propanol-2. Der Ansicht von FREUDENBERG, daß dem I eine Benzofuranstruktur zugrunde liegt, wird entgegengetreten, dagegen wird ein Aufbau der I-Ketten aus β -Oxyhydroconiferylalkohol angenommen wie auch die Anwesenheit von Acetal- u. Halbacetalbindungen. Letztere werden bei Säurebehandlung von I unter Bldg. von akt. Phenoxyketongruppierungen gespalten, die durch Säurekondensation zu cycl. Systemen führen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 689—92. 11/2. 1949. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ULMANN. 3900

D₃. Makromolekulare Chemie.

H. G. Higgins und K. F. Plomley, *Untersuchung der rheologischen Eigenschaften rasch eindickender kolloidaler Systeme mit Hilfe des Stormer-Viscosimeters*. Mit einem STORMER-Viscosimeter bei dem durch Veränderung der effektiven Länge des Innenzylinders die Endeffekte ausgeschaltet werden, wird bei NEWTONschen Fll. strenge Proportionalität

zwischen der Viscosität u. dem angehängten Gewicht sowie der Zeit für eine beliebige Zahl von Umdrehungen erhalten. Es werden wss. Lsgg. bei 25° von *Casein-Kalk-Wasserglas*, *Casein-NaOH*, *Harnstoff-Formaldehydharz-H₂SO₄-Harnstoff* u. *Resorcinformaldehydharz-Formaldehyd* untersucht u. der plötzliche Übergang vom NEWTON'schen Fließen in einen Zustand, in dem die Viscosität zeitlich ansteigt, beobachtet. — Da nach der Definition des BRITISH RHEOLOGIST CLUB das Kriterium für NEWTON'sches Fließen, die Proportionalität zwischen Scherspannung u. Schergeschwindigkeit zu beliebiger Zeit u. dem Scherweg u. der Scherdauer bei konstanter Spannung darstellt u. sich auf rein rheolog. Eigg. bezieht, bei denen keine strukturellen Veränderungen vor sich gehen, ist es möglich, die beiden Kategorien dennoch zu unterscheiden. (Nature [London] 163. 22—23. 1/1. 1949. Melbourne, Council for Sci. and Industrial Res., Div. of Forest Products.) UMSTÄTTER.4000

M. G. Evans und N. Uri, *Photochemische Polymerisation in wässriger Lösung*. Vff. geben einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Hypothese von RABINOWITCH (Rev. mod. Physics 14. [1942.] 112), nach der Lichtabsorption eine Red. von Metallion u. Oxydation des Anions zu einem Atom oder Radikal bewirkt, z. B. $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}\text{OH}$. Der experimentelle Befund basiert auf der Fähigkeit der photochem. gebildeten Radikale oder Atome, die Polymerisation von Vinylverb. unter Bedingungen ($h\nu > 300 \text{ m}\mu$) einzuleiten, unter denen keine direkte Polymerisation der entsprechenden Monomeren stattfinden würde. Die Verss. wurden mit *Acrylnitril* u. *Methylmethacrylat* durchgeführt. Photored. u. Polymerisation wurden an Lsgg. von Eisen(III)-Ionen beobachtet, die *Fluorid*-, *Chlorid*-, *Oxalat*- u. *Citrat*-Ionen enthielten mit p_H -Werten, bei welchen die Konz. des Ionenpaares $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$ gering ist. Spektrophotometr. Messungen ergaben das Vorhandensein eines $[\text{Fe}^{3+}\text{F}^-]$ -Komplexes in wss. Lösung. Vff. nehmen an, daß die akt. Photosensibilisatoren $[\text{Fe}(\text{OH})]^{++}$, $[\text{FeCl}]^{++}$, $[\text{FeF}]^{++}$, $[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+$ u. $[\text{FeHCitr.}]^+$ sind. $[\text{FeBr}]^{++}$ u. $[\text{FeSCN}]^{++}$ erweisen sich für Polymerisation zu langen Ketten als inakt., obwohl $\text{Fe}(\text{III})$ -Ionen red. werden u. das ungesätt. Monomere während der Bestrahlung verschwindet. Nach BAXENDALE, EVANS u. COWLING (unveröffentlicht) addiert sich das Br-Atom an die C=C-Bindung u. bildet einfache Additionsverb. oder Polymere kleiner Kettenlänge. Bei Verwendung von $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$ wird ein Methylmethacrylatpolymeres vom Mol.-Gew. 120000 erhalten, entsprechend einer Kettenlänge von 1200. Mit $\text{Fe}^{3+}\text{Cl}^-$ bekamen Vff. ein Polymeres vom Mol.-Gew. 20000, das an jedem Ende ein Chloratom enthielt. $\text{Ce}^{4+}\text{OH}^-$ u. $\text{Pb}^{2+}\text{Cl}^-$ erweisen sich ebenfalls als befähigt, die Polymerisation von Vinylverb. einzuleiten. (Nature [London] 164. 404—05. 3/9. 1949. Manchester, Univ., Dep. of Chem.) E. JAHN. 4010

Avery A. Morton und Hugh E. Ramsden, *Polymerisation*. 8. Mitt. *Die Einwirkung von metallierenden Reagenzien auf Kautschuk*. (7. vgl. C. 1948. I. 311.) Bei der Einw. von metallierenden Reagenzien auf *Naturkautschuk* oder auf *Polybutadiene* u. *Polysoprene*, die mit Alfkatalysatoren hergestellt sind, bilden sich Gele. Die Menge des gebildeten Gels nimmt mit zunehmender Aktivität des Reagenzes zu. Zunehmende Aktivität in der Reihe: *Na-Alkoholat-1-Pentenyl-Na-Phenyl-Na-Amyl-Na*. *Na* u. *K* bilden keine Gele bei Naturkautschuk. Unter scharfen Bedingungen wirken diese Metalle metallierend auf Fluoren, Triphenylmethan u. Diphenylmethan. Auf Toluol wirken sie nur schwach ein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1312—35. Sept. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.) LANTZSCH. 4010

Avery A. Morton, Richard P. Welcher, Frances Collins, Siegfried E. Penner und Robert D. Coombs, *Polymerisation*. 9. Mitt. *Metallierung während der Alfin-Polymerisation von Butadien und die Gelbildung*. (8. vgl. vorst. Ref.) Bei der Alfinpolymerisation von *Butadien* geht die Bldg. minimaler Mengen an Gel parallel mit einem Maximum an Umsatz. Ungenaue Dosierung oder ein großer Überschuß an Katalysator verursachen die Gelbldg. bei der Polymerisation. (J. Amer. chem. Soc. 71. 481—86. Febr. 1949.) LANTZSCH. 4010

Avery A. Morton und Ernest L. Little jr., *Polymerisation*. 10. Mitt. *Metallierung von Alkylarylkohlenwasserstoffen und ihre Anwendung bei der Polymerisation von Butadien*. (9. vgl. vorst. Ref.) Eine Reihe von Alkylaryl-KW-stoffen wird mit *Amyl-Na* metalliert. *Isopropylbenzol* u. *tert.-Butylbenzol* werden im Kern metalliert. *Äthylbenzol*, *p-Cymol*, β -*Methylnaphthalin*, *Diphenylmethan* u. *Triphenylmethan* werden in der Seitenkette metalliert, vorzugsweise an einer Alkylgruppe, wenn mehrere Möglichkeiten bestehen. — *Benzyl-Na* ist ein mäßiger Alfkatalysator. Andere metallierte Alkylarylverb. sind schlechte Katalysatoren. *Acenaphthen* u. *Fluoren* zerstören die Aktivität von Alfkatalysatoren u. zeigen keine katalyt. Aktivität, wenn sie metalliert sind. (J. Amer. chem. Soc. 71. 487—89. Febr. 1949.) LANTZSCH. 4010

Turner Alfrey jr. und Harry Wechsler, *Friedel-Crafts-Mischpolymerisation*. Mischpolymerisation von 1. *Styrol* (I) mit *p-Chlorstyrol* (II) u. 2. α -*Methylstyrol* (III) mit II,

beides in CCl_4 mit SnCl_4 als Katalysator. Mit steigendem Geh. an II nimmt die Durchschnitts-Rk.-Geschwindigkeit ab. Der Geh. an II im Polymeren ist geringer als in der Monomerenmischung. II lagert sich schneller als I an Radikale von I u. II an. Bei der Anlagerung an Carboniumionen ist es umgekehrt. — Reihenfolge der Reaktivitäten mit Carboniumionen: $\text{III} > \text{I} > \text{II} > 2,5\text{-Dichlorstyrol}$ u. *Methacrylsäuremethylester*. Einführung von elektronenziehenden Chloratomen in den Benzolring von Styrol verändert die Reaktivität der Doppelbindung gegenüber Carboniumionen, u. Einführung der elektronenliefernden Methylgruppe in α -Stellung erhöht sie. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4266—67. Dez. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Inst. of Polymer Res.)

LANTZSCH. 4010

R. E. Florin, *Bemerkung über Friedel-Crafts-Mischpolymerisation*. Ähnliche Resultate wie sie ALFREY u. WECHSLER (vgl. vorst. Ref.) erzielten, erhielt Vf. bei der Mischpolymerisation von *Styrol* mit *2,5-Dichlorstyrol* in Äthylchlorid mit AlCl_3 als Katalysator bei 0°. Unter gleichen Bedingungen entsteht aus *Styrol-Vinylidenchlorid* nur Polystyrol, aus *Vinyl-n-butyläther-Vinylidenchlorid* nur Polyäther u. aus *Styrol-Vinyl-n-butyläther* bei niederem Styrolgeh. ein fl. Prod. u. bei hohem Styrolgeh. ein halbfestes Prod. mit hohem Polyäthergehalt. — Bei der Mischpolymerisation von *Styrol* mit *2,5-Dichlorstyrol* in Ggw von SnCl_4 ergeben sich ähnliche Resultate wie mit AlCl_3 . (J. Amer. chem. Soc. 71. 1867 bis 1868. Mai 1949. Lincoln, Univ. of Nebraska, Dep. of Chem. and Chem. Engng.)

LANTZSCH. 4010

Ernst Jenckel und Hanns Wilsing, *Das Kristallisieren und Schmelzen eines hochpolymeren Stoffes, am Beispiel des Polyurethans*. An Hand des *Igamid U*, eines durch Polykondensation von 1,4-Butandiol u. 1,6-Hexandiisocyanat entstandenen Polycarbaminsäureesters (Polyurethan) wurde Kristallisation u. Schmelzen fadenförmiger Hochpolymerer therm., viscosimetr. u. mkr. verfolgt. Unvorbehandeltes krist. Polyurethan schm. bei 173—184°. Vorheriges Temp. erhöht die Schmelztemp. auf maximal 190°. Beim Abkühlen kristallisieren nur diejenigen Schmelzen, die zuvor mindestens auf 190° erhitzt waren, u. zwar bei langsamer Abkühlung ab 172°. Schmelzen, die nicht über die maximale Schmelztemp. gebracht werden, kristallisieren nur wenig u. ändern auch ihre Fließgeschwindigkeit auf verschied. Kurven bei an- u. absteigenden Temp., die außerdem von der therm. Vorgeschichte u. der maximal erreichten Temp. abhängig sind. Dieses Syst. von Hysteresiskurven geht nach dem Erhitzen über die maximale Schmelztemp. von 190° in eine einzige, hysteresefreie Kurve über. Das kristalline Polyurethan bildet sogenannte „Sphärolithe“ mit charakterist. radialer Struktur infolge Einlagerung weiterer Ketten zwischen den Ketten. Diese enthalten neben amorphen Bereichen in verschied. Anteilen kristalline Bereiche verschied. Schmelztemp., d. h. verschied. Ordnungszustände mit mehr oder weniger Baufehlern. Die fehlerfreien, d. h. maximal geordneten krist. Bereiche schmelzen bei 190°. Mit zunehmender Fehlordnung sinkt die Schmelztemp. ab. In ein u. demselben Sphärolithe bestehen kristalline Bereiche verschied. Ordnungszustände nebeneinander. Beim opt. Schmelzpunkt, wo seine radiale Ordnung zusammenbricht, verschwindet das polarisationsmkr. Sphärolithbild. Die dabei entstehende Schmelze enthält noch eine kleine Anzahl kristalliner Bereiche, die eine weitmaschige Vernetzung derselben bis zum Schmelzen der letzten bei 190° aufrechterhalten. Aus einer solchen n., d. h. nicht mehr vernetzten Schmelze entstehen beim Abkühlen zunächst Sphärolithe mit kristallinen Bereichen maximaler Fehlordnung u. einer Schmelztemp. von 172°. Aus den nur vernetzten Schmelzen dagegen entstehen kristalline Bereiche maximaler Fehlordnung nur in geringem Umfange u. Sphärolithe überhaupt nicht. Bei hinreichend langem Verweilen bei hohen Temp. (Temp. unterhalb der Schmelztemp. nimmt der kristalline Anteil auf Kosten des amorphen u. der Ordnungszustand der ersteren zu. (Z. elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 4—12. Jan. 1949.) WALTER SCHULZE. 4010

Fred Karush und Martin Sonnenberg, *Wechselwirkung von homologen Alkylsulfaten mit Rinderserumalbumin*. Vf. beschreiben die reversible Bindung von Rinderserumalbumin mit geradkettigen Alkylsulfaten: Na-Dodecyl-, Na-Decyl- u. Na-Octylsulfat. Die Bindung von Alkylsulfaten mit Albumin wurde nach der Gleichgewichtsdialyse bestimmt. Um die Werte der thermodynam. Funktionen ΔH u. ΔS für den Bindungsvorgang zu berechnen, wurden die Vers. bei 25—28° u. bei 1—2° durchgeführt. Die colorimetr. Best. beruht darauf, daß Octyl- u. höhere Alkylsulfate Verb. mit Rosanilinhydrochlorid eingehen, die mit organ. Lösungsmitteln extrahiert werden können. Um thermodynam. Berechnungen durchführen zu können, muß die Bldg. von Micellen vermieden werden. Die Abweichung der Bindungskurven von dem Massenwirkungsgesetz konnte nicht mit dem elektrostat. Effekt erklärt werden. Eine neue heterogene Theorie, die sich auf die partikuläre Verteilung der inneren Bindungskonstanten gründet, gibt eine befriedigende Erklärung. Die Werte für die thermodynam. Funktionen ΔF° , ΔH° u. ΔS° für den Bindungsvorgang wurden berechnet u. die Wichtigkeit der Entropie betont. Aus den vor-

liegenden Ergebnissen werden strukturelle Folgerungen abgeleitet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1369—76. April 1949. New York, Univ., Coll. of Med.) DÖRNER. 4070

Karl-Helz Arnold, Polarographie und Konstitution organischer Verbindungen. Neue Folgerungen aus dem polarogr. Strom-Spannungskurven einiger aliph. u. arom. Nitroverbindungen. (63 gez. Bl. m. eingekl. Abb.) 4^o (Maschinenschr.) Erlangen, Naturwiss. F., Diss. v. 1/8. 1948.

E. R. Blout, W. P. Hohenstein and H. Mark, Monomers. New York, London: Interscience Pub. 1949. \$ 7.50.

Hans Höhn, Untersuchungen zur Synthese von Thiazolylbarbitursäuren. (63 gez. Bl.) 4^o (Maschinenschr.) Greifswald, Phil. F., Diss. v. 12/4. 1949.

I. Ss. Ioffe, Organische Chemie. M.-L. Goschmisdat. 1949. (464 S.) 13 Rbl. 20 Kop. [russ.].

Howard J. Lucas and David Pressman, Principles and Practice in Organic Chemistry. New York: John Wiley. 1949. (557 S.) \$ 6.—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Jean Rostand, *Inoculierung von Zellen und chemischen Substanzen in das unreife Froschei*. Unreife Eier von *Rana temporaria* wurden mit Nadeln angestochen, die in *Phenol* (¹/₁₀₀₀₀), *Trypaflavin* (¹/₂₀₀₀₀) usw. getaucht worden waren. Nach Reifung u. Befruchtung zeigten sie eine n. Entwicklung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 83—84. Jan. 1949.) JUNG. 4150

Armin Kutzsche, *Ätiologie und Immunotherapie der Experimentallumoren*. Zusammenfassende Literaturübersicht über das in der Überschrift genannte Thema. (Med. Mschr. 3. 493—98. Juli 1949. Frankfurt/Main, Univ., Hygien. Inst.) GIBIAN. 4160

Carl Dittmar, *Die Wirkung von Ultraschallwellen auf Carcinomzellen in vitro*. Der Einfl. des Ultraschalls (US) auf pflanzliche u. tier. Zellen wirkt sich zunächst an der Zelloberfläche aus. Die mechan. Zerstörung wird (mkr. sichtbar) eingeleitet durch starke Blasenbildg. unter der Zellmembran. Carcinomzellen in vitro werden bei kurzer Beschallung nicht zerstört, wenn sie sich gegenseitig berühren (bei längerer Einw. erfolgt Schädigung durch die auftretende Wärme). Carcinomzellen, die sich nicht berühren, werden gegen die mechan. Wrkg. der US-Wellen weitgehend geschützt durch *Proteine* von stäbchenförmiger Struktur (Gelatine, Fibrin u. a., auch in Ascites-Fl. u. Pferdeserum). Die in vitro beobachteten Erscheinungen an der Zellmembran werden mit dem Wasserbindungsvermögen eingelagerter hydrophiler Phosphatide in Zusammenhang gebracht. Die Schutzwrgk. der Proteine dürfte einmal auf die Verminderung der Relativgeschwindigkeit des US u. zweitens auf einer Strukturverdichtung der Zellmembran beruhen. — In vivo beschallte Tumorzellverbände werden vorwiegend durch Gefäßschädigung in ihrem Wachstum gehemmt. — Hämolyseverss. mit US zeigen entsprechende Ergebnisse. (Z. ges. exp. Med. 115. 82—90. 1949. Frankfurt/M., Paul-Ehrlich-Inst., Abt. für Krebsforsch.) SCHLOTTMANN. 4160

Hans Wild, *Versuch einer Behandlung primärer Lungentumoren mit Stickstofflos (Nitrogen-Mustard)*. (Vorläufige Mitt.) Das *Stickstofflospräp. C 866* der CIBA-WERKE, ein *Methyldichloräthylamin* wurde (4—8 mg in 20 cm³ NaCl-Lsg. in 2—3 tägigen Intervallen intravenös) bei prim. Lungentumoren verabreicht. Die Applikationsart vermeidet thrombo-plebit. Erscheinungen; 2—4 Stdn. nach Gabe tritt Übelkeit, bisweilen Erbrechen auf. Nach der 5.—7. Injektion nehmen die Beschwerden zu. Insgesamt wurden bis zu 14 Einzelinjektionen verabreicht. Bei 4 von 8 Patienten wurde objektive Besserung erreicht. Die histolog. Carcinomdiagnose war aber in diesen Fällen nicht gestellt worden. (Klin. Wschr. 27. 232—34. 1/4. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., II. Med. Klinik.) JUNG. 4160

Walter Heep, *Colchicinsalbe in der Behandlung oberflächlicher Carcinome*. *Colchicin* ist in seiner Wrkg. der operativen u. Strahlenbehandlung der Carcinome unterlegen u. meist nur zusätzlich zu den beiden anderen Behandlungsweisen oder beim Versagen der letzteren anzuwenden. (Dtsch. med. Wschr. 74. 971—72. 12/8. 1949. Wiesbaden, Röntgeninst. Dr. Fürstenau.) MARSSON. 4160

Bureau of Medicine and Surgery, Supplement to the United States Naval Medical Bulletin on Preparation and Measurement of Isotopes and Some of their Medicine Aspects. Washington: Superintendent of Documents, Government Printing Office. 1948. (215 S.).

J. M. Johlin, Introduction to Physical Biochemistry. 2nd ed. London: Cassell. 1949. (246 S.) 27s. 6d.

William E. Sirl, Isotopic Tracers and Nuclear Radiations with applications to biology and medicine. New York, London: Mc Graw-Hill. 1949. (653 S.) £ 5 6s. 6d.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

André Boivin, Jacques Callot, Robert Tulasne und Roger Vendrely, *Die Grenze zwischen den Viren und Bakterien ist nicht durch die Größe gegeben: Sie wird lediglich charakterisiert durch die physiologischen Eigenschaften*. Nach Ansicht der Vff. stellt das Virus die höchste

Stufe des Parasitismus dar, das einst noch ein selbständiges Leben (wie Bakterien) führte. Die Fähigkeiten zur Bldg. eines eigenen Fermentsyst. zur Assimilation u. zur Erzeugung freier Energien sind verlorengegangen. Hierfür werden die Fermente der Wirtszelle herangezogen. Dadurch ergibt sich auch die weitgehende Wirtszpezifität der Viren. Ihre Größe beträgt 10—1000 $\mu\mu$. Bakterien besitzen ein für das Leben notwendiges Fermentsyst., sind nicht spezif. an den Wirt gebunden; sie können auf künstlichen Nährböden gezüchtet werden. Die *Brucella*-Arten sind ultrafiltrierbar. Gewisse *Proteus*-Arten können unter bestimmten Kulturbedingungen in submk. Formen übergehen, die sich außerhalb des Wirtes vermehren. Eine Klassifizierung der Mikroorganismen wird daher lediglich auf physiol. Grundlage erfolgen müssen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 1463—64. 9/5. 1949.) BRAUNITZER. 4300

He. Füchtbauer und H. Theismann, *Zur Wirkung des Ultraschalls auf Bakterien*. Vff. beschalteten 24 Stdn. alte Kulturen von *Sarcina* u. *Bacterium prodigiosum* in 0,85% ig. NaCl-Suspension mit Intensitäten von 2—5,3 W/cm². Bei Luftbegrenzung der Suspension trat Sprudelbldg. auf u. — wahrscheinlich durch den mechan. Effekt bedingt — gesteigerte Koloniebldg. bei *Sarcina*, starke Abtötung bei *B. prodigiosum*. Die bei Vermeidung der Sprudelbldg. erzielte viel geringere Wrkg., deren Stärke sehr von der Ausgangstemp. der Fl. abhing, dürfte eine Wärmewrkg. des Ultraschalls sein. (Naturwiss. 36. 346—47. Nov. 1949. Göttingen, Univ., Inst. für Mikrobiol. u. Hautklinik.) ERXLEBEN. 4320

Louis Gerstenfeld und Bernard Witlin, *Freie Halogene. Eine vergleichende Studie ihrer Wirkungen als baktericide Agenzien*. Die baktericide Wrkg. von Cl, Br u. J wird gemessen u. für J am größten gefunden. (Amer. J. Pharmac. Sci. support. publ. Health 121. 95—106. März 1949.) MARSSON. 4320

W. Berends, *Biochemie der Antibiotica*. Zusammenfassender Bericht über Chemie, Entstehungs- u. Wirkungsweise derjenigen Antibiotica, die deutlich eine Biogenese aus Aminosäuren erkennen lassen: die *Penicilline*, *Gramicidin*, *Tyrocidin*, *Allicin*, *Aspergillinsäure*, *Lycoramasmin* u. a. mehr. (Chem. Weekbl. 45. 55—60. 22/1. 1949.) ERXLEBEN. 4340

—, *Penicillin und Streptomycin*. Zusammenfassung der Berichte einer Tagung der Niederländ. Vereinigung für Biochemie im Mai 1948. (Chem. Weekbl. 45. 53—54. 22/1. 1949.) ERXLEBEN. 4340

A. J. Ultée, *Chemie des Streptomycins*. Zusammenfassender Bericht über Chemie u. Wirkungsweise des *Streptomycins*. (Chem. Weekbl. 45. 61—64. 22/1. 1949.) ERXLEBEN. 4340

F. Dekking, *Vorläufige Mitteilung über die Wirkung des Subtilins*. Das aus *Bac. subtilis* gewonnene Antibioticum hat im allg. dasselbe Bakterienspektr. wie Penicillin u. wirkt außerdem auf *M. tuberculosis*. Diese Wirkungen in vitro sind auch in vivo demonstriert worden. Die verschied. Stämme der Tuberkelbacillen zeigen beträchtliche Unterschiede der Empfindlichkeit. Das Mittel ist auffallend wenig giftig; Mäuse, denen einen Monat lang täglich eine therapeut. Dosis des Mittels subcutan injiziert wird, zeigen keine Spur einer lokalen Reizung. (Chem. Weekbl. 45. 343—44. 21/5. 1949.) WESLY. 4340

A. Je. Kriss und Je. A. Rukina, *Mikrobiologie des Schwarzen Meeres. Verteilung von Mikroorganismen in den Wasserschichten des Schwarzen Meeres*. Mikrobiol. Unterss. auf speziellen Seestationen weit von der Küste zeigen, daß sich im Schwarzen Meer ein kontinuierlicher Verlagerungsprozeß der Mikroorganismen von der oberen O₂-haltigen Wasserzone zu der tieferen H₂S-haltigen Wasserzone bzw. zu der Zone am Meeresgrund vollzieht. Bei der Passage durch die H₂S-haltige Zone sterben manche Mikroorganismenarten infolge des Mangels an O₂ ab, während andere (fakultativ anaerobe) Arten den Meeresgrund erreichen. Dort finden viele Arten günstige Bedingungen für ihre Entwicklung. Dies weist auf die sich am Meeresgrund vollziehenden intensiven mikrobiol. Zersetzungsprozesse der organ. Stoffe hin. (Микробиология [Microbiol.] 18. 141—53. März/April 1949.) GORDIENKO. 4350

K. Peter Eymer und Nepomuk Zöllner, *Die Brauchbarkeit neuerer Leberfunktionsproben am Serum*. Der Cephalin-Cholesterin-Flockungstest u. der Thymol-Trübungstest sind empfindliche Proben der Leberfunktion; auffallend ist die Empfindlichkeit des letzteren bei cardialer Stauung. Beide Teste sind bei mechan. Ikterus meist negativ u. darum differentialdiagnost. verwendbar, bes. wenn man nur 3—4fach positive Cephalinflockungen als beweisend für einen Leberschaden ansieht. Bemerkenswert ist die Empfindlichkeit des (modifizierten) WELTMANN-Bandes. (Dtsch. med. Wschr. 74. 763—66. 17/6. 1949. München, Städt. Krankenhaus Mariahilf u. Univ.-Nervenklinik.) MARSSON. 4370

R. Brandner, *Beitrag zu den Nebenwirkungen des TBI. Beobachtungen über Sensibilisierung von Nahrungsmittelweiß durch TBI*. 4 mit TBI behandelte Patientinnen bekamen auf Käse u. Fischeiweiß allerg. Symptome. Wahrscheinlich geht das *Thiosemicarb-*

azon als Hapten mit Nahrungsmittelleiweiß eine Verb. zum Vollantigen ein u. wirkt dadurch sensibilisierend. (Dtsch. med. Wschr. 74. 926—27. 29/7. 1949. Freiburg i. Br., Univ., Med. Klinik.) MARSSON. 4372

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Hans Baumann, *Die konstitutionelle Anpassung der Kulturpflanzen an die Wasserversorgung*. Die bei ganz unterschiedlicher Wasserversorgung von Kulturpflanzen beobachtete gleichhohe Ertragsbildg. führte zur Aufstellung einer Theorie xerophyt. u. xerophyt. Pflanzenkonstitution. Unter Anführung von Beispielen wird darauf hingewiesen, daß pflanzenbauliche Erfahrungen auf Sand- u. Moorböden in jeder Beziehung für die Konstitutionstheorie sprechen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 46. 176—90. 1/7. 1949. Berlin, Univ., Inst. für Kulturtechnik.) FAHRENHOLZ. 4400

Roger David, *Der Einfluß der Kältehärtung auf die Glucoside des Albumens im Getreidekorn*. (Vgl. C. 1949. I. 1005.) Durch Einw. tiefer Temp. wird in der Albumenschicht des Getreidekorns eine Anhäufung lösl. Glucoside erzeugt. Diese stehen der Keimpflanze sofort zur Verfügung, die bei kälteresistenten Sorten ebenfalls reicher an lösl. Glucosiden (I) ist als bei unbehandelten. Dagegen liegt der Geh. an unlösl. I im Albumen des Getreides nach der Kälteeinw. niedriger als bei n. Körnern. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 228. 1242—43. 4/4. 1949.) ERXLBEN. 4420

Jean Roche und Marcelle Lafon, *Über das Vorkommen von Dijodtyrosin in den Laminarien. Laminaria flexicaulis u. L. saccharina* wurden nach der Meth. von ROCHE u. MICHEL (Biochim. Biophys. Acta 1. [1947.] 335) auf ihren Geh. an Mono- u. Dijodtyrosin (I) u. an Thyroxin (II) untersucht. I wurde in geringer Menge gefunden, während die Jodproteine der Algen prakt. kein II enthielten. Das Jod ist in den Laminarien also hauptsächlich in anorgan. Bindung enthalten; seine physiol. Bedeutung konnte noch nicht erkannt werden. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 229. 481—82. 22/8. 1949.) ERXLBEN. 4420

J. Rietsema, *Über den Einfluß des p_H auf das Wachstum von Koleoptilstücken von Avena*. (Vorläufige Mitt.) Zu den Verss. wurden Koleoptilen von SVALÖFS „Siegeshafer“ (3 Tage alt, im Dunkeln gezüchtet, Schnittstücke von 1,5 mm Länge) verwendet. Durch Änderung der Außen-Fl. konnte nur das p_H der äußeren Protoplasmaschichten beeinflusst werden. Die Wrkg. des p_H auf das Wachstum der Schnittstücke, mit einem Optimum bei p_H 4,2, entsprach den Angaben von VAN SANTEN (Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 41. [1938.] 513). Ohne den Einfl. des p_H zu verändern, steigerte Zusatz von Glucose (I) zur Außen-Fl. das Wachstum beträchtlich. Indol-3-essigsäure (II) wirkte wachstumsfördernd unter Verschiebung des optimalen p_H nach 4,8—5,2. Bei längerer Versuchsdauer trat nach 10—12 Stdn. eine optimale Wrkg. von II bei p_H 5,6—6,0 auf. Zusatz von I + II steigerte den Einfl. von II bei allen p_H-Werten, bes. jedoch bei 5,9. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 1039—50. Nov. 1949. Utrecht, Rijksuniv., Botan. Labor.) ERXLBEN. 4480

Richard Harder und Helene van Senden, *Antagonistische Wirkung von Wuchsstoff und „Blühhormon“*. In Verss. mit *Kalanchoë Bloßfeldiana* wurde beobachtet, daß steigende Zufuhr von Heteroauxin zunehmende Hemmung der Blütenbildg. zur Folge hatte. Die angewandten Wuchsstoffkonz. förderten das vegetative Wachstum der Pflanzen (Verlängerung des Sprosses, Vermehrung der Laubblätter). (Naturwiss. 36. 348. Nov. 1949. Göttingen, Univ., Botan. Anstalten.) ERXLBEN. 4485

E₅. Tierchemie und -physiologie.

H. O. Schild, *Histamin-Entbindung durch Ammoniak*. Histamin wird aus dem Muskel durch eine Ammoniumchloridlg. quantitativ in Freiheit gesetzt. Der Effekt hängt vom p_H der Lsg. ab u. geht der Menge an undissoziiertem NH₄OH in der Lsg. parallel. NaCl- u. KCl-Lsgg. mit dem gleichen p_H sind unwirksam. (Nature [London] 164. 24—25. 2/7. 1949. London W. C. 1, Univ. Coll., Pharmacol. Labor.) BRANDT. 4520

Tore Hultin und Richard Herne, *Aminosäureanalyse der basischen Proteinfraction von Spermienkernen einiger Invertebraten*. Vff. stellen bas. Samenproteine einiger Seeigel- u. Molluskenarten [*Patella vulgata* (L.), *P. coerulea* (L.), *Arbacia lixula* (L.), *Brissopsis lyrifera* (Forb.), *Echinocardium cordatum* (Penn.)] nach der früher beschriebenen Meth. (HULTIN, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 24. No. 1 [1947.]) dar u. untersuchen diese mit mikrobiol. Methoden auf ihren Geh. an Arginin (I), Histidin, Lysin (II), Isolecin, Leucin, Phenylalanin (III), Prolin, Thyreonin, Tryptophan (IV), Tyrosin (V), Valin, Glutaminsäure (VI), Cystin, Cystein u. Methionin. III, IV, V, VI u. Asparaginsäure konnten in merklichen Mengen nicht festgestellt werden. Die Seeigelproteine sind gekennzeichnet durch einen sehr hohen Geh. an II, die Molluskenproteine durch ihren Reichtum an I. Chem. stellen die Proteine Zwischenstufen zwischen Protaminen u. Histonen dar. (Ark.

Kem. Mineral. Geol., Ser. A 26. Nr. 20. 1—8. 1949. Stockholm, Wenner-Gren's Inst. f. exp. Biol.) SCHORMÜLLER. 4520

E. C. Dodds, *Synthetische Östrogene*. Kurze Übersicht über Chemie, biol. u. klin. Wirksamkeit der synthet. Östrogene mit einem Hinweis auf zukünftige Forschungsaufgaben. — 42 Literaturangaben. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 137—47. März 1949. London, Univ.) K. F. MÜLLER. 4559

G. Piorkowski, „*Paradoxe*“ *Hormone bei Geschwulstkrankheiten und genuinen Hypertonien*. Bei verschied. Fällen von Carcinomen wurden paradoxe Sexualhormone intramuskulär injiziert. Nach mehrmonatiger Beobachtung schien ein Rückgang der Tumorbldg. einzutreten. Bei einer lymphat. Leukämie konnte infolge Mitosenhemmung ein starkes Abnehmen der Leukocytenzahl bei allg. Besserung festgestellt werden. Auch genuine Hypertonien konnten durch diese Behandlung günstig beeinflusst werden. Die Wrkg. ist in diesem Falle auf die Ausschaltung der sexuellen Eigenhormone zurückzuführen, die, im Alter in geringer Menge erzeugt, als Reizstoffe wirken können. (Med. Klin. 44. 1534—36. 2/12. 1949. Potsdam, Städt. Krankenhaus.) HILDEGARD BAGANZ. 4559

M. Kneer, *Wann ist die Implantation von Kristallen der weiblichen Keimdrüsenhormone in der Frauenheilkunde angezeigt?* An Hormonen kommen für die Implantation in Kristallform in Frage: unverestertes Östradiol, unverestertes Cyren A, Progesteron u. Proluton C. Die Resorptionsgeschwindigkeit hängt von der chem. Struktur u. der D., sowie von der Oberflächengröße ab. Die neue Therapie bringt eine große Wirkungssteigerung gegenüber intramuskulärer Injektion mit sich. Die wichtigsten Anwendungsgebiete sowie auch die Schädigungen u. Störungen werden erörtert. (Med. Klin. 44. 1365—68. 28/10. 1949. Tübingen, Univ., Frauenklinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4559

H. Hosemann, *Die Behandlung der schweren Fälle ovarier- und hypophysärer Insuffizienz*. Vf. warnt vor einer kritiklosen Injektion von Wirkstoffpräpp. u. spricht dem Hormondepot besondere physiol. Wrkg. zu. Es werden 6 bes. eindrucksvolle Fälle (von insgesamt 43) besprochen, bei denen genitale Hypoplasie, bedingt durch Insuffizienz der Keimdrüsen oder der Hypophyse, samt allen somat. u. psych. Ausfallerscheinungen durch Implantation von Cyren A-Tabletten bzw. von Kalbshypophysen entweder für dauernd geheilt (Einsetzen der Hypophysen- u. Ovarfunktionen), oder weitgehend gebessert u. für erfolgreiche Weiterbehandlung vorbereitet werden konnte. Das Hormondepot (Tablette oder Kristallsuspension bzw. Drüsenimplantat) wird als Meth. der Wahl betrachtet; Technik, Indikation u. Prognose werden ausführlich diskutiert. (Dtsch. med. Wschr. 74. 817—20. 30/6. 1949. Göttingen, Univ., Frauenklinik.) DANNENBAUM. 4559

G. Damm, *Zur Behandlung der Alopecia areata durch Hypophysentransplantation*. Die Ursachen der Alopecia areata sind bisher noch ungeklärt. Da angenommen wurde, daß sie zum Teil auf einer Insuffizienz des Hypophysenvorderlappens beruhen, wurden bei verschied. Patienten Transplantationen frischer Kalbshypophysen vorgenommen. Die Behandlung führte nur teilweise zu einem befriedigenden Ergebnis. Eine zusätzliche Anwendung von Nebennierenrindenhormonen wird empfohlen. (Med. Klin. 44. 1153—55. 9/9. 1949. Halle, Univ., Med. Poliklinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4560

Raimund Neseni, *Der Einfluß der Fütterung von Hypophysenvorderlappen auf das Eierlegervermögen der Hühner*. 4 Hühner erhielten mit dem Futter (im Juni 2mal wöchentlich Trockenpulver von Rinderhypophysenvorderlappen (mit Aceton entwässert, bei 50—60° getrocknet). Im Laufe von 2 Monaten (Juni u. Juli) stieg das Durchschnittsgewicht der Eier von 64,6 auf 69,4 g an; die Zahl der gelegten Eier betrug im Mai 93, im Juni 92, im Juli 68. Die Wrkg. des Präp. setzt ca. 14 Tage nach Fütterungsbeginn ein u. hält noch ca. 4 Wochen nach Beendigung an. (Tierzucht 3. 108. Juli 1949. Dummerstorf b. Rostock.) SCHLOTTMANN. 4560

Hans-Joachim Schümann, *Über die Wirkung von Nebennierenextrakten auf Blutdruck und Blutzucker*. Frühere Unters. hatten ergeben, daß Arterenol (Noradrenalin) (I) an Kaninchen ungefähr 20mal schwächer glykäm. wirkt als Adrenalin (II). Vergleichende Verss. mit Nebennierenextrakten bzw. Dialysaten dieser Extrakte u. reinen II-Lsgg. führten zu dem Ergebnis, daß Extraktmengen, die am Katzenblutdruck mit einer bestimmten II-Dosis gleich wirksam waren, den Blutzuckerspiegel des Kaninchens weit weniger stark erhöhten als die entsprechende II-Dosis. Ihre hyperglykäm. Wrkg. stimmte mit derjenigen von I—II-Gemischen der Zus. 75% II + 25% I überein. Es wird hierin eine weitere Stütze für die schon vorher von HOLTZ auf Grund anderer Versuchsergebnisse gemachte Annahme erblickt, daß das Nebennierenmark neben II beträchtliche Mengen I enthält, u. daß I nicht nur chem. Intermediärprod. der II-Synth., sondern daneben auch selbständiges Hormon ist. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 475—83. 1949. Rostock, Univ., Pharmakol. Inst.) HOLTZ. 4561

W. Schuler und P. Heinrich, *Adrenalin und Arterenol im Nebennierenmark verschiedener Tiere*. Der Geh. der Nebennieren an Arterenol (I) u. Adrenalin (II) wurde colorimetr.

(vgl. nachst. Ref.) bei 8 Katzen, 3 Kaninchen, 3 Meerschweinchen u. 1 Hund bestimmt. Bei allen Tieren mit Ausnahme einer Katze wurde I neben II in den Nebennieren gefunden. Die Summe der gefundenen I- u. II-Mengen pro g Nebenniere entspricht der unteren Grenze der in der Literatur als II-Geh. angegebenen Werte u. ist bei Meerschweinchen bedeutend geringer (0,25—0,5 mg/g) als bei Hunden, Katzen u. Kaninchen (0,7 bis 2,0 mg/g). Der prozentuale Anteil von I neben II schwankt bei Katzen beiderlei Geschlechts zwischen 0 u. 80%, bei Kaninchen zwischen 20 u. 50% u. bei Meerschweinchen zwischen 10 u. 30%. Das I/II-Verhältnis in den Nebennieren von Katzen scheint geschlechtsabhängig zu sein; denn männliche u. weibliche Tiere enthalten pro g Nebenniere gleiche I + II-Gesamt mengen, aber der Anteil an I beträgt bei Männchen 60%, bei Weibchen nur 25%. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 515—19. Dez. 1949. Fribourg, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HELLMANN. 4561

P. Heinrich und W. Schuler, *Demonstration der colorimetrischen Bestimmung von Adrenalin und Arterenol nebeneinander*. Wie schon früher berichtet, liefert das N.N.C.D.-Reagens [α -(oder β)-naphthalinsulfonsaures 4-Nitro-2-chlor-1-diazobenzol [vgl. C. 1949. I. 101)] mit Adrenalin (I) u. anderen Dioxybenzolderiv. bei längerem Stehen in stark saurer Lsg. intensiv gelbe Färbungen, deren Intensität für I annähernd doppelt so stark ist wie für Arterenol (II). In schwach saurem Medium entsteht ebenfalls eine Gelbfärbung, die sich nach Alkalisieren noch vertieft; für diese noch nicht beschriebene Rk. besteht ein umgekehrtes Verhältnis der Farbintensitäten, indem I nur ca. halb so stark färbt wie II. Kombination beider Bestimmungsarten ermöglicht auf Grund einfacher mathemat. Beziehungen noch die Best. von sowohl I als auch II in einer Mischlsg., wenn sie in einer Konz. von zusammen $1\gamma/\text{cm}^3$ vorliegen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 36—37. Dez. 1949. Fribourg, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HELLMANN. 4561

Guy-H. Deltour, Sabine Mayer, Raymond Michel und Jean Roche, *Thyroxingehalt und biologische Aktivität von Thyreoglobulin und künstlich jodierten Proteinen (Casein, Insulin)*. Die kropfheilende Wrkg. von Thyreoglobulin (I), Thyroxin (II) u. künstlich jodiertem Casein u. Insulin wird verglichen. Intraperitoneal appliziert (per os-Applikation war wirkungslos) wirkt I stärker als die entsprechende Menge freies II; Jodinsulin wirkt 4mal stärker als Jodcasein von gleichem II-Gehalt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 192—95. Febr. 1949.) MARSSON. 4562

Willy Herbrand, *Zur Ätiologie und Therapie endemischer Strumen*. Die Möglichkeiten der Behandlung endem. Strumen werden beschrieben; Hinweis auf die Präpp. Thyreostat I u. II. (Dtsch. med. Wschr. 74. 301—02. 11/3. 1949. Gengenbach, Chem.-pharmazeut. Werk Dr. W. Herbrand.) KUNZMANN. 4562

M. Vest und O. Wiss, *Untersuchung über die Ausscheidung freier Aminosäuren beim Alloxandibetes*. Die Ausscheidung der wichtigsten Aminosäuren bei alloxandibet. Ratten wurde gemessen u. mit n. Werten verglichen. Eine Mehrausscheidung erfolgt hauptsächlich bei den glykoplast. Aminosäuren Alanin, Serin, Asparaginsäure, Glykokoll, Prolin, aber auch bei Cystin u. Methionin. Dies spricht dafür, daß es sich nicht nur um eine Störung der Ausscheidung in der Niere, sondern um eine Beeinträchtigung des Stoffwechsels der betreffenden Aminosäuren handelt. Alanin nimmt eine Sonderstellung ein, indem es sowohl absol. wie relativ beim diabet. Tier den größten Anstieg zeigt, wodurch wiederum seine engen Beziehungen zum Kohlenhydratstoffwechsel zum Ausdruck kommen (vgl. WISS u. KRÜGER, Helv. chim. Acta 32. [1949.] 527). (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 58—59. Dez. 1949. Basel, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HELLMANN. 4564

F. Kreuzer, *Über die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes bei der Diffusion des Sauerstoffs in dünne Schichten hochkonzentrierter Hämoglobinlösungen*. In einfachen Modellverss. wurde die Gültigkeit der Diffusionsgesetze unter verschied. Bedingungen geprüft. Vff. untersuchten die Zeiten der O₂-Diffusion in dünne Schichten von Hämoglobin (I)-Lösungen. Bei Integration der Differentialgleichung des 2. FICKSchen Gesetzes unter bestimmten Grenz- u. Anfangsbedingungen ergab sich eine Gleichung, aus der sich bei konstantem Diffusionskoeff. D die Beziehung $t/d^2 = k$, die für verschied. Schichtdicken u. Konz. experimentell zu prüfen war, ableiten ließ. Die Prüfung erfolgte für Konz. bis zu 35% u. Schichtdicken von 100—500 μ . Die Registrierung der fortschreitenden Oxydation des I geschah photoelektrisch. Unter bestimmter spektraler Ausfilterung wurde die beim Übergang von I in Oxy-I stattfindende Verminderung der Lichtabsorption gemessen. Es wurde eine Meth. ausgearbeitet, die eine hohe Stabilität der Nullage über Stdn. gewährleistet. Das FICKSche Gesetz konnte bis zu einer I-Konz. von 8% verifiziert werden, bei höheren Konz. zeigte sich eine zunehmende Annäherung an eine lineare Abhängigkeit, die bei Konz. von 30—35% erreicht wurde. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 47—48. Dez. 1949. Fribourg, Univ., Physiol. Inst.) HELLMANN. 4572

Hermann Schwan, *Eine elektrische Methode zur Bestimmung der Erythrocytenzahl*. Die Erythrocytenzahl wird durch Messung der elektr. Leitfähigkeit des Blutes bestimmt.

Die Meth. ist genauer u. schneller als das Zählkammervorverfahren. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 251. 550—58. 1949. Frankfurt a. M., KWI für Biophysik.)

DRECHSLER. 4573

G. Viollier, *Semimikro-Elektrophorese*. Es werden einige Abänderungen der bereits bekannten Semimikro-Elektrophorese-Apparate beschrieben, die sich bewährt haben u. mit geringen Mitteln eingeführt werden können. — Bei Ratten, die als Folge chron. Cholinmangels multiple (gutartige) Leberadenome aufwiesen, waren in einzelnen Fällen deutliche Veränderungen im Elektrophoresediagramm des Serums zu erkennen. Bei Bearbeitung eines größeren Elektrophorese-Analysenmaterials ergab sich aber, daß die Zus. der Serumweißstoffe dieser Ratten von der der Kontrollen, die täglich 30 mg Cholinchlorid erhielten, nicht wesentlich abweicht. Dagegen ist bei Ratten mit extrahepat. Tumoren (Benzypren oder Methylcholanthren) neben der ausgeprägten Hyperproteinämie u. Hypalbuminämie eine deutliche Zunahme des α_1 - u. α_2 -Globulin-Geh. festzustellen. Gleiche Serumveränderungen bei Verfütterung von Dimethylaminoazobenzol (vgl. dagegen COOK GRIFFIN u. LUCK, J. biol. Chemistry 177. [1949.] 373). (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 59—61. Dez. 1949. Basel, Univ., Med. Klinik.)

HELLMANN. 4574

René Schubert und Heinz Peters, *Zur Entstehung und Klinik der Buscaino-Reaktion*. Wesentlich für das Auftreten der *Buscaino-Rk.* (schwarze Fällung im entweißen Harn bei Zusatz von AgNO_3) war die Ggw. von Harnsäure u. NaCl im Harn. Die Rk. bestand in einer Red. zu metall. Ag (bzw. dem Auftreten eines Harnsäure-Silberkolloids). Von 548 Fällen fand Vf. nur 18 positiv, ohne daß sich dabei ein spezif. Charakter erkennen ließ. Differentialdiagnost. Bedeutung dürfte die Rk. nur bei ganz wenigen Krankheitsgruppen haben, z. B. *Typhus abdominalis* u. — nach DSHIKIJA — bei Fleckfieber u. Lobärpneumonie. (Hippokrates 20. 313—20. 30/6. 1949. Tübingen, Med. Univ.- u. Poliklinik.)

ERXLEBEN. 4577

K. Umrath und H. F. Hellauer, *Aneurin bei der Degeneration, Regeneration und Erregung der Nerven*. Vff. führen *Aneurin*(I)-Bestimmungen an *Phycomyces blakesleeana* nach SCHOPFER u. JUNG aus u. finden bei Verss. am Meerschweinchen, daß der I-Geh. pro g Nerv während der Nervdegeneration am 4. Tage noch unverändert ist, während am 8. Tage der I-Geh. um ca. 14% abgenommen hat. In regenerierenden Nervenstämmchen ist der I-Geh. am 4. Tage um ca. 12%, am 8. Tage um ca. 29% erhöht, desgleichen der *Acetylcholin*-Geh., im letzteren Fall jedoch zu den genannten Zeitpunkten um den gleichen Wert von ca. 40%. Vff. nehmen an, daß der I-Geh. bei der Erregung cholinerg, motor. u. parasymph. Nerven in verschied. Ausmaß zunimmt, bei der Erregung sensibler Nerven unverändert bleibt u. bei der Erregung adrenerger, postganglionärer sympath. Nerven abnimmt. Die abweichenden Befunde von VON MURALT u. WYSS (C. 1946. I. 1001), die in degenerierenden Nerven weniger I fanden, werden auf die andersartige Extraktgewinnung (Verreiben mit Seesand) zurückgeführt. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 2. 421—32. 1948/49. Graz, Univ., Zool. u. physiol. Inst.) SCHORMÜLLER. 4587

G. Smits und E. Florijn, *Der Aneurinpyrophosphatgehalt von roten und weißen Blutkörperchen bei der Ratte und beim Menschen in verschiedenen Stadien der Aneurinversorgung und in der Krankheit*. Es werden Methoden zur genauen Zählung der roten u. weißen Blutkörperchen u. zur Best. des *Aneurinpyrophosphat*(I)-Geh. dieser Zellen beschrieben u. mit Hilfe dieser Verff. Rattenblut n. u. *Aneurin*(II)-arm ernährter Ratten, Menschenblut n., II-arm ernährter Personen u. von Patienten untersucht. Außerdem wurde der I-Geh. in Leber, Niere, Gehirn u. Beinmuskeln der Ratten bestimmt. Bei vollwertiger Nahrung enthielten Blutkörperchen u. Gewebe von Ratten an I: Rote Blutkörperchen 2,1 γ , weiße Blutkörperchen 340 γ (pro 10^{11} Zellen), Leber 12,5 γ , Niere 7,0 γ , Gehirn 3,8 γ , Beinmuskeln 2,4 γ (pro g). Bei 5 Tage II-frei ernährten Ratten betragen die entsprechenden Werte: 1,0 γ , 240 γ , 4,1 γ , 2,7 γ , 3,1 γ , 1,25 γ . Bei n. gefütterten Ratten enthält ein Leukocyt ca. 160mal soviel I wie ein Erythrocyt. Nach 5 Tagen II-freier Fütterung steigt dieses Verhältnis auf 240:1, es nimmt also hierbei der II-Geh. der roten Blutkörperchen schneller ab als der der weißen. Rote Blutkörperchen des Mannes sind bedeutend I-reicher als die der Frau, weiße Blutkörperchen zeigen keinen Unterschied. Vff. fanden im Durchschnitt beim Mann: Rot 1,49 γ , weiß 290 γ , bei der Frau: Rot 1,28 γ , weiß 270 γ . Das Verhältnis im I-Geh. eines weißen u. roten Blutkörperchens beträgt ca. 200:1. Bei II-frei ernährten Menschen sinkt nach 5 Tagen der I-Geh. in roten u. weißen Blutkörperchen stark unter den n. Wert. Frühe Entwicklungsstadien roter Blutkörperchen (z. B. im Blut anämischer Personen) sowie Zellen mit anomal großem Vol. enthalten mehr I als n. Körperchen. Bei Anämie wird trotz ausreichender I-Versorgung des Körpers ein anomaler I-Geh. des Blutes gefunden. Vff. fordern die getrennte I-Best. in den roten u. weißen Blutkörperchen zum Nachw. eines II-Mangels. (Biochim. biophys. Acta 3. 44—64. 1949.)

Utrecht, Niederlande, Centr. Inst. for Nutr. Res. T.N.O., u. Univ., Labor. for Phys. Chem.) SCHORMÜLLER. 4587

Otto Cammann, *Rachitisbehandlung mit Vigantol „forte“-Pulver*. Während *Vigantol* bisher in ölicher Lsg. verabreicht wurde, kam jetzt ein *Vigantol-forte-Pulver* in den Handel, das krist. Vitamin D₂ in einer *Kalksalz-Traubenzucker*-Mischung enthält. Es ist prophylakt. wie therapeut. ebenso wirksam wie das ölige Präp., besitzt daneben aber noch verschied. Vorzüge bzgl. des Anwendungsbereiches. (Med. Klin. 44. 1159—61. 9/9. 1949. Berlin, Univ., Charité-Kinderklinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4587

Doris Wendt, *Zur Stoßtherapie der Rachitis mit Vigantol in Pulverform*. Das neue „*Vigantol-forte-Pulver*“ (MERCK) ist ein weißes, leicht süßlich schmeckendes, in W. nicht ganz lösl. Vitamin D₂-Präparat. Es besitzt bei gleicher Heilwrkg. eine bessere Verträglichkeit als das bisher zur Anwendung kommende *Vigantol-forte*. Zur Beurteilung seiner Wirksamkeit wurden klin., röntgenolog. u. blutchem. Unters. herangezogen; u. a. Best. des Blutphosphor- u. Blut-Ca-Spiegels. (Med. Klin. 44. 1121—23. 2/9. 1949. Heidelberg, Univ.-Kinderklinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4587

H. Sack, K. Simon und H. Wild, *Zur Frage der zentralnervösen Regulation des Kohlenhydratstoffwechsels*. (An insgesamt 100 Fällen zeigte sich nach Injektion von Dextrose in den Liquorraum (200—500 mg in isoton. 5,4% ig. Lsg.) keine gesetzmäßige Beeinflussung des Blutzuckers (I), entgegen den Befunden von MARINELLI u. GIUNTI (Schweiz. med. Wschr. 77. [1947.] 1231), die bei gleichen Verss. eine Senkung des I-Spiegels fanden. Vff. deuten die beobachteten, uneinheitlichen Änderungen des I als Symptom komplexer vegetativer Regulationsschwankungen, hervorgerufen durch physikal. Reizwrkg. (Nadel-einstich, Liquordruckschwankung). Eine chem. Beeinflussung des Zuckerzentrums liegt nicht vor. (Schweiz. med. Wschr. 79. 1030—32. 29/10. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., II. Med. Klinik.) SCHLOTTMANN. 4596

Friedrich Meythaler und Gerhard Rossow, *Kohlenhydratstoffwechselstörungen nach Magenoperationen*. Die Blutzuckerkurven Magenoperierter (I) u. Magengesunder (II) nach Belastung mit 50 g Dextrose zeigen für I steileren Anstieg, größere absol. u. relative Höchstwerte, schnelleres Erreichen des Maximums sowie steileren u. tieferen Abfall. Der Wiederanstieg der Kurve nach dem Minimum erfolgt steil bei I u. II. In den ersten 5 Min. des Vers. wird ein Absinken der Kurve festgestellt. Als Erklärungsmöglichkeiten für diese Befunde werden u. a. diskutiert: geringere glykolyt. Kraft der Leber sowie Störung der Insulin- u. Adrenalinausschüttung bei I. (Therap. Gegenwart 1949. 79—85. Nürnberg, Allg. städt. Krankenhaus, II. Med. Klinik.) SCHLOTTMANN. 4596

A. Baird Hastings, A. K. Solomon, Christian B. Anfinsen, R. Gordon Gould und I. N. Rosenberg, *Umsetzung von isotopischem Kohlendioxyd zu Kaninchen-Leberglykogen in vitro*. Es wird die *Glykogen*-Bldg. in Anwesenheit von ¹⁴CO₂ durch Kaninchenleberschnitte in vitro in Ggw. von *Brenztraubensäure* bei verschied. K- u. Na-Konz. untersucht. Ca. 8% des ¹⁴CO₂ werden zu Glykogen umgesetzt, wenn die Leberschnitte von einem hungerten Tier hergestellt wurden. Waren die verwendeten Tiere vor der Tötung gefüttert, so ist die Umsetzung geringer; ebenso, wenn an Stelle von *Brenztraubensäure* *Glucose* als Substrat verwendet wird. K-Ionen begünstigen die Bldg. von Glykogen weitaus mehr als Na-Ionen. Die beste Ausbeute wird erreicht bei Anwesenheit von K- u. Na-Ionen. Leberschnitte der Ratte zeigen dieselben Ergebnisse. Genaue Angaben der experimentellen Durchführung. (J. biol. Chemistry 177. 717—26. Febr. 1949. Harvard Boston, Med. School.) HEERDT. 4596

R. Gordon Gould, A. Baird Hastings, Christian B. Anfinsen, I. N. Rosenberg, A. K. Solomon und Yale J. Topper, *Stoffwechsel der markierten Pyruvate und Acetate bei Kaninchenleberschnitten in vitro*. Im Anschluß an eine Arbeit von HASTINGS u. Mitarbeitern (vgl. vorst. Ref.) wird der Vgl. gezogen zwischen der Umsetzung von ¹⁴CO₂, CH₃¹⁴C-*COONa* u. CH₃¹⁴COCOOH zu Kaninchen-Leberglykogen in vitro im K⁻-Na⁻-Medium. Die *Brenztraubensäure*-Moll. stehen schneller mit CO₂ im Gleichgewicht als sie zu Glykogen umgesetzt werden. Acetat kann an der Glykogensynth. teilnehmen (in vitro ohne vorherige Verbrennung zu CO₂). — Angaben über die Darst. von *Brenztraubensäure* mit markiertem α-C-Atom. (J. biol. Chemistry 177. 727—31. Febr. 1949. Boston, Harvard Med. School.) HEERDT. 4596

Josephine F. Crowley, Joseph G. Hamilton und Kenneth G. Scott, *Der Stoffwechsel von trägerfreiem Radioberyllium in der Ratte*. Die Darst. von sehr reinem trägerfreiem ⁷Be wird beschrieben. 20 Microcurie von ⁷BeCl₂ werden in isoton. NaCl-Lsg. 12 Ratten intramuskulär injiziert; jeweils drei Tiere werden nach 1, 4, 16 u. 64 Tagen getötet. In 24 Stdn. sind 40% des ⁷Be von der Injektionsstelle absorbiert. 54% des absorbierten ⁷Be werden im Urin ausgeschieden. — 64 Tage nach der Injektion sind 80% absorbiert u. 70% davon im Urin u. Faeces ausgeschieden. Das im Körper verbleibende ⁷Be wird hauptsächlich

im Knochen gefunden (nach 24 Stdn. 29%, nach 64 Tagen noch 27%). Bes. im Anfang zeigen Leber u. Niere einen hohen Geh. an ^{7}Be (ca. 5—9%), aber innerhalb von 64 Tagen nimmt der ^{7}Be -Geh. um das 10fache ab. Der ^{7}Be -Geh. von Muskeln u. Milz bleibt während des Vers. nahezu konstant (1—2%). — Nach oralen Gaben von ^{7}Be werden höchstens 0,2% absorbiert. (J. biol. Chemistry 177. 975—84./Febr. 1949. Berkeley u. San Francisco, Univ. of California.)
HEERDT. 4596

E. H. Romberg, Der Einfluß des vegetativen Nervensystems auf die Neubildung der Zellelemente des Blutes. Belhefte zur Medizin. Monatsschrift, Heft 6. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft. 1948. (95 S. m. 6 Abb.) DM 6,—.

F. J. W. Roughton and J. C. Kendrew, Haemoglobin. A Symposium based on a Conference held at Cambridge in June 1948 in memory of Sir Joseph Barcroft. New York, London: Interscience Publishers. 1949. (317 S.) \$ 8,50.

Schleip-Alder, Atlas der Blutkrankheiten. 4. Aufl. Berlin, München: Urban & Schwarzenberg. 1949. (256 S. m. 140 farb. Abb.) DM 60,—.

Eg. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Ludwig Kroeber, *Pharmakognosie (Pharmakochemie) als Mittlerin zwischen der Volksheilkunde (Empirie) und der wissenschaftlichen Medizin*. Rückblick auf die Entw. der Heilpflanzenkunde u. Ausblick auf die sich anbahnende Erkenntnis der ihr zukommenden Stellung im Rahmen neuzeitlicher Medizin u. Biologie. (Grenzgebiete Med. 2. 201—04. Mai 1949. Neuhaus/Schliersee, Rotwand-Str. 4.)
SCHLOTTMANN. 4600

Eberhard Günzel, *Der Stand der Curietherapie 50 Jahre nach der Entdeckung des Radiums*. Vortrag. (Med. Mschr. 3. 328—32. Mai 1949.)
BRANDT. 4604

Heinz Doetsch, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Lichtes und der ultravioletten Strahlen auf Wachstum und Entwicklung von Amphibienlarven*. UV-Bestrahlung bewirkte eine deutliche Beschleunigung der Metamorphose von *Rana temporaria*-Larven, während Lichtmangel diese Entw. stark hemmte. Das histolog. Bild der Schilddrüsen entsprach stets dem äußeren Entwicklungsstadium. Die Strahlenwrkg. erfolgte durch die Haut, nicht über das Sehorgan. (Roux' Arch. Entwicklungsmech. Organismen 144. 25—30. 1949. Köln, Univ., Anat. Inst.)
ERXLEBEN. 4604

Fred G. S. Nandor, *Physikalische Grundbeziehungen der Ultraschalltherapie*. Die Abhängigkeit der Ultraschallabsorption u. der Ultraschallgeschwindigkeit von verschied. Faktoren wird allgemeinverständlich dargestellt. (Med. Techn. 3. 69—71. Apr. 1949.)
DRECHSLER. 4604

Reusse, *Die Wirkung des Ultraschalles auf die biologische Substanz*. Bei Ultraschall von 1 MHz treten Druckschwankungen im Gewebe bis zu 7 Atm. auf. In geringer Dosis wirkt Ultraschall wachstumsfördernd. Bei Leistungen über 4 Watt/cm² treten Dauererschädigungen infolge Zerreißen der Zellwände ein. Prozentuale Erfolgsaussichten der Ultraschalltherapie bei verschied. Krankheiten werden angegeben. (Med. Techn. 3. 131 bis 132. Juli 1949. Berlin, Fa. Sanitas.)
DRECHSLER. 4604

Hans-Hartwig Guischar, *Über das Wesen, die Notwendigkeit und Breite der Eisen- und Kupfertherapie*. Das Serum Eisen steht im engen Zusammenhang mit Blutbildg. u. -zerstörung, Kupfer spielt dabei die Rolle des Katalysators. Abwehrvorgänge im Organismus sind eng mit Fe- u. Cu-Spiegel im Serum verbunden. Über die Erfahrungen mit einer neuen Eisen-Kupfer-Kombination („*Ferrocupral*“, BORCHERS, Bünde/Westf.) u. ihre Anwendungsmöglichkeiten wird berichtet. (Med. Mschr. 3. 364—66. Mai 1949. Goslar, Krankenanstalt.)
KUNZMANN. 4606

S. Rauschnig, *Über akute Intoxikationen nach intravenösen Traubenzuckerlösungs-Injektionen*. Die Unters. von Traubenzucker (I)-Lsgg. anlässlich akuter fieberhafter Vergiftungen nach intravenöser Injektion führte zu dem Ergebnis, daß die Störungen auf Verunreinigungen des I zurückzuführen sind. Es handelt sich wahrscheinlich um Nebenprodd. der Holzverzuckerung. Da bei den verwendeten Lsgg. ein pH von 5,6—6 festgestellt wurde u. Spuren von Chloriden vorhanden waren, wird angenommen, daß es sich um Hydrochloride von *Glucosaminen* handelt, obwohl kein N₂ nachzuweisen war. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 14—15. 5/1. 1950. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungs-Wiss.)
HORST BAGANZ. 4608

V. Obrecht, *Klinische und chemische Prüfung von Traubenzucker aus Holz (Silvose)*. Nach den Unterss. kann Holzzucker (*Silvose*) genau wie Maiszucker (*Dextropur*) klin. verwendet werden. Bei intravenöser Injektion von Holzzucker wurden keine tox. oder Überempfindlichkeits-Rkk. festgestellt. Auch bei Blutzuckerbelastungs-Verss. waren beide Zuckerarten gleich gut verwendbar. (Med. Klin. 44. 1255—56. 30/9. 1949. Heidelberg, Ludolf-Krehl-Klin.)
EBERLE. 4608

K. Voit und H. J. Hodeige, *Experimentelle Untersuchungen über die Urethanwirkung bei weißen Ratten*. Weiße Ratten erhielten täglich 0,5 g *Athylurethan* (I) („*Bayer*“) pro kg

Körpergewicht unter die Nackenhaut injiziert. Die Unterss. des Blutbildes ließen auf eine schwere Schädigung der Blutbildungsstätten schließen. Weiterhin wurde beobachtet, daß I durch weitgehende Beeinflussung der Milz eine latente Bartonelleninfektion aktiviert. Außerdem wurde vermutet, daß auch das reticuloendotheliale Syst. in Mitleidenschaft gezogen wird. (Med. Klin. 44. 1115—16. 2/9. 1949. Mainz, Univ., Med. Klin.)

HILDEGARD BAGANZ. 4608

St. Sandkühler und I. Wagner, *Über Urthanschäden an Leukocyten*. Vff. stellen fest, daß die Urethan (I)-behandlung von Leukämie u. Lymphadenose nicht ungefährlich ist u. häufig eine Granulocytenschädigung hervorruft. Die mit I behandelten Kranken fallen leichter Infekten zum Opfer. I ist ein gefährliches Zellgift, das vor allem die Leukocyten erfaßt. Die Wrkg. ist unberechenbar u. nicht elektiv auf Leukämiezellen gerichtet. Bei einer I-Behandlung muß laufend die Phagocytose überwacht werden. — Literaturangabe. (Dtsch. med. Wschr. 74. 912—15. 29/7. 1949. Heidelberg, Ludolf-Krehl-Klinik.)

ARNOLD. 4608

Herbert Klensch, *Über den Einfluß von Temperatur und Narkose auf die Erregbarkeit und Erregungsleitung des Kaltblüternerven*. Vf. untersucht den Einfl. von Temp. u. Alkoholnarkose auf Reizschwelle, Aktionsstromform, Leitungsgeschwindigkeit u. Refraktärzeit des Nervus ischiadicus des Frosches. Es wird festgestellt, daß sich Temp.- u. Narkoseinfl. qualitativ und quantitativ unterscheiden. Die Chronaxie nimmt mit steigender Temp. ab. Theoret. Deutungsverss. werden angegeben. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 251. 513—35. Bonn, Univ., Physiol. Inst.)

DRECHSLER. 4614

Hans-Georg Stübinger, *Die Periduralanästhesie in der inneren Medizin*. Nach einer Besprechung der Technik der Periduralanästhesie werden ihre Vor- u. Nachteile gegenüber der paravertebralen Anästhesie gezeigt. (Dtsch. med. Wschr. 74. 972—74. 12/8. 1949. Bielefeld, Städt. Krankenhaus.)

EBERLE. 4614

W. Irmer und F. H. Koß, *Über die endotracheale Narkose mit zusätzlicher und künstlicher Beatmung in der Thoraxchirurgie*. Instrumentelle Voraussetzungen u. verschied. Narkosesysteme werden besprochen. Ein geschlossenes Pendelsyst. ermöglicht Kontrolle des intrapulmonalen Druckes u. erhebliche Einsparung von Narkosemitteln bei Anwendung von Curare (I). Bei Kindern Avertin als Basisnarkose, Intubierung in Äthyläthernarkose, Aufrechterhaltung der weiteren Narkose mit Äthyläther. Bei größerem Operationsrisiko wird von I-Anwendung abgesehen u. eine sogenannte zusätzliche rhythm. Atmungsunterstützung durchgeführt. Beim Erwachsenen wird in Lokalanästhesie intubiert, die Narkose mit intravenösen Mitteln eingeleitet, die zur Aufrechterhaltung der Narkose in vereinzelt kleinen Gaben im Verlauf der Operation verabreicht werden. Bei Pleuraeröffnung wird I gegeben u. künstliche Atmung durchgeführt. Durch Ruhigstellung der Atmung u. künstliche Atmung erhoffen Vff. undramat. Narkoseverlauf. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 473—78. 18/6. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Chir. Klin.)

BASFELD. 4614

H. Killian und J. Maurath, *Über Myanesin zur Verbesserung der Entspannung während der Narkose*. Die curareähnliche Wrkg. von Myanesin (I) (BRITISH DRUG HOUSES LTD., London) auf die Bauchdeckenmuskulatur wird bestätigt, wenn auch teilweise geringere Entspannung festgestellt wurde, als bisher angegeben. Die periphere quergestreifte Muskulatur u. die Atemmuskulatur werden wenig beeinflußt. In der Narkose ist die Wrkg. verstärkt. Auf den Kreislauf hat I eine depressive Wrkg., die auch durch das sonst als Antidot brauchbare *Prostigmin* nicht aufgehoben, sondern eher verstärkt wird. Offenbar greift I nicht nur peripher, sondern auch zentral u. spinal an. In mehreren Fällen wurde bei Anwendung der Normallsg. u. Originaltechnik Hämolyse, Hämoglobinurie u. Thrombophlebitis an der Injektionsstelle beobachtet. In vitro wurde bei einer Verdünnung 1:400 noch Hämolyse ausgelöst. (Dtsch. med. Wschr. 74. 946—53. 12/8. 1949. Baden-Baden, Städt. Krankenhaus.)

EBERLE. 4614

Peter Krause, *Der Serumeisenspiegel im Verlaufe der Salvarsanbehandlung*. Bei 24 an Lues erkrankten Patientinnen wurde der Serum-Fe-Spiegel während kombinierter Neosalvarsan-Bismogenol-Kuren verfolgt. Bei noch unbehandelten Patientinnen (Gruppe I) betrug der mittlere Serum-Fe-Spiegel 143 γ -%, bei den bereits mit einer oder mehreren Kuren behandelten Patientinnen (Gruppe II) 130 γ -%. Durch die Behandlung stieg der Serum-Fe-Spiegel um 40 bzw. 30 γ -% an. In einer „A-Fraktion“ (Verdünnung des Serums mit W., Fällung mit Trichloressigsäure, 1 Stde. bei 37°) wurde bei Gruppe I ein paralleler Verlauf, bei Gruppe II ein fortlaufender Anstieg der Kurve gegenüber den entsprechenden Serum-Fe-Kurven beobachtet. Die Serum-Fe-Best. erfolgte nach der Meth. von BARKAN u. WALKER, die Farbtonmessung im Stupho mit Filter S 50. (Arch. Dermatologie Syphilis 187. 732—40. 1949. Frankfurt/Main, Univ., Dermatolog. Klin.)

IRRGANG. 4619

E. Berg, *Ikterus nach Salvarsan und Spritzendesinfektion*. Von 62 kombiniert behandelten Syphilitikern des Jahres 1947 bekamen 18 früher oder später leichten bis mittelschweren Ikterus. Nach Änderung der Spritzendesinfektionsmeth. (Auskochen statt Aufbewahren unter A.) wurde Absinken der Fälle auf nahezu Null festgestellt. (Dermatol. Wschr. 120. 469—70. 1949. Hamburg.) SCHLOTTMANN. 4619

M. Schoog, *Erfahrungen bei 25 Salvarsanagranulocytosen*. Neben den bisher hauptsächlich auftretenden Salvarsanschäden wie Ekzemen u. Leberschädigungen nimmt in letzter Zeit die Agranulocytose einen weiten Raum ein. Vf. gibt eine eingehende Schilderung des Krankheitsbildes sowie des Krankheitsbeginns in bezug auf die Salvarsanbehandlung. Die erste Erkennung erfolgt durch das Blutbild bereits vor dem Auftreten klin. Erscheinungen. Von der Krankheit werden meistens Frauen in bes. geschwächtem Körperzustand im Verlauf der 1. Kur befallen. Zur Bekämpfung werden Bluttransfusionen u. *Penicillin* angewandt. Daneben wurden auch *Nucleotral*, *Campolon*, *Cebion*, *Herz-* u. *Kreislaufmittel* gegeben. (Med. Klin. 44. 329—32. 18/3. 1949. Köln, Univ., Hautklin.) HORST BAGANZ. 4619

Felix Sarrazin, *Beitrag zur Klinik und Therapie der Lues congenita unter besonderer Berücksichtigung der Spirocidenschäden*. Die früher angewandte Salvarsantherapie der Lues congenita wurde durch Behandlung mit *Stovarsol* bzw. *Spirocid* abgelöst. In der vorliegenden Arbeit werden verschied. Dosierungsschemen besprochen. In 92,1% der beobachteten Fälle trat Heilung ein. Es wird eine Übersicht über die möglicherweise auftretenden Schädigungen gegeben, die sich durch Fieber u. Dermatitisden bemerkbar machen. (Med. Klin. 44. 1372—76. 28/10. 1949. Hamburg, Univ.-Kinderklinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4619

Berthold Kern, *Über „Stoß“- und „Durchstoß“-Therapie mit Sulfonamiden*. Im Zusammenhang mit der erfolgreichen Anwendung des Sulfonamidpräp. *Ladogal* (BOEHRINGER, Mannheim) wird die Therapie mit *Sulfonamiden* diskutiert u. auf die Bedeutung der Wasserlöslichkeit, Ungiftigkeit u. leichten Dosierbarkeit hingewiesen. (Med. Mschr. 3. 354—57. Mai 1949. Stuttgart.) KUNZMANN. 4619

Wilhelm Driesen und Walter Rummel, *Der Einfluß vegetativ-nervös bedingter Permeabilitätsänderungen auf die Sulfonamidverteilung*. Der Sulfonamid-Verteilungsquotient Lunge/Blut erhöht sich nach beiderseitiger Vagotomie bei Meerschweinchen von 0,74 auf 1,08 u. bei Ratten von 0,77 auf 1,1. Diese Erhöhung verursacht der Plasmaaustritt, der infolge der Permeabilitätsänderung durch Wegfall der über den Vagus laufenden vegetativ-nervösen Impulse entstand, u. die erhöhte Durchlässigkeit des Lungenparenchyms selbst. (Dtsch. med. Wschr. 74. 965—67. 12/8. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Pharmakol. Inst.) MARSSON. 4619

Helmut Brambach, *Die Behandlung der Vulvovaginitis gonorrhoeica mit Penicillin*. Der in 34 Fällen mit 5mal 2stündlich 20000 O.E. *Penicillin* (I) u. in 10 Fällen mit 5mal 2stündlich 40000 O.E. erzielte 100% ig. Behandlungserfolg erweckt den Eindruck, daß die I-Wrkg. bei Kindern nicht geringer ist als bei Erwachsenen. Durchschnittliche Dauer der stationären Behandlung 16,6 Tage. Keine Nebenerscheinungen. Erhöhung der I-Dosis oder Unterstützung der I-Behandlung durch *Hormongaben* (lediglich zur Auslösung fluxionärer Hyperämie) erscheint erst bei Ausschluß aller techn. u. sonstigen Fehler angebracht. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 6. 108—11. 1/2. 1949. Halle/Saale, Univ.-Hautklinik.) LAUBSCHAT. 4619

Ernestine Klecker, *Penicillinanwendung bei Toxikosen junger Säuglinge*. Bei 28 Säuglingen im Alter von 4 Wochen bis zu 4 Monaten, bei denen akute Lebensgefahr infolge schwerer Ernährungsstörungen bestand, wurde mit *Penicillin* (I) per os (in den ersten 24 Stdn. 10000 E. zweistündlich, an den folgenden Tagen 10000 E. dreistündlich, dann 5000 E. dreistündlich, im ganzen 300000—350000 E.) auffallende Besserung u. Heilung erzielt. In 18 der Fälle wurden in den Blutkulturen Erreger mit I-Empfindlichkeiten von 0,03—0,06 festgestellt. Der Erfolg auch in den übrigen 10 Fällen läßt ebenfalls auf infektiöse Prozesse (vermutlich des Verdauungstraktes) schließen. Die scheinbar alimentären Toxikosen sind hiernach weit häufiger mit okkulten Infektionen verbunden als man bisher annahm. (Aerztl. Wschr. 4. 173—75. 30/3. 1949. Bln.-Charlottenburg, Kinderkrankenh.) SCHLOTTMANN. 4619

F. J. Misgeld, *Über Indikationen und Ergebnisse der Penicillinbehandlung bei der Endocarditis*. (Vgl. C. 1949. I. 709.) Vf. unterscheidet zwischen der sept. Endocarditis u. der E.lenta, die als eine besondere Form der erstgenannten angesehen wird. Die E.rheumatica ist für *Penicillin* (I)-Behandlung nicht geeignet, da sie nicht nur bakteriell bedingt ist. — Von insgesamt 24 Fällen von sept. E. u. von insgesamt 33 Fällen von E.lenta endeten je 11 letal. Es wurde eine Mindestgesamtdosis von 14 Millionen Einheiten gegeben. Die tägliche Dosis betrug 500000 Einheiten, die Behandlungsdauer 28 Tage. Die Therapie

wurde durch Bluttransfusionen unterstützt. Die Gesamtdosierung wurde später auf mindestens 20 Millionen Einheiten erhöht. Als drei wichtige Faktoren werden angegeben: Dauer der Erkrankung, Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Herzinsuffizienz u. Ernährungszustand. Der Erfolg der Behandlung ist weitgehend von Frühdiagnose u. Frühbehandlung abhängig. Herdsanierung unter I-Schutz u. anschließende I-Behandlung mit einer Gesamtdosis von ca. 10 Millionen Einheiten wird empfohlen. Dauer der Erkrankung über 1/2 Jahr u. Alter über 50 Jahre werden prognost. ungünstig beurteilt. (Aerztl. Wschr. 4. 422—24. 30/7. 1949. Berlin-Schöneberg, Auguste-Viktoria-Krankenhaus, Innere Abt.)
IRRGANG. 4619

Georges Bickel und H. C. Plattner, *Die Penicillinbehandlung septischer Erkrankungen mit wäßrigen Lösungen in größeren Intervallen*. Vff. sind dazu übergegangen, an Stelle der bisher gebräuchlichen Therapie mit hoher Injektionsfrequenz u. kleineren Einzeldosen nur 2—3 Injektionen in Abständen von 8—12 Stdn. bei entsprechend höherer Einzeldosis zu verabreichen. Bei Pneumonien wurden 3—4 Einzeldosen zu 300000 Einheiten mit 12std. Intervallen injiziert. Die Behandlung wurde mit je 1 Injektion in 24 Stdn. fortgesetzt. Nach insgesamt 8—10 Injektionen (2,4—3 Millionen Einheiten) konnte die Behandlung meist abgebrochen werden. In einer Anzahl der Fälle wurde zwei Tage lang täglich eine einzige Injektion von 500000 Einheiten verabreicht; an den folgenden Tagen wurde die tägliche Dosis auf 300000 Einheiten reduziert. Einige Fälle von Endocarditis lenta wurden mit täglich 2 Injektionen zu je 500000 Einheiten behandelt u. ergaben das gleiche Resultat wie Behandlungen mit 8 Injektionen zu 120000 Einheiten. Es werden Blutspiegelunterss. zitiert, aus denen die Überlegenheit der Behandlung mit höheren Dosen hervorgeht. Es wird darauf hingewiesen, daß die baktericide Wrkg. des Penicillins nicht weniger wichtig ist als die bakterio-statische. (Presse méd. 57. 507—08. 4/6. 1949. Genf, Univ.-Klinik.)
IRRGANG. 4619

Peter Thiessen, *Chemotherapie und -prophylaxe der Mastitis puerperalis*. Eine frühzeitige Behandlung der Mastitis puerperalis ist im allg. von großer Bedeutung für den Heilerfolg. Beim Auftreten der Krankheit kommen (neben entzündungswidrigen Mitteln) *Omnadin* u. *Garmastan* sowie Eigenblutinjektionen zur Anwendung. Die Therapie mit Röntgenstrahlen oder Kurzwellen ist um so erfolgreicher, je früher die Behandlung einsetzt. Neben Verss. mit *Penicillin* wurden auch verschied. Sulfonamide erprobt. Besonders geeignet ist *Cibazol*. Bei frühzeitiger Anwendung trat zu 98% Heilung ein. Bei fortgeschrittenen Fällen konnte eine bes. gute Abkapselung des Entzündungsprozesses beobachtet werden. Vorsicht war bei Nieren- u. Lebererkrankungen sowie bei hochgradiger Anämie geboten. Außerordentlich wichtig ist auch die Prophylaxe der Mastitis puerperalis. Hierbei erwiesen sich einige Sulfonamidpräpp., wie *Marfanil-Prontalbin-Puder* u. *Cibazol-Puder* als sehr wirksam. (Med. Klin. 44. 561—63. 6/5. 1949. Freiburg/Br., Univ., Frauenklinik.)
HILDEGARD BAGANZ. 4619

Heinz Doetsch, *Das Atemanhaltevermögen als einfache Methode zur Prüfung herzwirksamer Medikamente*. Beschreibung einer Meth. zur Prüfung von Cardiazol-Coffein u. Pervitin in ihrer Wrkg. auf Herz- u. Kreislauffunktion. — Zur Prüfung dieser Meth. wurden 40 ermüdete Versuchspersonen einem Atemanhaltevers. in seiner Modifikation als Herzfunktionsprüfung unterworfen. In beiden Verss., beim Cardiazol-Coffein (I) ausgesprochener als beim Pervitin (II), werden deutlich bessere Anhaltezeiten ermittelt. Während bei I eine entsprechende Verbesserung der nachfolgenden Respirationswerte sich ergibt, wird das günstige Ergebnis bei II durch die Beobachtung der nachfolgenden Respiration eingeschränkt u. in der Hauptsache als subjektiv gesteuerte Verbesserung aufzufassen sein. Die Herzfunktionsprüfung erscheint als einfache Meth. zur Prüfung herz- u. kreislaufwirksamer Medikamente. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 91—93. 20/2. 1949. Köln, Univ., Med. Inst.)
BASFELD. 4623

Kurt Weidner, *Neuartige Strophantintherapie*. *Strophantin* in Form des Präp. „Depot-Strophantin-Passow“ besitzt den Vorteil, daß es intramuskulär zur Anwendung gebracht werden kann. Gleichzeitig werden im Gewebe des Erkrankten Chlorionen deponiert. Durch bestimmte Konz. von Chloriden konnte der Injektionsschmerz zurückgedrängt werden. Die Aufnahme des Glykosids aus dem Muskeldepot wird durch den Kreislauf reguliert. Es gelingt so, größere Mengen Strophantin auf einmal zu injizieren. (Med. Klin. 44. 1321—22. 14/10. 1949. Passau, Ludwigstr.)
HILDEGARD BAGANZ. 4623

H. K. Fuchs und W. Lutzeyer, *Behandlung von Verbrennungen mit metallischem Aluminium*. Vff. fassen die an der chirurg. Univ.-Klinik in Würzburg behandelten Verbrennungen 2. u. 3. Grades zusammen u. äußern Bedenken gegen eine Tanninbehandlung, da dieselbe häufig Schädigungen der parenchymat. Organe u. patholog. Urinbefunde hervorruft. Im Vgl. zu älteren Behandlungsmethoden wird auf den günstigen Heilungsverlauf bei schweren Verbrennungen durch Anwendung von *Medargol* (metall. Al-Präp.)

hingewiesen. Die Behandlungsweise mit diesem Metallpulver, Erfolge u. Erfahrungen werden eingehend geschildert. (Aerztl. Wschr. 4. 181—83. 30/3. 1949. Würzburg, Univ., Chir. Klinik.) ARNOLD. 4628

P. Pitzen, *Über die Behandlung des Morbus Bechterew mit Peteosthor (Troch).* *Peteosthor* (BUCHLER & CO., Braunschweig), das *Thorium X*, *Platinol* u. *Eostin-Na* enthält, wurde intravenös zur Behandlung des Morbus BECHTEREW angewandt. In allen Fällen konnte eine Besserung festgestellt werden. Ob Heilung eintrat, werden erst die weiteren Beobachtungen ergeben. Ernstliche Schädigungen waren im allg. zu verhindern. Der Vers., das Präp. auch bei chron. Gelenkrheumatismus anzuwenden, war nur zu 50% erfolgreich. (Med. Klin. 44. 1111—15. 2/9. 1949. Münster/Westf., Univ., Orthopäd. Klinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4628

Konrad Linck, *Blut-, Urin- und Liquoralkoholkurve des Menschen bei akuter Alkoholvergiftung und der Zeitpunkt des Todeseintritts.* Unterss. an 27 Fällen tödlicher Alkoholvergiftung u. die Auswertung von (ca. 60) Literaturangaben ergeben: 1. Für die Verträglichkeit des A. ist der Grundumsatz maßgebend. 2. Das Maximum der Blut-A.-Konz. liegt zeitlich stets vor dem Liquor- u. Urin-A.-Maximum. Für die Beurteilung der Zeit des Todeseintritts nach Alkoholgenuß bzw. für die Überprüfung von Angaben bei Verkehrsunfällen infolge Trunkenheit gilt also: Ist der Blut-A.-Wert höher als der des Blasenurins oder des Liquors, so liegt der Alkoholgenuß nur kurze Zeit zurück; das umgekehrte Verhältnis deutet auf abgeschlossene Resorption u. damit auf größeren zeitlichen Abstand. 3. Die nach der WIDMARKschen Formel errechneten wahrscheinlichen maximalen Blut-A.-Werte u. genossenen Alkoholmengen gelten nur für Personen mit n. Kreislauf; vor allem die β -Konstante WIDMARKS bedarf häufig einer Korrektur bei Kreislaufinsuffizienz u. bei längerem Darniederliegen des allg. Stoffwechsels. 4. Die Blut-A.-Kurve verläuft bei Abstinentern steiler als bei Gewöhnten. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 514—27. 1949. Erlangen, Univ., Pathol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4650

K. Gerhartz, *Über die Leberveränderungen bei einer Essigsäurevergiftung und ihre Bedeutung für die zeitliche Bemessung von Leberregeneration und cirrhotischer Narbenbildung.* Bericht über den Fall eines 41jährigen Selbstmörders, der 8 Tage nach dem Trinken von 200 cm³ 60%ig. *Essigsäure* verstorben war. Die klin. Erscheinungen entsprachen dem gewohnten Bild der Essigsäurevergiftung. Die Sektion deckte neben den Verätzungen des Verdauungskanals ausgedehnte Thrombosierungen in Venen von Magen, Netz u. Milz sowie in den peripheren Verzweigungen der Pfortader u. in den intralobulären Capillaren der Leber auf. Die letzteren hatten zu zahlreichen herdförmigen Lebernekrosen geführt. Reticuloendothel-Rkk. u. Rundzelleninfiltrationen sowie cirrhoseartige Wucherungen des interlobulären Bindegewebes u. starke Wucherungen der Gallencapillaren vervollständigen das Bild. Der Essigsäure wird nach diesen Befunden eine cirrhosebedingende Wrkg. zugeschrieben. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 316. 456—75. 1949. Berlin, Univ., Pathol. Inst.) JUNKMANN. 4650

A. Aschkenasy, J. Boissier und G. J. Rolland, *Entwicklung der Proteinämie im Verlauf der experimentellen Intoxikation durch Thioharnstoff. Antagonistische Wirkungen von Methionin, Cholin und Cystin.* Thioharnstoff verursacht bei der Ratte eine Hyperproteinämie u. anschließend eine Verminderung der Serumproteine, wobei die *Albumine* u. die *Globuline* eine parallel laufende Änderung erfahren. *Methionin* wirkt diesen Änderungen entgegen, *Cholin* wirkt ähnlich, zum mindesten hinsichtlich der Intoxikation. *Cystin* red. lediglich den Serumalbuminspiegel, unabhängig von der Schwere der Intoxikation. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 643—46. Mai 1949.) SCHORMÜLLER 4650

D. Korthaus, *Beitrag zur Kenntnis der Gesundheitsschädigungen durch Igelit.* Es wird an Hand einiger Beispiele darauf hingewiesen, daß außerordentlich geringe Mengen von *o-Trikresylphosphat*, das bei der *Igeltherst.* als Weichmacher diente, sowohl peroral wie auch percutan zu Vergiftungen mit Lähmungserscheinungen führen. Vor dem Gebrauch verschied. Igeliterzeugnisse wird gewarnt. (Med. Klin. 44. 1543—44. 2/12. 1949. Gelsenkirchen-Buer, Springerstr.) HILDEGARD BAGANZ. 4650

B. Walthard, *Die pathologische Anatomie der Triorthokresylphosphatvergiftung.* Überblick über klin. u. tierexperimentelle Beobachtungen nach Vergiftung mit *Triorthokresylphosphat* (I) an Hand der Literatur. — Eingehende Beschreibung histolog.-patholog. Befunde an 20 Probeexcisionen der Muskulatur von 7 Soldaten 6 Monate bis 3 Jahre 8 Monate nach der Vergiftung (23 Abb.). Diese setzt mit einer gastro-intestinalen Phase (1—2 Tage) ein; nach ca. 16—17 Tagen beginnt die Frühphase der Lähmungen neurogenen u. myogenen Ursprungs, die nach ca. 6 Monaten in die Spätphase der Lähmungen myogenen Ursprungs übergeht. Die Probeexcisionen zeigen als Ursache der Spätlähmungen eine ausgedehnte primäre Degeneration der quergestreiften Muskulatur in den verschiedensten Formen, daneben mit den Jahren zunehmend regenerative Prozesse. Peri-

pheres Nervensyst., Innervation der erkrankten Muskeln, Sensibilität bleiben während des ganzen Krankheitsprozesses weitgehend intakt. Wirkungsmechanismus u. Verteilung von I im Organismus sind unbekannt. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 316. 619—65. 1949. Bern, Univ., Pathol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4650

Horst Klingemann, *Die DDT-Vergiftung*. Vf. berichtet (unter Angabe der Literatur) kurz über Geschichte u. Chemie des DDT u. die Erfahrungen mit dem Präp. in biol. Versuchen. Ein schwerer DDT-Vergiftungsfall wird diskutiert. Die tox. Wrkg. des DDT auf den Menschen äußert sich ähnlich der des o-Trikresylphosphats in polyneurit. Lähmungen. (Aerztl. Wschr. 4. 465—69. 15/8. 1949. Hannover, Krankenhaus Siloah.)

ARNOLD. 4650

M. Weatherall, *Die antidotische Wirkung einiger Dithiole und Acetyldithiole an Oxophenarsin-vergifteten Mäusen*. In der Absicht, die antidot. Wrkg. von Dimercaprol = 2,3-Dimercaptopropanol (BAL) (I) gegen Arsenvergiftung zu steigern u. zugleich die tox. Wrkg. von I zu senken, werden in ca. 1000 Einzelvers. 15 Dithiole 4-, 5- u. 6wertiger Alkohole, ihrer Acetylverb. Äther, ferner (2,3-Dimercaptopropyl)-glucosid (II), seine Tetramethyl- u. Hexaacetylverb. u. a. an Mäusen auf ihre eigene tox. u. auf ihre antidot. Wrkg. gegen Oxophenarsin (III) durchgeprüft. Die 50%ig. letale Dosis von III wird zu ca. 0,14, die von I zu ca. 1,0, die der bes. hergestellten I—III-Verb. intramuskulär zu ca. 0,06, intraperitoneal zu ca. 0,30 Mol/kg Körpergewicht ermittelt. Im allg. nimmt die Toxizität der untersuchten Verb. ab mit zunehmender Zahl der Hydroxylgruppen, desgleichen die entgiftende Wrkg. gegen III. Den günstigsten Effekt weist II auf; bei gleichzeitiger Injektion äquimol. Mengen II u. III ist gegenüber III keine Steigerung der Mortalität festzustellen, was bei den anderen Dithiolen, bes. bei I der Fall ist. Wird I bzw. II 20 Min. nach III gegeben, so erweist sich I als wirksameres Antidotum. Diacetyldimercaprol, 1,4-Dithioerythrit u. 1,4-Dithiothreit verstärken die Toxizität von III. Diese toxizitätssteigernde Wrkg. wird darauf zurückgeführt, daß die Verb. der relativ kleinen Moll. mit III die Zellmembran durchdringen u. intracellulär As abspalten. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 576—92. Sept. 1949. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharm.) SCHLOTTMANN. 4650

Klaus von Erckelens, *Über einen Fall tödlicher Pyramidonvergiftung nach Pyramidonklysmen*. Krankengeschichte u. Sektionsbefund eines Falles von Trigemineuralgie. 2 Min. nach Einlauf von ca. 5 g Pyramidon in ca. 1 Liter W. traten Krämpfe auf; trotz Reinigungseinlauf nach ca. 20 Min. zweiter Krampfanfall u. endgültiger Bewußtseinsverlust. Cardiazol u. Lobelin subcutan u. intravenös, O₂- u. künstliche Atmung ohne Erfolg. Aus dem Obduktionsbefund ergibt sich: Tod infolge akuten Kreislaufkollapses (akute Dilatation der Herzhöhlen, maximale Erweiterung aller peripheren Venen u. Capillaren, umfangreiche Blutungen; auffallend das Fehlen der Blutgerinnung). (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 469—79. 1949. Aachen, Krankenhaus Forst.) SCHLOTTMANN. 4650

G. Linnekogel, *Krämpfe durch Überdosierung von Movellan bei einem Kinde*. Vf. berichtet über anfangs ungeklärte Krampfanfälle, die durch Behandlung einer Enuresis nocturna mit Movellan bei einem 2 $\frac{1}{4}$ jährigem Kinde entstanden. Movellan ist ein strychninähnlicher Körper. Chemie des Präp. u. klin. Symptome bei Überdosierung werden eingehend beschrieben. — Schriftumsangabe. (Aerztl. Wschr. 4. 180—81. 30/3. 1949. Hamburg, Univ., Kinderklinik.)

ARNOLD. 4650

Karl H. Butzengeiger, *Die chronische Arsenvergiftung der Winzer*. Nach einer Übersichtsbetrachtung der As-Wrkg. auf die einzelnen Organe des menschlichen Körpers u. ihre klin. Erscheinungsbilder kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Gefahr der As-Vergiftung im Rahmen der Schädlingsbekämpfung infolge der Anwendung neuerer Bekämpfungsmittel nicht mehr so akut sei. (Aerztl. Wschr. 4. 365—69. 30/6. 1949. Bonn, Univ., Med. Klinik.)

LÜPNITZ. 4671

Magdalena Oldenburg, *Methoden der physikalischen Therapie und Diagnostik*. Hilfsbuch für medizinisch-technische Assistentinnen. Berlin: Walter de Gruyter. 1948. (112 S. m. 102 Abb.) DM 6,—.

F. A. Patty, *Industrial hygiene and toxicology*. Vol. I and II. New York, London: Interscience Publishers. 1948/1949. (1138 S. m. zahlr. Abb. u. Tab.) \$ 25,—.

V. Raymond, *Le benzollisme*. Institut nationale de Sécurité. 1949. (175 S.) fr. 250,—.

W. G. Allison Robertson, *Aids to forensic medicine and toxicology*. 12th ed. London: Baillière. 1949. (170 S.) 4s. 6d.

F. Schoofs, *Précis de Chimie Toxicologique*. Les Presses Universitaires de Liège. 1948. (513 S. m. Index).

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. Pfau, *Eine verbesserte Methode zum Trocknen von Pflanzen und Pflanzenteilen*. Ausgehend von dem Wassergeh. frischer Pflanzen u. den beim Trocknungsprozeß auftretenden nachteiligen Erscheinungen, schlägt Vf. vor, Herbarpflanzen u. Kräuter, die als Drogen Verwendung finden sollen, einem Bügelprozeß zu unterziehen u. überträgt dieses Verf. auf eine Walzenanordnung. Hinweise auf die Konservierung von Herbar-

pflanzen u. zur Herst. von Photokopien leicht verderbender Herbarpflanzen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 88. 161—64. Juni 1949. Chemnitz.) KERN. 4782

H. Kreitmair, *Fumaria officinalis* — der Erdrauch. Vf. geht kurz auf Botanik, Geschichte, arzneiliche Anwendung u. Inhaltsstoffe (Alkaloid *Fumarin*, $C_{20}H_{16}O_2N$, u. damit ident. *Protopin*) ein. (Pharmazie 4. 242. Mai 1949. Buchenau/Hessen.) HERRMANN. 4782

Ludwig Kroeber, *Zur Pharmakologie und zur therapeutischen Verwendung der Anemoninrogen aus der Familie der Hahnenfußgewächse-Ranunculaceen*. Vf. beschreibt Botanik, Geschichte, Anwendung in Medizin, Volksheilkunde u. Homöopathie sowie Inhaltsstoffe des Leberblümchens (*Anemone hepatica L.*), Sumpfdotterblume (*Caltha palustris L.*), Aufrechte Waldrebe (*Clematis recta L.*), Küchenschelle (*Anemone Pulsatilla L.*), Scharfer Hahnenfuß (*Ranunculus acer L.*) u. Gifthahnenfuß (*Ranunculus sceleratus L.*). Auf die fungicide Wrkg. der Ranunculaceen wird kurz eingegangen. (Pharmazie 4. 181—90. April 1949. Neuhaus-Schliersee, Oberbayern.) HERRMANN. 4782

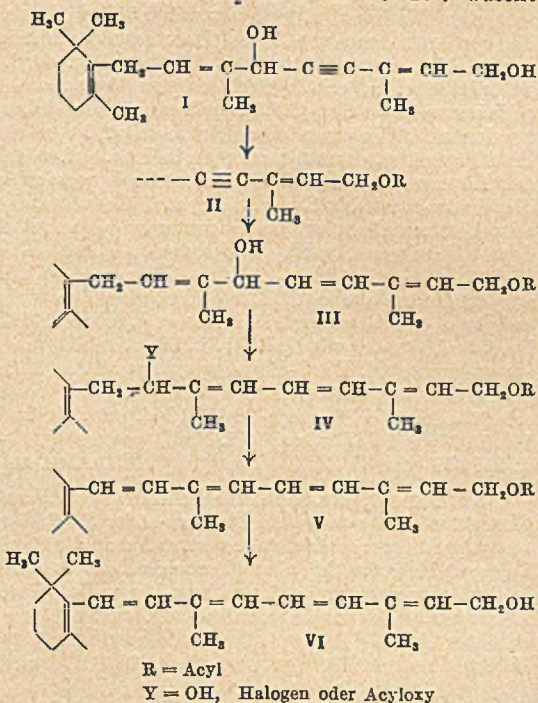
Nepera Chemical Co., Inc. und Edmond Thomas Tisza, V. St. A., *Herstellung von 2- oder 4-(Sulfanilamido)-pyrimidinen*. Aus 2-Aminopyrimidin u. *p*-Acetylamino-Benzol-sulfonsäurechlorid (I), 2-(*p*-Acetylamino-, dann *p*-Aminobenzolsulfonamido)-pyrimidin. — Das isomere 6- bzw. 4-Sulfanilamidopyrimidin durch Kondensation von 6- bzw. 4-Aminopyrimidin mit *p*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid, dann Red. des Produktes. — Aus 2-Amino-4-methylpyrimidin u. *p*-Aminobenzolsulfonsäurechlorid 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin. — Aus 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin u. I ein Prod., das mit NaOH zu 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin hydrolysiert wird. — *Chemotherapeutica*. (F. P. 946 437 vom 9/5. 1947, ausg. 2/6. 1949. A. Prior. 17/8. 1940.) DONLE. 4807

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: R. Morf), *Herstellung von in dem aromatischen Kern dihalogenierten Oxybenzoesäureamiden der heterocyclischen Reihe*. Dihalogenoxybenzoesäuren oder ihre Deriv. werden mit heterocycl. Aminoverb. umgesetzt. Die Prodd. wirken bakteriestat. u. baktericid gegen Tuberkelbacillen. Z. B. wird 2-Amino-4-methylthiazol (B) in Ae. mit 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid (A) 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Man erhält als Amid aus A u. B Fällung (I), $C_{11}H_8O_2N_2Br_2S$, F. 271° (korr.). Nach analogen Methoden erhält man aus 2-Aminothiazol (C) u. A 3,5-Dibromsalicyl-2-aminothiazol, F. 260° (korr.), aus A u. 4-Aminoantipyrin 3,5-Dibromsalicylaminoantipyrin, F. 252°, aus B u. 3,4-Dichlorsalicylsäurechlorid (D) 3,5-Dichlorsalicyl-2-amino-4-methylthiazol, F. 274° (korr.), aus C u. D 3,5-Dichlorsalicyl-2-aminothiazol, F. 275° (korr.), aus 2-Aminopyridin (E) u. A 3,5-Dibromsalicyl-2-aminopyridin, F. 205° (korr.), aus E u. D 3,5-Dichlorsalicyl-2-aminopyridin, F. 217° (korr.), aus B u. 3,5-Dijodsalicylsäurechlorid (F) 3,5-Dijodsalicyl-2-amino-4-methylthiazol, F. 226° (korr.), aus 2-Aminopyrimidin u. F 3,5-Dijodsalicyl-2-aminopyrimidin, u. aus C u. F 3,5-Dijodsalicyl-2-aminothiazol, gelblichgrüne Nadeln, F. 241°. (Schwed. P. 124 209 vom 3/12. 1946, ausg. 15/3. 1949. Schw. Prior. 7/12. 1945.) J. SCHMIDT. 4807

Alkaloida Vegyészeti Gyar Részvénytársaság, Ungarn, *Gewinnung von Opiumalkaloiden aus trockenem Mohnstroh* durch Extraktion mit einer warmen Fl. bei Temp. bis 80° unter Ausschluß der üblichen Konservierungsmittel. Man arbeitet nach der Diffusionsmeth. u. verwendet dazu die Diffusoren der Zuckerfabrikation. — Das extrahierte Stroh liefert einen an P u. K reichen Dünger. (F. P. 943 383 vom 18/3. 1947, ausg. 7/3. 1949. Ung. Prior. 19/9. 1945.) DONLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Pentaen (Vitamin A [VI], VI-Acetat)*. 1-Oxy-3,7-dimethyl-6-oxy-9-[2'.6'.6'-trimethylcyclohexen-(1')-yl]-nonadien-(2,7)-in-(4) (I) wird mit 1 Mol H_2 an der Dreifachbindung teilhydriert oder vor oder nachher an der endständigen OH-Gruppe verestert bzw. acetyliert u. das erhaltene 1-Oxy-3,7-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenylnonatrien-(2,4,7) (III) bzw. 1-Acyl-III der Allylumlagerung unterworfen, der 8ständige Substituent zusammen mit einem benachbarten H-Atom abgepalten u. der Ester bzw. das Acetat verseift zu VI [1-Oxy-3,7-dimethyl-9-(2'.6'.6'-trimethylcyclohexen-(1')-yl)-nonatetraen-(2,4,6,8)]. Die Acylierung der endständigen OH-Gruppe erfolgt mit 1 Mol Acetylchlorid oder Acetanhydrid in Ggw. einer organ. Base, die partielle Hydrierung der Dreifachbindung mit durch Chinolin desaktivierter bzw. spezifizierter Pd-Kohle, die Allylumlagerung mit einer geringen Menge J oder einer J-absplattenden Verb. (HJ, Halogen-J, PJ₃) in Ggw. eines Verdünnungsmittels (PAe.) oder mit einer starken organ. Carbonsäure (Phthalsäureanhydrid [VIII], Oxal-, Glykol-, Phthal-, Malonsäure) in einem Verdünnungsmittel (Toluol), wobei die OH-Gruppe der 6-Stellung in die 8-Stellung wandert, möglicherweise unter Acylierung, u. anschließend erfolgt W.- bzw. Säureabspaltung unter Einführung einer neuen Doppelbindung. Die Rkk. erfolgen zweckmäßig unter Zusatz von Antioxydationsmitteln. I wird erhalten durch Umsetzen von 1-Oxy-3-methylpenten-(2)-in-(4) mit 4-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-2-methylbuten-(2)-al-(1) nach GRIGNARD. Beispiel: 1 Gewichtsteil I wird in

5 Volumenteilen Pyridin u. 5 Volumenteilen Bzl. gelöst u. mit 0,29 Acetylchlorid in 5 Volumenteilen Bzl. versetzt, dann rührt man unter N_2 12 Stdn. bei 20° , wäscht mit 1 n. H_2SO_4 , $NaHCO_3$ u. W., verjagt das Lösungsm. u. dest. das *1-Acetoxy-3,7-dimethyl-6-oxo-9-trimethylcyclohexenylnonadien-(2,7)-in-(4)* (VII), $Kp_{0,01}^{20} = 180^\circ$ (Ölbäd), $n_D^{21} = 1,518$; $D_4^{20} = 0,998$; Ausbeute 1,1 Gewichtsteile. Dann wird 1 Gewichtsteil VII in 20 Volumenteilen Methanol gelöst u. mit 0,1 Pd- $CaCO_3$ bei 20° hydriert bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2 , nach Filtrieren u. Verdünnen mit PAe. ($Kp. 30-60^\circ$) wäscht man mit W. u. erhält nach dem Verjagen des Lösungsm. III ($R = -CO \cdot CH_3$) als dickes Öl; $n_D^{20} = 1,508$; $D_4^{20} = 0,993$. 1 Gewichtsteil III löst man in 20 Volumenteilen Toluol u. erhitzt mit 0,25 Gewichtsteilen VIII in inerte Atmosphäre 1 Stde., löst in PAe., wäscht mit $NaHCO_3$, 95%ig. Methanol u. W., verjagt das Lösungsm. u. erhält ein gelbes Öl mit Maximum im UV-Spektr. bei 328 $m\mu$. Es läßt sich nach den für VI-Esterkonzentraten üblichen Methoden, wie Trennen zwischen Lösungsmitteln, chromatograph. Adsorption, schonende Dest. reinigen. Durch Verseifen des gereinigten Prod. mit 1 n. äthanol. KOH erhält man VI, das alle Farb-Rkk. des natürlichen VI zeigt u. auch voll biolog. wirksam ist. — Weitere Beispiele. (Schwz. PP. 262 179 vom 30/11. 1945, ausg. 16/9. 1949; 262 180 vom 18/10. 1945, ausg. 1/10. 1949; 262 181 vom 30/1. 1947, ausg. 16/9. 1949. — Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 256 699.) — E. P. 942 243 vom 24/2. 1947, ausg. 2/2. 1949. Schweiz. Prior. 18/10. 1945.)



F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Pentaen (Vitamin A-Methyläther)* (I) (vgl. vorst. Ref.). Man kondensiert β -Jonon (II) u. *1-Methoxy-3-methyl-6-halogenhexen-(2)-in-(4)* (III) mit Zn, zers. das Zn-haltige Kondensationsprod., hydriert in *1-Methoxy-3,7-dimethyl-7-oxo-9-trimethylcyclohexenylnonadien-(2,8)-in-(4)* (IV) die Dreifachbindung partiell u. spaltet aus dem Tetraen W. ab oder man erwärmt *1-Methoxy-3,7-dimethyl-6-oxo-9-[2.6'.6'-trimethylcyclohexen-(1'-yl)-nonadien-(2,7)-in-(4)* (V) mit einer geringen Menge J u. lagert an die Dreifachbindung 1 Mol H_2 an oder man lagert an die Dreifachbindung 1 Mol H_2 an, verestert mit einem Acylierungsmittel unter gleichzeitiger Allylumlagerung die OH-Gruppe u. spaltet durch Erwärmen Säure ab oder man erwärmt nach der partiellen Hydrierung mit einer starken Carbonsäure. III erhält man aus *3-Oxy-3-methylpenten-(1)-in-(4)* durch Behandeln mit PBr_3 u. Veräthern mit Alkalimethylat. Aus *1-Methoxy-3-methylpenten-(2)-in-(4)* u. 33%ig. wss. HCHO in Ggw. von Cu-Katalysator bei 120° im Druckgefäß in 70%ig. Ausbeute \rightarrow *1-Methoxy-3-methyl-6-oxohexen-(2)-in-(4)* $Kp_{15} = 127-129^\circ$, $n_D^{22} = 1,496$; daraus mit $PCl_3(Br_3)$ in Ggw. von Pyridin III, wasserklares, leicht bewegliches, schleimhautreizendes Öl. *1-Methoxy-3-methyl-6-bromhexen-(2)-in-(4)* (VI); $n_D^{21} = 1,524$. Die Zn-Kondensation erfolgt mit Zn-Grieß. Die Hydrolyse mit 1%ig. H_2SO_4 , die Reinigung durch Trennen zwischen Lösungsmitteln (PAe. + wss. Methanol). Die partielle Hydrierung der Dreifachbindung erfolgt mit Zn + Eisessig, Na-Amalgam, Na + fl. NH_3 , oder mit Pd-Kohle. Die Einführung der neuen Doppelbindung durch Allylumlagerung u. W.- oder Säureabspaltung geschieht in üblicher Weise mit Säuren, Säureanhydriden, -chloriden [$HCOOH$, Trichloressigsäure, Oxal-, Malon-, Phthal-Glykol-, Salicylsäure in Lösungsmitteln (Toluol)], auch J, Al_2O_3 ist verwendbar. Beispiel: 5,6 Gewichtsteile *1-Methoxy-3-methyl-6-bromhexen-(2)-in-(4)* u. 3 Gewichtsteile II in 20 Volumenteilen Ae. gibt man in $\frac{1}{2}$ Stde. unter N_2 zu 4 Gewichtsteilen vorgewärmtem Zn-Grieß, zers. dann mit Eis u. verd. H_2SO_4 , nimmt in Ae. auf, wäscht mit 1%ig. H_2SO_4 u. W., verjagt das Lösungsm., löst in Methanol, läßt mit Semicarbazid 12 Stdn. stehen, filtriert, gibt die doppelte Menge W. zu, nimmt mit PAe. ($Kp. 30-70^\circ$) auf,

schüttelt mit 90%ig. Methanol aus u. gewinnt aus diesem IV, viscoses, gelbliches Öl, $n_D^{20} = 1,515$; Ausbeute 3—3,5 Gewichtsteile. — 10 Gewichtsteile IV löst man in 100 Volumenteilen Methanol u. hydriert mit 0,5 Gewichtsteilen 4%ig. Pd-CaCO₃ bei Raumtemp. bis zur Aufnahme von 1 Mol H₂, nach dem Filtrieren wird mit 6 Gewichtsteilen W. u. wenig PAe. ausgeschüttelt, die Methanollsg. verd. man mit 200 Teilen W., extrahiert sie mit PAe. u. erhält nach dessen Verjagen 1-Methoxy-3,7-dimethyl-7-oxo-trimethyl-cyclohexenylnonatrien-(2,4,8), gelbes, viscoses Öl, $n_D^{20} = 1,512$, 10 Gewichtsteile davon werden in 100 Volumenteilen Dioxan mit 2,5 Gewichtsteilen wasserfreier Oxalsäure 1 Stde. bei 80° gerührt, dann nimmt man in PAe. auf, wäscht mit 95%ig. Methanol u. verdampft das Lösungsmittel. — 8 Gewichtsteile V werden in Methanol in Ggw. von 0,02 Teilen dl- α -Tocopherol (als Stabilisator) u. 2 Gewichtsteile Pd-Kohle (2%ig mit 1 Gewichtsteil adsorbiertem Chinolin) bei Raumtemp. bis zur Aufnahme von 1 Mol H₂ hydriert, nach dem Filtrieren wird 1-Methoxy-3,7-dimethyl-6-oxo-9-trimethylcyclohexenylnonatrien-(2,4,7) fraktioniert, $K_{p,0,05} = 151-153^\circ$; $n_D^{22} = 1,514$, $D_{10}^{20} = 0,961$; Ausbeute 7,6 Gewichtsteile; gelbliches Öl. Davon löst man 1 Gewichtsteil in 10 Volumenteilen Essigsäureanhydrid + 1 Gewichtsteil K-Acetat u. erhitzt 2 Stdn., dampft im Vakuum ein, nimmt in PAe. auf, wäscht mit NaHCO₃ u. W. u. erhält durch Moleküldest. bei $K_{p,10}^{10-6} = 85-90^\circ$ I als gelbliches Öl. Die Reinigung erfolgt in der üblichen Weise. Das gereinigte I gibt alle Farb-Rkk. des natürlichen Vitamins A. — Weitere Beispiele u. Reaktionsschematas. (Schwz. PP. 261 885 vom 20/12. 1946, ausg. 16/9. 1949; 261 886 vom 30/11. 1945, ausg. 1/9. 1949; 261 887 vom 30/11. 1945, ausg. 16/9. 1949; sämtlich Zus. zu Schwz. P. 256 698 u. 261 888 vom 31/12. 1946, ausg. 1/9. 1949. Zus. zu Schwz. P. 257 577.) KRAUSS. 4809

Jiří Schicht, Ake. Spol., Tschechoslowakei, *Herstellung von Vitamin A- und Vitamin D-Konzentraten aus verseiften Walfisch- oder Fischlebern und Wal- oder Fischtran und Gewinnung der Nebenprodukte*, dad. gek., daß man die Sterine durch Abkühlung aus dem vitaminhaltigen Extrakt (Micelle) abscheidet, das aus der Lsg. anfallende Vitaminkonzentrat isoliert oder in einem fetten Öl bzw. einem Fett löst, worauf man das Glycerin aus der von Lösungsm. befreiten, verseiften Lsg. entfernt, die verseifte, wss. Lsg. unter Druck u. erhöhter Temp. bleicht u. durch Vakuumzerstörung desodorisiert. — Z. B. verseift man 100 kg Tran mit 300 kg wss.-alkoh. NaOH, extrahiert mit Bzn., kühlt auf -15° ab, filtriert 5,91 kg Sterine ab, dest. aus dem Filtrat das Bzn., löst das Konzentrat in einem Öl, verjagt den Rest von A. u. Bzn., trennt mit CaCl₂ das Glycerin von der Seife, erhitzt die noch 30% W. enthaltende Seife 2 Stdn. im Autoklaven auf 300° bei 69 at u. zerstäubt den Autoklaveninhalt im Vakuum. 88 kg eines weißen, geruchlosen Seifenpulvers. (F. P. 944 274 vom 10/9. 1946, ausg. 31/3. 1949. D. Prior. 20/10. 1941.) DONLE. 4809

Jiří Schicht, Ake. Spol., Tschechoslowakei, *Herstellung von Vitaminzubereitungen*, die die Vitamine in nativem, unverändertem Zustand enthalten, aus ölarmen, aber vitaminreichen Lebern, z. B. von Walfischen. Man mischt die Lebern während oder nach der Zerkleinerung mit Speiseölen oder -fetten u. entfernt aus dem Gemisch durch Vakuumverdampfung bei mäßiger Temp. das vorhandene Wasser. Auf diese Weise kann das als Lösungsm. benützte Öl leicht in die Hohlräume der Lebermasse eindringen u. die Vitamine prakt. vollständig extrahieren. Man läßt dann unter Luftausschluß abkühlen, scheidet das Öl von den trockenen Leberklümpchen durch Auspressen oder Zentrifugieren u. behandelt den Preßrückstand gegebenenfalls mit weiteren Ölmengen. Die Extrakte können mit Wasserdampf gereinigt werden. — Beispiel. (F. P. 944 272 vom 9/9. 1946, ausg. 31/3. 1949. D. Prior. 21/8. 1941.) DONLE. 4809

E. I. du Pont de Nemours & Co. und James Allan Callan, V. St. A., *Herstellung von 7-Dehydrocholesterin (I) und seinen Estern*. Man erhitzt das isomere Isodehydrocholesterin ($\Delta^{6,18}$ -Cholestadienol-3 (II) als solches oder als Benzoat, Acetat, Propionat usw. auf 150 bis 300°, wobei Isomerisierung eintritt. Die Umlagerung kann in einem Lösungsm. oder auch in der Schmelze vorgenommen werden. — Z. B. löst man 6,4 (Teile) II-Benzoat in 64 Terpeneol durch Istd. Erhitzen auf 70—90° unter Rückfluß auf, gibt 1,3 NaHCO₃ zu, kühlt nach 2 Stdn. auf 90° ab, versetzt mit 10 W., dest. das Lösungsm. im Vakuum ab, gibt 24 Aceton zu, usw. I-Benzoat, F. 137—141°. Verseifung mit KOH zu I. — Weitere Beispiele. — Provitamine D. (F. P. 942 805 vom 23/1. 1946, ausg. 18/2. 1949. A. Prior. 24/1. 1945.) DONLE. 4809

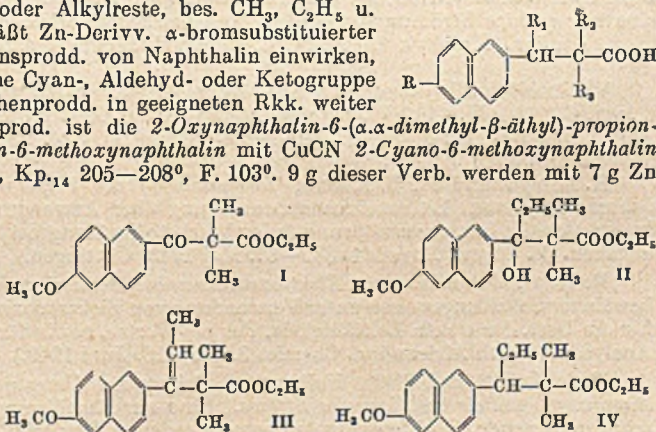
Albert Lowenbein, London, England. *7-Dehydrocholesterin (I). Cholesterin-3-ester* werden mit N-Halogenbernsteinsäureimid in Ggw. eines Aktivators (Cyclohexen) in einem inerten Lösungsm. halogeniert, worauf aus dem 7-Halogenderiv. in einem organ. Lösungsm. mit hoher DE. in Ggw. einer feinpulverigen bas. Erdalkaliverb. Halogenwasserstoff bei ca. 120° abgespalten u. das erhaltene Prod. verseift wird zu I, wobei die Bldg. unerwünschter Nebenprodd. unterbunden wird. — Beispiel: 28 (g) Cholesterinacetat werden in 125 cm³ PAe. (Kp. 60—80°) u. 0,8 cm³ Cyclohexen mit 17 N-Brombernstein-

säureimid u. 5 feinverteiltem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhitzt, dann wird die schwachgelbe Lsg. vom Rückstand abgetrennt, im Vakuum eingengt u. der Rückstand (45) in 70 Xylol u. 30 Nitrobenzol mit 120 gepulvertem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter Rühren 10—15 Min. auf 125° erhitzt, nach Zusatz von 50 cm^3 W. u. $5 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ wird mit Wasserdampf dest.; das erhaltene I-Acetol wird mit alkoh. KOH verseift u. das erhaltene I aus Ac.-Methanol umkrüst.; Ausbeute 80%. — 7-Bromcholesterinacetat, F. $84-85^\circ$, leicht lösl. in Ae., CCl_4 u. KW-stoffen. unbeständig gegen Säuren u. A. + Wasser. Weitere 2 Beispiele, Verfahrenschema. Verwendung zur Herst. von Vitamin D. (Schwz. P. 261 972 vom 8/11. 1946, ausg. 1/9. 1949, E. Prior. 9/11. 1945.) KRAUSS. 4809

Distillation Products, Inc., Wilmington, Del. (Erfinder: K. C. D. Hickman), V. St. A. *Abscheidung von Sterinen aus Ölkonzentraten*, z. B. Hochvakuumdestillaten pflanzlicher Öle, die Tocopherole enthalten, läßt sich, anstatt wie bisher durch Lösen in der mehrfachen Menge Aceton oder Methanol u. sehr langem Stehenlassen bei sehr tiefen Temp., in sehr viel kürzerer Zeit durchführen, wenn man Methanol, A. oder Äthylenglykol in maximal gleicher Menge, besser aber nur in Mengen bis etwa 10% anwendet u. dann die Sterine durch Abkühlen zum Ausfällen bringt. Man löst bes. bei erhöhter Temp. u. kühlt dann langsam auf die erforderliche Kühltemp. ab. — Ausführliche Beispiele. (Schwed. P. 124 931 vom 9/7. 1947, ausg. 17/5. 1949. A. Prior. 7/8. 1946.) J. SCHMIDT. 4809

Chinoïn gyógyszer és vegyészeti termékek gyára r. t. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Ujpest, Ungarn, *Das Monoätriumbisulfidderivat des 2-Methyl-1.4-naphthochinons*, das als Heilmittel dienen soll, erhält man durch Behandeln von 2-Methyl-1.4-naphthochinon (I) mit NaHSO_3 (II) zweckmäßig in wss. Lsg., z. B. durch Schütteln von 6,8 g I mit 6 g reinem I in 20 cm^3 W. auf dem Wasserbad nach Abkühlen der hellgelben Lsg. in Form farbloser Plättchen vom Zersetzungspunkt $115-116^\circ$, das mit 2 Mol Kristallwasser krist., in W. leicht lösl. ist u. Vitamin K-Aktivität zeigt. (Schwz. P. 261 219 vom 13/12. 1947, ausg. 1/8. 1949. Ung. Prior. 19/3. 1940.) STARGARD. 4809

Alain Horeau und Jean Jacques, Frankreich, *Synthese östrogenen Verbindungen der nebenstehenden, allg. Formel, in der R eine gegebenenfalls verätherte Phenolgruppe, R_1, R_2 u. R_3 H-Atome oder Alkylreste, bes. $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ u. n. C_3H_7 , sind.* — Man läßt Zn-Deriv. α -bromsubstituierter Ester auf 2.6-Substitutionsprod. von Naphthalin einwirken, wobei ein Substituent eine Cyan-, Aldehyd- oder Ketogruppe ist, u. wandelt die Zwischenprod. in geeigneten Rkk. weiter um. Ein wichtiges Endprod. ist die 2-Oxynaphthalin-6-(α, α -dimethyl- β -äthyl)-propionsäure (V). — Aus 2-Brom-6-methoxynaphthalin mit CuCN 2-Cyano-6-methoxynaphthalin (Cyanonerolin), $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}$, Kp.₁₄ $205-208^\circ$, F. 103° . 9 g dieser Verb. werden mit 7 g Zn u. 19 g Bromisobuttersäureäthylester (VI) in 150 cm^3 Bzl. 40 Min. unter Rückfluß erhitzt, das Gemisch filtriert, durch Rühren mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert, die Benzolschicht gewaschen, getrocknet, eingedampft. β -Ketoester I, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. $72,5$ bis $73,5^\circ$. Hieraus durch Rk. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, dann mit Eis in Ggw. von NH_4Cl der β -Oxyester II, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$, F. $66-68^\circ$. Wasserabspaltung mit KHSO_4 bei 180° führt zum Äthylenester III, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$, F. $48-51^\circ$. Hydrierung des chromatograph. gereinigten Esters in Ggw. von Pt gibt den Ester IV, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$, F. $46-49^\circ$. Verseifung mit NaOH zu 2-Methoxynaphthalin-6-(α, α -dimethyl- β -äthyl)-propionsäure (VII), $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$, F. $131,5-132,5^\circ$; dann Abspaltung des CH_3 -Restes aus der Äthergruppe mit Pyridinhydrochlorid bei 190° . Hierbei entsteht V, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$, F. $170,5-171^\circ$. — Aus 2-Methoxy-6-propionynaphthalin (Propionynlerolin) mit VI in Ggw. von Zn unter Bedingungen der REFORMATZKY-Rk. der Ester II, der, wie oben angegeben, weiter umgesetzt wird. — Anstatt III zu IV zu hydrieren, kann man III zu der entsprechenden freien Säure verseifen, diese zu VII hydrieren, usw. (F. P. 941 289 vom 6/3. 1947, ausg. 6/1. 1949.) DONLE. 4809



Klaus Vollmer, Die Bestimmung des Morphins in Opium und die Gewinnung eines Alkaloidpräparates aus getrockneten Mohnkapseln. (155 gez. Bl.) 4^o (Maschinenschr.) Bonn, Math.-naturwiss. F., Diss. v. 14/5. 1948.

G. Analyse. Laboratorium.

William P. Norris, Radiobiochemische Laboratorien. Bei der Konstruktion von Laboratorien, die eigens für radiobiol. Verss. gebaut werden, verwendet man zur Auskleidung der Räume Glas u. rostfreien Stahl. Die einzelnen Operationen, wie Herst. des Präp., Verfütterung, Isolierung der Stoffwechselprodd. sowie die Messung der Radioaktivität, sollen in getrennten Räumen durchgeführt werden. Ratsam ist es, mit nur 10 mCurie zu arbeiten. Bes. Tierkäfige werden empfohlen. (Ind. Engng. Chem. 41. 231—32. Febr. 1949. Chicago, Argonne National Labor.) HEERDT. 5004

J. Cueileron, P. Meyer, R. Schneider und J. J. Zeiger, Laboratoriumsnotiz. Reinigung von Quecksilber. Man gibt 250 cm³ Hg in eine 1 Liter-Flasche, versetzt mit 250 cm³ gesätt. KMnO₄-Lsg., die 25 cm³ 40%ig. NaOH-Lsg. enthält u. leitet einen Luftstrom auf den Boden der Flasche. Nach einiger Zeit entfärbt sich die KMnO₄-Lsg., u. das Hg emulgiert mit dem entstandenen MnO₂. Man ersetzt die KMnO₄-Lsg. durch eine frische u. wiederholt die Behandlung, bis sich die KMnO₄-Lsg. nach 1—2 Min. langem Schütteln nicht mehr entfärbt, zerstört die Emulsion durch Mischen mit einer sehr verd. HNO₃-Lsg., wäscht das Hg mehrmals mit W. u. dest. es im Vakuum in einer besonderen Vorr., die im einzelnen beschrieben wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 628—29. Juli/Aug. 1949. Mühlhausen [Elsaß], Ecole supérieure de Chim.) WESLY. 5010

M. K. McQuillan, Einige Beobachtungen über das Verhalten von Pt/Pt-Rh-Thermokreuzen bei hohen Temperaturen. Bei Pt/Pt-Rh-Thermoelementen ändert sich die Thermospannung bei Dauerbetrieb in höheren Tempp. langsam, was bisher auf einen Oxydationseffekt des Rh zurückgeführt wurde. Die Unterss. zeigen, daß legierte Pt-Rh-Drähte bei erhöhter Temp. Pt verlieren. Dieser Effekt ist nur bei Verwendung in H₂ vernachlässigbar. Unterss. an Thermoelementen zeigten ferner, daß ihre EMK. bei Betrieb in H₂ weitgehend konstant blieb. Alle Einzelheiten der Messungen u. die Meßdaten werden ausführlich diskutiert. (J. sci. Instruments 26. 329—31. Okt. 1949. Melbourne, Austral., Fishermen's Bend, Dep. of Supply and Development, Division of Aeronautics.) E. REUBER. 5016

J. T. Stock und M. A. Fill, Eine Diaphragmapumpe für Luft und andere Gase. Beschreibung einer elektr. betriebenen Diaphragmapumpe für mikrochem. Operationen, bei denen eine nur geringe Strömungsgeschwindigkeit gewünscht wird. (Analyst 74. 52—53. Jan. 1949. London, Knight's Hill, L. C. C. Norwood Techn. Inst., Chem. Dep.) METZENER. 5026

W. Toeldte, Ein neuartiger Luftkühler für das chemische Laboratorium. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. II. 446.) Vf. beschreibt eine für die Dest. größerer Mengen Fl. geeignete App. (Abb. im Text). (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 524. 23/11. 1949. Berlin-Dahlem, Materialprüfamt.) SEIFERT. 5038

R. Adolph und H. O. Kneser, Anwendungen des Impulsmessverfahrens auf physikalische Probleme. Literaturzusammenstellung über Anwendungen des Impulsmessverf. in der Akustik, bes. zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung bei Festkörpern. — Literaturangaben. (Z. angew. Physik 1. 382—87. Mai 1949. Göttingen.) PIEPLOW. 5048

R. Kital, Anwendung von Elektronenröhren bei chemischen Messungen. Angabe einiger bewährter Schaltungsweisen unter Verwendung von Elektronenröhren (Dioden u. Trioden) für die Best. der elektr. Leitfähigkeit, des p_H-Wertes, sowie für colorimetr. u. volumetr. Analysen. (South African ind. Chemist 3. 112—16. Juni 1949.) HENTSCHEL. 5052

René Arditti und Pierre Heitzmann, Beitrag zur Untersuchung der chemischen Bestimmungen mittels oszillierender Ströme. Eine zur Ausführung konduktometr. Bestimmungen dienende, Hochfrequenzströme verwendende Vorr. wird beschrieben. Die Unterss. zeigen: Die Konzentrationsänderung eines einzelnen Elektrolyten in der Reaktionszelle verursacht eine Änderung des Gitterstromes, die für NaOH u. H₂SO₄ in einem Diagramm wiedergegeben ist. Die Kurven für HCl, NaCl, NH₄OH zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die Neutralisierung von HCl durch NaOH bei Zimmertemp. wird gemäß der Ausgangskonz. der Lsg. durch Kurven dargestellt. Sie fallen zuerst allmählich ab, steigen steil an, um nach Erreichen des Neutralisationspunktes steil abzufallen. Dagegen zeigen die Kurven, die Neutralisationen bei 95° wiedergeben, das klass. konduktometr. Verh.; es sind 2 sich im Neutralisationspunkt schneidende Geraden. Man darf daraus schließen, daß die Leitfähigkeit der Lsg. bei Zimmertemp. nicht die einzige, die Messung beeinflussende Größe ist. Trotzdem sind die Bestimmungen genau; acidimetr. Unterss. gefärbter Fl. (Erdöle) lassen sich mit einer Genauigkeit von 1:400 ausführen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 44—46. 4/7. 1949.) WESLY. 5054

A. Roudier, Die chromatographische Analyse. Unter Hinweis auf zahlreiche Schriftangaben werden die bisher erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der chromatograph. Analyse zusammengestellt. Im einzelnen werden behandelt: Die Geschichte der

Entw., die theoret. Grundlagen, die verwendeten Geräte, die adsorbierenden Stoffe, die Lösungsmittel, die Wiedergewinnung der chromatograph. getrennten Stoffe, die Teilungschromatographie, die Anwendung in der anorgan. Analyse, die Chromatographie auf Kunstharz-Ionenaustauschern, die Analyse von Stoffen mit großen Moll., die Chromatographie u. die chem. Konstitution. (Chim. analytique [4] 31. 220—25. Okt.; 247—52. Nov.; 277—82. Dez. 1949. Services Chim. de l'Etat, Labor. Central.)
WESLY. 5062

M. M. Ssenjawin, *Chromatographische Adsorptionsanalyse*. Zusammenfassende Übersicht über die Grundlagen, Methodik u. Anwendungen der chromatograph. Adsorptionsanalyse. — 215 Literaturangaben. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 183—205. März/April 1949. Moskau.)
KLEVER. 5062

N. A. Fuchs (Fukss), *Fortschritte der chromatographischen Methode in der organischen Chemie*. Fortschrittsbericht für die Zeit von 1940 bis 1948. — 135 Literaturangaben. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 206—36. März/April 1949. Moskau.)
KLEVER. 5062

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Thérese Dupuis, *Neue Untersuchungen in der analytischen Chemie*. 1. Mitt. Alkalimetalle. Unter Anführung sehr zahlreicher Schrifttumsangaben werden die bekannten neueren, qualitativen u. quantitativen Verff. zur Best. der Alkalimetalle krit. besprochen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 327—35. Juli/Aug. 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.)
WESLY. 5110

R. Théry, *Die Bestimmung des Calciums im Aluminium und seinen Legierungen, im Kupfer, Nickel, Zink und ihren Legierungen*. Die Unlöslichkeit des $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in NaCN-Lsgg. gestattet eine rasche u. quantitative Ca-Best. in den genannten Metallen u. Legierungen. Leichtmetalle löst man in NaOH, Cu-, Ni- u. Zn-Legierungen in Königswasser u. macht dann mit NaOH alkalisch. Man versetzt die alkal. Lsg. mit NaCN, um Cu, Ni u. Zn komplex zu binden (Pb enthaltende Leichtmetallsgg. werden mit H_2O_2 zur Lsg. des Pb versetzt), fällt das Ca mit Na_2HPO_4 , filtriert die Phosphate oder Oxyde des Ca, Mg, Fe u. Mn, löst den Nd. in HNO_3 , fällt Mn mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, filtriert, fällt in der kalten Lsg. nach Zugabe von $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Fe u. Al mit Cupferron, filtriert, versetzt mit $(\text{COONH}_4)_2$, filtriert den Nd., glüht u. wägt das CaO. (Chim. analytique [4] 31. 199—200. Sept. 1949.)
WESLY. 5110

Helmut Krainer, *Röntgenographische Absorptionsanalyse legierter Stähle*. Nach kurzer Schilderung der Grundlagen der röntgenograph. Absorptionsanalyse wird die Möglichkeit aufgezeigt, die Best. einzelner Legierungselemente, deren Ordnungszahl stark von der des Grundmetalls abweicht, durch Messung des Schwächungsbeiwertes bei einer Wellenlänge durchzuführen. Durch Verwendung des Elektronenzählrohres, Bauart Reichsröntgenstelle, zur Messung der Intensität des Röntgenstrahles, läßt sich die Arbeitszeit so abkürzen, daß dieses Verf. als Schnellverf. in Betracht kommt. Am Beispiel der W-Stähle u. von Mo- u. W-freien Ta-Nb-Stählen konnte gezeigt werden, daß die erreichbare Genauigkeit für ein prakt. anwendbares Schnellverf. als ausreichend angesehen werden kann. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 9—12, Jan./Febr. 1949. Kapfenberg, Edeltahlwerke Gebr. Böhler & Co., A.-G.)
HABEL. 5110

J. Feckhout, *Quantitative spektrochemische Analyse von Cr-Ni(18/8)-Stahl, unter Benutzung von Lösungen und einem Hilfer-Medium-Spektrographen*. Vf. führt die Analyse von Cr-Ni (18/8)-Stahl nach der von SCHEIBE u. RIVAS (Z. angew. Chem. 49. [1936.] 443) angegebenen Meth. in Lsg. durch. Als Lichtquelle wird jedoch der mit Wechselstrom betriebene PFEILSTICKER-Abreibbogen verwendet. Durch Mischen getrennt hergestellter HCl-Lsgg. der fraglichen Elemente wurden Standard-Lsgg. bereitet. Zum Zweck der Auffindung geeigneter Analysenlinien werden zunächst die Einflüsse verschied. Faktoren (Gestalt der Elektroden, Konz. der verwendeten Lsgg., Säurekonz., Stromstärke, Belichtungszeit usw.) auf Empfindlichkeit u. Reproduzierbarkeit des Verf. geprüft. Der mittlere Fehler für die Einzelmessung schwankt für verschied. Elemente zwischen 4 u. 9%. Die Genauigkeit ist damit geringer als bei der vom Vf. (GILLIS u. EECKHOUT, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. [1947.] 377) durchgeführten Analyse von Kohlenstoffstählen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 377—82. Mai 1949. Gent [Belgien], Univ.)
WISSEROTH. 5110

L. M. Budanowa und K. D. Gawrjlowa, *Die Bestimmung von Wolfram und Niob im Stahl*. Es wird die Möglichkeit der Trennung von Nb u. W mittels Cupferron in Ggw. von Fluorsalzen nachgewiesen. Auf dieser Basis wird eine hinreichend genaue u. schnelle Bestimmungsmeth. von Nb in W-haltigen Stählen ausgearbeitet u. näher beschrieben. Vorgeschlagen wird ferner ein Verf. zur W-Best. in Nb-haltigen Stählen, das auf der Bldg. einer gefärbten Komplexverb. von red. W mit Rhodansalzen beruht. Die Ggw. von Mo

bis zu 3% im Stahl stört die colorimetr. W-Best. nicht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 7—11. Jan. 1949. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.)

HOCHSTEIN. 5110

A. G. Bogdantschenko und A. D. Ssafir, *Colorimetrisches Schnellbestimmungsverfahren von Wolfram im Stahl*. Als neue W-Bestimmungsmeth. wird ein Verf. ausgearbeitet, bei dem der Stahl in HCl gelöst, die W- u. Cr-Carbide mit Permanganat oxydiert u. die Wolframsäure in einem alkal. Medium in einen farblosen Rhodankomplex überführt werden. Bei der Red. mit dreiwertigem Ti in einer stark salzsauren Lsg. geht dieser Komplex in einen Rhodankomplex des fünfwertigen W über, der intensiv gelb-grün gefärbt ist. Als bestes Lösungsm. erwies sich für Stahl bei der Unters. Salzsäure (1:1) mit nachfolgender Oxydation durch 4%ig. Kaliumpermanganat. Die Analysenmeth. wurde zur Best. von W bis zu Gehh. von 1,5% im Stahl angewendet. Der größte Genauigkeitsgrad lag bei 0,5% W; Analysendauer 55 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 11—15. Jan. 1949. Tscheljabinsk, Metallurg. Werk.)

HOCHSTEIN. 5110

Ju. A. Tschernichow und R. Ss. Tramm, *Anwendung des Dublierungsverfahrens bei der colorimetrischen Wolframbestimmung*. Zur W-Best. wurde erstmals die Meth. der colorimetr. Titration (Dublierung) angewandt. Als Eichlsg. wurde eine gefärbte Lsg. des Rhodan-W-Komplexes verwendet. Die Vorbereitung der Probe zur Analyse wurde vereinfacht, bes. wurde die Auflsg. der Probe durch Säure u. eine Zentrifugierung eingeführt, was ein chem. Arbeiten mit kleinen Lösungsmengen bei kleiner Einwaage ermöglicht. Das Verf. der colorimetr. Titration in Zusammenhang mit der Säurezerlegung der Probe u. der Verwendung der Extraktion erhöht die Genauigkeit der Best. u. gibt die Möglichkeit, 0,001—0,0001% W im Stahl zu bestimmen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 15—20. Jan. 1949.)

HOCHSTEIN. 5110

S. P. Gutkowskaja, *Schnellmethode zur Titanbestimmung in legierten, Chrom und Nickel enthaltenden Stählen*. Die Ti-Best. nach dem colorimetr. Verf. in Ggw. von H_2O_2 beruht auf der Bldg. einer gelbgefärbten Verb. der Formel $TiO(OH)_2$ oder $TiO(SO_4)_2$. Die Anwendung dieser Meth. für legierte Stähle, die größere Mengen Cr u. Ni enthalten, wird durch eine grüne Färbung der Lsgg. erschwert. Es wurde daher früher die Entfernung dieser Metalle empfohlen. Um diese Entfernung zu vermeiden, wird vorgeschlagen, mit entsprechenden Cr- u. Ni-Salzmengen enthaltenden Standardlsgg. zu arbeiten. Dadurch kann die Analysendauer von 5—6 Stdn. auf 20—30 Min. bei gleicher Bestimmungsgenauigkeit verkürzt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 109 bis 110. Jan. 1949.)

HOCHSTEIN. 5110

Ss. I. Malow, *Wolframbestimmung in Ferrowolfram und Schnelldrehstählen nach dem spezifischen Gewicht*. Da die D. von W 2,43mal größer als das von Fe ist, werden im Zusammenhang hiermit die DD. von Ferrowolfram u. Schnelldrehstählen mit dem in ihnen enthaltenen W-Geh. in Beziehung gesetzt. Hieraus aufgestellte Kurven ermöglichen eine angenäherte W-Best. auf Grund der D.-Best. von Ferrowolfram u. Schnelldrehstählen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 997—98. Aug. 1949. Werk Elektrostahl.)

HOCHSTEIN. 5110

b) Organische Verbindungen.

Daniel Milsom, W. R. Jacoby und A. R. Rescorla, *Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe durch kombinierte Infrarot- und Massenspektroskopie*. Für die analyt. Best. von KW-stoffen bedient man sich heute sowohl der Infrarot- als auch der Massenspektroskopie, wobei die erstere in den Fällen genauer ist, wo es sich um die Best. der verschied. Isomeren mit gleicher C-Zahl handelt, während die zweite Meth. in den Fällen genauer ist, wo es sich weniger um die Best. von Isomeren mit gleicher C-Zahl als vielmehr um die Best. von Gliedern homologer Reihen (mit jeweils verschied. C-Zahl) handelt. Durch geeignete Kombination beider Methoden bestimmen Vf. die Zus. gasförmiger KW-Stoffgemische an Einzelkomponenten. Die Kalibrierung der App. mit Hilfe von Standardreagenzien u. ihre Handhabung geschieht nach der üblichen Weise, die Auswertung erfolgt durch geeignete Kombination der Einzelergebnisse. Mit Hilfe dieser kombinierten Meth. gelingt die Best. folgender KW-stoffe aus einem Gemisch: *Propen, Propan, 2-Methylpropen, n-Buten, 2-Methylpropan, n-Butan, Penten, 2-Methylbutan* u. *n-Pentan*. (Analyt. Chem. 21. 547—50. Mai 1949. Lake Charles, La., Cities Service Refining Co.)

KLASSE. 5400

A. L. Kurssanow und M. N. Saprometow, *Die quantitative Bestimmung vicinaler (1.2.3)- und ortho-(1.2)-Oxygruppen in Polyphenolen und Gerbstoffen*. $FeSO_4$ gibt in Ggw. von Seignettesalz mit arom. Verb., die OH-Gruppen in 1.2.3- oder 1.2-Stellung enthalten, stabile violette Färbungen. Die Rk. ist spezif., in gewissen Grenzen unabhängig von der Natur des Stoffes u. steht in quantitativer Beziehung zu der Zahl der OH-Gruppen. Auf Grund des verschied. Verh. der beiden OH-Gruppierungen in Abhängigkeit vom pH

gelingt es Vff. eine quantitative colorimetr. Best., sowohl bei gesondertem Vork., wie auch bei Gemischen durchzuführen. Im Intervall von p_H 6,7—8,0 steigt bei OH in 1.2-Stellung die Intensität der Färbung deutlich an, während die Rk. der 1.2.3-Gruppierung prakt. unverändert bleibt. Die Best. der 1.2.3-Gruppierung erfolgt bei p_H 6,24 (Fehler 1,5—2%, bei 1.2-Stellung 3,5—5%). Sind einige der OH-Gruppen substituiert, so ist die angegebene Meth. nicht durchführbar. (Вюхимия [Biochimia] 14. 467—77. Sept./Okt. 1949. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ULMANN. 5400

D. J. Bell und A. Palmer, *Quantitative chromatographische Analyse von Tetra-, Tri- und Dimethylfructosen. 1.3.4.6-Tetramethyl (I)-, 1.3.4-Trimethyl (II)- und 3.4-Dimethylfructose (III)* lassen sich durch Verteilungschromatographie quantitativ trennen. Die wss. Zuckerlsg. wird 10mal mit je ihrem eignen Vol.-Chlf. extrahiert, die Chloroformphase bei 30° auf 50 ml eingeengt u. das Chlf. durch 50 ml Toluol durch Dest. verdrängt. Die Toluollsg. wird auf eine Silicagel-Wassersäule, die Toluol u. die Hälfte ihres Gewichts an W. enthält, gegeben. I wird dann mit 16 Säulenlängen Toluol, das 0,33% A. enthält, eluiert, das Eluat bei 18° auf 50 ml konz. u. 18mal mit je 50 ml W. extrahiert. In der Wasserphase wird I colorimetr. bestimmt. Die 1. Wasserphase (1,0) wird bei 30° zur Trockene eingedampft, der Rückstand in wenig Chlf. gelöst u. diese Lsg. auf die Säule gegeben. II wird mit 8 Säulenlängen Chlf., das 5% n-Butanol enthält, eluiert, das Eluat bei 30° eingedampft, der Rückstand mit Ae. aufgenommen, diese Lsg. zur Trockene eingedampft u. der Rückstand gewogen (= II). III wird aus der Säule mit CH₃OH extrahiert, das Lösungsm. verdampft, der Rückstand mit Äthylacetat aufgenommen, die Lsg. zur Trockene eingedampft u. der Rückstand gewogen (= III). (Nature [London] 163. 846. 28/5. 1949. Cambridge, Biochem. Labor.) K. F. MÜLLER. 5400

H. B. Cronshaw, *The Instrument Manual*. London: United Trade Press. 1949. (700 S.) s. 70.

Talsa Demedluk, Über die Jodzahlbestimmung bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen. (71 gez. Bl. m. Tab., 3 Bl. m. eingekl. Abb.) 4° (Maschinenschr.) Erlangen, Naturwiss. F., Diss. v. 2/6. 48.

Fritz Feigl, *Chemistry of specific, selective and sensitive reactions*. New York: Academic Press. 1949. (754 S. m. Abb.) \$ 13,50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Lincoln T. Work, *Zerkleinern und Mahlen*. Literaturübersicht 1947/48 im Anschluß an die C. 1949. II. 1327 referierte Arbeit des Verfassers. — 19 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 21—22. Jan. 1949. Rahway, N. J., Thermit Corporation.) GERHARD GÜNTHER. 5824

Robert Kunin und Francis X. McGarvey, *Gleichgewicht und Verhalten von Austauschharzen in der Filtersäule. Starkbasisches Anionenaustauschharz*. Während bisher nur schwach bas. Anionenaustauschharze zugänglich waren, die nur in saurem Medium als Anionenaustauscher wirkten, liegt im Amberlite IRA-400 (I) ein stark bas. Anionenaustauschharz vor, das einen Anionenaustausch in neutralem, alkal. u. saurem Medium ermöglicht. Mit 4%ig. NaOH im Filterrohr behandeltes u. anschließend mit dest. W. phenolphthaleinneutral gewaschenes I besitzt einen N-Geh. von 3,2% (bezogen auf trockenes I) u. zeigt beim Behandeln mit 5%ig. Na₂SO₄-Lsg. eine „Gesamtsalzsplaltungs“-Kapazität von 2,0 Äquivalenten/kg trockenes I. Titration von I mit H₂SO₄, HCl u. HNO₃ ergibt eine ähnliche Abhängigkeit des p_H von der zugefügten Säuremenge, wie sie bereits von KUNIN u. MYERS (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2874) u. WIKLANDER (Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 14. [1946.] 1) für andere Typen von Austauschharzen beschrieben worden sind, doch ist der Einfl. der Anionenart nicht sehr ausgesprochen, so daß die Kurven bei vergleichbarer Ionenstärke prakt. zusammenfallen. Der saure Teil der Titrationskurven zeigt die Anwesenheit einiger schwach bas. n-Gruppen an, doch trägt die „Neutralsalzsplaltungs“-Kapazität (ca. 2 Milliäquivalente pro g) nahezu dem gesamten N-Geh. des Harzes Rechnung, so daß der Anteil der schwach bas. Gruppen nur gering ist. Unters. der Austauschgleichgewichte zwischen der OH-Form von I u. wss. Lsgg. der K- bzw. Na-Salze verschied. Säuren ergibt bei niedrigen Konz. für die verschied. Anionen folgende Reihe abnehmender Austauschbarkeit: Citrat > Sulfat > Oxalat > Jodid > Nitrat > Chromat > Bromid > Thiocyanat > Chlorid > Formiat > Hydroxyl > Fluorid > Acetat. Wie zu erwarten, ist die Stellung von Hydroxyl bei I eine andere als beim schwächer bas. Amberlite JR-4B (vgl. I. c.). Quantitative Anwendung der ROTHMUND-KORN-FELD-Beziehung auf die Gleichgewichtsdaten ergibt für den Austausch einwertiger Ionen gute Übereinstimmung, während Austausch von Ionen ungleicher Ladung geringe Übereinstimmung zeigt. Für K_c (u. p) der Gleichung $[OH]_{Lsg.}/[OH]_{Harz} = K_c ([Anion]_{Lsg.}/[Anion]_{Harz})^p$ werden folgende Werte erhalten: F⁻, $K_c = 1,15$ (p = 0,94); Cl⁻ 2,95 (0,75); Br⁻ 6,8 (0,58); J⁻ 9,0 (0,55); NO₃⁻ 8,5 (0,69); SCN⁻ 6,3 (0,65); HCOO⁻ 1,8 (1,45);

CH₃COO⁻ 0,8 (0,49). — Unters. des Hydroxylecyclus (I-OH + NaCl oder Na₂SO₄ → I-Cl oder -SO₄ + NaOH) ergibt, daß das Neutralsalzsplittingsvermögen groß u. bei hohen Regenerationsniveaus vollständig ist. Sulfat tritt in der abfließenden Lsg. erst bei niedrigeren Regenerationsniveaus auf als Chlorid. Beim Chlorid-Sulfatcyclus (I-Cl + Na₂SO₄ → I-SO₄ + NaCl) tritt Chlorid in der abfließenden Lsg. erst bei sehr niedrigen Regenerationsniveaus auf, u. die Kapazität ist hierbei doppelt so groß wie bei dem entgegengesetzten Sulfat-Chloridcyclus. Das p_H der abfließenden Lsg. betrug bei den Chloridcyclusen 6,5—7,0. NH₄OH ist zur Regeneration zu schwach bas. u. Na₂CO₃ ergibt ein Harz mit Carbonat- u. Bicarbonationen, die gegen Sulfat- u. Chlorid-Ionen ausgetauscht werden können. Gegenüber verschied. Säuren besitzt I folgende Durchbruchkapazitäten in Äquivalent pro Liter: HCl 0,47; H₂SO₄ (2. Dissoziationskonstante $\alpha \cdot 10^{-2}$) 0,47; H₃PO₄ 0,51 (zweibas.) 0,84 (dreibas.); H₂S 0,55; Phenol 0,51; HCN 0,41; Kieselsäure 1,35. Das Nitration wird ungewöhnlich fest gebunden u. macht daher hohe Regenerationsniveaus erforderlich. — Die Austauschgeschwindigkeit ist bei I ebenso groß wie bei Sulfonsäureaustauschern, so daß bei Filtrations- u. Regenerationsgeschwindigkeiten von 8—80 Liter pro Stde. u. Liter (Material) die gleiche Austauschkapazität gefunden wird. — Mit Hilfe von I kann die Entionisierung so durchgeführt werden, daß entgegen der n. Anordnung der Anionenaustauscher vor den Kationaustauscher geschaltet wird bzw. ein Gemisch beider verwendet wird (Kurven über den Entsalzungsverlauf bei derartiger Anordnung mit I u. Amberlite JR-120 im Original). — Hierdurch ist es möglich, eine Entionisierung so durchzuführen, daß intermediär keine freie Säure gebildet wird bzw. die Lsg. überhaupt neutral bleibt. (Ind. Engng. Chem. 41. 1265—68. Juni 1949. Philadelphia, Pa., Röhm & Haas Co.)

CORTE. 5828

Robert Kunin und Ruth E. Barry, *Gleichgewicht und Verhalten von Austauschharzen in der Filtersäule. Carboxylisches Kationaustauschharz vom schwach sauren Typus.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird das Verh. des Carbonsäureharzes *Amberlite JRC-50* (I) als Kationaustauscher untersucht u. mit dem des Sulfonsäureharzes *Amberlite JR-105* (II) verglichen. Der schwach saure Charakter von I ergibt sich aus der Titration seiner H-Form in W. bzw. 0,01 n u. n. KCl- u. CaCl₂-Lsg. mit KOH u. Ca(OH)₂. Bei I liegen die Anfangs-p_H-Werte höher als bei II u. zeigen mit fortschreitender Neutralisation einen wesentlich stärkeren Anstieg als bei II. Die Gesamtkapazität von I beträgt ca. 10 Äquivalente/kg trockenes Harz, bei II ca. 3 Äquivalente. Die Unters. der Austauschgleichgewichte zwischen H-, Na-, u. Ca-Harz u. Lsgg., die Na-, Ca-, Mg- bzw. H-Ionen enthalten, ergibt bei Anwendung äquivalenter Mengen Harzkation u. Elektrolytkation die folgenden Austauschwerte (in %) für die verschied. Gleichgewichte (die eingeklammerten Werte gelten für das Gleichgewicht bei Verwendung von Amberlite JR-120.): I-H + Na⁺ 0,004 (46); I-H + Mg⁺⁺ 0,004 (66); I-H + Ca⁺⁺ 0,012 (69); I-Na + H⁺ 90 (33); I-Ca + H⁺ 90 (13); I-Na + Ca⁺⁺ 88 (43); I-Na + Mg⁺⁺ 85 (43); I-Ca + Na⁺ 10 (15). In der Filtersäule ist I im Na-Ca- (oder Mg-) Cyclus (Wasserenthärtung) äußerst wirksam, andererseits ist die Regenerationsfähigkeit mit NaCl-Lsg. schlecht bzgl. der Abhängigkeit der Kapazität von I, II, *Amberlite JR-120* u. *JR-100* von der zur Regeneration verwendeten NaCl-Menge (vgl. Kurven im Original). Im H-Cyclus konnten wegen der schwach sauren Eigg. von I nur alkal. Lsgg. verwendet werden, da Salze wie NaCl, CaCl₂ u. MgCl₂ unwirksam sind. Die Kapazität von I nimmt mit steigender Alkalität der Lsg. zu, u. ist gegenüber CaHCO₃ größer als gegen NaHCO₃. Erhöhung der Korngröße, der Durchflußgeschwindigkeit u. der Konz. bewirken Abnahme der Kapazität des vollständigen Austauschs. Die Affinität der COOH-Gruppe zum H-Ion äußert sich in einer hohen Wirksamkeit der Säureregeneration selbst bei Konz. von 1%. Obwohl bei Regeneration mit H₂SO₄ eine Ausfällung von CaSO₄ · 2 H₂O eintritt, wurde im Gegensatz zu den Sulfonsäureaustauschern kein Kapazitätsrückgang beobachtet. — Carbonsäureaustauscher sind bes. geeignet zur Entfernung u. Gewinnung von Kationen aus Hydroxyden, Carbonaten, Bicarbonaten, Silicaten, Boraten usw., da sie mit Säure leichter vollständig regeneriert werden können als die Sulfonsäureaustauscher. Ferner ist mit Carbonsäureaustauschern die Möglichkeit gegeben, aus W. das CaHCO₃ zu entfernen, ohne daß aus den Sulfaten u. Chloriden gleichzeitig freie Mineralsäuren gebildet werden. Bei der Entionisierung können Carbonsäureaustauscher entweder hinter stark bas. Anionenaustauschern in der OH-Form verwendet werden, oder in der herkömmlichen Entsalzungsanordnung von dem Sulfonsäureaustauscher zur ökonom. Entfernung der Bicarbonate. (Ind. Engng. Chem. 41. 1269—72. Juni 1949.)

CORTE. 5828

F. L. Smidth & Co., New York, N. Y., übert. von: Axel Brix Andersen, Larchmont, und Knud Horn, New York, N. Y., V. St. A., *Windsichtung*. In der Montan- u. Zementindustrie verwandte pulverige Stoffe von 90 bis < 1 μ Teilchengröße werden vor der Verarbeitung (Brennen) in mehrere Korngrößenstufen gesichtet, indem die Stoffe mit W. zu einem fl. Brei verrührt werden, dieser mit Preßluft in kleinste, von einer Wasser-

haut umgebene Teilchen zerstäubt wird, so daß diese in Abhängigkeit von ihrer Korngröße eine unterschiedliche wirksame D. erhalten, u. anschließend eine Windsichtung vorgenommen wird. — Auch Gemische von chem. unterschiedlichen Stoffen mit gleicher D. u. gleicher Korngröße lassen sich so in ihre Bestandteile sondern, wenn an Stelle des W. eines der bekannten Flotationsmittel, das den einen Gemischbestandteil benetzt u. den andere nicht u. somit auch den Stoffen eine unterschiedliche wirksame D. erteilt, vor der Zerstäubung zugesetzt wird. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 461 584 vom 14/6. 1944, ausg. 15/2. 1949.)

B. SCHMIDT. 5829

Erik Torvald Linderoth, Schweden, *Abtrennung fester Teilchen aus einem gasförmigen Medium*. Ein sich verengender Strom des gasförmigen Mediums wird unter einem spitzen Winkel von 3—15° derart über eine mit Öffnungen versehene Filteroberfläche geführt, daß der größere Teil des Gases mit geringerem Geh. an Feststoffen durch diese Öffnungen u. ein kleinerer Gasanteil, in dem die Feststoffe angereichert sind, entlang der Filteroberfläche in wellenförmiger Bewegung zu einem direkt am hinteren Ende des Filters befindlichen Auslaß geleitet wird. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt entlang der Oberfläche höchstens 30 u. mindestens 16 m/Sek., die Dimensionierung der Filteröffnungen höchstens 16 u. mindestens 2 mm; auf diese Weise entsteht eine Wellenbewegung mit einer Frequenz von höchstens 15000 u. mindestens 1000/Sek. u. eine von der Filteroberfläche fortgerichtete aerodynam. Kraft, die ausreicht, um die Kraft zu überwinden, die die Teilchen bis unterhalb 10 μ (mit einer D. von 1 g/cm³) durch die Filteroberfläche zu ziehen trachtet. — Einzelheiten vgl. auch Zeichnungen. (F. P. 944 346 vom 21/2. 1947, ausg. 1/4. 1949. Schwed. Prior. 22/2. 1946.)

DONLE. 5847

Imperial Chemical Industries Ltd. und Olaf George Dixon, England, *Behandlung von Gasen und Dämpfen mit Flüssigkeiten*. Man verwendet als Füllkörper für Destillierkolonnen usw. mehrere, parallel zueinander u. senkrecht angeordnete Folien aus faser- oder fadenförmigem Material, deren Öffnungen unter den Arbeitsbedingungen durch die Fl. verschlossen werden, u. ordnet sie so an, daß zwischen ihnen ein oder mehrere Durchgänge für den Gas- oder Dampfstrom bestehen. Als Material für die Folien eignen sich Gewebe aus Metallfäden, Glas- oder Schlackenwolle, Kunstharzfasern usw. Bevor die App. in Gang gesetzt wird, befeuchtet man die Folien mit Fl.; der Flüssigkeitsstrom (Rückfluß) sorgt dafür, daß ihre Öffnungen ständig geschlossen bleiben. Die Anordnung bewährt sich bes. in solchen Fällen, wo große Gas- oder Dampfgeschwindigkeiten u. geringe Flüssigkeitgeschwindigkeit auftreten. — Beispiele, Zeichnungen. (F. P. 945 165 vom 13/11. 1946, ausg. 27/4. 1949. E. Prior. 13/11. 1945.)

DONLE. 5865

Western Electric Co. Inc., Albert Charles Walker und Carl Joseph Christensen, V. St. A., *Kristallisiervorrichtung* aus drei kommunizierenden Behältern, von denen der erste eine Vorr. zum Aufhängen eines Impfkristalls, der zweite eine Anordnung zur Sättigung der Lsg. u. der dritte eine Entsättigungsvorr. u. eine Zirkulivorr. für die durch die drei Behälter in geschlossenem Kreislauf strömende Lsg. enthält. Man erhält große, gleichförmige Kristalle, z. B. von NH₄H₂PO₄, Äthylendiamintartrat, K-Bitartrat oder Seignettesalz, aus übersätt. Lsg. bei konstanter Temperatur. — Verwendung für *piezoelekt. Zwecke usw.* — Zeichnungen. (F. P. 943 969 vom 26/3. 1947, ausg. 23/3. 1949. A. Prior. 10/8. 1946.)

DONLE. 5867

F. & E. Kühni vorm. Hans & Fritz Kühni, Schweiz, *Kontaktböden für Gase und Flüssigkeiten in Rektifizier-, Wasch- und Reaktionskolonnen*. — Zeichnungen. (F. P. 943 569 vom 25/3. 1947, ausg. 11/3. 1949. Schwz. Prior. 27/3. 1946.)

DONLE. 5897

A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Ein Hilfsbuch zur Einführung in das Arbeiten mit Gasen für Chemiker, Physiker und Industrie-Laboratorien. 2. verm. Aufl. Wien: Springer. 1948. (258 S.)

L. A. Smirnow, Chemische Apparate aus Eisen hohen Chromgehaltes. M.-L. Goschmidsdat. 1949. (132 S.) 6 Rbl. 70 Kop. [russ.]

G. E. Williams, Technical Literature. Its Preparation and Presentation. London: George Allen and Unwin. 1948. (117 S.) s. 7 d. 6.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Philip J. de Kadt, *Die Gesundheit des Chemikers. Eine metachemische Untersuchung*. Betrachtung des Gesundheitsproblems. (South African ind. Chemist 3. 135—38. Juli 1949.)

BRAUKMANN. 5910

—, *Sicherheitsmaßnahmen in chemischen Betrieben*. Behandelt werden die Organisation sowie die Durchführung vorbeugender Schutzmaßnahmen. (Chem. Trade J. chem. Engr. 124. 359—60. 1/4. 1949.)

P. ECKERT. 5910

E. Heering, *Unfallgefahren an Lichtbogen-Reduktionsöfen und ihre Verhütung*. (Chemie-Ing. Techn. 21. 190—91. Mai 1949. Heidelberg.)

SCHÜTZA. 5910

P. L. Davidson, *Bedeutung der Raumtemperaturen für Gesundheit und Leistungsfähigkeit der Arbeiter*. Es fand sich, daß die Arbeitsleistung in einer Baumwollspinnerei bei

45% relativer Feuchtigkeit besser war als bei den üblichen 60%. Die Temp. sollte 80° F nicht überschreiten, da bei 90° F bereits gesundheitliche Störungen auftreten. (Text. Wld. 99. Nr. 3. 141. 198—204. März 1949.) FRIEDEMANN. 5916

Richard Flügge, *Die Feuersicherheit des Weich- und Schindeldaches*. Es werden die bautechn. Fragen besprochen (Dacheindeckungsarten, Gebäudeabstände) u. einige Angaben über die Möglichkeiten für den *Feuerschutz* gemacht. Nach den Beobachtungen des Vf. widerstanden nach dem Kesseldruckverf. mit Schutzsalzen (NH_4 -Phosphat, -borat oder -sulfat) behandelte hölzerne Rauchabzugsrohre von Eisenbahnlokomotivschuppen der ständigen hohen Beanspruchung abziehender heißer Rauchgase etwa 15 Jahre. Bei einer entsprechend behandelten Holzschindelbedachung kann mit einer viel längeren Haltbarkeit gerechnet werden. Notwendig wäre aber regelmäßige Überwachung in Zeitabständen von 5 Jahren u. Wiederholung der Schutzbehandlung im Spritzverf. nach 15—20 Jahren. — Die Schutzbehandlung von reinen Stroh- u. Rohrdächern ist schwieriger. Es sollen erfolgversprechende Verss. mit schwer entflammabaren Kunstharzen gemacht worden sein. (Bauplan. u. Bautechn. 3. 142—43. Mai 1949. Wittenberg.) SKALIKS. 5932

Herbert Graf, Über die neuen Strahlenschutzregeln für die Herstellung und Errichtung medizinischer Röntgeneinrichtungen und -anlagen, DIN 6811 und 6812. Stuttgart: Georg Thieme. 1949. (72 S.) DM 4,—.

III. Elektrotechnik.

Joseph Saukey & Sons, Ltd., Bilston, England, *Elektrische Isolierpasten*, die nach dem Auftragen u. Trocknen ein elektr. gut isolierendes, dauerhaftes, nicht mehr hygroskop. Material liefern, erhält man durch Vermischen von *Stärke* (I) mit einem tonhaltigen Material unter Zusatz von W. u. einem *Phenolformaldehydkunstharz* (II). Man mischt z. B. 67 (Teile) II mit 33 wasserhaltigem A. u. vermischt die so erhaltene Emulsion mit einem Gemisch aus 26 I, 80 kaolinhaltigem Material u. 410 Wasser. (Schwz. P. 261 740 vom 17/3. 1945, ausg. 1/9. 1949. E. Prior. 13/9. 1943.) STARGARD. 5977

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Jack Swiss, McKeesport, Pa., V. St. A., *Stabilisieren flüssiger und fester polymerer Silicone* durch Zusatz von ca. 0,01—10% *Metallchelat* (I), wie *Cr-Acetylacetonat*, *-Äthylacetacetat*, *Cu-N-N'-Äthyliminbisacetylacetonat*, *-Äthylacetacetat*, wie man sie durch Einw. von Metall, Metalloxyd u. a. Metallverbb. auf Verbb. der Zus. $\text{X} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{Y}) \cdot \text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{KW-stoffreste}$, Alkoxy- oder durch KW-stoff substituierte Aminoreste; $\text{Y} = \text{O}$ oder durch KW-stoff substituierte Iminoreste, wenn X ein KW-stoffrest ist) erhält. Fl. Dimethylsiliconpolymere werden mit I zweckmäßig auf 200—250° erhitzt, wodurch die Stabilität des Polymeren weiter verbessert wird. Man kann I in Lsg. oder Pulverform zu den Polymeren geben oder Polymere, wie Allylmethylsiliconmischpolymeres in Lsg. mit I u. Benzoylperoxyd weiter polymerisieren. Fl. Silicone zeigen nach Stabilisation mit I geringere Neigung, an der Luft Gel zu bilden, feste Polymere bleiben biegsam u. neigen weniger zur Ribildung. Man verwendet die Polymeren zur Herst. *elektr. Apparate*, Spulen, Wicklungen, als *Ölersatz für Isolierflüssigkeiten*. (A. P. 2 465 296 vom 20/9. 1944, ausg. 22/3. 1949.) PANKOW. 5977

International Standard Electric Corp., New York, N. Y., übert. von: John Krauss Webb, London, England, *Nachbehandlung fertiger Kabelenden*. Ein mit thermoplast. M. (z. B. Polythene) isoliertes Kabel wird auf eine Temp. erwärmt, bei der die Isoliermasse erweicht, aber noch nicht schm. (105°), dabei einige Stdn. einem Druck (ca. 2 t/sq.in) ausgesetzt, wodurch Hohlräume u. Gasblasen im Innern des Kabels verkleinert werden, dann unter Druck langsam abgekühlt, bis die Isoliermasse sich wieder verfestigt hat, u. bei n. Druck gelagert, wobei das komprimierte Gas aus den verkleinerten Hohlräumen allmählich herausdiffundiert. (A. P. 2 462 149 vom 19/12. 1945, ausg. 22/2. 1949. E. Prior. 22/12. 1944.) ASMUS. 5979

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande (Erfinder: E. J. W. Verwey), *Herstellung von gesinterten elektrischen Widerständen mit negativen Temperaturkoeffizienten* Die Widerstände werden aus feinverteiltem FeO , Fe_2O_3 , MgO u. Al_2O_3 hergestellt, wobei die Mengenverhältnisse u. die Sinterbedingungen so gewählt werden, daß das Prod. eine homogene Spinellphase enthält mit einer kleinen Menge an darin dispergierten zweiwertigen Oxyden. Die Gasatmosphäre soll hierbei schwach reduzierend sein. — Z. B. vermahlt man ein Gemisch aus 2,35 Mol MgAl_2O_4 mit einem Mol Fe_2O_3 , 4 Stdn. mit A. in einer Kugelmühle aus Fe, verbrennt bei 1400° in N_2 , mahlt erneut 4 Stdn., verpreßt mit Nitrocellulose als Bindemittel u. sintert bei 1500° in N_2 mit 1,5% O_2 u. kühlt in reinem N_2 ab. (Schwed. P. 125 753 vom 6/5. 1944, ausg. 9/8. 1949. Holl. Prior. 7/5. 1943.) J. SCHMIDT. 5981

Egyesült Izzólampa és Villamossági Részvénytársaság, Ujpest, Ungarn (Erfinder: E. Winter), *Herstellung von indirekt erhitzten Kathoden*. Man verwendet als Grundstoff

ein Fe-Rohr, überzieht dieses z. B. galvan. mit Ni u. erhitzt dann in einer neutralen Gasatmosphäre auf über 1000°, so daß das Ni sich oberflächlich mit dem Fe legiert, jedoch das Innere des Fe-Rohres Ni-frei bleibt. Man kann zwischen Fe- u. Ni-Schicht auch eine zusätzliche Cu-Schicht anbringen. Durch die Vernickelung wird die Festigkeit der Fe-Röhrchen erhöht, so daß diese sich beim Aufheizen nicht verbiegen. (Schwed. P. 124 369 vom 3/3. 1945, ausg. 22/3. 1949. Ung. Prior. 3/3. 1944.) J. SCHMIDT. 5983

Samuel Ruben, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Trockenprimärelement* mit festem, alkal., kristallwasserhaltigem, Elektrolyten, der auch bei trop. Temp. fest bleibt u. auch bei niederen Temp. verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit aufweist. Der Elektrolyt besteht aus 57—70% ig. (bes. ca. 65% ig., für die Tropen ca. 68% ig.) KOH (da leitfähiger als NaOH) u. wird hergestellt durch Lösen von 200—400 (300 oder 360) g 13—14% W. enthaltendem KOH in 100 g W. bei 120°. Die Lsg. krist. bei ca. 80°, ist bei n. Temp. hart u. fest u. schm. erst wieder bei ca. 60°. Als (Depolarisations-)Kathode wird ein mit CuO überzogener Fe-Blechstreifen verwendet. Herst. des CuO-Überzugs: Eine Mischung aus feinstpulvrigem CuO u. 0,1—10% feinstpulvrigem Graphit wird in der Lsg. eines alkal., organ. Bindemittels (z. B. Polyvinylchlorid) in Ae. suspendiert. Der mit dieser Suspension überzogene Fe-Blechstreifen wird unterhalb der Zersetzungstemp. des Bindemittels (z. B. einige Std. auf 130°) erhitzt, bis das Lösungsm. verdunstet ist u. der (ca. 2,75 mils dicke) Überzug fest haftet. Als Anode wird ein gefalteter oder geriffelter Zn- (oder Cd-) Blechstreifen (2—3 mils dick) verwendet. Als Separator zwischen den Elektroden dienen (im Trockenzustand 1—1,5 mils dicke) Blätter aus regenerierter Cellulose (frei von Weichmachern u. bes. von Glycerin), die mit der Elektrolytschmelze getränkt werden. Aufbau eines Trockenelementes: Es werden 2 Lagen Separator, 1 Kathodenstreifen, 2 Lagen Separator, 1 Anodenstreifen übereinandergeschichtet. Die Separatorstreifen überragen allseitig die Elektroden. Dieser Pack wird zu einer Rolle aufgewickelt u. mit Elektrolytschmelze getränkt. — Abbildungen. (A. P. 2 463 565 vom 9/12. 1942, ausg. 8/3. 1949.)

SCHREINER. 5985

International Standard Electric Corp., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: C. V. Litton), *Behandlung von carbonisierten Metalldrähten*. Glühdrähte aus W oder aus mit Th überzogenem W, die oberflächlich durch Erhitzen in einer C-Atmosphäre carbonisiert wurden, werden in einer Atmosphäre von H oder He erhitzt u. in ihr endgültig geformt. Hierbei treten nur in der C-haltigen Schicht mkr. feine Risse auf, während die Sprödigkeit der eigentlichen Drahtseele nicht erhöht wird. Ohne diese Erhitzung in H oder He gehen die Risse durch die ganzen Drähte. — 2 Zeichnungen. (Schwed. P. 125 118 vom 23/11. 1943, ausg. 7/6. 1949. A. Prior. 23/11. 1942.) J. SCHMIDT. 5987

Corning Glass Works, Corning, N. Y., übert. von: James K. Davis, Corning, N. Y., V. St. A., *Erhöhung des Widerstandes von Borsilicatgläsern gegen Schwärzung durch Quecksilberdampf*. Die üblichen, für Niederdruck-Hg-Dampf-Leuchtröhren verwendeten Borsilicatgläser aus Alkalioxyd, Al₂O₃, SiO₂ u. 15—40% B₂O₃ (bes. durchlässig für die Hg-Linie 254 m μ) sind schon sofort nach ihrer Herst., bes. aber nach längerer Lagerung in feuchter Atmosphäre, nicht stabil gegen Hg-Dämpfe, sondern schwärzen sich auf (oder in) der den Hg-Dämpfen ausgesetzten Oberfläche. Diese Neigung wird weitgehend unterdrückt, wenn die Gläser mindestens 10 Min. mit 20—80° warmem W. behandelt u. danach ca. 5 Min. auf ca. 750° erhitzt werden. Das W. kann durch eine ebenso warme, mindestens 25% Feuchtigkeit enthaltende Atmosphäre ersetzt werden; mit sinkender Temp. steigt die erforderliche Behandlungszeit, so daß auch ein mehrtägiges oder -wöchiges Lagern während der Sommermonate in feuchter, warmer Luft zum Ziele führt. Das nachfolgende Erhitzen soll bei möglichst hohen Temp. (bis nur wenig unter dem Erweichungspunkt des Glases) erfolgen. (A. P. 2 464 851 vom 4/2. 1944, ausg. 22/3. 1949.) SCHREINER. 5989

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: Willem Christiaan van Geel und Johannes Jacobus Asuerus Ploos van Amstel, Eindhoven, Holland, *Sperrschicht-(Gleichrichter-)Zelle für niedere Spannungen*, z. B. 0,5—1 V, in Meßinstrumenten für Wechselstrom mit Gleichstromamperemeter. Schichtenfolge: 1. leitender metall. Träger, 2. halbleitende Elektrode (Anode), 3. Sperrschicht, 4. halbleitende, in beiden Richtungen gleich leitende Schicht (Kathode), 5. leitende Metallschicht. 1 besteht z. B. aus Al, auf das in bekannter Weise Se als 2 aufgebracht ist. Auf 3 wird 4 aufgebracht, das aus einer halbleitenden chem. Verb. des für 5 gewählten Metalls besteht, z. B. Au in O₂-haltiger Atmosphäre aufdampfen oder -sprühen, oder PbS, oder CuJ (z. B. durch Aufdampfen von Cu u. nachträgliches Jodieren). 5 wird ebenfalls vorzugsweise durch Aufdampfen aufgebracht. Diagramme der Gleichrichterwrkg. u. der gradlinigen Abhängigkeit $\log i$ von $\log V$. (A. P. 2 465 768 vom 18/9. 1945, ausg. 29/3. 1949. Holl. Prior. 26/6. 1941.)

SCHREINER. 5991

Walter Möller, Die Braunsche Röhre. Ein Handbuch für praktische Arbeiten und Demonstrationsversuche mit dem Kathodenstrahloscillographen. 4., verb. u. erw. Aufl. Berlin-Tempelhof: Schneider, 1949. (288 S. m. 371 Abb., Schaltskizzen und Oscillogrammen.) 8° DM 16,50.

W. Wilson, The cathode ray oscillograph in industry. 3rd ed. London: Chapman & Hall. (252 S. m. 197 Fig.) 18 s.

V. Anorganische Industrie.

Reynold C. Merrill, *Technische Anwendungen von Natriumsilicaten. Einige neuere Entwicklungen.* Vf. bespricht die Eig. von Na-Silicaten (I) in Abhängigkeit von Konz. u. SiO_2 : Na_2O -Verhältnis u. an Hand zahlreicher Literatur die techn. Anwendungen von I. Sehr viel werden Lsgg. von 35—47° Bé u. einem Verhältnis SiO_2 : Na_2O = 3,9—2,8 als Klebemittel verwendet für Papier (Wellpappe), Holz, Metall u. a. Materialien. Die alkali-reicheren Prodd. haben größere Haftfestigkeit. Zusätze von Ton erhöhen die Viscosität, als Dispergiermittel werden meist Phosphate, Borax, Soda oder organ. Prodd. verwendet. Große Mengen von I werden auch als Beimischung zu Seifen u. für Waschmittel verwendet. 40% der Seife kann durch I mit einem SiO_2 : Na_2O -Verhältnis = 2:1 ersetzt werden. Durch Flotten, die I allein oder im Gemisch mit Na-Phosphaten enthalten, wird der Schmutz von Geweben leicht entfernt. Für Glas, Metalle u. derartige Materialien sind Lsgg. von I ein gutes Reinigungsmittel, auch als Bäder für elektrolyt. Reinigung werden sie angewandt; Öl u. anderer Schmutz wird von Metallen leicht entfernt. Lsgg. von I, die mehr SiO_2 enthalten als dem Metasilicat entspricht u. stärker als 0,6% ig. sind, greifen Al nicht an. Große Mengen von I werden als säurefeste u. hitzebeständige Mörtel u. Kitte verwendet, die sich zugleich durch große Bindefähigkeit auszeichnen. Kitte mit den verschiedensten Beimischungen werden benützt. Kohle u. Kohlenstaub werden mit I bri-kettiert an Stelle von Pech; zur Erhöhung des F. der Asche werden Ca-Verbb. zugesetzt. Für Schleifscheiben usw. ergibt I, gegebenenfalls unter Zumischung von Ton u. wenig ZnO ein gutes Bindemittel. Kurz erwähnt Vf. noch andere Verwendungen, wie als Bindemittel in den Überzügen der Schweißdrähte, für Holzfasern u. Schlackenwolle, die Bldg. von Gelen für Katalysatoren, Entwässerungsmittel, Basenaustauscher u. a. Zwecke. (Ind. Engng. Chem. 41. 337—45. Febr. 1949. Philadelphia, Pa., Philadelphia Quartz Comp.) W. FABER. 6124

Howard E. Kremers, *Die Industrie der Selteneren Erden.* Zusammenfassender Bericht über die industrielle Herst. u. Anwendung der Selteneren Erden. (J. electrochem. Soc. 96. 152—57. Sept. 1949. West Chicago, Ill., Lindsay Light & Chem. Co.) B. REUTER. 6136

Aluminium Laboratories Ltd. und William Addison James, Canada, *Gewinnung von Tonerde aus phosphorhaltigem Bauxit.* Man verwendet zum Aufschluß nach dem BAYER-Verf. eine NaOH u. Na_2CO_3 in bestimmtem Verhältnis enthaltende Fl. u. trägt, ohne dies Verhältnis zu ändern, CaCO_3 ein, wodurch der Übergang des Phosphors in die Aluminat-lsg. verhindert wird. Die Menge CaCO_3 ist so groß, daß das Molekularverhältnis CaCO_3 : P_2O_5 (im Bauxit enthalten) mindestens 2:1 beträgt, wenn die Behandlungsdauer sich auf 10 Min. beläuft u. man $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in solcher Menge zugesetzt hat, daß im cycl. Verf. die Verluste an NaOH ersetzt werden. Wird Ca nur als CaCO_3 zugefügt, so muß das Verhältnis CaCO_3 : P_2O_5 mindestens 8:1 sein. Die Menge P_2O_5 soll in der Fl. nicht mehr als 2 g/Liter betragen. Ist der Geh. des Bauxits an P_2O_5 nicht größer als 0,6 Gew.-%, so läßt sich eine übermäßige Konz. von P_2O_5 in der Fl. verhindern, auch wenn diese mehrmals benützt wird; andernfalls muß weiteres CaCO_3 zugefügt werden. (F. P. 943 042 vom 11/3. 1947, ausg. 24/2. 1949. Can. Prior. 21/3. 1946.) DONLE. 6135

Victor H. Roehrich, St. Paul, Minn., V. St. A., *Basisches Aluminiumsalz.* Ein bas. Al-Salz mit >3 u. <6 Säureäquivalenten auf 2 Al-Atome, auf die auch noch ein unerläßlicher Zusatz von $>1/3$ Mol. MgSO_4 kommt, bildet einen lagerfähigen koll. Körper, der je nach seinem Wassergeh. fest u. opalisierend oder thixotrop. oder ein Sol ist, das bei weiterer Verdünnung durch W. unter Bldg. eines Nd. von „aktiviertem“ $\text{Al}(\text{OH})_3$ hydrolysiert wird, wahrscheinlich, weil das MgSO_4 dann nicht mehr genügend W. binden kann, um eine Dissoziation des Al-Salzes zu verhindern. Wegen dieser Hydrolysierbarkeit u. wegen seines schwachen Säuregeh. eignet sich das Sol als adstringierendes u. zur Bldg. eines Adsorbenten fähiges Mittel, zum Gerben von Leder, zum Beizen von Geweben, zum Entfärben von Lsgg. u. als Zusatz zu Laeken, Drogen u. kosmet. Artikeln. — Der Säurerest im bas. Al-Salz wird durch die schwach ionisierte CH_3COOH oder HCOOH ferner durch Milch-, Wein-, Citronensäure, auch noch durch H_2SO_4 u. HCl gebildet. Bor-, Glykol-, Propion- u. Maleinsäure sind allein nicht, sondern nur als Zusatz zu den vorgenannten Säuren brauchbar. — Es werden z. B. 333 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ nach Neutralisieren mit Na_2CO_3 unter Bldg. von Al-Hydroxydicarbonat, Filtrieren u. Waschen mit der gleichen Menge desselben Salzes, ferner mit 122 g 90% ig. HCOOH , mit 150 cm^3 W. u. mit einem

Schlamm von 140 g $84\frac{1}{3}\%$ ig. $MgCO_3$ in 533 cm^3 W. vermengt. Es bildet sich eine klare, filtrierbare, koll. Lsg., die in 1—2 Tagen geliert. — 1 weiteres Beispiel. (A. P. 2 459 289 vom 24/3. 1945, ausg. 18/1. 1949.) B. SCHMIDT. 6135

United States of America, vertreten durch Secretary of the Interior, übert. von: Paul S. Roller, Hyattsville, Md., V. St. A., Herstellung von *Bariumaluminat*. Die übliche Herst. von Ba-Aluminat durch Erhitzen eines feinteiligen Gemisches aus ungefähr äquimol. Mengen $BaSO_4$ (A) u. Al_2O_3 auf ca. 1450° wird wesentlich beschleunigt durch die Ggw. geringer Mengen Na_2CO_3 (B): Ein (einzeln oder gemeinsam) auf 200 Maschen-Feinheit gemahltes Gemisch aus (1 Mol) natürlichem oder gefälltem A, (1 Mol) Al_2O_3 (in Form von reinem Al_2O_3 oder $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ oder Bauxit) u. 0,25—4 (2) Gewichtsteilen (bezogen auf 100 Gewichtsteile A) B wird in (oxydierender, neutraler oder vorzugsweise) reduzierender (z. B. durch Zuminchen von etwas Kohle zur Charge) Atmosphäre auf 1200 bis 1600° (1450°) erhitzt. Vergleichsvers.: Bei 1450° waren nach 4,5 Stdn. umgesetzt bei Abwesenheit von B 71%, bei Ggw. von 0,25 Teilen B (auf 100 Teile A) 77%, von 0,5 Teilen B 81%, von 1 Teil B 90%. Bei gleicher Temp. (1450°) wurden in oxydierender Atmosphäre 70% umgesetzt bei Abwesenheit von B in 7,5 Stdn., bei Ggw. von 2 Teilen B (auf 100 A) in 4 Stdn., während bei gleicher Temp., aber reduzierender Atmosphäre 90% umgesetzt wurden bei Abwesenheit von B in 3,5 Stdn., bei Ggw. von 2 Teilen B (auf 100 A) dagegen schon in 1,75 Stunden. (A. P. 2 469 413 vom 17/4. 1946, ausg. 10/5. 1949.)

SCHREINER. 6135

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

John L. McLaughlin, *Bewertung der Haftfähigkeit von blauer Grundemaille auf Eisenblech*. Bei verschied. Temp. eingebrannte blaue Grundemailen auf Stahlblech werden dem Schlagvers. mit 5 lbs Fallgewicht (Fallhöhe $15\frac{1}{4}$ Zoll auf $\frac{1}{2}$ Zoll-Stahlkugel, die ca. $\frac{1}{3}$ Zoll tiefen Eindruck macht) unterworfen u. dann mittels modifizierten HUNTER-Reflektometers auf Änderung der Reflektanz geprüft unter der Annahme, daß letztere der auf der Schlagstelle verbleibenden Emailmenge proportional ist. Als Unterlage dient Stahlblech in 5×8 Zoll-Streifen mit u. ohne Ni-Belag. Grundemailschicht 35 g Trocken-gewicht/ft². Einbrennen während 5 Min. in 20° -Intervallen bei 1400 — 1580° F. Ablesungen im Reflektometer mit Grünfilter u. 10%-Filter; Eichstandard 2,42%, Haftfestigkeit 0,684% Reflektanz. Die ermittelten Werte stimmten gut mit visueller Beobachtung überein. Ohne Ni-Vorbehandlung trat merkliche Haftung erst bei 1480° F ein, u. zwar war diese geringer als bei Ni-belegten Proben bei 1400° F. Die Haftfestigkeit ohne Ni stieg von 26,1% bei 1480° auf 59,0% bei 1500° F an. (Better Enamel. 20. 6—7. 22—23. 26—27. Mai 1949. Chicago, Vitreous Enamel Product Co.) SCHEIFELE. 6212

Helmut Kanther, *Einbrandverfahren bei Steingutgeschirr*. Das als Kriegsmaßnahme statt des zweimaligen Brennens von Steingut ausgeführte „Einbrandverf.“ eignet sich, wie aus einer Berichtssammlung des Steingutverbandes hervorgeht, nicht für Gebrauchs-, sondern nur für Grobsteingut, z. B. Steingutröhren, mit einem Scherben von mindestens 10 mm Dicke. Die daran anschließend vom Vf. ausgeführten Vers. ergaben, daß die hauptsächlichsten Fehler bei diesem Verf. Nadelstiche (I) in der Glasur u. „Abrollen“ (II) der Glasur sind. I ist darauf zurückzuführen, daß die M. noch Gas abgibt, wenn die Glasur schon aufgeschmolzen ist u. II auf plötzliche Wasserabgabe aus dem Rohmaterial bei 420 — 450° . Weitere Fehler sind: Aufzehren der Glasur, Verfärbungen u. Red.; gegen diese ist die Grobkeramik wenig empfindlich. In Tunnelöfen treten diese Fehler schwächer als in Rundöfen auf. (Glashütte 76. 10—11. 15/7. 1949. Torgau a. Elbe.) KALIX. 6216

A. E. Dodd, *Die Eigenschaften feuerfester Massen*. Fortschrittsbericht, bes. über die Forschungsergebnisse der letzten 5 Jahre, mit 27 Literaturzitaten. Besprochen werden Feuertone, Silica-Magnesit- u. Chrom-Magnesit-Steine, Karborund sowie Al_2O_3 , ZrO_2 , $ZrSiO_4$ u. BeO . (J. Inst. Fuel 22. 361—64. Okt. 1949.) HENTSCHEL. 6218

Joseph Deforge, *Ergänzende Untersuchung über Naturzemente*. Naturzemente gewinnen in Frankreich neuerdings an Bedeutung. An Hand vorliegender Analysen wird die chem. Zus. von 6 verschied. französ. Naturzementen diskutiert. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C 1949. 49—52. Febr.; 93—95. März.) STEINER. 6222

Marcel Mary, *Einfluß der Feinheit des Zements auf die Durchlässigkeit des Betons*. Die Vers. wurden mit einer Mörtelmischung von 1 Zement auf 5 Sand durchgeführt, die nach 2 Tagen aus der Form genommen, 14 Tage unter W. u. 14 Tage in feuchter Luft gelagert wurde. Es wurde dest. W. unter einem N-Druck von 10 kg/cm^2 hindurchfiltriert. Es wurden bei mehreren Zementen zahlreiche Parallelvers. vorgenommen, deren Ergebnisse differierend waren. Dagegen gaben feinst gemahlene Zemente mit einer Teilchengröße von einigen Mikron übereinstimmend folgende Regel: Zemente mit einer Oberfläche

von weniger als 1500 cm²/g liefern wasserdurchlässige, mit einer Oberfläche von mehr als 1800—1900 cm²/g wasserundurchlässige Betone. Das W. tritt nicht durch eine Zementpaste hindurch, weil das Kristallgemenge bei jeder Feinheit dies verhindert, sondern es bilden sich vielmehr Kanälchen zwischen Zement- u. Sandkörnern. Die Undurchlässigkeit der kompakten Paste hat auf die Wasserdichtheit aber nur einen sek. Einfl., da Undichtigkeiten mehr auf Nachlässigkeit bei der Bauarbeit zurückzuführen sind. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C 1949. 19. Jan.) STEINER. 6224

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, übert. von: Ekkehard L. Kreidl, Boston, und Joseph L. Utter, Nord Easton, Mass., V. St. A., *Herstellung von festen keramischen Körpern durch Formen von trockenem Pulver unter hohen Drucken*. Zuerst wird eine Mischung aus feinsten Teilchen feuerfesten Materials u. wenigstens 2 Gewichts-% gepulvertem Glas, das einen F. aufweist, der unter dem F. des feuerfesten Stoffes liegt, unter hohem Druck von wenigstens 5 at/cm² geformt u. gebrannt. Nach Abkühlung wird der Körper mit einem anorgan. Gel imprägniert, das aus einer teilweise oder vollständig hydrolysierten Verb. eines anorgan. Oxids mit glasbildenden Eigg. gebildet wird, worauf wiederum gebrannt wird. Z. B. wird CaF₂ zu einem feinen Pulver (<150 Maschensieb) zermahlen. Etwa 7 Gewichts-% Bleiboratglas (23% B₂O₃ u. 77% PbO) werden zu gleicher Feinheit zermahlen u. in das CaF₂-Pulver eingemischt. 4 Gewichts-% Polyäthylenglykol werden als intermediär wirkendes Bindemittel dazugemischt. Die Mischung wird in eine Form gebracht u. mit 40 at/in² eingepreßt. Der Formling wird für kurze Zeit in einem Ofen einer Temp. von 750° ausgesetzt, nach dem Abkühlen in einem Vakuumraum 5—15 Min. mit hydrolysiertem Äthylsilicat imprägniert, danach bei 900° gebrannt, wodurch die Glasmasse ins Schmelzen kommt. An Stelle von CaF₂ können ZrO₂, ZrSiO₄, TiO₂, CaTiO₃, BaTiO₃, ZrO₂-MgO-Mischungen oder Ca-Steatit, an Stelle von Äthylsilicat SiCl₄, Alkyl-, Aryl- u. Aralkylsilane Verwendung finden. (A. P. 2 460 356 vom 30/4. 1947, ausg. 1/2. 1949.) BEWERSDORF. 6219

Imperial Chemical Industries Ltd. und Reginald George Franklin, England, *Entwässern von hydratisiertem CaSO₄*. Das fein zerkleinerte Material, z. B. natürlicher oder künstlicher Gips, wird durch ein Gas, wie Luft, N₂, mit solcher Geschwindigkeit von unten nach oben durchströmt, daß es einer im Siedezustand befindlichen Schicht gleicht, aber nicht von dem Gas mitgerissen wird. Die Temp. liegt z. B. bei 120—140°, das Material kann vor der Dehydratisierung vorerhitzt werden. Als Prod. wird hauptsächlich CaSO₄-Semihydrat mit 4—9 Gewichts-% W. gewonnen. — Beispiel; kontinuierlich arbeitende Vorrichtung. (F. P. 945 498 vom 19/4. 1947, ausg. 5/5. 1949. E. Prior. 5/4. 1946.)

DONLE. 6227

A. Frøkjær-Jensen, Charlottenlund, Dänemark (Erfinder: A. Frøkjær-Jensen und A. H. M. Andreasen), *Herstellung von blasigen Massen für Isolierzwecke*. Man stellt poröse Isolierstoffe aus Tonarten unter gleichzeitiger Gasentw. aus organ. Zusätzen durch Brennen bis zur beginnenden Schmelze oder zu gutem Weichwerden der Tonmasse her. Hierbei wird als Gasbildner *Sulfittlauge* verwendet. Es ist vorteilhaft, geringe Mengen (ca. 1%) hiervon dem nassen Ton zuzumischen u. die M. nach Vortrocknen bei ca. 1125° zu brennen. — Beispiel. (Schwed. P. 125 166 vom 1/12. 1941, ausg. 7/6. 1949. Dän. Priorr. 9/12. 1940 u. 24/5. 1941.)

J. SCHMIDT. 6229

A. C. Wickman Ltd. und Axel Charles Wickman, England, *Diamanthaltige Schleifkörper*. Die Diamantteilchen werden unter Hitze u. Druck in ein Bindemittel eingebettet, das hauptsächlich aus Al₂O₃, dem man SiO₂ in Form von Ton, von Al-SiO₂-Verb. oder in freiem Zustand zusetzt, besteht. Die Menge SiO₂ soll 1,2—10 Gewichts-% des gesamten Bindemittels betragen. Auch ein Flußmittel, z. B. CaF₂, kann zugegeben werden. — Z. B. mischt man 93 (Teile) calciniertes, feinpulveriges Al₂O₃, 4,2 Bentonit (SiO₂-Geh.: 57,5%) u. 2,8 CaF₂, gibt dest. W. zu, mahlt einige Stdn. in der Kugelmühle, trocknet im Vakuum, preßt bei einem Druck von 1600 kg/cm² zu Blöcken, zerkleinert, führt die Körner durch ein Sieb von 40 Maschen, mischt sie mit den Diamantteilen u. formt in einer Graphitform bei 7—140 kg/cm² u. 1450—1700°. (F. P. 944 138 vom 28/3. 1947, ausg. 28/3. 1949. E. Prior. 9/4. 1946.)

DONLE. 6239

Carborundum Co., Niagara Falls, N. Y., übert. von: Donald B. Sharpe, North Tonawanda, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schleifkörpern* mit elast. Schleifwrkg. u. hoher Polierfähigkeit. Man walzt *Natur- oder Kunstkautschuk (Buna N, Polychloropren)* weich u. gibt neben den üblichen Füll- u. Vulkanisiermitteln eine Faserplatte, die Schleifkörper eingebettet enthält, in die Kautschukmasse, bis der Kautschuk 4—8% der Gesamtmasse oder einschließlich dem in der Faserplatte enthaltenen Bindemittel 7—12 Gewichts-% beträgt. Aus dem erhaltenen Fell schneidet man den gewünschten Schleifkörper, preßt heiß u. vulkanisiert im Ofen. (A. P. 2 460 367 vom 20/9. 1945, ausg. 1/2. 1949.)

PANKOW. 6239

VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

Leonhard Kuhn, Welche Bedeutung hat die Umrührung der Spritzbrühe auf den Bekämpfungserfolg? Zur Ausschaltung ungenügender oder schädigender Wrkg. sind gleichmäßige Konz. u. gleichmäßige Verteilung der Wirkstoffe innerhalb der Brühesuspensionen zu fordern. Da Stoffe, welche die Entmischung der Brühen verhindern, heute meist nicht erhältlich u. die heutigen Bekämpfungsmittel ziemlich grobkörnig u. wenig schwebefähig sind, wird Einbau von Rührwerken in Pflanzenschutzspritzen empfohlen. Kraftbedarf der mechan. Rührung sei gering. Rührerformen u. Betriebszahlen oder Hübe müßten festgelegt u. genormt werden. (Anz. Schädlingskunde 22. 91—92. Juni 1949. Göttingen.)

DÖHRING. 6312

Hermann Bollow, Neue Geräte zur Schädlingsbekämpfung. Zur Maikäferbekämpfung wurden in der Schweiz 2 neue amerikan. Großgeräte eingesetzt: die 3 Kolben-Spritze „Bean“, die mit Druck von 60—80 atü u. 2 Schläuchen bis zu 180 m Länge arbeitet u. für 1 km langen Waldrand nur 2—3000 Liter Spritzfl. benötigt, sowie der „Nebelblaser“ oder „Aero-Mist-Sprayer“ mit weitem, beweglichen Rohr, das einen Nebelstrahl entläßt. Dieses Gerät erfordert nur 2 Mann Bedienung u. benötigt für 1 km lange Waldstrecke nur noch 180 Liter Spritzbrühe. (Anz. Schädlingskunde 22. 151—52. Okt. 1949. München, Bayer. Landesanst. für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.)

DÖHRING. 6312

Bruno Schaarffenberg, Über die Eintrittsstellen der Kontaktgifte und die Ursachen der DDT-Resistenz der Maikäferlarve. Vf. nimmt an, daß vor allem die Innervierungsstellen der sensiblen Borsten oder Haare u. die Gelenkhäute der Insekten die Angriffsflächen der Kontaktgifte bilden. Diese sind bei Engerlingen, Elateriden- u. Tenebrionidenlarven wenig zahlreich u. kleinflächig, was deren Resistenz bzw. geringe Anfälligkeit gegenüber DDT erklärt. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 56. 37—39. Jan./Febr. 1949.)

KELLER. 6312

Günther Becker, Ergebnisse der Hausbock-Forschung. Sammelbericht (92 Zitate) über den in stärkerer Verbreitung begriffenen Holzschädling *Hylotrupes bajulus* L. Angaben über Lebensweise, Entw., Kreislauf u. Abhängigkeit von Klimafaktoren. Käfer auf Nadelholz beschränkt, in Laubholz sterben seine Larven ab, vermutlich infolge niedrigmol. Ligninanteile. Larven besitzen neben anderen Fermenten Cellulase, Lipase, keine Hefesymbionten. Entscheidend für Larvenentw. ist Eiweißgeh. der Nahrung (im Holz durchschnittlich ½%, reichlicher unter Rinde, geringer im Kern). Da eiweißreiche Bastschicht neuerdings mitverbaut wird, zunehmende Ausbreitung des Hausbockes. Fördernden Einfl. haben komplexe Eiweißstoffe (Peptone), Fermenttrapp., manche Aminosäuren. Bicycl. KW-stoffe (C₁₀H₁₆), wie α- u. β-Pinen, schwächer Caren u. Sabinen, locken Weibchen zur Eiablage an. Unter natürlichen Bedingungen ist aber keine Köderung der Weibchen mit Pinen möglich. Heißblutverf. u. HCN töten Larven im Holzzinnern ab, geben aber keinen Schutz vor Neubefall. Diesen gewährend Giftpfl., an die besondere Anforderungen gestellt werden. Öle (chlorierte Naphthaline, andere chlorierte KW-stoffe oder Steinkohlenteerölfraction) sind wegen ihrer Beständigkeit gegen Auswaschung auch im Freiland geeignet; in Lagerräumen stört ihr stärkerer Geruch. Salze u. Salzgemische (Hauptbestandteil ZnSiF₆) haben Vorteil der Beweglichkeit in feuchtem Holz, aber Salzwanderung verringert die Konz. des Schutzmittels in den Randschichten. Geeigneter ist ein HF-Präp. mit gutem Eindringvermögen u. rascher Giftwrkg. durch Abgabe von HF. Von den neuen Kontaktinsektiziden befriedigt DDT anscheinend nicht (noch zu kurze Dauerwrkg., ohne Wrkg. gegen Pilze). Der Mangel an Lösungsmitteln in Deutschland erschwert Verwendung geeigneter organ. Verb. (wie z. B. Pentachlorphenol, β-Naphthol). (Anz. Schädlingskunde 22. 97—102. Juli 1949. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.)

DÖHRING. 6312

Kurt Heinze, Zur Bekämpfung der grünen Pfirsichblattlaus. Zur Bekämpfung der grünen Pfirsichblattlaus eignen sich die deutschen DDT-Mittel nicht. E 605 f scheint ein brauchbarer Ersatz des zur Zeit fehlenden Nicotins zu sein. (Dtsch. Landwirtschaft. 3. 37—38. Febr./März 1949. Biol. Zentralanst. Land- u. Forstwirtschaft.)

RIEMSCHNEIDER. 6312

Gudo Dosse, Starkes Schadaufreten von *Cylindroiulus teutonicus* Pocock an Winter-salat und *Blaniulus guttulatus* Gervais, Latzel an Kohl. Ende April 1949 bei Stuttgart große Wintersalatschäden infolge starken Auftretens des Tausendfußes *Cylindroiulus*. Eine Bekämpfung mit E 605 forte 0,015 u. 0,008% war erfolgreich. Labor-Vers. mit 0,015% E 605 forte bestätigten Freilandversuche. — Ende Mai 1949 bei Stuttgart starker Schaden auf Kohlfeldern durch Tausendfuß *Blaniulus*, oft vergesellschaftet mit Kohlfliedenmaden. Bekämpfung erfolgte mit E 605 forte 0,015% u. Folidol 0,1%. Einmaliges Ausbringen von 1 Liter Gießfl. pro Pflanze in aufgelockerten Boden brachte 100% ig. Erfolg. (Anz. Schädlingskunde 22. 153—55. Okt. 1949. Hohenheim, Landwirtschaft. Hochsch.)

DÖHRING. 6312

Gerolf Steiner, Zur Bekämpfung der kleinen Stubenfliegen in Wohnräumen. Zur Bekämpfung der kleinen Stubenfliegen *Fannia canicularis* u. *F. scalaris*, die in Wohn-

räumen um Lampen spielen, werden „fliegenähnliche“ 4×5 mm große schwarze Papierstücke in DDT-Lsg. getaucht u. mit Frauenhaar an der Lampe befestigt. (Anz. Schädlingskunde 22. 157. Okt. 1949. Heidelberg, Univ.)
DÖHRING. 6312

H. Rauscher, *Moderne Wanzenbekämpfung*. Am Beispiel einer Gesamtentwesung von 2 Schulen, die als Hilfskrankenhäuser Verwendung fanden, wird Durchgasungsablauf mit 40000 m³ Zyklon-Blausäure in 5–6 Tagen geschildert. (Anz. Schädlingskunde 22. 155–56. Okt. 1949. Frankfurt a. M., Deutsche Ges. für Schädlingsbekämpfung mbH.)
DÖHRING. 6312

Werner Mässing, *Über den relativen Köderwert alter und neuartiger Rattengifte*. In Freilandverss. wurden Wanderratten Giftpasten geboten u. danach Köderwerttabellen aufgestellt. Besten Köderwert haben Thalliumsulfat u. α -Naphthylthioharnstoff (ANTU). Zu geringen Köderwert besitzen dagegen β -Naphthylthioharnstoff, der einfache Phenylthioharnstoff sowie die als Insektizid hochwirksamen Phosphor–Schwefel-Komplexe u. Polyphosphorsäureester, die deshalb als Rattengifte ungeeignet sind. Gewisse Indiumverb. (organ. Indiumverb., In-Sulfat) sind hinsichtlich ihres Köderwertes als Rattengifte geeignet. (Anz. Schädlingskunde 22. 84–87. Juni 1949. Wolfenbüttel, Chem. Fabrik Dr. Goeze & Co., GmbH.)
DÖHRING. 6312

Victor Chemical Works, übert. von: Arthur Dock Fon Toy, Chicago, und Thomas M. Beck, Homewood, Ill., *Herstellung von p-Nitrophenyldiäthylthionophosphat* (I). Durch ca. 2–2½ std. Erhitzen von Diäthylthionochlorphosphat (II) mit im wesentlich wasserfreiem Na-p-Nitrophenolat in Ggw. von mindestens 0,25 Gew.-% (berechnete Reaktions-teilnehmer) eines aliphat. tert. Amins, bes. Triäthyl-, Tributylamin oder Hexamethyltetramin, als Katalysator u. bes. eines Lösungsm. für wenigstens einen Reaktionsteilnehmer auf 100–130° wird I in fast quantitativer Ausbeute (gegenüber weniger als 50% Ausbeute bei 10std. Erhitzen nach älteren Verf.) mit nur wenig sauer reagierenden Verunreinigungen hergestellt. — Man gibt 62,5 (g) nahezu wasserfreies Na-p-nitrophenolat zu 100 Chlorbenzol u. 68,5 II, zu der Mischung 0,6 Triäthylamin, rührt 2 Stdn. bei 100 bis 110°, wäscht das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen auf Raumtemp. mit W., dest. das Chlorbenzol im Vakuum ab u. erhält 96,5 I (91% Ausbeute) als Rückstand mit 11,3(%) P, 10,5 S, 0,1 Cl (berechnet 10,65 P, 11,0 S u. 0,0 Cl für reines Prod.) u. 0,4 cm³ n/10 NaOH-Verbrauch zur Neutralisation der Aufschlammung von 1 g Substanz in viel Wasser. Das außerordentlich giftige Prod. wird als *Insekten- u. Nagetiervernichtungsmittel* verwendet. — Weitere Beispiele unter Verwendung anderer Katalysatoren. (A. P. 2 471 464 vom 22/12. 1947, ausg. 31/5. 1949.)
ASMUS. 6313

Aktiebolaget Astra, Apotekarnes Kemiska Fabriker, Södertälje, Schweden (Erfinder: H. Schotte, K. Görnitz, R. Ebert, F. Wolff, W. Harnack und K. Schöllkopf), *Herstellung von Nitroverbindungen von N-Aryl-1-naphthylaminen*. Man stellt zunächst durch Nitrierung mit HNO₂ Nitrosamine her u. nitriert diese anschließend mit HNO₃. An Stelle der HNO₂ können auch andere Verb., die eine NO-Gruppe einführen, verwendet werden. Z. B. überführt man N-Phenyl-1-naphthylnitrosamin mit HNO₃ u. Eisessig bei ca. 50° in eine Nitroverbindung. Es werden keine einheitlichen Stoffe, sondern Gemische verschied. Nitroprod. erhalten, die als *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bes. gegen *Blatt- nonnenlarven, Peronospora, Seidenspinner* u. *Chrysomela factuosa* verwendet werden. — Ausführliche Herst.- u. Anwendungsbeispiele. (Schwed. P. 125 185 vom 12/2. 1942, ausg. 21/6. 1949. D. Priorr. 12/2. 1941 u. 19/1. 1942.)
J. SCHMIDT. 6313

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Nicholas A. Sankowsky, Scotch Plains, N. J., V. St. A., *Herstellung von Pyrethrin-konzentraten* (I). Man löst Pyrethrinoleoresin (erhältlich durch Lösungsmittelextraktion von Pyrethrumblüten mit z. B. Äthylendichlorid, Petroleumdestillaten usw. u. Eindampfen der Extrakte) in Kerosinfraktionen (II) zu 5% ig. Lsgg., extrahiert diese Lsgg. im Gegenstrom mit niedrigmol. aliphat. Alkoholen, z. B. wasserfreiem Methanol (III), deren E. tiefer als der E. von II liegt, kühlt den alkoh. Extrakt auf eine Temp., bei der II ausfriert u. filtriert das feste II bei 0 bis –70° ab, wodurch ein akt. I als Filtrat anfällt. Das Konzentrat enthält ca. 50 Gew.-% Pyrethrine, das feste II nur ca. 5 Gew.-%. Behandelt man z. B. einen 5% ig. Pyrethrinextrakt in Kerosin im Gegenstrom mit III, kühlt die III-Lsg. auf –65°, so erhält man einen harzartigen harten Nd., der 4,6% Pyrethrine enthält, während das Filtrat hiervon einen Pyrethringeh. von 45,87% aufweist. Dampft man die III-Lsg. einfach ein, so gelangt man nur zu einem Prod. mit einem Pyrethringeh. von 14,38%. (A. P. 2 467 859 vom 15/12. 1945, ausg. 19/4. 1949.)
STARGARD. 6313

Armas Paquette, North Grosvenordale, Conn., V. St. A., *Insektizider Sand*. Pulverförmiger Quarz oder Feldspat wird zwecks Trocknung u. Sterilisation auf ca. 250° F

erhitzt u. mit Tabakasche gemischt. Das Prod. dient als Streu u. Kotmaterial in Geflügelställen. (A. P. 2 477 892 vom 29/12. 1943, ausg. 2/8. 1949.) LÜTTGEN. 6313

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Dwight F. Mowery jr.**, Marblehead, Mass., V. St. A., *Saatgutbeize*, bestehend aus N-(Äthyl-Hg)-p-toluolsulfanilin (I) u. einem inerten Pulver, z. B. 5—15 (%) I, 15—40 Bentonit, 30—70 Stärke u. gegebenenfalls Netzmittel. Die Teilchengröße der I soll weniger als ca. 5μ sein. (A. P. 2 481 438 vom 15/2. 1947, ausg. 6/9. 1949.) LÜTTGEN. 6313

P. Uhlenhuth, Kartoffelkäfer-Forschung und -Bekämpfung. Ergebnisse von Versuchen im Laboratorium und in der Praxis. Freiburg: Editio Cantor. 1948. (176 S. m. 3 Abb. u. zahlr. graphischen Darst.) DM 10,—

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

L. Sanderson, *Elektrizität in der Metallurgie. Einige Bestrebungen und Entwicklungen*. Berichtet wird über im elektr. Hochofen erschmolzenes Roheisen, über einen kombinierten Koks- u. induktionsbeheizten Kupolofen, über elektrolyt. hergestelltes Eisenpulver, über galvan. hergestelltes Weißblech, über Elektroerosion zum Schneiden von Hartmetallen u. über durch Überstreichen mit legierten Schmelzelektroden für das Metallisieren vorbehandelte Metalloberflächen. (Electr. Rev. 145. 431—32. 2/9. 1949.) KÖHN. 6380

A. Gunn, *Feuerfeste Stoffe in der Gießerei*. Für gemauerte Kupolofenauskleidungen werden folgende Richtlinien gegeben: Sauer zugestellte Öfen werden in der Schmelzzone mit Schamottesteinen ausgemauert, die mindestens 25% SiO_2 enthalten sollen. SiO_2 -Steine zeigen noch besseres Verhalten. Dolomit eignet sich besser als Kalkstein zur Schlackenbildg., da der F. dieser Schlacken tiefer liegt. Die Menge soll knapp unter derjenigen liegen, die Schlackenkränze im Ofen erzeugt. Um das Futter zu schonen, wird ein Zusatz von Quarzsand zum Dolomit vorgeschlagen: Bei 100 (Teilen) Koks (20% Asche), 7 Dolomit u. 8—10 Sand. Bas. zugestellte Öfen erhalten ein Stampffutter aus gebranntem oder gesintertem Dolomit; Bindemittel ist Teer. Dolomit oder Kalkstein werden in solchen Anteilen als Schlackenbildner verwendet, daß noch keine Schlackenkränze auftreten, wobei jedoch die Menge das 5fache gegenüber dem sauren Ofen betragen kann. — Diskussion. (Foundry Trade J. 88. 87—94. 26/1. 1950.) KRÄMER. 6382

John Putschinski, *Schleuderguß in Graphitformen*. Für den Schleuderguß von Büchsen u. ähnlich geformten Körpern verschied. Durchmesser aus Bronze u. Messing, jedoch auch Gußeisen u. Stahlguß, wird eine aus Stangengraphit von 150, 250 bzw. 350 mm Durchmesser gedrehte Form in die Schleudervorr. eingesetzt. Diese hat zunächst 25 mm Wandstärke, kann jedoch nach Verschleiß in Stufen von 3 mm für die nächstgrößere Büchse ausgedreht werden. Wird die Wandstärke zu klein (unter 6 mm), dienen die Formen als Manschetten für kleinere. Die Formen werden auf der Drehbank mit großen Schnittgeschwindigkeiten bearbeitet, um glatte Oberfläche zu erzielen. Die Temp. der meist angewärmten Form darf bis zu 260° betragen, ohne die Lebensdauer zu senken; diese fällt mit steigender Gießtemp., jedoch rostfreier Stahl in Stückgewichten von 27—75 kg ist mit Erfolg vergossen worden. Graphit hat sich außerdem als Werkstoff für hochbeanspruchte Bohrungskerne, Anschnitte u. Läufe, Eingußtümpel u. als Erosionsschutz in Formen bewährt. (Foundry 78. Nr. 2. 132. 135. Febr. 1950. Milwaukee, Allis-Chalmers Mfg. Co.) KRÄMER. 6382

Michael Hansen, *Die mathematisch-physikalischen Zusammenhänge bei der Eisenerzsinterung*. Nach Erörterung des Begriffes „Sintergeschwindigkeit“, d. h. der Geschwindigkeit, mit der sich die Sinterzone durch die Sintermischung hindurch bewegt, u. der auf die Sintergeschwindigkeit einwirkenden Faktoren werden das Bandsintern u. das Pfannensintern besprochen. Bei einem Vgl. der Leistungen beim Band- u. Pfannensintern zeigt sich ein deutliches Zurückbleiben in der Leistung beim Pfannensintern mit wachsendem Druckgefälle, d. h. zunehmender Sintergeschwindigkeit. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 9—12. Jan./Febr. 1950. Düsseldorf.) HABEL. 6390

Charles A. Wert, *Ausscheidung von Kohlenstoff und Stickstoff aus übersättigten festen Lösungen im α -Eisen*. Die C- u. N_2 -Ausscheidung aus übersätt. fester Lsg. im α -Fe wurde durch Best. von inneren Reibungsspitzen untersucht, die von einer Zwischenraumdiffusion der gelösten Atome begleitet wird. Die Unters. zeigt, daß Fe_3C sich in Form von Kugeln ausscheidet. Eine Zwischenphase bei der N_2 -Ausscheidung bildet sich in Scheibenform. Es besteht keine Inkubationszeit für die Keimbildg. von diesen Ausscheidungen u. keine kontinuierliche Keimbildung. Auf Grund dieser Beobachtungen wird der Hauptabstand zwischen den Keimen für Fe_3C berechnet. Dieser Abstand lag bei ca. 800, 2000 u. 7000 Å bei 27, 102 u. 312°. Bei geeigneten Untersuchungsbedingungen wird die

Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsgeschwindigkeit in der ca. gleichen Größenordnung gefunden wie die der Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Atome. (Physic. Rev. [2] 75, 1626—27. 15/5. 1949. Chicago, Univ.) HOCHSTEIN. 6390

Georg Masing, *Rekristallisation von reinem Eisen nach der γ - α -Umwandlung*. Es werden Gefügeunters. von Carbonyleisen nach Abschrecken aus dem γ -Gebiet unter verschied. Bedingungen u. nachträglichem Rekristallisationserhitzen auf 800° durchgeführt. Infolge des schnellen Durchschreitens der γ - α -Umwandlung aus dem γ -Gebiet erhält das stark gewalzte gesinterte Carbonyleisen die Fähigkeit der Rekristallisation im α -Zustande. Damit ist erwiesen, daß die γ - α -Umwandlung einen Zwangszustand hervorruft. Die Abschreckbedingungen beeinflussen die Rekristallisation in der theoret. erwarteten Weise. (Arch. Eisenhüttenwes. 21, 49—51. Jan./Febr. 1950. Göttingen.)

HABEL. 6392

H. Morrogh, *Grauguß mit kugeligem Graphitausbildung*. Berichtet wird über ein Verf., durch das ein Gußeisen mit kugeligem Graphitausbldg. (nodular cast iron) durch Ce-Zusatz zur Graugußschmelze erzielt werden kann, ohne daß eine Warmbehandlung zusätzlich notwendig ist. Die erhaltenen Graphitknötchen stellen Sphärolithe dar. Ferner wurde eine neue Graphitanordnung erkannt, die mit *Quasi-Flockengraphit* bezeichnet wurde. Diese Ausbildungsform des Graphits vermindert die Festigkeit des Eisens nicht in demselben Maße wie der gewöhnliche Flockengraphit u. kann als ein bedeutsamer Strukturbestandteil im Grauguß mit kugeligem Graphit angesehen werden. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1, 65—74. Febr. 1950. Birmingham, England, British Cast Iron Res. Assoc.)

HABEL. 6402

B. P. Mulcahy, *Der Kupolofen, Rohmaterialien und Betrieb*. Vf. gibt eine allg. Darst. des Kupolofens, streift Vor- u. Nachteile verschied. mechan. Chargiervorrichtungen u. weist auf richtige Stückgröße des Einsatzes hin. Bei n. Koks ist ein Kalkzusatz von 3—4% (auf den Eisensatz bezogen) ausreichend. Koks mit mehr als 1% an flüchtigen Bestandteilen ist weich u. daher zu reaktionsfähig. Größe u. Festigkeit des Koks sind die entscheidenden Faktoren. Der Einfl. der Koksgröße wird herausgestellt u. die Entfernung der Feianteile als unerlässlich bezeichnet. (Foundry 78, Nr. 2, 77, 226—30. Febr. 1950. Indianapolis, Fuel Res. Labor. Inc.)

KRÄMER. 6402

Fritz Schulte, *Das Glühfrischen von weißem Temperguß im Gasstrom*. Überblick über die dem Verf. zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten, die metallurg. Vorteile (verbesserte Temperaturgleichmäßigkeit, größere Freiheit in der Anwendung geeigneter Abkühl- oder Nachglühbehandlung sowie Sicherheit gegen Schalenbldg.), die bes. eigg. verschiedenartiger Gasatmosphären u. die Vorteile von aus Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf erzeugten Reaktionsgasmischungen. Ferner wird eine neue Arbeitsweise beschrieben, die in einfacher Weise eine sichere Führung der Reaktionsgaszus. ohne Verwendung von Analysengeräten gestattet u. damit das Gasglühfrischverf. selbstregelnd macht. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1, 47—56. Febr. 1950. Sutton-Coldfield, Warwickshire, England.)

HABEL. 6406

Hans Schrader, Hans-Joachim Wiester und Heinrich Siepman, *Versprödung von gehärteten Stählen beim Anlassen auf 250—400°*. Verss. an Stählen mit ca. 0,2 (%) C, 1,5 Mn u. 1,5 Cr ergaben, daß für das Auftreten der Versprödung eine Härtung Voraussetzung ist. Eine Abschreckung dicht unterhalb Ac, ergibt dagegen noch keine Versprödung beim Anlassen. Der bei dem untersuchten Stahl bei Anlaßzeiten bis zu 1 Stde. bei 400° auftretende Tiefstwert der Kerbschlagzähigkeit verschiebt sich mit zunehmender Anlaßdauer zu niedrigeren Temperaturen. Bei Anlaßzeiten über 10 Stdn. tritt demgegenüber die Anlaßsprödigkeit bei 400—500° deutlich gesondert in Erscheinung. Die Änderung der Kerbschlagzähigkeit mit der Temp. u. Zeit ist in beiden Fällen für Ausscheidungsvorgänge kennzeichnend. In den im Zugvers. ermittelten Festigkeitsdiag. prägt sich die Versprödung ebensowenig aus wie die Anlaßsprödigkeit. Ihr Auftreten ist nicht auf Stähle mit niedrigem C-Geh. beschränkt. Durch Al-Zusätze >0,04% läßt sich die Versprödung stark verringern, von ca. 0,1% an prakt. vollständig beseitigen. Die Ursache der Versprödung scheint eine Ausscheidung von Cr- oder Mn-Nitriden beim Anlassen zu sein. Ihre Beseitigung durch einen Al-Zusatz ist dadurch zu erklären, daß das Al den N zu Al-Nitrid abbindet, das im Mischkristall nicht lösl. ist u. deshalb nicht zu Ausscheidungen Anlaß geben kann. Verss. über den Einfl. der Legierungselemente ergaben, daß mit Mn u. mit Cr legierte Stähle die Versprödung zeigen, während Ni-Stähle frei von ihr sind. Von geringem Einfl. scheinen Zusätze von Mo, W u. V zu sein. — Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 21, 21—31. Jan./Febr. 1950. Essen.)

HABEL. 6408

H. Kaessberg, *Gegossene Schmiedegesenke*. Es wird über in den letzten Jahren entwickelte Stahlformguß-Sorten berichtet, die die Herst. gegossener Schmiedegesenke mit ihren hohen Forderungen an D., Zähigkeit u. Widerstandsfähigkeit ermöglichen. Es

kommen folgende Sonderlegierungen in Frage: Cr-Stahl mit 0,5% Cr, Cr-Ni-Mo-Stahl, Cr-Ni-Mo-V-Stahl, Cr-V-Stahl. Es werden Angaben über Vergütung u. erforderliche Festigkeiten gemacht. (Arch. Metallkunde 3, 225. Juni 1949.) **GEBAUER. 6410**

A. Baybrook und D. Hadfield, Gegossene Dauermagnete. Gegenüber *Alnico* mit 18(%) Ni, 10 Al, 12 Co, 6 Cu u. 54 Fe (Remanenz 7500—8000 Gauß, Koerzitivkraft 500 bis 600 Oersted, B·H maximal 1,6—1,8·10⁶) haben die während des Krieges entwickelten *Alcomax*- u. *Ticonal*-Legierungen folgende Werte: Remanenz 12—13000 Gauß, Koerzitivkraft 500—600 Oersted, B·H maximal 4,5—5·10⁶. Die Zuss. liegen bei 11—14(%) Ni, 7—8 Al, 21—25 Co, 4—6 Cu, mit oder ohne Nb u. Rest Fe. (Foundry Trade J. 88. 95—101. 26/1. 1950.)) **KRÄMER. 6410**

Walther Hänig, Vergleichende Betrachtung der in Anwendung stehenden Zinkgewinnungsverfahren. An Hand graph. Darst. wird die Entw. der Weltzinkproduktion erläutert. Ferner werden besprochen: Abrösten von Zn-Konzentraten, Sulfatelektrolyse, u. zwar das **STANDARD**- oder auch **ANACONDA**-Verf., das **TAINTON**-Verf. u. das **GIESCHE**-Verf., Zn-Gewinnung bei liegender Muffel (**THEDE**-Ofen), **NEW JERSEY**-Verf., elektrotherm. Verf. der **ST. JOSEPH LEOD CO.**, das **ROITZHEIM-REMY**-Verf., die Amalgamelektrolyse u. das **BETHAMISIER**-Verfahren. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 3. 22—26. Jan.; 55—58. Febr. 1950. Stollberg, Rhld.) **MEYER-WILDHAGEN. 6426**

Nikolaus Ludwig, Bemerkung zum Steilabfall der Schlagbiege Zähigkeit von Zinklegierungen. Angeregt durch die Zuschrift von **ERDMANN-JESNITZER** u. **HOFMANN** (vgl. C. 1948. II. 650) wird nach Diskussion des Steilabfalls vermutet, daß nur diejenigen Legierungen einen senkrechten Steilabfall zeigen, die in der Hochtemperaturlage ohne Bruch vom Kerbschlaghammer durchgezogen werden, was bes. bei Al-legierten Sorten der Fall zu sein scheint. (Z. Metallkunde 40. 219—20. Juni 1949.) **PETERSEN. 6426**

O. Emicke, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Blei-Arsen-Legierungen im Vergleich zu Blei-Antimon-Legierungen. Es wurden 4 Legierungen mit einem Geh. von 0,05, 0,097, 1,02 u. 1,99% As untersucht. Die ungehärteten Legierungen lassen sich ohne Schwierigkeiten walzen. Gehärtete Stücke, bes. der Legierungen mit 1,02 u. 1,99% As, zeigen starke Randrisse u. Ausbrüche. Die Härtesteigerung, die durch Abschrecken der Proben von 280° in W. hervorgerufen wurde, ist nicht bleibend. Durch Lagern bei Raumtemp. tritt in ca. 100 Tagen ein Abfall ein, der mit zunehmender Lagerdauer ständig abnimmt (Versuchsdauer 600 Tage). Der Härteabfall betrug bis Ende der Versuchszeit rund 30% u. liegt dann noch ca. 33% über den Härten der entsprechenden ungehärteten Legierungen. Jedoch zeigt sich, daß die härtende Wrkg. des As in den ausgehärteten Legierungen der des Sb in entsprechenden Pb-Sb-Legierungen erheblich überlegen ist u. mit geringeren Zusätzen erreicht werden kann. Korrosionsverss. an aus dem Walzverf. stammenden Bändern in Leitungswasser, dest. H₂O, H₂SO₄ von 50° Bé u. 3,5% ig. NaCl-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. u. bei 45° ergaben, daß bei Raumtemp. die Legierungen mit höherem As-Geh. sich besser verhalten als die mit niedrigerem As-Gehalt. Bei 45° zeigen Legierungen mit geringem As-Geh. u. zunehmender Angriffsdauer ein Absinken des Gewichtsverlustes (Schutzschichtbildg.). Bei Legierungen mit hohem As-Geh. nehmen die Gewichtsverluste mit der Angriffsdauer zu. Es wird noch über Korrosionsverss. von doppelseitig mit Elektrolytblei plattierten Pb-As-Legierungen berichtet. Aus sämtlichen Unterss. ergibt sich, daß Pb-As-Legierungen mit höchstens 0,1% As Hartbleilegierungen mit bis ca. 3% Sb ersetzen. Legierungen des Pb mit über 0,1—2,0% As sind zwar härter, jedoch ist auch die Gefahr der Entstehung von AsH₃ größer. (Metall 4. 1—5. Jan.; 48—53. Febr. 1950. Freiberg/Sa.) **MEYER-WILDHAGEN. 6430**

James O'Keeffe jr. und Howard F. Taylor, Eine Bruchprobe für Bronzeß. Um feststellen zu können, ob Porosität in Sn-Bronzen mit 86—90(%) Cu, 5,5—6,5 Sn, 1—2 Pb, 3—5 Zn u. maximal 1 Ni durch Schwindung, gashaltiges Metall oder ungeeignete Formstoffe verursacht ist, wurde eine V-förmige Probe mit folgenden Abmessungen entwickelt: Höhe 100 mm, Breite unten 6 mm, Breite oben 37 mm, Länge 75 mm. Der Steiger mit einer Höhe von 75 mm u. einer Breite von 62 mm wird von einer wärmeisolierenden Manschette umschlossen, die V-förmige Probe in Sand mit 6—6,5% W. geformt. Dichtes Metall zeigt sich im Bruch durch wohlausgebildete Kristallite an. Jede Verfärbung von hellorange über rot bis schwarz deutet auf Porosität, wobei die äußere dichte Haut als Maßstab für nichtporöses Metall gelten kann. Dies wurde durch Röntgenunterss. bestätigt. Plangeschliffene u. geätzte V-förmige Scheiben (50% ig. HNO₃) wurden ebenfalls zur Beurteilung herangezogen. Ist die V-Probe dicht, das Stück jedoch porös, so handelt es sich bei Guß aus gleicher Pflanne um Lunker. Ist die V-Probe bei einwandfreien Formstoffen porös u. der geätzte Schliff feinkörnig, mit wenig ausgeprägten Korngrenzen, liegt Gasaufnahme vor. Ist die von oben gegossene V-Probe dicht, eine gleiche, durch langen Sandeinguß gegossene jedoch porös, so ist der Formstoff die Ursache. Die Versuchs-

schmelzen wurden unter einer vorgeschmolzenen Schlacke aus 5 (Teilen) SiO₂, 3 Borax u. 2 Cu₂O im Tiegelofen (30 g Flußmittel/450 g Metall) mit 90 g 15% ig. P-Cu/45 kg Metall oder im indirekten Lichtbogenofen nur mit P-Cu-Zusatz zur Desoxydation durchgeführt. Der Zn-Abbrand wurde vor dem Gießen im schlackenfreien Bad ersetzt. (Foundry 78. Nr. 2. 94—96. 234—37. Febr. 1950. Conneaut, O., Exomet Inc.) KRÄMER. 6432

Gustav Siebel, *Über die Löslichkeit von Chrom, Vanadium, Titan, Mangan, Zirkon in Aluminiumlegierungen.* Hy 43 löst beim Liquiduspunkt 0,04% V oder 0,21% Cr oder 0,09% Ti (Löslichkeit geringer als in Rein-Al) bzw. 0,03% V + 0,16% Cr + 0,07% Ti. Mn löst sich bis 0,44% u. beeinflusst die Löslichkeit von V, Cr, Ti nicht. Dagegen ist die Löslichkeit von Ti u. Zr in Cu 30 mal größer als in Rein-Al. Die Bedeutung dieser Löslichkeiten für das Gießen großer spannungskorrosionsfreier Blöcke wird erörtert. — Schlibbilder. (Z. Metallkunde 40. 214—17. Juni 1949.) PETERSEN. 6442

Robert Steinitz, *Die magnetischen Eigenschaften von Sinter Eisen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.* Die Permeabilität von in Ringen hergestelltem Sinter Eisen wurde nach einem 24std. Sintern bei 1250° u. 1350° gemessen u. mit den Werten, die von gleichen Proben, aber bei niedrigeren Sintertemp. bestimmt waren, verglichen. Die Unterss. zeigen, daß bei gleicher D. die Permeabilität von verschied. Eisenpulvern merklich höher liegt, wenn die Sinterung in 24 Stdn. bei 1250 u. 1350° anstatt in einer 1 Stde. bei 1150° ausgeführt wurde. Verschied. Pulver jedoch zeigen ganz verschied. Permeabilitätswerte, was durch ihre verschied. Neigung zur Bldg. von runden Poren erklärt wird. Es wird gezeigt, daß ein Pressen nach einem Sintern bei hoher Temp. die Permeabilitätswerte wieder auf solche zurückbringt, wie sie durch Kurven von scheibenförmigen, flachen Poren gegeben sind. Die Permeabilitätserrhöhung bei höherer Temp. kann daher nicht auf einen Reinigungsvorgang zurückgeführt werden, sondern muß durch eine Porenänderung bedingt sein. (J. appl. Physics 20. 712—14. Juli 1949. Yonkers, N. Y., American Electro Metal Corp.) HOCHSTEIN. 6474

I. R. Robinson, *Magnetische und induktive zerstörungsfreie Metallprüfung.* Übersicht über die gebräuchlichsten Verff., bes. Wirbelstromverff., zum Prüfen u. Sortieren von Stangenmaterial u. auch zum Nachw. von Rissen u. Doppelungen in Blechen sowie daraus entwickelte Dickenmeßgeräte u. ferner Magnetpulververff., bes. Magnetisierungsverff., Prüf-Fl. bzw. -pulver u. techn. Versuchsbedingungen. — 83 Schriftumsstellen. (Metal Treatment Drop Forging 16. 12—24. Frühjahr 1949.) PETERSEN. 6480

Hans Scholz, *Gerät zur Aufnahme von Schrumpfspannungs-Temperaturkurven metallischer Werkstoffe.* Nach eingehender Beschreibung einer Maschine zur Aufzeichnung der bei der Abkühlung einer Probe unter gleichgehaltener Meßlänge sich einstellenden Schrumpfspannungen werden mit dieser App. durchgeführte Verss. ausgewertet. Bei C-armen Stählen wurde ein steiler Abfall der Schrumpfspannungen unterhalb 200° beobachtet; bei austenit. Stählen u. Cu trat dieser Spannungszusammenbruch nicht auf, während er bei unlegierten Stählen, die durch Zusatz von Al oder V feinkörnig gemacht worden waren, nur in geringerem Umfange beobachtet wurde. Man kann diesen Spannungsabfall unterhalb 200° wohl auf den Zusammenbruch eines Netzwerkes aus Korngrenzengrenzzeit zurückführen. — Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 43—48. Jan./Febr. 1950. Schwerte/Ruhr.) HABBEL. 6480

H. Kostron, *Beiträge zur metallographischen Korngrößenmessung. 1. Mitt. Zur Meßtechnik der Korngrößenmessung.* Ein ausführlicher Überblick über die Voraussetzungen der Meßtechnik von Korngrößenmessungen in der Metallographie wird gegeben. Im einzelnen werden erörtert: Grundsätzliches über das Messen u. das Messen in der Metallographie, Aufgabenstellung bei der Korngrößenmessung, Verteilung der Kornquerschnittsgrößen im Schliff, Maßzahlen für die Korngröße (Einzelkorngrößen u. Mittelwerte), Kornquerschnittsverteilung für idealisierte Kornformen, Streuungen bei den Mittelwerten, Meßstreuungen (Auszählfehler, Planimetrierfehler), Zusammenhang zwischen Korngröße u. Verformungswiderstand. Aus dieser Erörterung werden Folgerungen für die Entw. neuer Kornmeßverff. abgeleitet. (Arch. Metallkunde 3. 193—203. Juni 1949. Hannover, Metallograph. Labor. der Vereinigten Leichtmetallwerke.) GEBAUER. 6482

H. Kostron, *Beiträge zur metallographischen Korngrößenmessung. 2. Mitt. Zwei neue Schnellverfahren zur Kornquerschnittsbestimmung.* (1. vgl. vorst. Ref.) Für die schnelle Best. von Kornquerschnitten ist der Vgl. zwischen Schlibbild u. einer Normalbildreihe ausreichend. Es wird über zwei neue hierfür entwickelte Meßverff. berichtet, das *Rechteckverf.* zur Messung der Querschnitte einzelner Körner u. das *Meßbildverf.* für die Ermittlung des Mittelwertes der Korngröße über einen größeren Schlibbereich. (Arch. Metallkunde 3. 229—42. Juli 1949.) GEBAUER. 6482

K. Kufferath, *Cadmium als Zwischenschicht bei der Glanzverchromung von Eisen und Stahl.* Berichtet wird über die Vorteile von Cd-Zwischenschichten gegenüber Zwischen-

schichten aus Ni, Cd-Ni-Cu-Ni oder Zn-Ni-Cu-Ni. Zuss. von Bädern u. die Abscheidungsbedingungen für galvan. Cd-Ndd. werden angegeben. (Arch. Metallkunde 3. 225. Juni 1949.)
GEBAUER. 6518

Walter Eilender, Heinrich Arend und Eugen Schmidtman, *Der Elastizitätsmodul und die Festigkeit von Hartchromschichten*. Durch Zug- bzw. Biegeverss. an Rundstäben aus *St 50* ohne u. mit verschied. dicker Hartverchromung vor u. nach chem. Herauslg. des Grundwerkstoffs wurde der E-Modul der Hartchromschicht zu 16000—18000 kg/mm² bestimmt; durch Anlassen sinkt er schon bei den niedrigsten Anlaßtemp. (gemessen bis 450°, wobei der Abfall 18% betrug). Mit zunehmender Schichtdicke geht die Zugfestigkeit (bezogen auf den Gesamtquerschnitt) unter die Hälfte zurück u. nähert sich der ebenfalls verminderten Streckgrenze. Dies liegt an der geringen Zugfestigkeit der Cr-Schicht von 15 kg/mm², während die Festigkeit des Grundwerkstoffs durch die Verchromung nicht geändert wird; dagegen steigt die Streckgrenze des Grundwerkstoffs mit wachsender Schichtdicke an. (Metalloberfläche Ausg. A. 3. 145—47. Juli 1949.) PETERSEN. 6518

W. H. J. Vernon, *Die Korrosion der Metalle*. Zusammenfassende Darst. über die Erscheinungsformen u. die Korrosionstheorien (elektrochem. Grundlagen, Lokalelemente), über Korrosionsprüfung, atmosphär. Korrosion, Schutzfilm, Grenzschichten, Korrosion durch O₂, Mikroorganismen u. im Erdboden. Behandelt werden ferner die gebräuchlichen Korrosionsschutzmaßnahmen, Plattierung, Oberflächenbehandlung, Schutzelektroden, die Behandlung von W. zur Erzielung von Deckschichten, das Korrosionsverh. der verschied. Metalle sowie der Korrosionsschutz durch Anstriche. (J. Roy. Soc. Arts 97. 578 bis 611. 1/7. 1949.)
BÖRSIG. 6538

R. Kerr und Sonja M. Withers, *Korrosion von Wassererhitzern durch Abgase*. 1. Mitt. *Bedeutung der Temperatur auf die Korrosion von Zinn-Blei-Überzügen*. Untersucht wurde die Korrosion von mit Lot (80% Pb, 20% Sn) überzogenen Cu-Rohren durch Abgas von gleichbleibender Zus. aus der Verbrennung von Gemischen aus Kohlen gas u. carburiertem W-Gas (90/10% bis 60/40%, vorwiegend 80/20%) bei Temp. zwischen 38 u. 125°. Die Verss. ergaben 2 Maxima des Korrosionsangriffs bei 50—55° u. bei 90—95°. Der 1. Temperaturbereich entspricht dem tatsächlichen Taupunkt der verwendeten Abgase, der 2. Temperaturbereich dem der Abgase bei Abwesenheit von SO₂. Der Korrosionsangriff nimmt zum 1. Taupunkt hin langsam zu u. fällt langsam wieder ab, steigt ca. 10° vor dem 2. Taupunkt steil an u. fällt ebenfalls steil wieder ab. Etwa 20° oberhalb des 2. Taupunktes bleibt der Angriff bei weiter steigender Temp. konstant u. ist nur sehr gering. Der Angriff im ersten Maximum ist stärker als im zweiten. In einem Anhang wird über Versuchsergebnisse zur Ermittlung der Taupunkte der Abgase in Abhängigkeit vom H₂O- u. SO₂-Geh. berichtet; die Abhängigkeitsverhältnisse werden in 2 Diagrammen wieder gegeben. (J. Inst. Fuel 22. 204—08. April 1949.)
BÖRSIG. 6538

British Cast Iron Research Association, Alvechurch, übert. von: Henton Morrogh, Handsworth, Birmingham, *Guß Eisenlegierung* mit hohem Korrosionswiderstand enthält über 10(%) Si u. mindestens 0,02 Ce, vorzugsweise bis 1 Ce. Der C-Geh. kann unter dem eutekt. Geh. oder darüber liegen; in letzterem Falle liegt er teils als kugelig u. teils als feinteilte Graphit vor. Es soll nicht über 0,2 S vorhanden sein. Beispiel: 1,19 C, 15 Si, 0,59 Mn, 0,015 S, 0,038 P u. 0,118 Ce; der C lag teils als feinverteilte Teilchen von unterkühltem Graphit u. teils in Kugelform oder als Sphärolithe vor. (A. P. 2 488 512 vom 28/4. 1948, ausg. 15/11. 1949. E. Prior. 21/5. 1947.)
HABEL. 6405

Armco Steel Corp., übert. von: William Charles Clarke jr., Dundalk, Md., V. St. A., *Härtbare Stahllegierung* enthält 16,5—18,5(%) Cr, 2,85—4,85 Ni, 3—5 Cu u. 0,14—0,21 C plus N, wobei mindestens eines dieser beiden Elemente in folgenden Gehh. vorhanden ist: 0,10—0,16 C oder 0,05—0,13 (vorzugsweise 0,08—0,10) N. — Der austenit. Stahl ist korrosions sicher u. durch Ausscheidungshärtung härtbar. (A. P. 2 482 098 vom 23/10. 1945, ausg. 20/9. 1949.)
HABEL. 6411

Jones & Laughlin Steel Corp., übert. von: Frank T. Kent, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Freischneidender Bessemer-Stahl* enthält bis 0,06(%) C, 0,7—1,6 Mn, 0,075—0,4 S, 0,07 bis 0,15 P u. Rest Fe mit Verunreinigungen. Vorzugsweise enthält der Stahl 0,02—0,06 C, 0,8—1,1 Mn, 0,16—0,33 S u. 0,07—0,15 P. (A. P. 2 481 231 vom 19/10. 1946, ausg. 11/10. 1949.)
HABEL. 6411

Stanley M. Baxter, Burlington, Mass., V. St. A., *Gewinnung von SnO₂*. Nach bisheriger Ansicht kann beim Reduzieren Sn-haltiger gerösteter Erze, Konzentrate u. Schlacken mittels Kohle im Hochofen das Sn von den übrigen Metallen nicht getrennt werden, da Cu, Fe, Pb, Bi, Sb, Zn, Ag usw. noch vor dem Sn red. werden u. Sn bes. mit dem Fe schwer schmelzbare Legierungen bildet. Bei Temp. zwischen 385 u. 950° (u.

Atmosphärendruck) soll sich SnO nach $2\text{SnO} \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{SnO}_2$ u. das SnO_2 bei 1165° ohne Verdampfen zers., während der Kp. des Sn bei 2400° liegt. Entgegen diesen bisherigen Beobachtungen wurde festgestellt, daß z. B. bei 927° ($= 1200^\circ \text{K}$) der Dissoziations- (O_2) -Druck des SnO $1,3 \cdot 10^{-15}$ u. der des SnO_2 (nach $2\text{SnO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SnO} + \text{O}_2$) $7,95 \cdot 10^{-16}$ beträgt. Wenn daher eine Fe- u. SiO_2 -haltige Sn-Schlacke (vom F. ca. 1000°) im Gemisch mit Kohle im Hochofen in oxydierender Atmosphäre geschmolzen u. der C-Anteil des Schlacke-Kohle-Gemisches so eingehalten wird, daß der O_2 -Druck der Schmelze zwischen den obengenannten Grenzen bleibt, wird SnO aus der Schmelze verdampfen u. in der oxydierenden Atmosphäre über der Schmelze sofort zu SnO_2 oxydiert werden, das aus den Abgasen leicht (z. B. nach dem COTTRELL-Verf.) abgetrennt werden kann. Auf diese Weise kann z. B. aus einem 28,5% ig. Bolivian-Konzentrat ein fast 100% ig. SnO_2 (nur mit Spuren Pb u. Sb verunreinigt) gewonnen werden. das sich dann auf bekannte Weise zu reinem metall. Sn reduzieren läßt. Bei der gleichen Temp. (927°) zeigen folgende Metall-oxyde folgende Dissoziations- (O_2) -Drücke: Cu_2O $2 \cdot 10^{-8}$, PbO $7 \cdot 10^{-12}$, Fe $1,6 \cdot 10^{-10}$, ZnO $1,5 \cdot 10^{-24}$. Bei den empfohlenen Ofenverhältnissen (ca. 1000° u. O_2 -Druck der Schmelze zwischen $1,3 \cdot 10^{-15}$ u. $7,95 \cdot 10^{-15}$) werden daher die ersten beiden zu nicht-flüchtigem Metall (Cu, Pb) red., während die letzten beiden als nichtflüchtiges Oxyd (ZnO , FeO) bestehen bleiben u. allein SnO wird verdampfen können. (A. P. 2 474 645 vom 27/11. 1943, ausg. 28/6. 1949.) SCHREINER. 6429

Enfield Rolling Mills Ltd., übert. von: John Sykes, Enfield, England, *Kupferlegierung*, besteht aus 0,5–1,0% Te, 0,06–0,1 Ni, 0,02–0,1 O_2 , Rest Cu. Zwecks Erhöhung der Erweichungstemp. können die Lsgg. noch bis 0,05 Ag enthalten. Sie besitzen hohe Festigkeit u. elektr. Leitfähigkeit u. eignen sich als Schweißelektroden für Al u. Al-Legierungen. (A. P. 2 482 225 vom 13/3. 1945, ausg. 20/9. 1949.) GÖTZE. 6433

Chapman Valve Mfg. Co., übert. von: Vincent T. Malcolm, Springfield, Mass., V. St. A., *Kupferlegierungen*. Zwecks Verbesserung der Gießbarkeit u. Vermeidung von Hohlräumen bei Cu u. Cu-Legierungen wird Ti in Mengen von 0,10–1,25% verwendet. Das metall. Ti oder Ti-Cu wird in kleinen Stücken in den Schmelzofen gegeben, mit Holzkohle, KNO_3 u. Borax bedeckt, darauf das Cu in Barren zugesetzt, das Ganze mit Holzkohle u. Borax bedeckt, mit oxydierender Flamme geschmolzen u. mit wenig P desoxydiert. (A. P. 2 482 423 vom 12/3. 1947, ausg. 20/9. 1949.) GÖTZE. 6433

Arnold Pacyna, Lyndhurst, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Uran und Vanadium aus Erzen*. Die in den pulverisierten Erzen enthaltenen U- u. V-Verbb. werden mit CaOCl_2 zu U_3O_8 bzw. V_2O_5 oxydiert u. mit einer wss. Lsg. von Na-Dithioglykolat gelöst. Lsg. u. Erzurückstände werden durch Filtration getrennt u. aus der sauren Lsg. werden durch Zusatz von Alkali-hydroxyd oder 28% ig. NH_3 bzw. von Na_2CO_3 in der Wärme unter Rühren U u. V ausgefällt. Im Filtrat dieser Fällung befindet sich das Na-Dithioglykolat, das wiederum zum Behandeln von oxydiertem Erz benutzt wird. Der U u. V enthaltende Nd. wird mit gleicher Menge Na_2CO_3 unter Zusatz von NaNO_3 (2 Teile auf 100 Teile ausgefälltem Nd.) geschmolzen. Die Schmelze wird mit W. aufgenommen, Fe, Al u. Si werden nach Zusatz von NH_4Cl ausgefällt u. aus der gereinigten Lsg. wird U nach Ansäuern mit H_2SO_4 durch HNO_3 oxydiert. Aus dieser Lsg. fällt nach Zusatz von NH_3 das U als U_3O_8 . Im Filtrat wird das V nach Oxydation mit NaClO_3 mit Phthalsäureanhydrid auf Zusatz von CH_3OH oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gefällt. Die Herst. von Na-Dithioglykolat wird beschrieben. (A. P. 2 485 841 vom 29/10. 1940, ausg. 25/10. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6441

International Alloys Ltd., Slough, England, *Herstellung von Aluminium*. Über einen Al-haltigen, auf ca. 700 – 1000° erhitzten Stoff wird ein ein Al-Halogenid, z. B. AlCl_3 enthaltender Dampf, geleitet. Das Al wird hierbei nach Rk. $2\text{Al} + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{AlCl}$ aus dem erhitzten Stoff herausgelöst. Nach der Umsetzung wird das gasförmige Reaktionsprod. abgekühlt, wobei sich metall. Al u. AlCl_3 gemäß der Rk. $3\text{AlCl} \rightarrow 2\text{Al} + \text{AlCl}_3$ bilden. Das abgeschiedene Al ist bes. rein. Das regenerierte AlCl_3 geht zu neuer Umsetzung in den Prozeß zurück. An Stelle von AlCl_3 können auch AlF_3 oder AlBr_3 Verwendung finden; die Halogenide werden unter vermindertem Druck (unter 0,5 mm Hg) — gegebenenfalls auch mit einem inerten Gas gemischt — über den Al-haltigen Stoff geleitet, der z. B. aus unreinem Al, einer Al-Legierung, aus Ferroaluminium, AlC oder auch aus Al_2O_3 mit einem Reduktionsmittel, wie C oder Si, bestehen kann. (Schwz. P. 225 758 vom 19/4. 1945, ausg. 1/2. 1949, E. Prior. 19/4. 1944.) MEYER-WILDHAGEN. 6443

Reynolds Metals Co., Richmond, Va., übert. von: Arthur F. Johnson, Cambridge, Mass., V. St. A., *Gewinnung von Aluminium*. Bei der Elektrolyse von Al_2O_3 enthaltender Kryolithschmelze tauchen großflächige, vertikal angeordnete Elektroden vollständig ein; sie bestehen aus Anode u. Kathode, zwischen denen eine oder mehrere Bipolarelektroden angeordnet sind. Auf dem Boden des Ofens befindet sich also keine Elektrode. Das an der

Kathodenseite der Zwischenelektroden bzw. an der Kathode sich abscheidende Al fließt abwärts auf den Boden der Zelle, wo es ohne elektr. Berührung ist, u. sammelt sich in einem tiefer liegenden Kanal, aus dem es entnommen werden kann. Das an der Anodenseite, bzw. an der Anode entwickelte Gas kann leicht entweichen. Der Vorteil des Verf. ist, daß die in Serie geschalteten Zellen abgedeckt werden können, wodurch Wärmeverluste vermindert u. das Einbringen von Al_2O_3 erleichtert wird. (A. P. 2 480 474 vom 14/12. 1945, ausg. 30/8. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6443

Chung Yu Wang, New York, N. Y., V. St. A., *Sternschlackenmischung für Antimon-schmelzen* besteht aus Na_2S u. K_2CO_3 , wobei auf 1 (Gewichtsteil) K_2CO_3 ca. 1— $1\frac{1}{2}$ Na_2S kommen. K_2CO_3 kann entweder nur zu einem sehr geringen Teil durch Na_2CO_3 oder aber vollständig durch dieses ersetzt werden. Die Schlacke hat einen niedrigeren F. als andere Sternschlacken u. enthält keine Sb-Verbindungen. (A. P. 2 484 976 vom 19/8. 1948, ausg. 18/10. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6449

Handy & Harman, New York, übers. von: **Robert H. Leach**, Fairfield, Conn., V. St. A., *Hartlot*, bes. für wärmebehandelte Stähle, besteht aus 42,5—43(%) Ag, 12—12,5 Cu, 15—22,5 Zn u. 22,5—30 Cd, wobei der Geh. an Zn + Cd = 45 ist. F. 607°. Nach A. P. 2 487 453 enthält das Lot 39,5 Ag, 10,5 Cu, 25 Zn u. 25 Cd. F. 593°. (A. P. 2 487 452 u. 2 487 453 vom 14/8. 1945, ausg. 8/11. 1949.) GÖTZE. 6505

Albert E. Rising jr., Glen Head, N. Y., V. St. A., *Hartlötmittel*, besteht aus 55 bis 45(%) $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, 25—35 KHF_2 , 17—13 KBF_4 u. 4—6 H_3BO_3 . Von dieser Mischung werden 100 g mit 75 cm^3 W. zu einer Paste verarbeitet. Das Mittel wird beim Hartlöten u. Löten von Ag benutzt. Eine bevorzugte Zus., die sich nach dem Löten in W. leicht löst, besteht aus 50(%) $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, 30 KHF_2 , 15 KBF_4 u. 5 H_3BO_3 . (A. P. 2 478 944 vom 17/6. 1946, ausg. 16/8. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6505

Allis-Chalmers Mfg. Co., übers. von: **James P. A. McCoy**, Milwaukee, Wisc., V. St. A., *Lötmittel* besteht aus ca. 2 Teilen Harz oder Naturgummi, bes. Kirschbaumgummi u. 1 Teil eines Phthalsäuredialkylesters, bei dem das Dialkyl bis zu 5 C-Atome enthält. Das Harz, bzw. der Gummi, müssen in dem Ester lösl. sein. Harze mit höherem Abietinsäuregeh. werden bevorzugt. Als Ester der Phthalsäure werden Dibutyl-, Diamyl-, Diäthyl-, Dimethyl- oder Dipropylester verwendet. Bei höherem F. des Lotes werden die genannten, entsprechend höher sel. Ester benutzt. Zur Herst. des Lötmittels werden Harz u. Ester in einem mit Wasserdampf beheizten Behälter gemischt, u. die Mischung wird dann bis ca. 125° zum Zusammenschmelzen erhitzt. Das Lötmittel soll eine D. von 1,062—1,067 bei 60° F (15° C) haben; es hat geringe Oberflächenspannung u. besitzt gutes Lösungsvermögen für Fette u. Öle, so daß die zu lösende Stelle beim Anwärmen durch das Lötmittel gereinigt wird. (A. P. 2 482 923 vom 28/4. 1945, ausg. 27/9. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6505

Canadian Copper Refiners Ltd., Montreal East, Quebec, übers. von: **Charles W. Clark**, Westmount, Quebec, und **John H. Schloen**, Montreal, Quebec, Canada, *Schutzschicht auf Stahl oder Eisen*. Die gereinigten Werkstücke werden in eine (vorzugsweise auf 90°-Kp. erhitzte) Lsg. getaucht, die im Liter gelöst enthält: a) 10—250 (vorzugsweise 100) g ZnO , geeignet sind auch äquivalente Mengen Zn-Selenit, -Selenat oder -Phosphat (weniger zu empfehlen ist Zn-Cr-Selenat $Cr_2(SeO_3)_3 \cdot ZnCrO_4$, ungeeignet sind Zn-Chlorid, -Nitrat u. -Sulfat); b) 1—300 (200) g SeO_2 , geeignet sind auch äquivalente Mengen seleniger Säure, Selenensäure oder deren Alkalisalze; c) 40—500 (300) g H_3PO_4 (zumindest so viel, daß alle Zn-Verbb. gelöst sind). Werden Zn-Selenit, -Selenat oder -Phosphat verwendet, so sind deren SeO_2 - bzw. H_3PO_4 -Geh. bei der Bemessung von b) bzw. c) mit zu berücksichtigen. Ein Zusatz von 0,1—50 (1) g Glykolsäure je Liter fördert die Gleichmäßigkeit der entstehenden Schutzschicht. Je höher Konz. u. Temp. der Behandlungslsg., um so kürzer die erforderliche Behandlungszeit. Empfohlen wird eine Schicht von 0,001—0,002 g/sq.in. Als Vorreinigung wird empfohlen: 1 Min. Tauchen in heiße, 20% ig. H_2SO_4 oder Elektrolyse in kalter H_2SO_4 , Nachwaschen mit CCl_4 , um Fettreste zu entfernen, u. nachfolgendes Tauchen in eine K-Ti-Oxalatlösung. Vergleichsvers.: 3 in gleicher Weise vorgereinigte Stücke wurden in 3% ig. NaCl-Lsg. gelagert. Das nicht mit der Schutzschichtlsg. behandelte Stück begann schon nach 16 Stdn., das bei n. Temp. behandelte erst nach 408 u. das (wie empfohlen) bei Temp. nahe dem Kp. behandelte erst nach 456 Stdn. zu rosten. (A. P. 2 475 944 vom 2/2. 1949, ausg. 12/7. 1949.) SCHREINER. 6529

Hooker Electrochemical Co., Niagara Falls, übers. von: **Harry R. Spence** und **Horace W. Hooker**, Lewiston, N. Y., V. St. A., *Oberflächenbehandlung von Metallen der Eisen-gruppe vor der spanlosen Verformung*. Beim Ziehen von Drähten, Rohren u. dgl. aus Fe, Ni u./oder Co, gegebenenfalls mit Zusätzen von Cr, Mn, Mo, W, V u. Cu bei erhöhten Temp. bildet sich eine Oxidschicht. Diese wird nicht entfernt, sondern durch Behandlung in einem Bad aus geschmolzenem Alkalihydroxyd mit einem Zusatz von Oxydations-

mitteln (1—20%), z. B. von Alkali- oder Erdalkalichloraten, -peroxyden, -nitrat, -dichromaten, -manganaten, -permanganaten bei 300—600° in eine Schicht verwandelt, die Schmiermittel bes. gut absorbiert. Die so behandelten Drähte oder dgl. können mehrmals gezogen werden. Es ist lediglich nötig, vor jedem Zug die Oberfläche mit einem Schmiermittel zu tränken. Nach dem letzten Zug wird das Metall kurz (15—60 Sek.) in eine nicht oxydierende Säure (1—20%ig. HCl) bei 65—85° getaucht, um das Alkali zu neutralisieren. (A. P. 2 479 979 vom 25/7. 1945, ausg. 23/8. 1949.) MARKHOFF. 6529

Merck u. Co., Inc., Rahway, übert. von: John A. Elder, jr., Plainfield, N. J., V. St. A., *Mittel zur Korrosionsverhütung*. Um den Korrosionsangriff von wss. alkoh. Lsgg. auf die Wandungen von aus verschied. Metallen bestehenden Behältern zu verhindern, setzt man diesen Lsgg. ca. 0,20—1 (Gew.-%) eines Alkalichromats, ca. 0,25 Benzoesäure u. 0,5—1 Hexamethylentetramin (I) zu. Nach A. P. 2478755 werden an Stelle von I ca. 1,25 2-Methyl-2-aminopropanol-1 verwendet. (A. PP. 2 478 755 vom 30/11. 1945 u. 2 478 756 vom 26/2. 1946, beide ausg. 9/8. 1949.) MARKHOFF. 6539

Federal Telephone and Radio Corp., New York, N. Y., übert. von: Walter F. Bonner, Glen Ridge, N. Y., V. St. A., *Kathodischer Schutz von im Erdboden verlegten Metallteilen, wie Rohrleitungen*. Um zu erreichen, daß die Korrosion durch vagabundierende elektr. Ströme an Rohrleitungen verhindert wird, verbindet man die Rohrleitungen u. die Quelle der vagabundierenden Ströme, z. B. die Stromschienen von Eisenbahnen, elektr. miteinander u. bewirkt durch Einschaltung von Gleichrichtern, Transformatoren u. dgl., daß die Rohrleitung stets ein niedrigeres Potential hat als der umgebende Erdboden. (A. P. 2 483 397 vom 13/8. 1945, ausg. 4/10. 1949.) MARKHOFF. 6539

Konrad Hacker, Bestimmung des Elastizitätsmoduls bei Aushärtungsvorgängen mit Hilfe von Eindringversuchen. (34 gez. Bl. m. Tab. u. Fig.) 4^e (Maschinenschr. photokop.) München, Naturwiss. F., Diss. v. 27/2. 1948.

Paul Riebensahm, Werkstoffprüfung. (Metalle.) 4., bericht. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (63 S. m. 121 Abb. i. Text.) 8^o = Werkstattbücher f. Betriebsbeamte, Konstrukteure u. Facharbeiter. H. 34. DM 3,60.

David S. Stewart, Practical design of simple steel structures. Vol. 2. London: Constable. 1948. (289 S. m. Abb.) s. 20.

—, Symposium on internal stresses in metals and alloys. London: Institute of Metals. 1948. (485 S. m. Abb. u. Taf.) s. 42.

IX. Organische Industrie.

Corning Glass Works und John L. Speier, V. St. A., *Herstellung von symmetrischem Dichlormethyltetramethyldisiloxan (I) durch Behandlung von Chlormethylpentamethyldisiloxan (II) mit einer starken Säure*. — Man erhitzt 310 cm³ II mit dem gleichen Vol. Dioxan u. 22 cm³ konz. HCl 6½ Stdn. unter Rückfluß, wäscht das Prod. mit dest. W. u. fraktioniert. Dabei werden I, Kp.₇₄₀ 206—207°, F. 90°, *Hexamethyldisiloxan* u. unverändertes II gewonnen. HCl kann durch H₃PO₄ oder H₂SO₄ ersetzt werden. — Verwendung als hydraul. Fl. usw. (F. P. 942 954 vom 13/2. 1947, ausg. 23/2. 1949. A. Prior. 13/2. 1946.) DONLE. 950

Corning Glass Works und John Leopold Speier, V. St. A., *Herstellung von Trimethylsilylmethylpentamethyldisiloxan (I) durch Umsetzung von Chlormethylpentamethyldisiloxan (II) mit Mg in Ae. u. des entstehenden Prod. mit Trimethylsiliciumchlorid (III)*. — Man löst 200 cm³ II in 500 cm³ absol. Ae., gibt einen Überschub an Mg-Spänen zu, läßt 3 Stdn. unter Rückfluß sd., über Nacht stehen, versetzt mit 100 g III, löst nach 24 Stdn. den Nd. durch W. auf, trennt die äther. Schicht ab u. fraktioniert das in ihr gelöste Produkt. I, Kp._{731,8} 179,4°, F. —105°. — Verwendung als hydraul. Fl., Wärmeübertragungsmittel, Dielektrikum usw. (F. P. 942 955 vom 13/2. 1947, ausg. 23/2. 1949. A. Prior. 13/2. 1946.) DONLE. 950

International General Electric Co., Inc., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: J. R. Elliott), *Stabilisieren von flüssigen nichtharzen Organosiloxanen*. Derartige Siloxane, bes. *Dimethylsiloxane*, werden mit bis zu 5% Fe-, Cu-, Co-, Ni-Salzen von organ. Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, bes. n-Hexancarbonsäure u. 2-Äthylhexancarbonsäure, ferner Benzoesäure, Naphthoesäure, Toluolcarbonsäure, Cyclohexylcarbonsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Harzsäure, Naphthensäure versetzt, wodurch eine Weiterpolymerisation verhindert wird. — Beispiele. (Schwed. P. 125 491 vom 30/7. 1947, ausg. 12/7. 1949. A. Prior. 27/8. 1946.) J. SCHMIDT. 950

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, und Robert O. Sauer, V. St. A., Herstellung von linearen Polysiloxanen der nebenst. allg. Formel, in der R für einen einwertigen KW-stoffrest (Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkylaryl usw.), R' für einen niedrigen Alkylrest u. n für eine ganze Zahl von 1—3 stehen. Man mischt ein Disiloxan $(R)_3Si-O-Si(R)_3$ mit einem öligen Hydrolysisprodukt eines Halogensilans $R'SiHX_2$ (X gleich Cl oder Br), sprengt die Siloxanbindungen in den beiden Komponenten, stellt die den Spaltprod. entsprechenden Silanole her, kondensiert diese u. isoliert die entstehenden Polysiloxane. — Von den Verfahrensprod. sind u. a. genannt: Heptumethyl-, Heptaäthyl-, Hepta-n.-propyltrisiloxan, Oktamethyl-, Oktaäthyl-, Oktaisopropyltetrasiloxan, Nonamethyl-, Nonaäthyl-, Nona-n. butylpentasiloxan, Dekamethyl-, Dekaaäthyl-, Dekan.-propyl-, Dekaisobutylhexasiloxan, Hexaphenyl-2-methyltrisiloxan, Hexatolyl-2-äthyltrisiloxan, Hexabenzyl-2-n. propyltrisiloxan, 3,5-Dimethyl-1.1.1.7.7.7-hexaphenyltetrasiloxan. — Die an Si gebundenen H-Atome können in manchen Verfahrensprod. durch Alkalien hydrolyt. angegriffen werden, wobei Silanole entstehen, sind aber beständig gegenüber nicht oxydierenden, kalten Säuren. HNO₃ wird bei n. Temp. reduziert. — Die Prodd. werden als Bestandteile von Schmiermitteln, Ölen u. als Zwischenstoffe für die Synth. von siliciumorgan. Verbb. verwendet. — Als Spalt-, Hydrolysis- u. Kondensationsmittel eignet sich bes. wss., z. B. 70—95% ig. H₂SO₄. Man kann in Ggw. von inerten Lösungsmitteln (Hexan, Heptan, Octan usw.) arbeiten u. an Stelle roher Hydrolysate von Dihalogensilanen definierte Cyclopolysiloxane $(R'SiHO)_n$, wie 1.3.5.7-Tetramethylcyclohexasiloxan, 1.3.5.7.9-Pentamethylcyclopentasiloxan oder 1.3.5.7.9.11-Hexamethylcyclohexasiloxan, in die Rk. einsetzen. — Z. B. rührt man in eine mit Eis vermischte Lsg. von 4625 g Hexamethyldisiloxan u. 1400 g Hexan langsam 2000 kg Methylchlorosilan ein, trennt die ölige Schicht ab, wäscht sie mit W., filtriert sie u. vorrihrt sie 2 Stdn. bei n. Temp. mit 360 cm³ konz. H₂SO₄ (95% ig). Dann wird die organ. Schicht mit W. gewaschen u. bei n. Druck destilliert. Es werden u. a. gewonnen: Heptamethyltrisiloxan, Kp. 142° (760 mm), Oktamethyltetrasiloxan, Kp. 177°, u. ein Rückstand, der bei wiederholter Behandlung mit H₂SO₄ auch Heptamethyl-3-trimethylsiloxytrisiloxan, Kp. 183,6—190,6°, Nonamethylpentasiloxan, Kp.₁₀ 85,6°, Dekamethylhexasiloxan, Kp.₁₀ 106,5—107,6°, liefert. — Weitere Prodd.: Heptaisopropyltrisiloxan, Hexa-2-methyltrisiloxan, Hepta-n. butyltrisiloxan, 3,5-Diäthyl-1.1.1.7.7.7-hexacyclotetrasiloxan, Heptaisobutyltrisiloxan, Hexaheptyl-2-propyltrisiloxan, Hepta-sek. butyltrisiloxan, 3,5-Di-n. butyl-1.1.1.7.7.7-hexaoktyltetrasiloxan, Okta-n. propyltetrasiloxan, Hepta-2-isobutyltrisiloxan, Okta-n. butyltetrasiloxan, Hexaphenyl-2-äthyltrisiloxan, Oktaisobutyltetrasiloxan, Hexatolyl-2-methyltrisiloxan, Okta-sek. butyltetrasiloxan, Hexabenzyl-2-methyltrisiloxan, Nonapropylpentasiloxan, Hexa-(phenyläthyl)-2-äthyltrisiloxan, Nona-isopropylpentasiloxan, 3,5-Diäthyl-1.1.1.7.7.7-hexatolyltetrasiloxan, Nonaisobutylpentasiloxan, 3,5-Dimethyl-1.1.1.7.7.7-hexabenzyltetrasiloxan, Nona-sek. butylpentasiloxan, 3,5-Di-butyl-1.1.1.7.7.7-hexaphenyltetrasiloxan, Dekaisopropylhexasiloxan, Hexacyclopentyl-2-methyltrisiloxan, Dekan.-butylhexasiloxan, Dekasek. butylhexasiloxan, 3,5,7-Trimethyl-1.1.1.9.9.9-hexaäthylpentasiloxan, 3,5,7-Triäthyl-1.1.1.9.9.9-hexacyclopentasiloxan, 3,5,7-Trimethyl-1.1.1.9.9.9-hexapropylpentasiloxan, 3,5,7-Tripentyl-1.1.1.9.9.9-hexatolylpentasiloxan, 3,5,7-Tri-n. butyl-1.1.1.9.9.9-hexabenzylpentasiloxan, 3,5,7-Trimethyl-1.1.1.9.9.9-hexacyclopentylpentasiloxan, 3,5,7,9-Tetramethyl-1.1.1.11.11.11-hexapropylhexasiloxan, 3,5,7,9-Tetraäthyl-1.1.1.11.11.11-hexanonylhexasiloxan, 3,5,7,9-Tetraisopropyl-1.1.1.11.11.11-hexacyclohexylhexasiloxan, 3,5,7,9-Tetraisopropyl-1.1.1.11.11.11-hexacyclohexylhexasiloxan, 3,5,7,9-Tetramethyl-1.1.1.11.11.11-hexaphenylhexasiloxan, 3,5,7,9-Tetraäthyl-1.1.1.11.11.11-hexaphenylhexasiloxan, 3,5,7,9-Tetra-n. butyl-1.1.1.11.11.11-hexatolylhexasiloxan, 3,5,7,9-Tetramethyl-1.1.1.11.11.11-hexaethylhexasiloxan, 3,5,7,9-Tetraäthyl-1.1.1.11.11.11-hexabenzylhexasiloxan. (F. P. 943 752 vom 20/3. 1947, ausg. 17/3. 1949. A. Prior. 21/3. 1946.)

DONLE 950

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, und Donald F. Wilcock, V. St. A., Herstellung flüssiger Gemische von linearen Methylpolysiloxanen, in denen mindestens ein nicht endständiges Si-Atom direkt an ein H-Atom gebunden ist, bes. von Prodd. der allg. nebenst. Formel, in der n eine ganze Zahl von 1—500 u. mehr ist. Hat n einen Durchschnittswert von mindestens 10, so sind die Polymeren bei ca. 200° unter $(CH_3)_3Si-O-$ $\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ Si-O \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]_n -Si(CH_3)_3$ u. n. Druck nicht flüchtig. Die Herst. erfolgt z. B. in der Weise, daß das Hydrolysat eines Halogensilans der Zus. CH_3SiHX_2 (X gleich Cl oder Br) mit dem Hydrolysat eines Halogensilans $(CH_3)_3SiX$ kondensiert wird. Fil., die sich aus Moll. von verschied. Länge zusammensetzen, entstehen, wenn mehr als 1 Mol. CH_3SiHX_2 auf 2 Moll. $(CH_3)_3SiX$ treffen. — Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß Hexamethylidisiloxan (I) mit dem Hydrolysat von Methyl-

dichlor- oder Methylidibromsilan gemischt, die Siloxanbindungen in den Komponenten zerrissen, an ihrer Stelle Silanolfunktionen erzeugt u. die Silanole kondensiert werden. An Stelle des Totalhydrolysats des Dihalogensilans kann ein vorher isoliertes Cyclopolysiloxan $(\text{CH}_3\text{SiHO})_n$, in dem n 4, 5 oder 6 bedeutet, verwendet werden. — Z. B. mischt man 1.3.5.7-Tetramethylcyclotetracyclosiloxan (0,12 Mol.) mit 0,0665 Mol. I, verrührt mit $1,2 \text{ cm}^3$ konz. H_2SO_4 (93—95% ig) $18\frac{1}{2}$ Stdn. bei n. Temp. u. nach Zusatz von 5 cm^3 W. weitere 2 Stdn., zentrifugiert, wäscht die ölige Schicht mit W., zentrifugiert u. filtriert. Klares, farbloses Öl. Nebenher entsteht eine geringe Menge eines Gels; deutlicher SO_2 -Geruch. — Weitere Beispiele. — Die Öle sind bei n. Temp. mindestens 12 Monate beständig; in Ggw. von starker Säure bilden sie langsam u. im Kontakt mit Alkali schnell Gels. — Die Öle haben einen Viscosität-Temp.-Koeff. von 0,4—0,5, lassen sich mit anderen linearen oder mit cycl. Organopolysiloxanen mischen u. als Schmiermittel, elektr. Isoliermaterial, hydraul. Fl. usw. verwenden. (F. P. 941 296 vom 21/3. 1947, ausg. 6/1. 1949. A. Prior. 21/3. 1946.)

DONLE. 950

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Pliny O. Tawney, Passaic, N. J., V. St. A., *Polymerisierbare chemische Verbindungen*. Die durch Veresterung von o-Benzoylbenzoesäure (I) mit Allyl- (Ia) oder Methallylalkohol (Ib) in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure (III) oder NaOC_2H_5 erhaltenen o-Benzoylbenzoesäureallylester (II) sind klare viscosehochsd. Öle, die als Schmiermittel oder Plastifizierungsmittel u. Weichmacher für verschied. Harze u. plast. Massen verwendet werden können. Durch Polymerisieren der II erhält man viscose zähe Öle bis biegsame feste Prodd., die als Klebemittel, Imprägnierungsmittel für Leder, Textilien usw. sowie als Anstrichmittel Verwendung finden können. Ferner können die II mit anderen Verbb., die eine olefin. Bindung $\text{R}_1\text{CH}=\text{CR}_2\text{R}_3$ enthalten ($\text{R}_1=\text{H}$, Alkyl, Acyl oder Carballoxy; $\text{R}_2=\text{H}$, CN, Acyl, Acetoxy oder Carballoxy oder R_1 u. $\text{R}_2=-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ u. $\text{R}_3=\text{H}$ oder Alkyl), z. B. Maleinsäureanhydrid (IV), Acrylsäureester, Fumarsäureester, Acrylonitril (V) usw. polymerisiert werden u. ergeben Interpolymere, die zu Fäden verarbeitet u. zu klaren, biegsamen Gegenständen verschied. Art verformt werden können. Durch geeignetes Vermischen der Interpolymeren mit Plastifizierungsmitteln, wie Dibutylphthalat, erhält man kautschukähnliche Produkte. — 450 (Gewichtsteile) I, 232 Ia, 695 Bzl. u. 10 III erhitzt man 48 Stdn. unter kontinuierlicher Abdest. des Reaktionswassers auf dem Dampfbad, neutralisiert das Reaktionsgemisch mit NaHCO_3 -Lsg., trocknet über wasserfreiem Na_2SO_4 u. dest. das Bzl. u. den überschüssigen Ia bei n. Druck ab. Durch Vakuumdest. des öligen Rückstandes erhält man in 78% ig. Ausbeute II, klare gelbe ölige Fl., Kp., $174-176^\circ$; $D_{25}^{25}=1,155$; $n_D^{20}=1,5818$; JZ. $94,2$; $95,5$. Erhitzt man 10 II u. 0,085 65% ig. tert.-Butylhydroperoxyd (a) 16 Stdn. auf 120° , so erhält man nach Reinigung durch wiederholtes Lösen in Aceton u. Ausfällen mit Methanol ein gelbes Pulver, Erweichungspunkt (Ew) ca. 50° , löslich in Aceton (b), Chlf. u. Bzl., $[\eta]_0=0,039$. — Aus II Vinylacetat u. a. erhält man analog ein Mischpolymerisat, in der II u. Vinylacetat im Mol-Verhältnis 1:3,4 enthalten ist, als gelbes Pulver, Ew 45° , F. 100° , löslich in b, Essigsäure, Chlf., Bzl. u. Äthylacetat, unlöslich in A. u. Ligroin, $[\eta]_0=0,07$. Ähnlich erhält man Copolymere aus II u. IV, weißes Pulver, Ew 40° ; F. 135° ; II u. V, feines gelbes Pulver; II u. Methylisopropenylketon, braunes Pulver, $[\eta]_0=0,102$; II u. Methacrylsäuremethylester, zähes Prod., bei 45° kautschukartig, schm. nicht unter 200° . — Erhitzt man ein Gemisch von 400 o-Benzoylbenzoesäuremethylester u. 450 Ib in Ggw. von 25 einer 5% ig. Na-Äthylat-lsg. in A. u. 1 tert.-Butylbrenzcatechin als Polymerisationsinhibitor 14 Stdn. unter Rückfluß unter ständiger Abdest. des entstehenden Methanols, äthert das Reaktionsgemisch wiederholt aus, trocknet die äther. Auszüge, treibt den Ae. ab u. fraktioniert, so erhält man in 81,5% ig. Ausbeute o-Benzoylbenzoesäuremethylallylester, klares viscoses Öl, Kp., $178-179,5^\circ$; $D_{20}^{20}=1,353$; $n_D^{20}=1,5763$; JZ. $92,2$; $91,9$. Es kann denselben Polymerisationen u. Copolymerisationen unterworfen werden wie II. (A. P. 2 461 301 vom 5/5. 1944, ausg. 8/2. 1949.)

ROICK. 1150

General Aniline & Film Corp. und Stiles Moxley Roberts, V. St. A., *Herstellung von C-Nitrosodiarylaminen*. Die Umlagerung der bei der Behandlung von sek. Aminen mit salpetriger Säure zunächst auftretenden N-Nitrosodiarylamine im gleichen Arbeitsgang zu C-Nitrosoverbb. wird dadurch erreicht, daß ein sek. Arylamin mit einem Alkalinitrit in einem aliphat. Alkohol bei Ggw. von COCl_2 , Sulfon-, Carbonsäurehalogeniden, B-, As-Halogeniden, P-Halogeniden, -Oxyhalogeniden, SbCl_5 oder SnCl_4 behandelt wird. — Z. B. gibt man 1 Mol. Diphenylamin zu 400 g Methanol, setzt bei 25° 80 g kristall. NaNO_2 zu, kühlt auf 0° , leitet bei $0-5^\circ$ 250 g gasförmiges COCl_2 ein, rührt die Suspension von rotbraunem 4-Nitrosodiphenylaminhydrochlorid 6—8 Stdn., gießt in 3000 g Eiswasser, rührt einige Stdn. u. filtriert. Aus dem Hydrochlorid das freie 4-Nitrosodiphenylamin, das mit Na_2S , Glucose, Sn u. HCl u. dgl. zu N-Phenyl-p-phenylendiamin red. werden kann. — Aus N-Phenyl-1-naphthylamin in analoger Weise mit COCl_2 oder SOCl_2

ein *Nitroso-N-phenyl-naphthylamin*-(I). Als Ausgangsstoffe sind auch 2-Methyldiphenylamin, Di-1-naphthylamin, Phenyl-1-naphthylamin, N-Methylanilin u. a. mehr genannt. (F. P. 945 183 vom 15/4. 1947, ausgw. 27/4. 1949. A. Prior. 1/5. 1946.) DONLE 1210

I. R. Geigy A. G., Basel, Schweiz (Erfinder: W. Stoll), *Herstellung von reinem N-Phenyl-N-[p-methoxybenzyl]-N'.N'-dimethyläthylendiaminmonohydrochlorid* (I). Man kondensiert Anilin mit Anisaldehyd unter gleichzeitiger Hydrierung zum *N-[p-Methoxybenzyl]-anilin* (II) u. bringt dieses mit β -Dimethylaminoäthylchlorid zur Reaktion. Diese Rk. wird in einem organ. Lösungsm. oder in der Schmelze bei ca. 130–140° mit einem Überschuß an II durchgeführt. Man erhält I in reiner Form, F. 185°. Man führt die Rk. im schwach saurem Milieu bei p_{H} 5,5–6,5 durch. — Beispiele. (Schwed. P. 125 069 vom 30/5. 1947, ausgw. 31/5. 1949. Schwz. Prior. 31/5. 1946.) J. SCHMIDT. 1210

Imperial Chemical Industries Ltd., John George Mackay Bremner und Richard Kipling Foster Keeys, England, *Herstellung von Cyclohexan* durch kontinuierliche Behandlung von Bzl. mit H₂ in Dampfphase bei 1–5 manometr. at u. 100–200° in Ggw. eines foraminieren Katalysators. Dieser besteht aus Stücken einer Legierung, die die erwünschten akt. Metalle u. außerdem andere, in Säure oder Alkali leichter lösl. Metalle enthält u. mindestens eine Phase aufweist, in der die Atome dieser beiden Metallkategorien auf dem gleichen Kristallgitter liegen. Die Stücke haben einen festen Kern aus Legierung oder katalyt. akt. Metall u. eine äußere akt. Schicht von Skelettstruktur, die durch partielle oder totale Entfernung des leichter lösl. Metalls aus dieser Schicht mittels Säure, Alkali u. dgl. zustande gekommen ist. Bevorzugt werden foraminierte Ni–Al-Katalysatoren, die aus äußerst rasch abgekühlten Ni–Al-Legierungen gewonnen werden. Teilchengröße: 3–6 mm. — Z. B. leitet man ein Gemisch aus gleichen Teilen Bzl. u. Cyclohexan mit dem Fünffachen der erforderlichen Menge H₂ bei einer Raumgeschwindigkeit von 0,3/Stde. (für Fl. gerechnet) durch einen mit sd. W. geheizten u. mit einem durch Herauslösen von 20% Al mit NaOH aus einer Ni–Al-Legierung (42:58) gewonnenen Katalysator versehenen Hydrierraum u. läßt die Temp. nicht über 170° u. den Druck nicht über n. Druck ansteigen. Das Prod. enthält weniger als 1% Bzl. u. ca. 0,5% *Methylcyclopentan*. (F. P. 943 928 vom 24/3. 1947, ausgw. 22/3. 1949. E. Prior. 29/3. 1946.) DONLE 1810

Sun Oil Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Alfred E. Hirschler, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Reinigen von Naphthen-KW-stoffen*, die weniger als 20% Paraffin-KW-stoffe mit annähernd derselben C-Zahl enthalten, unter Verwendung von Silicagel als selektivem Adsorptionsmittel für die Paraffin-KW-stoffe. — Ein Gemisch aus 90% Cyclohexan u. 10% n-Hexan wird durch eine Filterkolonne geleitet, die mit Silicagel beschickt ist. Der erste Teil des Filtrats besteht aus 99,5% ig. *Cyclohexan*. (A. P. 2 464 931 vom 26/1. 1946, ausgw. 22/3. 1949.) F. MÜLLER. 1810

Purdue Research Foundation, West Lafayette, Ind., übert. von: Earl T. McBee, La Fayette, und Lavon D. Bechtol, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Trifluormethylhexachlorcyclohexan* (I), eine ungewöhnlich stabile, hochsd. Verb. von niedrigem E., als dielektr., Isolier- u. Wärmeübertragungs-Fl., auch als Zwischenprod. u. Insekticid geeignet, erhält man durch Chlorieren von Benzotrifluorid (II) in fl. Phase im Bombenrohr. Man kann z. B. 22 g reines II bei –70° mit 71 g fl. Cl₂ im Bombenrohr versetzen, das Ganze nach Verschuß 2 Wochen bei n. Temp. stehen lassen, wieder auf –70° kühlen, öffnen, Cl₂ langsam abtreiben u. erhält 51 g einer wie perchlorierte aliph. oder alicycl. Verbb. riechenden Fl., die bei der Dest. 5 g einer Fraktion Kp.₄ 120–143° u. 25 g I, Kp.₄ 143 bis 145°, D.₄²⁵ = 1,846 liefert. (A. P. 2 462 654 vom 15/6. 1946, ausgw. 22/2. 1949.)

STARGARD. 1810

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Thomas F. Doumani, Los Angeles, Clarence S. Coe, Long Beach, und Edward C. Attané jr., Inglewood, Calif., V. St. A., *Cycloalkylnitrite* erhält man z. B. nach $3 \text{N}_2\text{O}_4 + 4 \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 4 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{ONO} + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ in kontinuierlichem Verf., indem man NH₃ mit Luft (10:90 bei 700° in Ggw. von Pt) zu W. u. NO enthaltenden Gemischen oxydiert, das Gemisch dehydratisiert u. mit Luft (bei 100° F u. 100 lbs/sq.in.) zu einem ca. 6% N₂O₄, 4% O₂, weniger als 1% NO, NH₃ u. W. u. im übrigen N₂ enthaltenden Gasgemisch oxydiert, aus diesem Gemisch bei 40 bis –10° das N₂O₄ mit Cyclohexan (I) im Gegenstrom durch selektive Absorption abtrennt, die dadurch erhaltene 5–15% N₂O₄ enthaltende I-Lsg. bei ca. 40° in die Reaktionszone einführt u. in fl. Phase bei 100–250°, Drucken bis zu ca. 2000 lbs/sq.in. u. möglichst kurzer Kontaktzeit von ca. 15 Min. zu gasförmigem NO u. einem fl. Gemisch aus *Cyclohexylnitrit* (II) u. I umsetzt, die Gase zu erneuter Oxydation zu N₂O₄ zurückführt, das nicht umgesetzte I abtrennt, zur Absorptionsstufe zurückführt u. II abtrennt. Das I-freie Reaktionsprod. besteht aus 27% II, 6% *Cyclohexanol* (III), 49% *Nitrocyclohexan* (IV) u. 18% Rückständen. I: Kp.₇₆₀ 81°, n_D²⁰ = 1,4261; II: Kp.₂₀ 41°, n_D²⁰ = 1,4349; III: Kp.₂₀ 71°, n_D²⁰ = 1,4658; IV: Kp.₁₀ 80°, n_D²⁰ = 1,4612. Die Cycloalkylnitrite können

leicht zu zweibas. Säuren von ungewöhnlicher Reinheit oxydiert werden, so z. B. II zur Adipinsäure entsprechend $3 C_6H_{11}ONO + 7 HNO_3 \rightarrow 3 COOH(CH_2)_4COOH + 5 H_2O + 10 NO$. NO kann dann zum N_2O_4 oder zur HNO_3 oxydiert u. wieder verwendet werden. Außer Cycloalkanen können auch n. Paraffine oder Isoparaffine, wie Pentan, Hexan, Isopentan, Isooctan u. dgl. in die entsprechenden Nitrite übergeführt werden. Werden n. C_{14} - bis C_{18} -Paraffine verestert, so können die erhaltenen Nitrite leicht zu den entsprechenden Alkoholen hydrolysiert u. diese mit H_2SO_4 in Reinigungsmittel übergeführt werden. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 465 984 vom 21/5. 1946, ausg. 29/3. 1949.) ROICK. 1810

Bata, Národní Podnik, Zlin, Tschechoslowakei. (Erfinder: A. Novotny), *Herstellung von cyclischen Amidin*. Man geht von schwefelsauren Lsgg. cycl. Oxime aus u. nimmt die BECKMANNsche Umlagerung in Ggw. von freiem SO_3 vor. Durch die Ggw. von ca. 1% SO_3 tritt die Umlagerung zum Teil schon bei 27—30° ein u. verläuft bei 50—100° bereits sehr schnell. Z. B. wird Cyclohexanonoxim in Oleum mit 1% freiem SO_3 bei einer Maximaltemp. von 100° umgesetzt. Die Ausbeute an *Isooxim* beträgt ca. 90%. Weitere Beispiele betreffen die Umlagerung von Suberonoxim u. von Cyclohexanonoxim zur Herst. von *ε-Caprolactam*, Kp.₁₄₋₁₈ 144—146,5°. (Schwz. P. 125 109 vom 2/12. 1942, ausg. 7/6. 1949. D. Prior. 16/12. 1941.) J. SCHMIDT. 1900

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

H. A. Standing und J. O. Warwicker, *Der Einfluß der Carboxylgruppen von Viscosefolien auf das Absorptionsgleichgewicht von Chrysophenin G*. Das Absorptionsgleichgewicht von *Chrysophenin G* an Viscosefolien hängt von dem Verhältnis der Folienmenge zum Flottenvol. ab. Es wurde weiter festgestellt, daß die Farbstoffaufnahme dann am größten ist, wenn die NaCl-Konz. in der Flotte niedrig gehalten wird. Diese Erscheinung wird auf die Ggw. von Carboxylgruppen in den Viscosefolien zurückgeführt. In diesem Zusammenhang wird auch darauf hingewiesen, daß dadurch der p_H -Wert der Flotte herabgesetzt wird. Hält man in der Flotte die Farbstoffkonz. sowie die Gesamtkationenkonz. anorgan. Elektrolyte konstant, dann steigt das Absorptionsgleichgewicht mit abnehmendem p_H -Wert u. erreicht zwischen den p_H -Werten 3 u. 2 einen konstanten Wert. In der vorliegenden Arbeit wurden die Absorptionsthermen bei einem p_H -Wert von 6 untersucht. Weitere Einzelheiten werden besprochen. (J. Textile Inst. 40. T 175—88. März 1949.) P. ECKERT. 7020

—, *Der Einfluß des Faserdurchmessers beim Färben*. Übersichtsarbeit in der an Hand mehrerer Veröffentlichungen die Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Titerstärke behandelt wird. In diesem Zusammenhang werden auch einige Verss. des Vf. angeführt, die sich mit der Farbstoffaufnahme von 150/27 u. 150/72 den. Viscoseseide in Abhängigkeit von der Zeit beschäftigen. Es wurde gefunden, daß die Farbstoffaufnahme mit abnehmendem Faserdurchmesser zunimmt. (Brit. Rayon Silk J. 26. 61—62. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7020

Leopold Schwabe, *Die Berechnung der Farbstoffmengen, wenn beim Färben von Kunstseiden oder Zellwollen unterschiedlicher Titer die gleiche Farbtiefe erreicht werden soll*. Färbt man Kunstseiden oder Zellwollen unterschiedlicher Fabrikationsart u. verschied. Titer mit den gleichen Farbstoffen unter gleichen Bedingungen, dann erscheinen die einzelnen Fasern verschied. tief angefärbt. Diese verschied. tiefe Anfärbung ist von folgenden Faktoren abhängig: Von der Packungsdichte der Faser, d. h. von dem Verhältnis kristalliner u. nicht kristalliner Cellulosesubstanz, von sonstigen Bestandteilen der Fasersubstanz, von der Art der Oberfläche der Faser (gelappte bzw. runde Querschnitte), von der Größe der Oberfläche einer Gewichtseinheit u. von dem Lichtbrechungsindex einer Färbung. An Hand zahlreicher Verss. wurde festgestellt, daß man die gleiche Farbtiefe auf der gleichen Kunstseide oder Zellwolle von unterschiedlichem Einzeltiter erhält, wenn man beim Färben mit substitutiven Farbstoffen die Farbstoffmengen nach der Oberfläche oder im Verhältnis der Oberflächen der Fasern bemißt, aber unter sonst gleichen Bedingungen u. unter Beigabe der gleichen Salzmengen färbt. Die erforderliche Berechnungsgrundlage wird besprochen u. eine Tabelle angeführt, aus der bereits die umgerechneten Farbstoffmengen entnommen werden können. (Textil-Praxis 4. 629—31. Dez. 1949.) P. ECKERT. 7020

—, *Die Forschung über das Färben bei hohen Temperaturen eröffnet neue Möglichkeiten hinsichtlich des Kontinuierverfahrens*. Das Färben bei hoher Temp. erfolgt in Druckgefäßen bei Temp. über 100°. Die Dissoziation der Farbstoffteilchen ist bei diesen hohen Temp. größer, die Aggregation geringer, was eine gesteigerte Beweglichkeit des Farbstoffmol. bedingt. Die Verringerung des Aggregatzustandes gestattet, in Verbindung mit dem höheren Druck, dem Farbstoff leichter in die Faserporen einzudringen, wodurch u. a. eine gleichmäßigere Anfärbung erzielt werden kann. Temp. bis zu 130° schwäch-

chen die Wollfaser kaum u. bis zu 139° nur unbeträchtlich (Tabelle). Weitere Einzelheiten werden besprochen. Behandelt wird das Zweistufenverf. sowie die Möglichkeiten des Einbadverfahrens. (Textile Res. J. 18, 598—614. 1948. ref. nach Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 102, 27—29. 15/7. 1949.) P. ECKERT. 7020

Frederick Fahnoe, *Untersuchung der Vorgänge im Kùpendämpfer*. Zur Klärung der Arbeitsbedingungen im Kùpendämpfer wurden ausführliche systemat. Verss. unter Variation folgender Bedingungen durchgeführt: Feuchtigkeitsgeh. des Tuches vor dem Prozeß, Feuchtigkeitsgeh. der Druckpaste, relative Feuchte der Atmosphäre, Temp. im Dämpfer, Qualität des Dampfes, Luftgeh. des Dampfes, Fließgeschwindigkeit des Dampfes, Einfl. der Art der Farbstoffe (Kùpeufarbstoffe, Algosol, Rapidogen). Zur Beurteilung diente die Intensität der Färbung. Für die Verss. wurden zwei Laboratoriumsdämpfer konstruiert. Die folgenden Bedingungen erwiesen sich als optimal: Relative Feuchte der umgebenden Atmosphäre zwischen Drucken u. Dämpfen = 35% oder weniger. Dampf-temp. im Dämpfer = 100°. Luftgeh. des Dampfes: maximal 0,3%. Kontrolle der atmosphär. Bedingungen durch Druckventile. Fließgeschwindigkeit des Dampfes soll einen positiven Druck im Dämpfer gewährleisten. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden Vorschläge zur optimalen Kùpenfärberei im kontinuierlichen Betrieb ausgearbeitet. Hierbei wird z. B. ein Feuchtigkeitsgeh. des Druckes vor dem Dämpfen von 0% vorgeschlagen, was durch Trocknen der gedruckten Partien erreicht werden kann. Alle externen Variablen lassen sich ausschalten. — 4 Tabellen, 13 Abb., 48 Literaturzitate. (Amer. Dyestuff Reporter 38, 663—72. 835. Sept. 1949. Easton, Pa., Central Res. Labor. General Aniline & Film Corp.) ZAHN. 7020

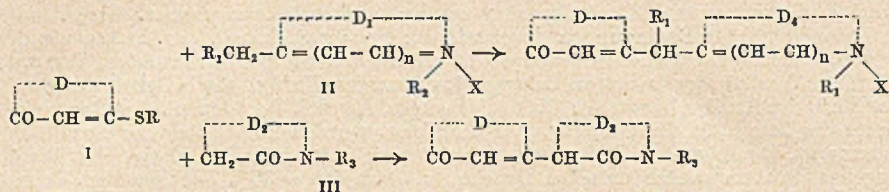
Celanese Corp. of America, übert. von: **Henry Charles Olpin**, und **Philip Broughton Law**, Spondon, near Derby, England, *Färben von Celluloseestern und -äthern mit 1,3-Dinitrophenoxazin oder -thiazin*. Diese Verb., die durch Rk. von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit o-Aminophenol bzw. o-Aminothiophenol in alkoh. Lsg. u. Einw. von Alkali erhalten werden können, geben aus wss. Dispersion auf Celluloseestern u. -äthern goldorange bzw. goldbraune Töne von sehr guter Lichtechtheit. (A. P. 2 464 885 vom 8/5. 1945, ausg. 22/3. 1949.) HOPPE. 7021

Imperial Chemical Industries Ltd., **Alan Stanley Fern**, **David McCreath**, **Edward Jervis Vickers** und **Thomas Vickerstaff**, England, *Färben von hochpolymeren linearen Estern aus Glykolen HO(CH₂)_nOH* (n ist eine ganze Zahl von 2—10) u. *Terephthalsäure*(deriv.) mit in wss. Medium gelösten oder dispergierten Acetatseidenfarbstoffen bei Ggw. eines auf die Ester quellend wirkenden Mittels, z. B. Phenol, m-Kresol, m-Methoxyphenol, β-Naphthol, Brenzcatechin, α-Naphthylamin, Guanidin, Anilin u. seinen wasserlös. Salzen, β-Naphthoesäure, Salicyl-, Methacrylsäure, Dimethyl-, Diäthylformamid, Dimethylacetamid, p-Toluolsulfonamid, Melamin, Benzylalkohol, Acetophenon, Cyclohexanon, Glutar-, Adipinsäurenitril, Äthylencyanhydrin, Milchsäurenitril, Nitrobenzol, Tetrachloräthan, Trikresylphosphat, Tetramethylsulfon. — Die Ester können mit Acetatseidenfarbstoffkomponenten, die eine diazotierbare Gruppe enthalten, angefärbt werden, worauf die Farbe mit einer Kupplungskomponente entwickelt wird. — Z. B. wird ein *Gewebe aus Terephthalsäureäthylenglykolpolyestergarn* (den. 108, 18fädig, das durch Streckung (7:1) orientiert wurde, 30 Min. mit einem sd. Bad von 60 *Methacrylsäure* in 3000 W. vorbehandelt, mit kaltem W. gespült u. 45 Min. bei 95° aus einem Bad, das 3 Teile Brillantblau Duranol BN 300 in 3000 W. dispergiert enthält, gefärbt. Dunkelblauer Ton. — Weitere Beispiele. (F. P. 944 403 vom 31/3. 1947, ausg. 5/4. 1949. E. Prior. 26/3. 1946.) DONLE. 7021

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Charles Frankiin Miller**, Delaware County, Pa., V. St. A., *Bedrucken von Celluloseestern mit sauren oder substituenten Farbstoffen*. Durch einen Zusatz von 3—7% *ε-Caprolactam* u. 2—6% *Thioharnstoff* vom Gewicht der Druckpaste werden bes. die Stärke u. Klarheit des Drucks u. die Durchdringung der Faser verbessert. (A. P. 2 468 940 vom 26/7. 1947, ausg. 3/5. 1949.) HOPPE. 7023

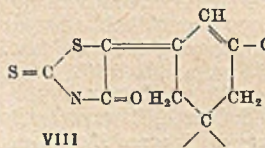
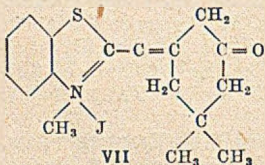
Ciba Soc. An., Basel, Schweiz (Erfinder: **G. Widmer** und **A. Rupert**), *Verbesserung von mit wasserlöslichen Farbstoffen hergestellten Färbungen oder Drucken*. Man behandelt die Färbungen oder Drucke mit Lsgg. nach, die Kondensationsprod. von CH₂O u. Verb. mit der Atomgruppe —C(NH₂)₂N— sowie Cu-Salze enthalten. Als N-haltige Komponenten der CH₂O-Kondensationsprod. dienen vor allen *Aminotriazine*, ferner *Guanidin*, *Dicyandiamid*, *Aminoquanidin*, *Dicyandiamidin*, *Biguanid*. Bei dieser Nachbehandlung tritt eine Herabsetzung der Lichtechtheit der Färbungen durch die Cu-Salze nicht ein. Z. B. verwendet man 30 g eines hydrophoben, in W. im Verhältnis 1:1 gelösten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprod., 10 cm³ 85% HCOOH u. 1—5 g CuCl₂. (Schwed. P. 124 729 vom 21/12. 1939, ausg. 26/4. 1949. Schwz. Prior. 21/12. 1938.) J. SCHMIDT. 7027

Ilford Ltd., Ilford, übert. von: John David Kendall und Frank Peter Doyle, Ilford, England, *Farbstoffzwischenprodukte*. Alkylthiocyclohexenone (I) werden mit Quaternärsalzen heterocycl. Stickstoffverb. (II), die in α - oder γ -Stellung eine reaktionsfähige CH₂-Gruppe enthalten, oder mit heterocycl. Stickstoffketomethylenverb. (III) in Ggw. von Essigsäureanhydrid (IV) umgesetzt. Die Rkk. verlaufen nach dem Schema:

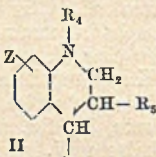
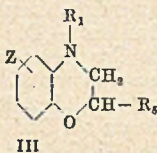
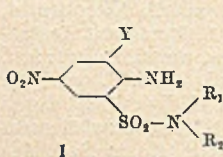


(D = Kette von 3 CH₂-Gruppen, die durch KW-stoffreste substituiert sein kann; D₁ = Rest eines 5- oder 6gliederigen Heteroringes; D₂ = Rest eines 5gliederigen Heteroringes; R u. R₂ = Alkyl, Aralkyl; R₁ u. R₃ = H oder KW-stoffrest; X = Säurerest, n = 0 oder 1.)

Die Verb. I werden aus den entsprechenden Cyclohexandionen mit Mercaptanen in Ggw. von IV erhalten. — Z. B. schm. man zusammen 3,7 (Teile) *1-Methylbenzthiazol* (V), 4,7 *p*-Toluolsulfonsäuremethylester u. 7 *Δ*^{2,3}-*Äthylthio-5,5-dimethylcyclohexanon-1* (VI) 2 Std. bei 100°, kocht mit 150 IV 1 Sde., dest. IV im Vakuum ab, löst in A. u. gießt in wss. KJ-Lösung. Es krist. das orangene Reaktionsprod. VII, F. 191°. Analog werden z. B. erhalten: *Verb. aus Chinaldin u. VI*; *Jodäthylat*, F. 164°. — *Verb. aus p-Toluchinaldin u. VI*; *Jodäthylat*, F. 210°. — *Verb. aus V u. Δ*^{2,3}-*Äthylthio-5-methyl-cyclohexanon-(1)*; *Jodäthylat*, F. 211°. — *Verb. aus V u. Δ*^{2,3}-*Äthylthiocyclohexanon-(1)*; *p-Toluolsulfomethylat*, F. 112°; aus *N-Methylrhodansäure u. VI* die Verb. VIII, rote Kristalle, F. 192°, u. die entsprechende gelbe Verb. aus *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. VI*, F. 110°. (A. P. 2465883 vom 1/7. 1946, ausg. 29/3. 1949. E. Prior. 3/7. 1945.) HOPPE. 7049



Kodak-Pathé, Frankreich, James C. McNally und Joseph B. Dickey, V. St. A., Herstellung von Monoazofarbstoffen. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß ein diazotiertes Amin z. B. der allg. Zus. I (wobei R₁ u. R₂ Wasserstoff, Alkyl-, substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder heterocycl. Reste bedeuten u. ident. oder verschied. sein können), das frei von kerngebundenen OH-Gruppen ist, mit einem N-substituierten Tetrahydro-



chinolin (II) oder N-substituierten Benzomorpholin (III) gekuppelt wird. In den Formeln II bzw. III stehen z. B. R₄ für eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, R₅ u. R₆ für Wasserstoff, Alkyl- oder Amingruppen, Z für einen in 7- oder 8-Stellung befindlichen Halogensubstituenten, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe; die in 2- oder 3-Stellung des Benzomorpholinsyst. befindlichen H-Atome oder die in 2-, 3- oder 4-Stellung des Tetrahydrochinolinkerns befindlichen H-Atome können durch Alkyl ersetzt sein. — Weitere Farbstoffe durch Kupplung von in *m*-Stellung gegebenenfalls durch CH₃ substituierten Anilinen mit diazotierten *p*-Nitro-*o*-(sulfamido)-anilinen u. dgl. — Mit den heterocycl. Komponenten II u. III erfolgt die Kupplung am Benzolkern in *p*-Stellung zum N-Atom des hydrierten Kerns. — Die an den Kernen keine Sulfon- oder Carbonsäuregruppen tragenden Farbstoffe haben eine bes. Affinität zu *Acetalseide* (E) u. färben auch *Wolle u. Seide*. Kernsulfonierte Farbstoffe eignen sich nicht für Cellulosederiv., aber für *Wolle u. Seide*; carboxylhaltige Farbstoffe bes. für *Wolle u. Seide* u. weniger für Cellulosederivate. — Als überragend hat sich das *Kupplungsprod. aus diazotiertem 1-Amino-2,4-dinitrobenzol-6-sulfonäthylamid* (VI) u. *N-Glyceryl-7-methyltetrahydrochinolin* erwiesen. — Beispiele: *5-Nitro-2-aminobenzolsulfonamid* → *N,N-Di-(β-oxyäthyl)-anilin* (IV); rubinrote Töne auf E. — *5-Nitro-2-aminobenzolsulfonmethylanilid* → *N-Äthyl-N-(β-oxyäthyl)-anilin*; rubinrot. — *5-Nitro-2-aminobenzolsulfonanilid* → *N,N-Di-(β-oxyäthyl)-*m*-chloranilin*; rot. — *2-Amino-3-brom-5-nitrobenzolsulfonamid* → IV; rubinrot. — *1-Amino-4-nitrobenzol-2,6-disulfon-N,N'-dimethylamid* → *Glycerylkresidin* (V); violett. — *2-Amino-3-methoxy-nitrobenzolsulfonamid* → *N-(Na-Sulfatobutyl)-N-äthyl-*

chloranilin; rubin. — 1-Amino-2,4-dinitrobenzol-6-sulfonäthylamid → V; bzw. 3,6-Dimethoxy-N-glycerylanilin oder N-Äthyl-N-glycerylanilin; alle violett. Mit 3-Carbamido-6-methoxy-N,N-di-(β-oxyäthyl)-anilin; blaue Töne auf E. — 2-Amino-3,5-dinitrobenzolsulfonmethylamid → N,N-Di-(β-oxyäthyl)-m-toluidin oder N-Allyl-m-toluidin, N-Cyclohexyl-m-toluidin, N-Tetrahydrofurfuryl-m-toluidin, N,N-Di-(β-methoxyäthyl)-m-toluidin oder N,N-Di-(β-oxypropyl)-m-toluidin. — 1-Amino-2,4-dinitro-6-benzolsulfon-β-methoxyäthylamid → 2-Äthoxy-5-acetylamino-N-äthyl-N-glycerylanilin; blaugrün. Analoge Prodd. mit 3-Formylamino-N-äthylanilin, 3-Lactylamino-N,N-di-(β-oxyäthyl)-anilin, 2-Äthoxy-5-butylamino-N-äthyl-N-glycerylanilin, 2-Chlor-5-benzoylamino-N-(β-oxyäthyl)-anilin, 2-Methyl-5-furoylamino-N-äthyl-N-glycerylanilin, 2-Äthoxy-5-palmitylamino-N-äthyl-N-glycerylanilin, 3-Carbamido-N-äthyl-N-glycerylanilin, 2-Äthoxy-5-cyanoacetylamino-N-äthyl-N-glycerylanilin, 3-Methylsulfonamino-N-(β-oxyäthyl)-anilin. — VI → N-Glyceryl-7-methylbenzomorpholin; blau auf E. — 1-Amino-2,4-dinitrobenzol-6-sulfon-(β-oxyäthyl)-amid → 2,7-Dimethyl-N-(γ-oxypropyl)-benzomorpholin; blau. — 1-Amino-2,4-dinitrobenzol-6-sulfonpropylamid → N-Glyceryl-3-oxy-7-methyltetrahydrochinolin; blau. — 1-Amino-2,4-dinitrobenzol-6-sulfonbutylamid → N-(β-Sulfoäthyl)-7-methoxytetrahydrochinolin; blau. — 1-Amino-2,4-dinitro-6-sulfoncyclohexylamid → N-Äthyl-4-methyltetrahydrochinolin; purpur. — 1-Amino-4-nitrobenzol-6-sulfonallylamid → N-(β-Methoxyäthyl)-3-methyltetrahydrochinolin. — 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol-6-sulfonphenylamid → N-(β-Oxyäthyl)-3-methyltetrahydrochinolin; violett. — 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol-6-sulfonglycerylamid → N-(γ-Oxypropyl)-3-aminotetrahydrochinolin; violett. — VI → N-Glyceryl-7-methyltetrahydrochinolin; blau. — 2-Amino-5-nitrobenzolsulfonamid (VII) → Diphenylamin; violettrot. — VII → N,N-Dimethylanilin; violettrot. — VII → N-Methyl-N-butylanilin; violettrot. — VII → N-Methyl-N-propylanilin; violettrot. — VII → N-Äthyl-m-toluidin; violettrot. — VII → N-(β-Oxyäthyl)-anilin; violettrot. — VII → N-(β-Oxyäthyl)-m-toluidin; violettrot. — VII → N-(β-Na-Sulfoäthyl)-N-propyl-m-toluidin; purpur. — VII → N-Äthyl-N-glyceryl-m-toluidin; violettrot. — VII → N-(β-Oxyäthyl)-m-anisidin; violettrot. — VII → N-Äthyl-N-glyceryl-m-anisidin; violettrot. — VII → N,N-Di-n-butylkresidin; violettrot. — VII → N-Äthyl-N-glycerylkresidin; rubin. — VII → V; rubin. — VII → N-(β-Na-Sulfatoäthyl)-N-butylkresidin; violettrot. — VII → N-(β-Oxyäthyl)-N-glycerylkresidin; purpur. — VII → N-(β-Oxyäthyl)-m-chloranilin; weinhefefarben. — VII → N-(β-Na-Sulfatoäthyl)-m-chloranilin; rubin. — VII → 2-Methoxy-5-chlor-N-(β-oxyäthyl)-anilin; rubin. — VII → 2-Methoxy-5-chlor-N-äthyl-N-glycerylanilin; rubin. — VII → 2-Methoxy-5-brom-N-äthyl-N-Na-sulfatoäthylanilin; purpur bis violett. — VII → 2,5-Dimethoxy-N-(β-Na-sulfoäthyl)-N-butylanilin; violett. — VII → 2,5-Dimethoxy-N-(β-Na-sulfatoäthyl)-N-butylanilin; purpur. — VII → 2,5-Dimethyl-N-äthylanilin; violettrot. — VII → N-Glyceryl-7-methoxytetrahydrochinolin; violettrot. — VII → N-(γ-Methoxy-β-oxypropyl)-7-methyltetrahydrochinolin; violettrot. — 1-Amino-4-nitrobenzol-6-sulfondi-(β-oxyäthyl)-amid → 2,5,7-Trimethyl-N-glycerylbenzomorpholin; blau. — 1-Amino-4-nitrobenzol-6-sulfonamid → N-Glyceryl-2-äthylbenzomorpholin; violett. — 1-Amino-4-nitrobenzol-6-sulfon-n-amyamid → N-Ammoniumsulfatoäthyltetrahydrochinolin; violett. — 1-Amino-2,4-dinitrobenzol-6-sulfondibutylamid → N-(Na-β-Phosphatoäthyl)-7-bromtetrahydrochinolin; rotblau. — Weitere Farbstoffe mit: N-Butyl-7-äthoxytetrahydrochinolin, N-(β-Oxypropyl)-3-äthyl-7-methoxybenzomorpholin, N-(β-Chloräthyl)-7-äthoxybenzomorpholin, N-Glyceryl-7-chlorbenzomorpholin, N-Glyceryl-7-methoxytetrahydrochinolin, N-(γ-Methoxy-β-oxypropyl)-7-methyltetrahydrochinolin, N-(β-Oxyäthyl)-tetrahydrochinolin, N-Glyceryl-5-methyltetrahydrochinolin, N-Glyceryl-5-methylbenzomorpholin, N-Glyceryl-2,5-dimethylbenzomorpholin, N-(β-Oxyäthoxyäthyl)-5-methyltetrahydrochinolin, N-Glyceryl-7-äthyltetrahydrochinolin, N-Glyceryl-5-propyltetrahydrochinolin, N-Glyceryl-7-oxyethyltetrahydrochinolin, N-Glyceryl-7-propyloxybenzomorpholin, N-Glyceryl-tetrahydrochinolin, N-(γ-Methoxy-β-oxypropyl)-7-methyltetrahydrochinolin, N-Glyceryl-7-methoxybenzomorpholin, N-(β-Oxyäthyl)-7-propyltetrahydrochinolin. — Ausführliche Daten für die Herst. von Ausgangsstoffen, wie N-Glycerylkresidin (aus Kresidin u. CH₃ONa mit Glycerin-α-monochlorhydrin); N-Allyl-m-toluidin (aus m-Toluidin u. Allylchlorid in Ggw. von NaCO₃); N,N-Di-(oxypropyl)-m-toluidin aus 1 Mol. m-Toluidin u. ca. 2 Moll. Propyloxyd, u. a. m. (F. P. 944 271 vom 30/8. 1946, ausg. 31/3. 1949. A. Prior. 1/7. u. 16/12. 1939.)

DONLE. 7053

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Kupferbare Polyazofarbstoffe. Man kuppelt 1 Mol der Tetrazoverb. aus 1-[3'-Amino-4'-oxybenzoylamino]-4-aminobenzol mit 1 Mol Salicylsäure u. 1 Mol 1-[4'-Aminophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon u. erhält ein dunkelbraunes, wasserlös. Pulver, das Baumwolle u. Zellwolle nachgekuppelt echt gelbbraun färbt. Analog

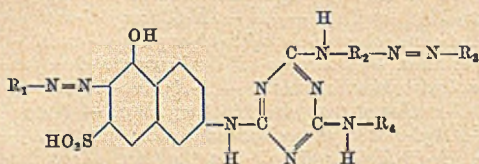
$$\text{HO} \begin{array}{c} + \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{A} \cdot \text{NH}_2$$

Z

kann man ganz allg. Tetrazoverbb. aus Diaminen von der Zus. Z (A-Rest eines 1- oder mehrkernigen arom. Diamins, der, ebenso wie der Benzolrest B übliche, nicht wasserlös. Substituenten enthalten kann) einerseits mit

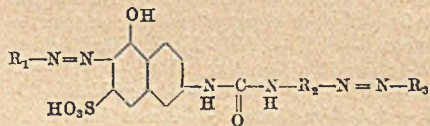
einer in p-Stellung zu einer Oxygruppe kuppelnden o-Oxycarbonsäure der Benzolreihe oder einem kupplungsfähigen β -Ketocarbonsäurederiv. (I) u. andererseits mit dem gleichen oder verschied. I kuppeln u. die Komponenten so wählen, daß der Endfarbstoff eine ausreichende Wasserlöslichkeit besitzt. Ebenso kann man von solchen Tetrazokomponenten der Zus. Z ausgehen, in denen eine NH₂-Gruppe durch eine NO₂- oder NH-Acylgruppe ersetzt ist, diese mit einer der genannten Azokomponenten zum Monoazofarbstoff kuppeln, die Zwischenverb. red. bzw. verseifen, diazotieren u. zu Ende kuppeln. (Schwz. P. 261 125 vom 15/9. 1947, ausg. 16/8. 1949.) STARGARD. 7055

Ciba Ltd., Basel, Schweiz, übert. von: Eduard Bernasconi, Basel, Schweiz, *Triazinazofarbstoffe*. Gegenüber bekannten ähnlichen Farbstoffen weisen solche der nebenst.



allg. Formel bes. wertvolle Eigg. auf. An Stelle von R₁ kann auch die Gruppe R₅-N=N-R₆ stehen. R₁-R₆ bedeuten unsulfonierte Benzolkörner. R₁ enthält eine zur Azogruppe o-ständige OH-Gruppe u. R₃ u. R₆ enthalten je eine OH- u. eine COOH-Gruppe in p- bzw. m-Stellung zur Azogruppe. Die neuen

Farbstoffe geben auf Cellulosefasern aller Art u. deren Mischungen mit Wolle oder Seide braune Töne, die nachgekupfert von ausgezeichneten Wasch- u. Lichtechtheit sind. — Man diazotiert 18,8 (Teile) 1-Amino-2-oxybenzol-5-sulfonamid (I) in üblicher Weise, gibt die Diazolsg. zu einer kalten Lsg. von 66,4 des tern. Kondensationsprod. aus Cyanchlorid (II) mit je 1 Mol 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (III), 4-Amino-4'-oxy-1.1'-azobenzol-3'-carbonsäure (IV) u. Anilin (V) in 1600 W. u. 30 Na₂CO₃, erhitzt nach beendeter Kupplung auf 80° u. salzt aus. Der Farbstoff färbt Baumwolle (B) aus Cu-haltigem Bade rotbraun. — Durch Kupplung von I mit dem Kondensationsprod. aus II mit 1 Mol III u. 2 Mol IV erhält man einen Farbstoff der B aus Cu-haltigem Bade braun färbt. — Ähnliche Prodd. erhält man analog durch Ersatz von I durch 1-Amino-2-oxy-5-nitro- oder



5-chlorbenzol, von IV (1 bzw. 2 Mol) durch 4-Amino-2-methyl- oder -2-methyl-5-methoxy- oder 3'-methyl- oder 2,5-dimethyl-5-methoxy-4'-oxy-1.1'-azobenzol-3-carbonsäure u. von V durch p-Toluidin oder 4-Aminosalicylsäure. — Ferner ist angegeben, daß ähnliche Eigg. auch

Farbstoffe der Formel (R₁, R₂, R₃) wie vorst.) aufweisen, die z. B. durch Rk. in geeigneter Weise von je 1 Mol diazotiertem o-Aminophenol, III, Phosgen u. IV erhältlich sind. (A. P. 2 460 618 vom 30/6. 1945, ausg. 1/2. 1949. Schwz. Prior. 9/8. 1944. HOPPE. 7055

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Guy Scott Herrick, Bound, Brook, N. J., V. St. A. *Herstellung von Kristallviolett*. Der entwässerte Farbstoff wird aus Nitro-KW-stoffen der Paraffin- oder Benzolreihe mit nicht mehr als 10 C-Atomen umkristallisiert. In dieser Form ist der Farbstoff auf Grund seiner verzögerten Löslichkeit in alkoh. Lösungsmitteln bes. für hektograph. Zwecke geeignet. Man löst z. B. 100 (Teile) einer entwässerten Mischung von Kristallviolett u. seinem ZnCl₂-Doppelsalz in 300 Nitrobenzol bei 80°, fügt 300 Chlorbenzol hinzu, saugt die Kristalle in der Kälte ab u. trocknet bei 85°. Die Entwässerung kann auch in der Lsg. vorgenommen werden, indem das W. zusammen mit einem Teil des Lösungsrm. im Vakuum abdest. wird. (A. P. 2 461 896 vom 20/7. 1945, ausg. 15/2. 1949.) HOPPE. 7057

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

H. Dannenberg, J. K. Wagers und T. F. Bradley, *Trocknende Öle und Harze. Eisblumenbildung und Gasempfindlichkeit von konjugierten trocknenden Ölen*. Eisblumen- u. Runzel-Bldg. (frosting, checking) dürfte weniger durch Verbrennungsgase als durch atmosphär. Staub (C-Staub von Krosinbrennern u. andere Aerosole) hervorgerufen werden. Oberflächenakt. Stoffe (Phenole, Phenolharze u. deren Ca-Salze) können schon in geringen Mengen die Eisblumenbildg. unterdrücken. Bei Trockenöfen wird zur Verhinderung dieser Erscheinung der Einbau von Gasfiltern, sachgemäße Regulierung der Gasbrenner usw. empfohlen. (Amer. Paint J. 34, Nr. 3. 66. 10/10. 1949. Shell Development Co., Emeryville, Calif.) SCHEIFELE. 7096

W. O. Lundberg, *Die Chemie der Autoxydation trocknender Öle*. Chem., spektrophotometr., kinet. u. thermochem. Unters. ergaben, daß die Autoxydation von Äthyl- linoleat bei niedriger Temp. über freie Radikale verläuft, die beim Zerfall der Linoleatperoxyde entstehen. Der katalyt. Einfl. von Leicht- u. Schwermetallen beruht auf einer

Beschleunigung des Peroxydzerfalls. Bei Olefinen setzt die Autoxydation bei niedriger Temp. vorwiegend an der α -Methylengruppe, weniger an einer Doppelbindung ein. Bei höherer Temp. u. fortgeschrittener Oxydation treten auch Rkk. an den Doppelbindungen auf. Bei konjugierten Systemen konnte bisher weder die Addition von O noch die Art der Reaktionsprodd. eindeutig ermittelt werden. (Amer. Paint J. 34. Nr. 3. 62. 10/10. 1949. Hormel Inst., Univ. of Minnesota, Austin, Minn. u. Div. of Agricultural Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn.)
SCHEIFELE. 7096

A. C. Zettlemoyer und Donald M. Nace, *Aminzusätze zur Verhinderung des Trocknungsverlustes bei der Allerng.* Hämin (Porphyrin-FeIII-Salze) ist ein akt. Fe-Trockner, der zugleich den Trocknungsverlust beim Altern der Farben verhindert. Eine N-haltige Verb. von ähnlicher Wrkg. ist 2.4.6-Tri-[dimethylaminomethyl]-phenol. Bei Druckfarben mit Farblacken verhindert es in Mengen von 1—2% die Adsorption von Co-Trockner durch die Farblacke. (Amer. Paint J. 34. Nr. 4. 72. 17/10. 1949. Nat. Printing Ink Res. Inst., Lehigh Univ., Bethlehem, Pa.)
SCHEIFELE. 7096

E. R. Mueller und E. E. McSweeney, *Sikkativierung von Tallöbindemitteln.* Aus säure-raffiniertem Tallöl (47,5% Fettsäuren, 35,3% Harzsäuren, 7,0% Unverseifbares, 0,1% Feuchtigkeit; SZ. 161, VZ. 165, JZ. 160, Farbzahl Gardner 11—12, Viskosität Gardner Z4—Z5) wurden unter Anwendung von 5—15% A.-Überschuß die Glycerin- u. Pentaerythritester bei maximal 275° bzw. 295° hergestellt mit SZ. 10 \pm 2. Ferner wurden daraus mit Holzöl modifizierte Tallate hergestellt, indem den Estern zwecks Erleichterung des Esteraustausches 0,1% Pb-Glätte u. das erforderliche Holzöl zugesetzt u. die Temp. gleichmäßig bis auf 307° gesteigert wurde. Die Trockenverss. wurden bei 25° u. 50% relativer Feuchtigkeit durchgeführt, wobei die Tallate mit fl. Naphthenatrocknern versetzt u. 12—20 Stdn. später geprüft wurden bei einer Trockenfilmdicke von 0,75 mm \pm 10%. Angewendet wurden 27 Trockner-Kombinationen mit Co, Mn, Pb, Ca. Resultate: Wirksamste Trocknerkombination war durchweg 0,1% Co + 1,0% Pb. Red. auf 0,05% Co u. 0,5 Pb brachte bei den Tallöl-Holzöl-Kombinationen keine starke, bei den Tallaten selbst jedoch eine untragbare Verlängerung der Trockendauer. Mn war unwirksam in Kombination mit Co. Als Einzelrockner war Mn bei den Holzöllacken recht wirksam, wengleich weniger als Co, 0,05% Mn + 0,5% Pb war fast ebenso wirksam wie Co. Ca ist in Kombination mit Co nicht bes. wirksam. (Amer. Paint J. 34. Nr. 11. 26—28. 66—68. 5/12. 1949.)
SCHEIFELE. 7096

Francisco Ambrosio Ricardo Franchi, Schweiz, *Zwischenlack für die Innenseite von Konservendbüchsen, Chemikalienbehältern usw.* Um die Haftfestigkeit von Gold- oder Silberlack zu verbessern, trägt man auf das Blech zunächst eine Schicht folgender Zus. auf: 6—14 (Voll.) Gold- oder Silberlack, 1,5—4 Metallpulver (Al, Sn, Ph, Cd usw.), 0,5—3 Oxydationsprod., z. B. ein Oxyd, Dioxyd oder Hydroxyd von Al, Sn, Fe, Pb, Cd u. 0,2—3 eines Lösungsm., wie Terpentin, wobei ein Sikkativ auf Co-, Pb-, Mn-Basis zugefügt sein kann. Auch ein Zusatz von Holzöl (1—4 kg pro 15 kg Lack) empfiehlt sich. — Beispiel. (F. P. 943 636 vom 5/11. 1946, ausg. 14/3. 1949. Schwz. Prior. 18/10. 1945.)
DONLE. 7117

Ciba Akt.-Ges., Basel, übert. von: **Gustav H. Ott**, Riehen, und **Wilhelm Kraus**, Basel, Schweiz, *Einbrennlacke für Konservendosen.* Harzartige Äthylenoxydderivv. von Phenol (I) ist mindestens 2 Äthylenoxydgruppen werden zusammen mit Dicyandiamid u. einem Äther eines Aldehyd-Kondensationsprod. (II), bes. eines solchen von Formaldehyd erhitzt. Die als Ausgangsprodd. benutzten Harze I werden in bekannter Weise aus Epido-Dihalogenhydrinen, bes. von Epichlorhydrin u. Phenolen mit 2 OH-Gruppen in alkal. Lsg. erhalten oder aus mehrkernigen Phenolen, in denen die Kerne durch S oder C-Atome verbunden sind, z. B. 4.4'-Dioxydiphenyldimethylmethan u. 4.4'-Dioxydipenylsulfon. Als Komponente II werden z. B. Alkyläther von Methylolmelamin- u. Harstoffen verwendet, als Lösungsm. für I u. II während der Rk. Toluol, Diacetonalkohol (III), o-Dichlorbenzol, Cyclohexanol u. Cyclohexanon, sowie 6—20% Dicyandiamid, bezogen auf die Menge von I. Man löst z. B. 400 (Teile) I-Harz in 180 III u. erwärmt, bis die Lsg. klar geworden ist. Dann werden 80 Dicyandiamid, 200 Hexamethylmelamin-butyläther, 180 Propanol, 30 Cyclohexanol u. 1 Eisessig zugegeben u. 3—4 Stdn. auf 90 bis 100° erwärmt. Das Reaktionsprod. wird mit 100 III + 100 Propanol verd. auf die Konservendosen innen aufgetragen u. in der üblichen Weise eingebrannt. Der Lack ist gegen alle Fruchtsäuren, Gemüse- u. Fleischsäfte widerstandsfähig. (A. P. 2 458 796 vom 29/7. 1947, ausg. 11/1. 1949. Schwz. Prior. 8/8. 1946.)
KALIX. 7117

Armand & Perles, Frankreich, *Politur für Fahrzeuglackierungen auf Cellulosegrundlage.* Zus. (1 Liter): 75 cm³ Trichloräthylen, 25 g p-Dichlorbenzol, 25 g Carnaubawachs, 65 cm³ Pine-Öl, 87,5 cm³ Methylal, 87,5 cm³ H₂SO₄, 55 cm³ lösl. Öl, W. q. s. (F. P. 942 021 vom 20/2. 1947, ausg. 27/1. 1949.)
DONLE. 7119

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

—, *Polytetrafluoräthylen*. Angabe der mechan., therm., chem., opt. u. elektr. Eig. von Polytetrafluoräthylen. — Verarbeitungs-Vorschriften. (Ind. Plast. modernes 1. 39. 41. Mai/Juni 1949.) L. LORENZ. 7172

—, *Neue Fortschritte in „Teflon“, Tetrafluoräthylenharz*. Tetrafluoräthylenharz (Teflon) gibt hitze- u. chemikalienbeständige Überzüge bei Spritz- u. Tauchanwendung in Form von Suspensionen mit 35—65% Festgehalt. Spritzverarbeitung erfolgt im Grund-, Zwischen- u. Decküberzug auf das gereinigte Metall (Stahl, Al, Cu, Messing), Glas, Ziegelstein oder Porzellan. Nach Trocknung an der Luft oder unter 90° wird das Metall auf ca. 400° erhitzt, wobei ein kontinuierlicher Film resultiert. Als Drahtemaille für Isolation wird das Material im Tauschauftrag verarbeitet. Der Überzug hält Dauertemp. von 200—260° aus. Dickere Schichten besitzen gute dielekt. Eig. bei hohen Frequenzen in Radar- u. Fernschanlagen. Weite Anwendungsmöglichkeiten bieten auch die mit Glasgewebe verstärkten Filme aus Teflon. (Paint Ind. Mag. 64. 288—89. Nov. 1949.)

SCHEIFELE. 7172

—, *Messung der Viscosität von Polyvinylchlorid*. Norm-Vorschriften. (Ind. Plast. modernes 1. 49. 51. 53. Mai/Juni 1949.) L. LORENZ. 7172

J. E. O. Mayne, *Mechanismus der Schutzwirkung eines unpigmentierten Polystyrolfilms*. Die Korrosion von Eisen u. Stahl in Seewasser wird durch Überziehen mit Polystyrol (I) nur verlangsamt, nicht ganz aufgehoben. W. u. O₂ diffundieren durch den I-Film ungehindert hindurch, Cl-Ionen hingegen nur bei Anwendung von Gleichstrom. Vf. erklärt das Versagen der Schutzwirkg. in Seewasser dadurch, daß I nach kurzer Einwirkg. W. absorbiert; die negative Ladung des Films verhindert zwar den Durchtritt von Cl-Ionen, nicht aber den von Anionen. Dadurch entsteht bereits kontinuierliche Korrosion. Schließlich können Cl-Ionen bei Potentialsteigerung durch den Film hindurchtreten u. so eine weitergehende Korrosion hervorrufen. (Paint Technol. 14. 308. Juli 1949.) GRAU. 7172

—, *Herstellung und Verwendung von Polyäthylenimin in Deutschland*. Beschreibung des techn. Prozesses zur Herst. von Polyäthylenimin („Polimen“) aus Methanolamin. Beschreibung der Verwendung in der Papier- u. Cellophan-Industrie (mit Rezepten). (Ind. Plast. modernes 1. 40—42. Jan./Febr. 1949.) L. LORENZ. 7172

Soc. Générale de Constructions Électriques & Mécaniques (Alsthom) (Erfinder: Henri Quillâtre), Paris, Frankreich, *Vorheizung bei der Herstellung hochpolymerer Kunstharze*. Die Vorheizung des Monomeren durch elektr. Induktion wird so reguliert, daß in der gewünschten Zeit die genau bemessene Menge Kalorien zugeführt wird u. am Ende der Vorpolymerisationsphase der geringe Geh. an Polymerem immer den genauen Wert hat, der den optimalen Ablauf der anschließenden, eigenen Polymerisationsphase sichert. — Vorrichtungen, Zeichnungen. (F. P. 945 168 vom 6/2. 1947, ausg. 27/4. 1949.)

DONLE. 7171

Max Haefeli, Basel, Schweiz, *Herstellung von Formkörpern*. Das Verf. des Schwz. P. 255 831 zur Herst. von Formkörpern mit homogenem Gefüge, bes. von Prothesen, durch Verfestigung von Polymerisationskunstharzen in Formen unter Druck u. Wärme, bei dem fein- bis grobkörnige, in einzelnen Korn mol.-strukturell homogene sowie von schädlichen Einschlüssen freie Blockpolymerisate verwendet werden, wird dadurch weiter verbessert, daß man solche fein- bis grobkörnigen Polymerisate verwendet, die im einzelnen Korn selbst bei 100facher Vergrößerung keine fremden Einschlüsse erkennen lassen. Derartige Polymerisate erhält man z. B. durch spanabhebende Zerkleinerung hartzäher Blockpolymerisate oder durch Zertrümmerung von Perlpolymerisaten u. Überführen der Teilchen durch Vermahlen in Kugelmühlen in die gewünschte feinkörnige Form, wobei die Vermahlung so kurzzeitig erfolgen muß, daß ein unerwünschter Abbau der langkettigen Makromoll. weitgehend vermieden wird. (Schwz. P. 261 881 vom 6/4. 1945, ausg. 1/9. 1949. Zus. zu Schwz. P. 255 831.) BEIERSDORF. 7171

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Grafton R. Owens, Dayton, O., V. St. A., *Herstellung von Phenol-Acroleinkarzen*. Man erhitzt Acrolein (I) u. Phenol (II) in Ggw. eines sauren Katalysators auf 52—105°. Ein II : I-Mol-Verhältnis von 0,75 bis 1 oder 1,5 gibt spröde Harze mit F. (Cu-Stab) 76—80°, die therm. härthbar sind; ein höherer I-Geh. führt zu öllösl. Harzen; ein II : I-Verhältnis > 1,5 bis zu 3 gibt kautschukartige öllösl. Harze. I u. II sollen möglichst rein sein. Setzt man die Wrkg. von H₂SO₄ als Katalysator = 1, so ist die von Bzl.-u. β -Naphthalinsulfonsäure rund $\frac{1}{2}$, von Cl₃C·COOH $\frac{1}{10}$, von HCl $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{25}$, von H₃PO₄ $\frac{1}{70}$. — In 188 g II u. 0,055 g 95%ig. H₂SO₄ werden in 30 Min. bei 176,5° 112,1 g I eingeleitet. Am Ende der Rk. ist die Rückflusstemp. 95°. Man erhitzt noch 20 Min. am Rückfluß, gibt die der H₂SO₄ äquivalente Ba-Acetatmenge zu u. entwässert durch Vakuumdestillation. Hartes hellgelbes Harz, F. 76°, unlösl. in

chines. Holzöl u. Bzl., wenig lösl. in Aceton u. absol. Alkohol. Man mischt 100 (Teile) Harzmehl, 10 Hexamethylenetetramin, 1,5 Ca(OH)₂ u. 1 Zn-Stearat mit der gleichen Menge Holzmehl u. 5 gebrannter Umbra, mahlt u. formt durch Heizpressen. (A. P. 2 458 408 vom 17/8. 1945, ausg. 4/1. 1949.) PANKOW. 7177

Haveg Corp., Newark, übert. von: **Hans H. Lebach**, Newark, Del., V. St. A., *Kunstharzmasse*. Man mischt Phenol, Aldehyd u. Furfurylalkohol, der bis zu ca. 15% Furfuryl enthalten kann, u. läßt die Mischung verharzen oder setzt 1 oder mehrere der Komponenten zu einer teilweise oder ganz verharzten Mischung der restlichen Komponenten oder man mischt ein noch ungehärtetes *Phenol-Aldehydharz* mit einem ungehärteten *Furfurylalkoholharz* u. verarbeitet die Mischung auf Gegenstände, Lacke, Schichtkörper (durch Imprägnieren von Papier oder Gewebe). Die Festigkeit der Kunstharze wird durch ihre Mischung erhöht, wie durch Zeichnungen erläutert wird. (A. P. 2 471 631 vom 7/9. 1944, ausg. 31/5. 1949.) PANKOW. 7177

Bakelite Corp. und **Richard Kreidler Walton**, V. St. A., *Herstellung von durch Alkylpolyamine modifizierten Phenol-Formaldehydharzen*. Ein Alkylpolyamin mit offener Kette wird bei mäßiger oder niedriger Temp. in Ggw. eines bas. Katalysators mit einem Methylolgruppen enthaltenden Kondensationsprod. aus einem Phenol u. Formaldehyd (I) umgesetzt u. das Prod. von W. befreit; dabei soll die Bldg. eines Gels verhindert werden u. ein schmelzbares u. hitzhärtbares Harz entstehen. Man kann auch ein Methylphenol mit einem methylolsubstituierten Alkylpolyamin kondensieren u. wie oben weiter verfahren. Falls in der zweiten Kondensationsstufe freier I vorhanden ist, darf seine Menge nicht mehr als 1 Mol. pro 1 Mol. Alkylpolyamin betragen, da andernfalls unter heftiger Rk. sofort ein Gel entsteht. Ist jedoch bereits Harz bei der Kondensation entstanden, so darf nachher eine mäßige Menge an zusätzlichem I, in wss., gasförmiger oder wasserfreier polymerer Form (Hexamethylenetetramin) zugegeben werden. Die chem. Widerstandsfähigkeit der Harze ist am größten, wenn sie ca. 5–15 Min. bei 190° gehärtet werden. Die Menge an Polyamin darf nicht kleiner als 1/f Mol. (f ist die Gesamtzahl der N-gebundenen, reaktionsfähigen H-Atome) pro Phenol- oder Phenylolgruppe u. soll auch nicht größer sein. — An Aminen eignen sich Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,2-Diaminopropan, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, 1,6-Hexamethyldiamin usw.; an Phenolen diejenigen, deren substituierbare H-Atome in den 3 bes. reaktionsfähigen Stellungen, nämlich in den o- u. in der p-Stellung stehen, also Phenol, m-Kresol, 3,5-Xylenol, Diphenyloläthane, Dioxidiphenyldimethylmethane, Diphenylolpropane usw. Einkernige Polyphenole, wie Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, reagieren zu heftig. Die Harze haben offenbar dreidimensionale Struktur, die durch Methylenbrücken verursacht wird. — Z. B. rührt man 940 g Phenol, 810 g I (37%ig) u. 37,6 g NH₄OH (20%ig) bei Rückflußtemp., bis aller I umgesetzt ist, verjagt bei 50° u. einem Druck von 50 mm Hg das W., erhitzt das Harz mit einer Lsg. von 343 g Diäthylentriamin in 300 g Äthylenglykolmonoäthyläther (II) 15 Min. unter Rückfluß auf 100°, gibt bei 60° 200 g Paraformaldehyd in 1000 g II zu, dest. bei 80–85° u. 76 mm Hg laufend W. ab, bis eine Probe auf einer 160° heißen Platte in 15–30 Sek. ein Gel bildet, u. kühlt dann mit 500 g II ab. Klare, bernsteinfarbene Lsg. mit 42% Feststoffen, die z. B. auf Stahl aufgetragen u. bei 190° gehärtet werden kann. — Die Prodd. können auch als Bindemittel für hitzhärtbare Formmassen, als Imprägniermittel für Papier u. Gewebe, als Leime usw. verwendet werden. — Zahlreiche weitere Beispiele. (F. P. 943 021 vom 11/3. 1947, ausg. 24/2. 1949. A. Prior. 13/3. 1946.) DONLE. 7177

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **P. Heisel**), *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Terpenen und aromatischen Oxyverbindungen*. Man führt die Kondensation in Ggw. von BF₃ oder dessen Molekülverb. durch. Z. B. kondensiert man Camphen u. Rohkresol mit BF₃ bei ca. 70° zu einem hellbraunen trockenen Weichharz. Die Kondensationsprod. haben Phenolcharakter u. sind prakt. frei von Terpenpolymerisationsprodukten. Sie haben gute Lösungs eig. in organ. Lösungsmitteln u. sind mit anderen Polymerisationsharzen gut verträglich. Sie dienen vor allem für die Herst. von Kunstkautschuk, für die Verwendung in der Textil-, Klebstoffindustrie u. für Schädlingsbekämpfungsmittel. (Schwed. P. 124 388 vom 26/11. 1943, ausg. 22/3. 1949.) J. SCHMIDT. 7177

University of Tennessee Research Corp., Knoxville, Tenn., übert. von: **Fritz Rosenthal**, Gloucester City, N. J., V. St. A., *Phenolharzpreßmasse*. Zur Verbesserung der Fließ eig. der Masse setzt man neben einem Füllstoff, wie Baumwollsamenschalen, von Öl (bis auf ca. 1%) befreites (u. zweckmäßig gesiebtes), gekochtes Baumwollsamemehl zu. (A. P. 2 470 322 vom 13/8. 1945, ausg. 17/5. 1949.) PANKOW. 7177

Consolidated Water Power and Paper Co., Wisconsin Rapids, Wis., übert. von: **Gilbert K. Dickerman**, Wisconsin Rapids, Wis., V. St. A., *Herstellung eines Metallsatzes aus*

plastischen Massen. Trockene Papierbogen (zweckmäßig Papier hoher Festigkeit) werden durch Walzdruck verdichtet u. dann durch eine Lsg. eines therm. härtbaren Harzes (Bakelite) geführt, zu Schichtkörpern verpreßt u. gehärtet. Diese Schichtkörper haben die gleiche spezif. Festigkeit wie *Al*, doch nur die halbe D. u. können im Flugzeugbau eingesetzt werden. (A. P. 2 463 856 vom 22/3. 1943, ausg. 8/3. 1949.) PANKOW. 7177

Publicker Industries Inc., Philadelphia, Pa., übert. von: David A. Legg und Morton M. Rayman, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Kunstharzen auf Alkydbasis.* Das bei Gärungen verschied. Art als Nebenprod. anfallende Glycerin wird mit Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden kondensiert; z. B. verwendet man als Ausgangsmaterial die Destillationsrückstände aus der Äthylalkoholgärung von Invertmelasse. Man kann sie direkt oder nach dem Trocknen verwenden. — Zu einem konz. Rückstand (I) mit ca. 40—60% Gesamtfeststoffgeh. gibt man 1—2,5 Mol Phthalsäureanhydrid (pro Mol geschätztes Glycerin) u. erhitzt ca. 3 Stdn. auf 150—230° (niedere Temp. u. längeres Erhitzen geben ein thermoplastischeres Prod. geringerer Wasserfestigkeit). Die kalte M. wird durch Wasserextraktion gereinigt, falls im Endprod. Wasserfestigkeit notwendig ist, u. mit Holzmehl bei 230° u. bis zu 2000 lbs/sq.in. geheizt. Diese Harze sind durch N-haltige u. a. Stoffe aus dem I modifiziert. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 466 774 vom 7/5. 1945, ausg. 12/4. 1949.) PANKOW. 7177

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Everett C. Hurdis, Passaic, N. J., V. St. A., *Polymerisation von ungesättigten Alkydharzen mit Vinylverbindungen (Styrol, Vinylchlorid, -acetat, Acryl-, Methacrylsäurederiv.)* mit Peroxykatalysatoren u. geringen Mengen (0,005—2 Gew.-%) Methylenpoly-[N,N'-dialkylarylamine] (I) der Formel $[RRN \cdot Ar]_2X$ [Ar = Arylen; X = CH₂, CHOH, CO, CNH, CH·C₆H₅, CH·C₆H₄·N(R)₂; R = Alkyl]. Die Polymerisationstemp. kann zumindest bis zur Gel-Bldg. unter 50° gehalten werden. Als I sind genannt: 4,4'-[Tetramethyl- oder -äthyl- oder -propyl-diamino]-diphenylmethan, 4,4'-[Tetramethyl-diamino]-benzophenon, -benzhydrol, -1,1'-dinaphthylmethan, -4''-oxytriphenylmethan, -3''-nitrotriphenylmethan, -triphenylcarbinol. Di-[dimethylaminophenyl]-methylenimin. — Man läßt 1,05 (Mol) *Diäthylenglykol* mit 1 *Maleinsäureanhydrid* bei 170° in CO₂ bis zu einer SZ. 50 reagieren. 7 (Gewichtsteile) dieses Alkyds werden in einer Lsg. von 2 Benzoylperoxyd u. 0,01 p-tert. Butylbrenzcatechin in 30 *Styrol* gelöst. Gel-Bldg. bei 25° nach 50 Stdn., bei gleichem Ansatz mit 0,02 4,4'-[Tetramethyl-diamino]-diphenylmethan nach 12 Minuten. Verarbeitung der zu polymerisierenden Mischung zum Imprägnieren von Papier, Gewebe, Glasfaser, zur Herst. von Überzügen, zum Gießen von Gegenständen. (A. P. 2 467 033 vom 30/12. 1944, ausg. 12/4. 1949.) PANKOW. 7177

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: James Gordon Cook, James Tennant Dickson und Arthur Reginald Lowe, Blackley, Manchester, und John Rex Whinfield, Accrington, England, *Herstellung hochpolymerer linearer Ester* durch Erhitzen von Oxy-carbonsäuren der Formel I oder deren (OH- oder COOH)-Eestern $HO \cdot R \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ [R = (CH₂)_x oder (CH₂)_y·O; x = 1 oder 2, y = 2 oder 3] auf so hohe Temp., daß flüchtige Reaktionsprod. entfernt werden. Genannt sind *p*-(β-Oxyäthoxy)-, *p*-(Oxymethyl)-, *p*-(β-Oxyäthyl)- u. *p*-(γ-Oxypropoxy)-benzoesäure (F. 152—154°). — Man arbeitet vorteilhaft in O₂-freier Atmosphäre. Man leitet z. B. O₂-freien N₂ durch auf 200° erhitzte *p*-(β-Oxyäthoxy)-benzoesäure, heizt nach 1 Stde. auf 250°, hält hier 1 Stde., heizt 5 Stdn. bei 0,3 mm Druck u. kühlt ab. Kristalline M. F. 200—210°. Die erhaltenen Polyester können aus der Schmelze zu Fäden gesponnen werden, die man kalt recken kann; man kann sie auf Filme, Gegenstände, Klebstoffe, Bindemittel für Schichtstoffe, Plastiziermittel verarbeiten. — 4 Beispiele. (A. P. 2 471 023 vom 21/11. 1946, ausg. 24/5. 1949. E. Prior. 11/12. 1945.) PANKOW. 7177

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England (Erfinder: J. G. Cook, J. T. Dickson und H. P. W. Huggill), *Herstellung von hochpolymeren linearen Polyestern.* Man erhitzt Dicarbonsäuren der allg. nebenst. Formel A oder deren esterbildende Deriv., worin $HOOC \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot R \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot COOH$ R = (CH₂)_n — mit n = 1—4 bedeutet, mit mindestens der äquivalenten, besser der 4—5fachen Menge von Glykolen der Formel HO(CH₂)_γOH, worin γ größer als 1, aber nicht größer als 6 ist. Beim Erhitzen sollen unerwünschte Nebenprod. sowie überschüssige Glykole abdestillieren. Z. B. verestert man Methyl-diphenylmethan-4,4'-dicarboxylat mit Äthylenglykol bei 200° in Ggw. von etwas Mg. Man erhält hochmol. halbkristallines *Äthylendiphenylmethan-4,4'-dicarboxylat*, F. 220°. In weiteren Beispielen wird die Herst. von hochpolymerem *Äthyl-α,δ-diphenylbutan-4,4'-dicarboxylat*, F. 170°, u. zwar aus α,δ-Diphenylbutan beschrieben, das mit Acetylchlorid in das 4,4'-Diacetyl-α,δ-diphenylbutan, F. ca. 109—110°, u. weiter durch Oxydation in die Dicarbonsäure, Methyl-ester, F. 92—93°, umgewandelt wurde. Ferner hochmol. *Trimethylendiphenylmethan-4,4'-dicar-*

oxylat, F. ca. 190° hochmol. Äthylen- α - β -diphenyläthan-4,4'-dicarboxylat, F. ca. 220°, hochmol. Hexamethyldiphenyläthan-4,4'-dicarboxylat, F. ca. 190°, hochmol. Äthylen- α - γ -diphenylpropan-4,4'-dicarboxylat, F. ca. 150° [das Ausgangsmaterial hierzu, Methyl- α - γ -diphenylpropan-4,4'-dicarboxylat (I) erhält man aus α - γ -Diphenylpropan u. Acetylchlorid über das 4,4'-Diacetyldiphenylpropan, F. 87—88°, u. anschließende Oxydation, Methylester des I F. 67—68°], hochmol. Hexamethyldiphenyl-4,4'-dicarboxylat, F. 210 bis 214°. Die Prodd. können zu Fäden gezogen werden. Die Rk. wird vorteilhaft in Ggw. eines O₂-freien Gasstromes durchgeführt. (Schwed. P. 125 412 vom 4/7. 1946, ausg. 5/7. 1949.) J. SCHMIDT. 7177

Imperial Chemical Industries Ltd., John Stagg Byers, John Cuthbert Swallow und John Martyn Walter, England. Verformung von hochmolekularen, linearen Polyestern aus Glykolen der Zus. HO—(CH₂)_n—OH (n bedeutet eine Zahl von 2—10) u. Terephthalsäure-deriv. im Spritz- oder Preßgußverf. usw. Sehr geeignet sind z. B. die Ester von Äthylen-glykol mit F. ca. 240°. Sie sollen so trocken wie möglich sein, da auch geringe Feuchtigkeitsmengen (0,01%) beim Schmelzen eine Zers. verursachen. — Einzelheiten, Beispiele. (F. P. 941 298 vom 22/3. 1947, ausg. 6/1. 1949. E. Prior. 22/3. 1946.) DONLE. 7177

Imperial Chemical Industries Ltd., John Cuthbert Swallow, Donald Kenneth Baird und Bertram Pusey Ridge, England. Herstellung von Filmen. Man löst einen oder mehrere lineare, hochpolymere Ester aus Glykolen HO(CH₂)_nOH (n ist eine ganze Zahl von 2—10) u. Terephthalsäure(deriv.) in o- oder m-Kresol, Nitrobenzol, Tetrachloräthan oder dgl., erhitzt die Lsg. auf Verdampfungstemp., gießt sie auf eine glatte Metall- oder Glasoberfläche, die mit einem die Abhebung erleichternden Mittel überzogen sein kann, verdampft das Lösungsm. bei einer ca. 30° unterhalb seines Kp. liegenden Temp., erhöht die Temp. zuletzt bis ca. 5° unterhalb des Kp., kühlt die Filme rasch ab u. orientiert sie durch Strecken, Walzen usw. in Längs- u. Querrichtung. — Beispiel für die Verarbeitung von Terephthalsäureäthylenglykopolyester. — Die Prodd. eignen sich bes. für die Verwendung als elektr. Isoliermittel, auch in Ggw. von Säuren u. als wasserdichtes Verpackungsmaterial; seine Ränder können durch einfaches Erhitzen verschlossen werden. Wenn der Film zwar gerecht, aber nicht wärmostabilisiert ist, besitzt er hohes Einlaufvermögen u. umschließt nach Einw. von Wärme den verpackten Gegenstand ganz dicht. (F. P. 944 405 vom 31/3. 1947, ausg. 5/4. 1949. E. Prior. 30/3. 1946.) DONLE. 7177

I. R. Hessland, Upsala, Schweden, Herstellung von Formkörpern aus Melaminharzen. Letztere werden mit Füllstoffen u. W. angemacht u. durch Gießen verformt. Als Füllstoffe werden Verwitterungssteine, wie Kaolin oder Kieselgur, oder die Ablagerungen von Schalentieren, bes. Korallensand, verwendet. Im Gemisch sollen ca. 10—70, bes. 30 bis 60% Melaminharze enthalten sein. Beim Gießen wird die M. vorteilhaft oberhalb des F. der Melaminharze (115—130°) gehalten, bis sie erstarrt. (Schwed. P. 124 874 vom 5/2. 1946, ausg. 10/5. 1949.) J. SCHMIDT. 7181

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Robert W. Auten, Jenkintown, Pa., V. St. A., Herstellung von wasserlöslichem Harnstoffharz. Man kondensiert 2—3 Mol Aldehyd mit 1 Mol Harnstoff oder anderen Carbamiden (II) u. dann mit Aminoalkoholen (I) der Formel HO·R·NR₁R₂ (R = Alkylen mit 2—6 C-Atomen, R₁ u. R₂ = Alkyl, Aralkyl oder Cycloalkyl, R₂ auch Aryl) oder kondensiert zuerst Aldehyd u. I u. dann damit II; η_{inh} 4—7, Temp. 60—105°. Man kondensiert, bis die Viscosität einer 50% ig. wss. Lsg. über 0,5, vorzugsweise 1—4 poises bei Raumtemp. beträgt. Das Harz kann in Lsg. zum Imprägnieren von Papier, Gewebe oder Holz dienen oder nach Umwandlung in eine unschmelzbare, schwammartige M. durch Erhitzen u./oder Einw. eines sauren Katalysators als Ionenaustauscher oder auch für Gußmasse verwendet werden. (A. P. 2 471 188 vom 28/7. 1945, ausg. 24/5. 1949.) PANKOW. 7181

Leonard Smidth, New York, N. Y., V. St. A., Herstellung von Aminoplastkörnern. Um deren Homogenität zu verbessern, wird das zur Formung bestimmte Aminoplastpulver so weit erwärmt, das es plast. wird, noch nicht härtet u. noch nicht so weit gepreßt ist, daß es eine selbsttragende Platte bildet, auf einen Druckwalzensatz gegeben, dessen Temp. etwas niedriger als die Vorwärmtemp. liegt, u. zu einer selbsttragenden Platte ohne Bldg. einer glänzenden Oberfläche gepreßt, die zu Körnern zerkleinert wird. — Man kondensiert z. B. Harnstoff u. CH₂O zu einem fl. Prod., das mit einem Cellulosefüller gemischt u. getrocknet wird. Man mahlt zu einem feinen, lockeren Pulver, das durch einen Satz Differentialwalzen läuft, deren schnellere 240—250° F, deren langsamere 220° F aufweist mit einem Spalt von 0,3 in. Das heiße Pulver fällt dann zwischen Differentialwalzen, die 840° F u. einen kleineren Spalt aufweisen. Die ca. 1/8 in. starke Platte wird dann zerkleinert. Das erhaltene Preßmaterial ist sehr homogen. (A. P. 2 461 089 vom 22/6. 1944, ausg. 1/2. 1949.) PANKOW. 7181

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Bertrand Morisson, *Die Herstellung der Sohlen, Sohlenplatten und Absätze aus Kautschuk*. Übersicht über Zus., Herst. u. Eigg. der in den letzten Jahrzehnten verwendeten Mischungen. (Rev. gén. Caoutchouc 26. 345—51. Mai 1949.) ESCH. 7228

A. Bednar, *Weichgummilager, ihre Bauarten und Anwendungen bei Wasser als Schmiermittel*. Weichgummilager mit Wasserschmierung dienen teils als Pumpen-, Schiffspropeller-, Baggermaschinenkutterwellen u. für ähnliche Anwendungen, bei denen es darauf ankommt, schweren Abnutzungsbedingungen zu widerstehen. Die Nachgiebigkeit des Gummi u. die Bauart solcher Gummilager schaffen günstige Reibungsbedingungen, gute Kühlung durch W., Dämpfung von Lärm u. Erschütterungen, guten Abnutzungsstand, wobei Süß- u. Seewasser, Sand u. sonstiger angreifender Schlamm, nicht selten auch Öl u. Hitze zu berücksichtigen sind. Durch Anwendung von *Butadien-Acrylonitril-Kunstkautschuken* ist höhere Ölbeständigkeit, auch Hitzebeständigkeit erzielbar. Bes. wichtig ist der Vgl. der Reibungskoeffizienten bei Weichgummi- u. bei Bronzelagern unter Anwendung von Wasserschmierung; der Reibungskoeff. des Gummilagers nimmt weder bei Steigerung der Geschwindigkeiten noch bei Steigerung der Belastungen zu (Rubber Age [New York] 65. Nr. 2. 173—79. Mai 1949. Akron, O., Lucian Q. Moffitt Inc.) ESCH. 7228

Adrien Haehl, *Die industrielle Anwendung des Zinksalzes des Mercaptobenzimidazols als Desaktivator für den Schutz des Kautschuks gegen die Alterung*. Die Wrkg. des Zinkmercaptobenzimidazols (I) auf die Vulkanisation ist unbedeutend, sofern dessen Menge, auf den Kautschuk bezogen, 2% nicht überschreitet. Bei den Alterungsproben nach GEER u. nach BIERER-DAVIS zeigt sich eine merkliche Besserung der Meßwerte bei gleichzeitiger Verwendung von Mercaptobenzothiazol als Beschleuniger, während Diphenylguanidin schlechtere Werte ergibt. Bei Anwendung von Mercaptobenzothiazol zeigt das I auch eine Schutzwrkg. gegen Cu. Die Belichtung weißer Vulkanisate zeigt eine klare Überlegenheit des I gegenüber üblichen Alterungsschutzmitteln für weiße Mischungen. (Rev. gén. Caoutchouc 26. 563—68. Aug. 1949.) OVERBECK. 7230

Werner Esch, *Die Vorgänge bei der Allgummiregeneration*. Ausführungen über die Veränderung der Molekülstruktur bei S-Einw. u. Ableitung einer ersten Grundregel für die Regeneration: Anwendung von O₂ u. Wärme. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 168—70. 30/3. 1949.) PANKOW. 7232

F. L. Kilbourne jr., *Regenerierung von synthetischem Kautschuk*. Schilderung des Übergangs von Regenerierung von Abfällen aus Vulkanisaten von Naturkautschuk zu jenen aus synthet. Kautschuk u. Gemischen beider. Tupfprüfung mit rauchender HNO₃ + H₂SO₄ 1:1 gibt bei Vulkanisaten Blasenschaum bei 75—100% Naturkautschuk binnen 8 Sek., steigend langsamer, je mehr Geh. an GR-S ansteigt; 100% GR-S braucht über 180 Sekunden. Naturkautschuk wird durch Hitze stetig weicher, synthet. nur anfangs, dann wird er wieder härter, braucht daher erheblich mehr Ölzusatz, zu dessen besserem Durchdringen feinere Vermahlung, auch erhöhten Zusatz an Abbaumittel, wie Xylex 120, das aber bei Alkalizugabe hydrolysiert wird, weshalb zur Gewebezers. mit ZnCl₂ oder CaCl₂ statt NaOH erhitzt wird. Je nach Abfallzus. müssen das Zersetzmittel, das Abbaumittel, die Heizdauer eingestellt werden, um gewünschte Mooneywerte u. CHCl₃-Extrakt zu erzielen; mit Chloridzersetzer erzielt man langsamer vulkanisierende Regenerate. Alkaliregenerate aus synthet. Material geben ziemlich n. Vulkanisation; hinsichtlich Straßabnutzung von Reifen sind die neueren Regenerate jenen aus Naturkautschuk gleichwertig. 9 Mischungsvorbilder für techn. Gummiwaren sind angeführt. (Rubber Age [New York] 64. Nr. 5. 581—89. Febr. 1949. Akron, O., Xylos Rubber Co.) ESCH. 7232

J. M. Ball und **R. L. Randall**, *Der Einfluß von Ganzreifenregenerat auf die beschleunigte Alterung von Naturkautschuk und GR-S*. Untersucht wurden Naturkautschuk-Alkali-Naturkautschuk-Neutral-, Natur- u. Kunstkautschuk-Neutral- u. Kunstkautschuk-Neutral-Regenerat, D. = 1,19, 1,19, 1,17, 1,16; Acetonextrakt 12, 11, 17, 24%; Asche 17, 16, 10, 8%; Gasruß 14, 17, 18, 19%; Vulkanisate Smoked Sheet/Regenerat 100/0, 80/40, 50/100; GR-S 100/0; +80/40, 50/100; dazu jeweils 40 Kanalgasruß, 20 HMF Glühofenruß, 20 Mineral-Rubber, 5 Vaseline, 2 Stearinsäure, 5 Zinkweiß, bei Smoked Sheet 1 Altax (I), 0,3 Diphenylguanidin (II), 3,5 S; bei GR-S 1,5 I, 0,4 II, 2,5 S; die Mischungen 100/0 dienten stets als Kontrolle; in einer Tafel u. 12 Figuren werden die Mittelwerte von Vulkanisaten 30—60—90 Min. für Reißlasten, Reißdehnungen, Shorehärten ungealtert, O = Ofengealtert, B = Bombengealtert, % der Frischwerte bzw. Härtezunahme, wiedergegeben. Der Zusatz von Regenerat, bes. von viel Regenerat, verbessert in fast allen Fällen die Alterung, wobei die Kunstkautschuk-Nachkriegsregenerate noch besser abschneiden; außerdem ergeben die Regenerate leichtere Verarbeitung der Mischungen. (Rubber Age [New York] 64. Nr. 6. 718—22. März 1949. East St. Louis, Ill., Midwest Rubber Reclaiming Co.) ESCH. 7234

Robert H. Stanton, San Marino, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Kautschuk aus *Cryplostegia grandiflora**. Die Latex enthaltenden Teile der Pflanze werden mit 800 bis 1000° F heißen Messern oder dgl., die die Schnittstelle brennen u. damit verschließen, von der Pflanze abgeschnitten. Die so erhaltenen Teile werden zerkleinert, der Latex wird durch Behandeln mit einer nicht koagulierend wirkenden Fl. (z. B. ammoniakal. W.) herausgelöst u. der Kautschuk durch Koagulation oder Extraktion gewonnen. (A. P. 2 465 126 vom 5/6. 1944, ausg. 22/3. 1949.) PANKOW. 7223

Nederlandsch Indisch Instituut voor Rubberonderzoek, Niederländisch-Indien, und van Dalfsen, England, *Behandlung von natürlicher Kautschukmilch*. Man stellt das p_{II} von frischem Latex mit NH₃ auf 6—8,5 ein u. fügt dann eine kleine Menge der Lsg. eines Salzes mit einwertigem Kation zu. Das Gemisch kann verd. werden, wird kurze Zeit sich selbst überlassen u. dabei in 2 Teile geschieden, nämlich einen graugelben unteren u. einen weißen oberen Anteil. Meist tritt dazwischen noch eine dritte dünne Schicht auf, die oft orange- bis goldgelb, manchmal auch grünlichgelb oder grün ist. Die Zerlegung erfolgt durch Dekantierung. Das Salz, z. B. NaCl wird in solchen Mengen zugegeben, daß seine Konz. im Gemisch 0,02—0,4 Mol/Liter beträgt. Bei viel höheren Konz. (ca. 1 Mol/Liter) erfährt die Fraktionierung eine Umkehrung, d. h. bildet sich die gelbe Schicht oben u. die weiße unten. — Die wenig stabile gelbe Schicht kann zur Herst. von Artikeln nach dem Tauchverf. verwendet werden; die weiße Schicht hat geringes Wasseradsorptionsvermögen, kann aufgerahmt u. auf Sohlenkreppkautschuk verarbeitet werden. — Beispiel. (F. P. 945 213 vom 16/4. 1947, ausg. 28/4. 1949. E. Prior. 24/4. 1946.) DONLE. 7225

Thiokol Corp., Del., übert. von: Joseph C. Patrick, Morrisville, Pa., und Harry R. Ferguson, Trenton, N. J., V. St. A., *Reaktion-fähige polymere Polysulfide*. Man depolymerisiert ein hochmol. polymeres Polysulfid A mit den Gruppen —SRS— u. R'(S—) (R bzw. R' = 2- bzw. x-wertiger Rest mit 1 oder 2 u. mehr direkt miteinander verbundenen oder mit 2 u. mehr, durch Heteroatome getrennten C-Atomen; x = ganze Zahl >2), z. B. einen Polysulfidkautschuk mit einem —SRS—:R'(S—)-Molverhältnis von ca. 2000:1 bis 25:1 bzw. die wss. Dispersion eines bei 25° festen, schwer zu vermahlenden Polymeren, zu einem bei 25° festen, leicht zu vermahlenden oder fl. Prod. durch eine Verb. der Zus. MZM (Z = O oder S; M = H, Alkali- oder Erdalkalimetall bzw. NH₄, z. B. H₂O, H₂S, NaSH, Na₂S oder NaOH), in Ggw. von naszierendem H oder Na₂SO₃ (= „acceptor“), der unter den Reaktionsbedingungen mit Z eine stabile, nicht oxydierbare Verb. eingeht, u. erhält ein sehr reaktionsfähiges Prod. B, wobei die Depolymerisation von A nur bis zu einem B mit einer willkürlich festgelegten Zahl von Einzelgliedern durchgeführt wird. Man wendet ein Molverhältnis von MZM u. des „acceptor“ zum mittleren Mol.-Gew. eines Einzelgliedes von A von nicht kleiner als 1/n (n = Zahl der Einzelglieder von B). B wird mit einem Mittel, das mit dem H der endständigen Mercaptogruppen unter Vereinigung der Mercaptidreste reagiert, z. B. einem Oxydationsmittel, wie ZnCr₂O₄ oder Zn-Peroxyd, oder mit einem mit Mercaptogruppen reagierenden Kondensationsmittel, z. B. Paraformaldehyd oder Furfurol, umgesetzt u. dabei gehärtet. Der Grad der Depolymerisation, der von der Menge MZM u. der angewandten „acceptor“-Menge abhängt (—RSSRSSR— + MZM = —RSM + Z + MSRSSR—; Z + „acceptor“ = stabile, nicht-oxydierbare Verb.), kann bei Verwendung eines Überschusses einer Komponente immer noch durch Zugabe einer beschränkten Menge der 2. Komponente gesteuert werden. Man kann ein Prod. B auch aus einer monomeren Verb. mit mindestens 2 C-Atomen u. mindestens 3 an C gebundenen SH-Gruppen, bes. ein fl. Polymeres mit Mol.-Gew. ca. 1200 aus Dimercaptodiäthylformal oder Dimercaptodiäthyläther, durch eine gesteuerte Oxydation mit H₂O₂ oder Na₂O₂ herstellen. B kann man, falls es als Fl. anfällt, entweder direkt als Imprägniermittel für Papier, Gewebe, Leder u. dgl., die gegebenenfalls schon vorher mit einem Härtmittel imprägniert sind, als Überzugsmittel für poröse u. nichtporöse Stoffe, als Klebemittel, bes. für Verklebungen, die bei niedriger Temp. biegsam sein sollen, als Plastifizierungsmittel, die zu passender Zeit gehärtet werden können, zur Herst. von Formkörpern, die daraus leicht bei Raumtemp., ohne Druck u., da es frei von Lösungsm. ist, ohne Volumenänderung u. Porosität herzustellen sind, u. dgl. verwenden, oder man mischt es nach dem Koagulieren, ebenso wie die in fester Form anfallenden B, mit Füllmitteln, Plastifizierungsmitteln, Kolloiden, Polymeren, Natur- u. Kunstharzen usw. u. stellt daraus u. a. gegen Lösungsmittel beständige, innerhalb eines weiten Temperaturbereiches gummiartig elast. Prodd. her. — Zahlreiche Beispiele. (A. P. 2 466 963 vom 16/6. 1945, ausg. 12/4. 1949.) ASMUS. 7239

Willy Ballmer und Armin Joos, Aarau, Schweiz, *Herstellung von organische Polysulfide enthaltenden Lösungen* unter Verwendung von durch Wärmebehandlung abgebauten organ. Polysulfiden als Lösungsvermittler. Beispiel: Durch 2std. Erhitzen eines Kondensationsprod. aus Äthylenchlorid u. Na-Polysulfid auf 170° erhält man eine in CS₂ leicht lösl. Masse. 20 Teile dieser Lsg. mit einem Trockengeh. von 2 Teilen werden mit 8 Teilen

n. Äthylenpolysulfid am Rückflußkühler gekocht. Man erhält eine niedrigviscose, gelbe Lsg., die z. B. zum Imprägnieren, als Klebstoff verwendbar ist. Die Lsg. kann mit Metalloxyden, Pigmenten, Füllkörpern, Farbstoffen, Weichmachern, Vulkanisatoren u. *Kautschuk* verarbeitet werden. Die Vulkanisate sind alterungs- u. witterungsbeständig, ozonfest. (Schwz. P. 258 303 vom 16/2. 1943, ausg. 2/5. 1949.) REICHELT. 7239

G. I. Glasunow, Allgemeine Technologie des Gummis. L.-M. Goschimisdat. 1949. (224 S.) 7¹/₈Rbl. 20 Kop. [russ.]

XV. Gärungsindustrie.

Karl Göpp, *Die Bestimmung der Keimfähigkeit bei Gerste*. Als Schnellmethoden wurden solche ausgearbeitet, bei denen die gewechte Gerste mit chem. Verbb. behandelt wird, die durch Red. im Keimling eine Färbung hervorrufen. Durch die differenzierte Färbung der Keimlinge kann man bald die Keimfähigkeit feststellen. Für die geeignetste Verb., das 2.3.5-Triphenyltetrazoliumchlorid, das die herauspräparierten Keimlinge rot färbt, wird eine ausführliche Arbeitsvorschrift zur Best. der Keimfähigkeit angegeben. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 33—35. Mai 1949.) SALM. 7540

P. Kolbach, *Die Verarbeitung von Rohfrucht*. Je nach Art u. Menge der zugesetzten Rohfrucht müssen verschied. Maischverff. angewandt werden. Der Rohfruchtanteil kann ohne Nachteile auf die Qualität des Bieres 25—30% betragen. Die Rohfrucht soll zu feinen Grießen vermahlen sein, damit keine Schwierigkeiten beim Abläutern eintreten. Ein Geh. an Spelzen verbessert das Abläutern nicht in jedem Fall. Rohfruchtbiere enthalten weniger Eiweißabbauprodukte. Durch geeignete Maischverff. kann der Geh. an Albumosen erhöht werden. Bei Mais als Rohfruchtzusatz muß man darauf achten, daß der Maisgriß höchstens 1% Öl enthält. Wenn das Maisöl ranzig wird, verschlechtert es Geschmack u. Schaum des Bieres. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 49—52. Juli 1949. Berlin, Brauereicheim.-technolog. Abt. der Vers.- u. Lehranst. für Brauerei.) SALM. 7540

Ferdinand Stockhausen, *Betrachtungen zur biologischen Betriebskontrolle*. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 81—83. Nov. 1949.) NOUVEL. 7544

P. Kolbach und **H. Maas**, *Über den Einfluß der Maischbedingungen auf den Stärkeabbau*. Maischdauer, Temp. u. p_{H^+} der Würze beeinflussen die Zus. der Stärkeabbauprodukt., deren einzelne Bestandteile durch Vergärung der Würzen mit Ludwighefe, Hefe Saaz, Hefe Froberg u. Hefe Froberg + Diastase bestimmt wurden. Für die Glucosebdg. liegt das Temperaturoptimum bei 50—55°, das p_{H^+} -Optimum bei 4,8—5,4. Die Maltosebdg. ist am größten bei 60—65° u. p_{H^+} 5,4. Das Temperaturoptimum für die Trisaccharide liegt bei 60—65°, der p_{H^+} -Wert soll bei 4,8 oder darunter liegen. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 73—78. Okt. 1949. Berlin, Vers.- u. Lehranst. für Brauerei.) SALM. 7544

H.-J. Lampe, *Berichte aus der Praxis*. Einige Angaben darüber, welche chem. u. biol. Analysen für den Brauereibetrieb gemacht werden sollen. Eine Malzanalyse ist für das zu wählende Maischverf. notwendig. Die Schaumhaltigkeit eines Bieres hängt nicht nur vom höhermol. Eiweiß, sondern auch von abgebauten Gummi- u. Pektinstoffen ab. Bei steigender Maischdauer nimmt die Menge der hochmol. Eiweißkörper zu. Um die proteolyt. Wirksamkeit eines Maischverf. zu erkennen, vergleicht man die Eiweißausbeute (Würze-N/Malz-N) nach dem Verf. in der Praxis mit der nach dem Kongreßverf. erhaltenen. Die Sudhausausbeute wird durch biol. Säuerung, Zusatz von enteiweißter Molke, gesteigert. (Tabelle). Die Qualität dieser Biere war gut. Ein höherer Anteil an enteiweißter Molke zum Strecken des Bieres kann ohne zu hohe Qualitätsbeeinträchtigung bei richtiger Anwendung mitverarbeitet werden. (Brauerei 3. 117—18. 14/5.; 122. 21/5.; 126. 28/5.; 130. 4/6. 1949.) SALM. 7600

Wallerstein Co., Inc., übert. von: **James S. Wallerstein**, **Arthur L. Schade** und **Hilton B. Levy**, New York, N. Y., V. St. A., *Verbesserung der Schaumfähigkeit von Bier usw.* durch Zusatz von Propylenglykolalginat in Mengen von 50—500 (Teilen) auf 1 Million Flüssigkeit. Das Präparat wird als 1%ige, filtrierte Lsg. der Fl. vor der Endfiltration zugesetzt. (A. P. 2 478 988 vom 5/3. 1947, ausg. 16/8. 1949.) SCHINDLER. 7551

Arthur Guinners Son & Co. Ltd., übert. von: **Arthur Henry Hughes**, Dublin, Irland. *Herstellung von Ale und starkem Porterbier* unter Zufügung von 0,02—0,2 Vol.-% Eiweiß zum Bier nach Verlassen des Gärbottichs, aber vor der Flaschenfüllung. Bei starkem Porterbier wurde dadurch die Lagerfähigkeit von 25 auf 73% erhöht, indem z. B. die Zunahme des Säuregeh. vom 7.—84. Tag nach der Flaschenfüllung wesentlich geringer war als ohne Eiweißzusatz. Auf Blume u. Wohlgeschmack zeigt die Zugabe von Eiweiß keinerlei schädliche Wirkung. (A. P. 2 472 252 vom 26/2. 1946, ausg. 7/6. 1949. E. Prior. 26/3. 1945.) BEWERSDORF. 7551

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Cilly Weichan, *Kaffee-Ersatz und Kräutertee*. Übersicht u. Wertung der Ersatzstoffe. (Natur u. Nahrung 3. 13—16. Juli 1949.) FAHRENHOLZ. 7722

W. Slawjanow, *Herstellung von Trockengemischen für Speiseeis*. Die üblichen Speiseeisbestandteile, wie Milch, Sahne, Eier, Kakao u. Gelatine oder Agar-Agar als Schutzkoll., werden homogenisiert, gegebenenfalls pasteurisiert u. durch Zerstäubung getrocknet. Die Mischungen sind in größeren Verpackungen bei 0—4° gut haltbar. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 10. Nr. 2. 21. Febr. 1949.) R. RICHTER. 7728

C. Griebel, *Blätter der Nachtkerze (Oenothera) als Tabakersatz*. Ein als Tabak verkauft, aromaloses Prod. bestand aus fermentierten, gerösteten u. geschmittenen Blättern von *Oenothera biennis* L. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 261—64. Juni 1949. Berlin, Inst. für Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtliche Chemie des Magistrats.) V. GIZYCKI. 7734

Gerd Poetschke, *Desinfektion und Konservierung von Frauenmilch durch Streptomycin*. Zusatz von 2 mg-% Streptomycin hält rohe Frauenmilch frei von fakultativ pathogenen gramnegativen Stäbchen, verzögert die Milchgerinnung u. verhindert fast völlig die Milchsäuerung. — Aufbewahrung am besten bei 45° oder Zimmertemperatur. Das Verf. ist auch für Kuhmilch anwendbar. (Klin. Wschr. 27. 476—77. 15/7. 1949. Marburg/L., Univ., Hygien. Inst.) SCHLOTTMANN. 7756

Hs. Nitschmann, *Elektronenmikroskopische Größenbestimmung der Calciumcaseinatteilchen in Kuhmilch*. Die Hauptschwierigkeiten von elektronenmikr. Unters. an den Ca-Caseinatteilchen der Kuhmilch sind durch die Präpariertechnik gegeben, da ein einfaches Verdünnen der Milch mit dest. W. einen Zerfall dieser Teilchen ergibt. Durch Zusatz von CaCl₂ oder durch Fixieren der Teilchen durch CH₂O läßt sich dieser Fehler beheben. Es werden Unters. an mit beiden Methoden hergestellten Präpp. u. die in ihnen enthaltenen Größenklassen wiedergegeben. Hierbei zeigt sich, daß das Häufigkeitsmaximum der Teilchendurchmesser zwischen 80 u. 120 m μ liegt. Aus Aufnahmen, die mit Hilfe der Bedampfungstechnik erzielt wurden, lassen sich auch Aussagen über die Dicke der Teilchen u. somit über ihr Mol.-Gew. machen. (Helv. chim. Acta 32. 1258—64. 15/6. 1949. Bern, Univ.) C. REUBER. 7756

Mohr und Häsing, *Über die Kochfähigkeit von Alfa-Buttermilch und saurer Magermilch im Vergleich mit normaler Sauerrahm-Buttermilch*. Mkr. Unters. u. Kochvers. sprechen nur für einen Unterschied in der Größe der Caseinteilchen zwischen n. Sauerrahmmilch u. gesäuerter Alfa-Buttermilch (I). Der Unterschied läßt sich durch Homogenisieren der I bei 150 atü (bei 14—30°) prakt. beseitigen. (Molkerei-Ztg. 3. 170—73. 26/2. 1949.) KUNZMANN. 7756

Georg Gernert, *Molkenverwertung*. Besprechung der verschied. Verff. zur Gewinnung der Einzelbestandteile (Milchzucker, Molkeneiweiß, Fett, Vitamine) der Molke u. zur Konz. zwecks Herst. von Molkenpaste, -sirup, -creme, Blockmolke, Trockenmolke, Blockmolkenpulver. Die Aufarbeitung mit den Mikroorganismen u. die Eiweißsynth. nach dem Biosynverf., die Fettsynth., die Gewinnung von Milchsäure, Molkenessig u. Alkohol wird erörtert u. auf die Verwertung in der Getränkeindustrie, zu Backzwecken u. in der Nahrungsmittelindustrie hingewiesen. Die Anwendung als Heilmittel, die Auswertung im Haushalt, als Konservierungsmittel u. Futtermittel, zu Wasch- u. Reinigungszwecken u. für die Beschleunigung in Gärprozessen wird behandelt. — Zahlreiche Literaturangaben. (Molkerei-Ztg. 2. 493—95. 13/11.; 517—18. 20/11.; 533—34. 27/11.; 553—54. 4/12.; 571—72. 11/12. 1948.) KUNZMANN. 7756

Lutz Mittelhaube, *Verdampfung und Verdampfertypen*. Bedeutung bei der Herst. von Dauermilchzeugnissen. (Molkerei-Ztg. 3. 234—35. 12/3. 1949.) V. KRUEGER. 7756

—, *Der Vacreator*. Rahm-Entlüftungs- u. -Pasteurierungsgerät. Für Eiskremmischungen u. Käsereimilch kann die App. gleichfalls benutzt werden. Haltbarkeit u. Struktur der Butter aus diesem Rahm sind einwandfrei. Die unmittelbare Berührung des Rahmes mit Dampf macht eine Überprüfung verschied. Fragen notwendig (Abgabe von Geruchs- u. Geschmacksstoffen des Dampfes an den Rahm, Fettverluste im Kondenswasser, Rückläufigkeit der anfänglichen Rahmverdünnung). (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 461. 5/5. 1949.) FAHRENHOLZ. 7756

E. Dobinsky, *Automatische Probenehmer für die Durchschnittspröbe der Tagesanlieferungsmilch*. (Milchwissenschaft 4. 69—74. März 1949. Berlin, Univ., Inst. für Milchwirtschaftl. Masch.- u. Bauwesen.) BALLSCHMIEDER. 7756

E. Erbacher, *Die Qualität der Käse in ihrer Abhängigkeit von Trockenmasse und Kochsalz*. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 973—75. 18/8. 1949. Kempten/Allgäu, Milchwirtschaftl. Unters.- u. Vers.-Anst.) KUNZMANN. 7760

W. A. Cordes, *Herstellung von Käse mit gutem Geschmack*. Bei der Bereitung von Käse mit gutem Geschmack müssen ausgeschaltet werden: nicht einwandfreie Milch, unvollständige Pasteurisation der Milch, unerwünschte Bakterien während des Abrahmens, uneines Waschwasser für den Quark, Gebrauch von Holzgeräten, ungenügende Sterilisation der verwendeten Geräte, Mikroorganismen aus der Luft, Verunreinigung durch Handarbeit, veraltete Gebräuche bei der Käseherst., fehlerhaftes Verpacken des Käses. Es wird angegeben, wie diese Fehler bei der Käsebereitung u. Verpackung am besten vermieden werden. (Food Ind. 21. 1205—09. Sept. 1949. New York, N. Y., Sealtest, Inc.)
REIF. 7760

A. E. Staley Mfg. Co., Decatur, übert. von: **Roy F. Larson, Robert Winston Liggett, Wayne C. Mussulman und Wendell W. Moyer**, Decatur, Ill., V. St. A., *Speisenwürze*. 10—50% ig. Zuckerlsgg., z. B. Melassen oder Stärkesirup, werden mit *Zygosaccharomyces Nussbaumeri*, *Bichter* oder *Schizosaccharomyces octosporus* soweit vergoren, bis typ. Sojatunkenaroma auftritt. Zusatz vollständig vergorener Melasse erhöht das Aroma. Zusätze von Eiweißhydrolysaten in Mengen von 0,1—5% vor dem Gärprozeß, z. B. hydrolysiertes Sojamehl, erhöhen weiterhin das Aroma. (A. PP. 2 459 563 u. 2 459 574 vom 19/5. 1947, ausg. 18/1. 1949.)
SCHINDLER. 7715

Forschungsgemeinschaft Dr. Kremers G. m. b. H., Stuttgart (Erfinder: **K. Kremers**), *Herstellung von Bouillonersatz*. Ein eiweißhaltiges Substrat aus *Magermilch* oder *Molke* wird zunächst alkal. bei ca. p_H 9—10 hydrolysiert, dann filtriert u. der Rückstand im sauren Medium mit Proteinase, wie Trypsin, Pepsin oder Erepsin, gegebenenfalls unter Durchleiten von O₂-haltigen Gasen fertig hydrolysiert. Man kann auch noch andere Eiweißstoffe, wie Hefe oder Kefir, zusetzen, ferner Pflanzenbestandteile (Petersilie) als Aromastoffe, sowie Verdickungsmittel oder Quellstoffe, wie Mehl aus Fruchtkernen. (Schwed. P. 125 582 vom 8/1. 1941, ausg. 19/7. 1949. D. Prior. 28/1. 1940.)
J. SCHMIDT. 7743

Thomas Domenig, Arosa, Schweiz, *Luftgetrocknetes Fleisch*. Fleisch wird in Stücken von 5—15 cm Dicke in einem vom Tageslicht u. der Außenluft abschließbaren Raum gleichzeitig einem künstlich erzeugten Luftstrom u. infraroter Bestrahlung ausgesetzt, wobei gleichzeitig Trocknung u. Sterilisierung erfolgt. Die Trocknungszeit wird abgekürzt u. der Geschmack u. das Aussehen des Fleisches werden wesentlich verbessert. (Schwz. P. 259 111 vom 4/3. 1947, ausg. 1/6. 1949.)
KRAUSS. 7751

Swift & Co., Chicago, übert. von: **Harold S. Mitchell, Andrew S. Hartanov, John M. Ramsbottom, Chicago, und Lorenz E. Kay**, Worth, Ill., V. St. A., *Schutzüberzug auf Gefrierfleisch*. Knochenloses Fleisch wird bekanntlich in gefrorenem Zustand mit einer Öl-Gelatine-Emulsion überzogen, die aber später infolge Verkohlens der Gelatine zu einer zäh-klebrigen M. beim Schmoren u. Braten leicht „anbrennt“. Dies wird vermieden, wenn das bereits gefrorene Fleisch in eine (110—160° F warme) Emulsion aus 48 (Teilen) Öl, 48 einer 3% ig. Gelatinelsg. u. 4 weißem Mehl kurz eingetaucht u. wieder herausgezogen wird, so daß die Emulsion zu einer dünnen Schicht auf dem Fleisch gefriert. Dies wird wiederholt, bis die Schicht die gewünschte Dicke erreicht hat. Für die Herst. der Emulsion eignet sich jedes (eiweißhaltige) Pflanzensamenmehl, z. B. von Getreide (Weizen, Roggen, Hafer, Gerste) oder Sojabohnen, aber auch Gluten u. Sojaprotein, einzeln oder in Mischung. Die Emulsion kann gefärbt (z. B. mit Butterfarbe) u./oder (zum Schutz gegen das Ranzigwerden des Fettes) mit Antioxydantien (z. B. Guajacharz) versetzt werden. (A. P. 2 462 760 vom 8/11. 1944, ausg. 22/2. 1949.)
SCHREINER. 7751

S. E. O. W. Brasmie, Skönsmon, Schweden, *Behandeln von Lebensmitteln*. Man verpackt Lebensmittel in durchsichtige Kunstharzbehälter, wobei nur ein Teil, z. B. nur 25—50%, der Behälter von den Lebensmitteln ausgefüllt wird. Als Kunstharze sind regenerierte Cellulose u. Viscose genannt. Bes. sollen Fischfilets u. ähnliche Waren direkt auf den Fangschiffen verpackt werden. Die Behälter sollen Kochemp. vertragen können, so daß die Lebensmittel mit entsprechenden Zusätzen ohne Öffnung der Behälter tischfertig zubereitet werden können. (Schwed. P. 125 581 vom 14/5. 1948, ausg. 19/7. 1949.)
J. SCHMIDT. 7753

Winfried Eieh, Beiträge zur Bestimmung von Vitamin C in Milch mit besonderer Berücksichtigung von Frauenmilch. (90 gez. Bl. m. Abb. u. Tab.) (Maschinenschr.) München, Naturwiss. F., Diss. v. 3/12. 48

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel usw.

W.P. Untermohlen jr., Earl K. Fischer, M.E. Ryan und G.H. Campbell, *Untersuchungen über das Waschen*. 4. Mitt. *Einfluß von öligen Verschmutzungen auf die Entfernbarekeit von Pigmentschmutz*. (1.—3. Mitt. vgl. Textile Res. J. 17. [1947.] 670.) Natürliche Verschmutzungen an Textilien bestehen gewöhnlich aus öligen u. festen Bestandteilen. Allg. wird an-

genommen, daß die Entfernung von Schmutz eine Emulgierung u. Suspendierung von Öltröpfchen oder von mit einem intakten Ölfilm bedeckten Festkörper voraussetzt. Die Ggw. eines emulgierbaren öligen Schmutzes sollte danach für eine rasche Reinigung notwendig sein. Vff. zeigen auf Grund von Waschverss. an Baumwolltuch (beschmutzt mit Lampenruß oder Eisenoxyd in Ggw. eines öligen Bindemittels, ferner eines nicht öligen fl. Binders u. schließlich ohne Bindemittel), daß die Leichtigkeit, mit der sich die Pigmente entfernen ließen, in allen Fällen prakt. gleich war. Die Entfernung eines festen Schmutzes oder öligen Schmutzes sind demnach getrennte Vorgänge u. stehen in keinem direkten Zusammenhang. Zur Analyse des Waschgrades dienten photometr. Reflexionsmessungen. Drei verschied. Typen Waschmittel wurden angewendet. (Textile Res. J. 19. 489—96. Aug. 1949. Charlottesville, Va., Inst. Text. Techn.) ZAHN. 7912

Henry Streatfield, *Waschhilfen*. (Vgl. C. 1950. I. 636.) Analoge Ausführungen über Mittel in fester u. fl. Form zum Bläuen der Wäsche auf der Grundlage von Ultramarin u. Anilinblau; Ferrocyanidblau (Preußisch Blau) ist nicht geeignet. (Soap, Perfum. Cosmet. 22. 704—05. Juli 1949.) TÄUFEL. 7912

Charles H. Dedrick und John H. Wills, *Natriumsilicat als Waschmittel. Wirkung von einfachen Seifen und gebräuchlichen Enthärtungsmitteln auf die Seifenschaumbildung in harten Wässern*. Es wurden Natriumpalmitat, -laurat, -myristat u. eine techn. Kerseife untersucht u. als Enthärter 9 verschied. Na-Silicate von 3 Na₂O · 13 SiO₂ · 11 H₂O bis Na₂H₂SiO₄ · 5 H₂O neben anderen Mitteln, wie Ätznatron, Borax u. 4 verschied. Phosphaten, verwendet. Nach genauer Beschreibung der Versuchsdurchführung wird über die Ergebnisse bei den einzelnen Seifen berichtet u. sodann werden folgende Schlüsse daraus gezogen: Wenn die Kohlenstoffkette der Fettsäure mehr als 14 C-Atome umfaßt, vermindern alle Alkalien, ausgenommen Borax, die Seifenmenge, die notwendig ist, um in hartem W. einen haltbaren Seifenschaum zu bilden. Einige Silicate zeigen besondere Vorteile bei Seifen mit hohem Mol.-Gew., bei Seifen mit niedrigem Mol.-Gew. aber sind nur Polyphosphate wirksam. Die ungünstigere Wrkg. von Ätznatron u. Soda war bei Seifen mit niedrigem Mol.-Gew. nicht so auffällig. Vff. kommen zu der Überzeugung, daß noch weitere Unterss. notwendig sind, um bei geringer Schaumbldg. in hartem W. durch bes. ausgewählte Seifen ein Optimum an Wrkg. herauszuholen. (Ind. Engng. Chem. 41. 575—81. März 1949. Philadelphia, Pa., Philadelphia Quartz Comp.) DIETL. 7912

C. B. Venton, *Gewinnung von Wachs aus Zuckerfabrikschlamm*. Die Gewinnung von Zuckerrohrwachs aus Fabrikschlamm erfolgt als Ergänzung für den verminderten Bestand an Hartwachsen, wie Carnauba-, Candelilla- u. Montanwachs. Der %-Geh. an Wachs, bezogen auf den getrockneten Schlamm, schwankt in einzelnen Distrikten von Queensland zwischen 3,6 u. 18,5%. Der Aschegeh. liegt durchschnittlich bei 3%. Die Arbeitsweise bei der Rückgewinnung besteht im Sammeln u. Trocknen der Filterkuchen bei 105°, anschließendem Pulverisieren, Durchmischen u. einer Extraktion mit Bzl. unter Rückflußkühlung. (Int. Sugar-J. 51. 55—58. Febr. 1949.) SCHAMBACH. 7924

A. E. Staley Mfg. Co., übert. von: Keator McCubbin und Charles E. Monical, Decatur, Ill., V. St. A., *Ununterbrochenes Geruchsmachen von Fettstoffen tier. u. pflanzlichen Ursprungs in Kolonnen, wie sie bei der fraktionierten Dest. von Fll. verwendet werden*. Während die Fettstoffe von oben nach unten durch die unter Vakuum gesetzten Kammern fließen, wird von unten her im Gegenstrom überhitzter Wasserdampf hindurchgeleitet, der die Geruchsstoffe mitreißt. Dabei wird in mehreren Zonen von verschied. Druck gearbeitet. — Zeichnung. (A. P. 2 461 694 vom 26/10. 1946, ausg. 15/2. 1949.)

F. MÜLLER. 7891

Sherwin-Williams Co., Cleveland, übert. von: Michael W. Pascal, Shaker Heights, O., V. St. A., *Verfahren zum ununterbrochenen Extrahieren von pflanzlichen Ölen aus ölhaltigen Samen, Nüssen u. Bohnen im Gegenstromverf. mit organ. Lösungsmitteln, wie Hexan oder Heptan, in einem mehrstufigen Verfahren*. Aus der breiigen Extraktionsmasse werden durch Schleudern gegen eine nicht durchlöcherterte Wand ein von festen Stoffen freies fl. Gemisch u. ein fester Kuchen gewonnen. Das Flüssigkeitgemisch wird in Öl u. Lösungsm. zerlegt. Das Lösungsm. wird mit dem beim Schleudern anfallenden Kuchen verrührt u. danach wieder eine Trennung in Fl. u. Feststoffe vorgenommen. Die in den Rückständen enthaltenen Lösungsmittelreste werden verdampft u. wiedergewonnen, während das Flüssigkeitgemisch zur Extraktion in einer vorhergehenden Arbeitsstufe verwendet wird. — Eine schemat. Zeichnung erläutert den Arbeitsgang des Verfahrens. (A. P. 2 467 404 vom 7/2. 1946, ausg. 19/4. 1949.)

F. MÜLLER. 7895

Sherwin-Williams Co., Cleveland, übert. von: Michael W. Pascal, Shaker Heights, O., V. St. A., *Gewinnung von Ricinusöl aus Ricinusamen durch Extraktion mit aliphat. KW-Stoffen (Kp. 60—250°)*, bes. mit 6—8 C-Atomen, wie Hexan, Heptan oder Octan.

Zur Erzielung eines leicht trennbaren u. klaren Extraktionsgemisches u. einer hohen Ausbeute wird die Extraktionstemp. oberhalb einer Temp. gehalten, bei der das Maximum der sogenannten krit. Mischbarkeit liegt. Bei Verwendung von Heptan beträgt die Temperaturgrenze 31°. An Hand eines Diagramms sind die krit. Mischtemp. beschrieben. Das bei höherer Temp. erhaltene Extraktionsgemisch wird danach auf eine Temp. unterhalb der krit. Mischtemp. abgekühlt. Es findet eine Trennung in eine ölarme u. eine ölreiche Lösungsmittelschicht statt. Letztere wird aufgearbeitet, während die ölarme Schicht wieder erwärmt u. in die Extraktion zurückgenommen wird. — Bei Verwendung von Heptan als Lösungsm. wird z. B. die Extraktion bei 50° ausgeführt u. der Extrakt auf 25° abgekühlt, um die Schichttrennung zu erreichen. — Zeichnung. (A. P. 2 467 403 vom 7/2. 1946, ausg. 19/4. 1949.) F. MÜLLER. 7895

Colgate-Palmolive-Peet Co., Jersey City, N. J., übert. von: Joseph Clifton Elgin, Princeton, N. J., V. St. A., *Entwässern von Glycerin mit selektiven Lösungsmitteln*. Unterlage (II) mit ca. 10% Glycerin (I) wird zunächst bei 20—75° mit Isopropanol (III) nach dem Gegenstromverf. in mehreren Stufen behandelt, wobei die in der II enthaltenen Salze in den letzten Stufen ausfallen. Der gewonnene I-haltige Extrakt wird nun im Gegenstrom mit einem KW-stoff, dessen Kp. höher ist als der Kp. des III, vom III getrennt. Man erhält ein ziemlich hoch konz. I. KW-stoff u. III werden durch Dest. getrennt u. erneut zur Extraktion verwendet. Zweckmäßig benutzt man etwas wasserhaltiges III zur Extraktion, um so die letzten Anteile I besser aus der stark salzhaltigen II herausholen zu können. — Zeichnungen. u. Diagramme. (A. P. 2 479 041 vom 18/9. 1943, ausg. 16/8. 1949.) LÜTTGEN. 7909

Armand Hugues Théodore Comellas, Frankreich, *Reinigungsmittel, besonders für sehr schmutzige und fettige Gegenstände*. Man bildet ein Gel durch Behandlung eines sulfonierten Alkohols mit Na-Silicat u. NaOH, ferner mit Na₂CO₃ oder Na₂SO₄ u. fügt gegebenenfalls einen Fettstoff, eine Fettsäure, eine Harzsäure, ein verseifbares Wachs oder ein Gemisch dieser Stoffe zu. Die bei 30—70° ziemlich konsistenten Gele können wie Seifen verarbeitet u. geformt werden. — Beispiel: 180 (Teile) W., 50 Fettsäure, 150 Na-Silicat (38—40° B_é), 20 NaOH, 350 sulfonierter Alkohol, 250 Na₂CO₃. (F. P. 945 125 vom 31/3. 1947, ausg. 26/4. 1949.) DONLE. 7913

XVIII a. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Bolidens Gruvaktieholag, Stockholm, Schweden (Erfinder: S. T. Henriksson), *Impregnierung und Konservierung von Nutzholz unter Bildung einer gegen Wasser schützenden Oberflächenschicht*. Man verwendet eine wss. Lsg., die Verb. von Cr, Zn, Cu, Ni, Al, Cd, Ca, Mg oder Fe u. Arsenate u. gegebenenfalls Fluorverb., sowie außerdem *Celluloseäther* oder *-ester*, bes. *Methylcellulose*, enthält. Die Methylcellulose bildet eine gegen W. schützende Oberflächenschicht u. sorgt dafür, daß die sich bildenden schwerlös. Metallverb. in feinvverteilter Form ausfallen u. daher bes. lange wirksam bleiben. (Schwed. P. 125 704 vom 1/12. 1944, ausg. 2/8. 1949.) J. SCHMIDT. 7953

Aktiobolaget Hedemora Verkstäder, Hedemora, Schweden (Erfinder: K. J. Karlström und A. R. Persson), *Filtrieren von Faserstoffaufschlämmungen*. Cellulosemassen werden als wss. Aufschlämmungen in dünnen Schichten von ca. 2—4 mm durch Filtrieren von größeren Teilchen u. Verunreinigungen befreit. Hierbei wird die Aufschlämmung durch Zufuhr von W. oberhalb der Filterfläche gerührt. Das W. muß aber so zugeführt werden, daß es nur einen sehr geringen, unter 0,5 kg/cm² liegenden, zusätzlichen Druck auf die Sieb- oder Filteroberfläche ausübt, um die größeren Teilchen nicht fest gegen diese zu drücken. Vorzugsweise führt man das Zusatzwasser in Form eines fein aufgeteilten Strahles, z. B. durch ein zusätzliches Sieb, möglichst in Strömungsrichtung der Faserstoffaufschlämmung zu. (Schwed. P. 124 323 vom 25/6. 1946, ausg. 15/3. 1949.) J. SCHMIDT. 7955

Mathieson Chemical Corp., übert. von: Robert R. Füller, Tuscaloosa, Ala., und Vernon Woodside, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Bereitung von Soda-Natriumsulfid-Kochlauge*. Bei der Herst. von Kochlauge zur Gewinnung von Zellstoff für die Papierfabrikation nach dem „KRAFT“-Prozeß kann das Auflösen von calcinierte Soda u. Schwefel wesentlich beschleunigt werden, wenn calcinierte Soda u. Schwefel nach dem Verf. des A. P. 2 223 631; C. 1941. I. 3273 ca. in dem zur Bldg. von Na₂S nötigen Mengenverhältnis zunächst innig vermischt u. dann in einer nicht oxydierenden Atmosphäre eben über den F. des Schwefels (120°) erhitzt u. so zu einem Salzkuchen verschmolzen werden, wobei ständig gerührt wird, auch beim Abkühlen der Masse. Das Auflösen der Komponenten in der Kochfl. kann noch weiter beschleunigt werden, wenn vorher ca. 0,05—1% fertig gebildetes Na₂S — zweckmäßig aus einem früheren Ansatz — zugesetzt werden. (A. P. 2 481 408 vom 13/8. 1946, ausg. 6/9. 1949.) PETERSEN. 7961

Henry A. DePhillips, Belleville, N. J., V. St. A., *Wasserundurchlässige und luftdurchlässige Folie* (I). Ein elast. Träger (Textilgewebe, Papier, Sperrholz) wird einerseits mindestens mit einer Wasserdampf absorbierenden Schicht (II), die in einem flüchtigen Lösungsm. dispergiert ist, das anschließend verdampft wird, überzogen u. andererseits mit einer wasserundurchlässigen Schicht (III). — Beispiel: Als III verwendet man 38 (Gewichtsteile) *Polyvinylchlorid* (IV) (Mol.-Gew. zwischen 16—24000), 22 einer Paste aus 62,5% eines Pigments u. 37,5% *Triäthylenglykoldiacrylat* mit wenig *Triäthylenglykoldiester* anderer Fettsäuren als Weichmacher (V), 3 *Butylricinoleat*, 6,5 *Trikresylphosphat*, 30,5 *Kaolin*, 5 *Dibutoxyäthylphthalat* (VI). Die Mischung wird unter Druck auf das Gewebe aufgetragen. Als II verwendet man 13 IV, 17 einer Paste aus 62,5% eines Pigments u. 37 V, 1,25 VI, 17 einer Mischung aus 74,5% *Methyläthylketon*, 15% IV, 1,5% akt. Kohle, 7,5% *Silicagel* u. 1,5% Weichmacher u. 51,75 *Methyläthylketon*. Die Folien — auch mehrere solcher — werden zu I vereinigt. Verwendung für *Isolierungen u. Verpackungen*. (Schwz. P. 261 342 vom 27/11. 1945, ausg. 16/8. 1949. A. Prior. 27/11.1944.)

KRAUSS. 7995

Armstrong Cork Co., Lancaster, Pa., übert. von: **Warren Stubblebine**, Manheim Township, Lancaster County, Pa., V. St. A., *Tallöl-Celluloseäther-Mischung*. Man erwärmt Tallöl mit (bes. geringeren) Mengen *Äthyl- oder Benzylcellulose* ca. 1 Stde. auf 300° F u. erhält eine braune, *linoleumzementähnliche* M., die mit Füllstoffen vermischt wird u. als Fußboden- u. Wandbelag, für Dichtungen u. Schuhteile, wie Sohlen, verwendet wird. (A. P. 2 457 847 vom 31/7. 1943, ausg. 4/1. 1949.)

PANKOW. 7999

Armstrong Cork Co., Lancaster, Pa., übert. von: **Warren Stubblebine**, Manheim Township, Lancaster County, Pa., V. St. A., *An Stelle von Linoleum oder ähnlichen Massen als Fußboden- oder Wandbelag verwendbares, hartes und doch biegsames Material*, bestehend aus 60—80 (vorzugsweise 75) Gewichts-% Füllstoffen u. Farbpigmenten u. 40—20 (vorzugsweise 25) Gewichts-% Bindemittel, das für sich zu 55—65 Gewichts-% aus einem alkohollösl., phenolmodifizierten *Cumaron-Inden-Harz* u. zu 45—35 Gewichts-% aus einem alkaliunlösl. *Celluloseäther* (z. B. *Äthyl- oder Benzylcellulose*) besteht. Bei ca. 300° werden der Reihe nach das Harz, der *Celluloseäther* u. der Füllstoff (samt Pigment) zusammengemischt, gut durchgearbeitet, abkühlen gelassen, granuliert u. bei 250—300° gekalandert. Als Füllstoff eignen sich anorgan. (Kalkstein, Serpentin) wie organ. (Kork) Stoffe. (A. P. 2 457 848 vom 31/7. 1943, ausg. 4/1. 1949.)

SCHREINER. 7999

Maria Mollnar geb. Bittner, Wien, Oesterreich (Erfinder: **Herbert Maria Ulrich**). *Herstellung von Kunstschwämmen*. *Viscose* (I) wird mit Faserstoffen, z. B. *Zellwolle* (II), u. porenbildenden, koagulierend wirkenden, körnigen, kristallwasserhaltigen Salzen, bes. *Na₂SO₄ · 10 H₂O* (IV), deren Oberflächenschichten z. B. durch Verwitterung oder Austrocknung aus einem wasserreichen in ein wasserarmes Hydrat oder in wasserfreies Salz umgewandelt wurden, behandelt. Man erhält so einheitliche Porenoberfläche u. gleichförmige Schwammstruktur. — Man mischt z. B. 4000 (Teile) I (enthaltend 5% *Cellulose*, 4% *NaOH* u. 3,2% *CS₂*) mit 8000 oberflächlich verwittertem IV (Wassergeh. ca. 45%) u. 60 II, koaguliert durch 2std. Erhitzen im Luftbad auf 150° u. wäscht das Koagulat mit heißem W.. 0,5% ig. *H₂SO₄*, alkali- u. nochmals mit heißem W. säurefrei. Das Prod. ist weich, schmiegsam u. von hoher Saugfähigkeit. (Schwz. P. 258 307 vom 29/8. 1947, ausg. 2/5. 1949. Oesterr. Prior. 18/7. 1946.)

O. MÜLLER. 8001

XVIII b. Textilfasern.

John T. Scanlan, A. J. Stirton, Daniel Swern und Edward T. Roe, *Einfluß verschiedener oberflächenaktiver Verbindungen auf das Eindringungsvermögen und die Stabilität von Calciumhypochlorit- und Bleichpulverlösungen*. 130 oberflächenakt. Verbb. wurden mit Hilfe des *DRAYES-CLARESON-Testes* (Sinkdauer einer 5g-Garnprobe) auf Erhöhung des Eindringungsvermögens von Bleichlaugen geprüft. Die Wasserlöslichkeit u. Stärke verschied. Bleichpulver wurde tabellar. zusammengestellt. Nur 17 Netzmittel erwiesen sich als genügend wirksam, darunter bes. *Tergitol 05* u. *Gardinol LS* Paste in einer Konz. von 0,5% in konz. Calciumhypochloritlösungen. Diese Wrkg. blieb 21 Stdn. bestehen, ohne daß das Hypochlorit zers. wurde. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 455—58. 13/6. 1949.)

ZAHN. 8028

Ss. Rybakow, *Kaltschichten von Kettfäden mit Emulsionsschichte*. Die in der Leinenweberei übliche Kochschichte bringt einen großen Verbrauch an Stärke mit sich, vermindert die Elastizität der Kettfäden u. wird zu $\frac{2}{3}$ im Webblatt abgeseuert. Diese Nachteile vermeidet eine Emulsionsschichte, die zu 12—14% vom Garngewicht aufgebraucht wird, durch ihre hygroskop. Eigg. das Garn geschmeidig u. elast. macht, sich nicht abseuert u. 7—8mal weniger Stärke erfordert. Die Emulsion besteht aus 50 g Kartoffelstärke, 16 g Stearin, 5 g Natronlauge 40° Bé, 16 g Glycerin u. 5 g Kochsalz

auf 1 Liter Wasser. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 10. 34—35. Okt. 1949.) SOMMER. 8030

John C. Whitwell und Richard K. Toner, *Feuchtigkeitsbestimmung in Textilien durch elektrische Meßgeräte*. 3. Mitt. (2. vgl. Textile Res. Inst. 1949. Jan.) Meßergebnisse mit dem Modell PD-1 C-110 an Wolle, Baumwollvorgespinnten u. Acetatzellwolle ergaben bei Wolle eine Genauigkeit von $\pm 0,35\%$ Feuchtigkeit, während die Genauigkeit bei den Cellulosefasern geringer ist. Die Wirkungen von Temperaturänderungen u. Verunreinigungen auf die Messungen werden krit. besprochen. (Textile Res. J. 19. 755—58. Nov. 1949. Textile Res. Inst. u. Princeton, Univ., Dep. Chem. Eng.) ZAHN. 8040

S. L. Dart und L. E. Peterson, *Ein Spannungs-Dehnungs-Meßgerät zur Prüfung von Fasern*. Beschreibung eines neuen Präzisions-Forschungs-Instrumentes mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit, universaler Anwendungsbreite von Einzelfasern bis zu Geweben. Das Gerät ist weitgehend elektromechan. ausgerüstet. Zur Messung der Feinheit von Einzelfasern wurde das „Vibrascop“ von CONSALVES (Textile Res. J. 17. [1947.] 369) verbessert. — 9 Abbildungen. (Textile Res. J. 19. 89—93. Febr. 1949. Marcus Hook, American Viscose Corp., Chem. Res. Dep.) ZAHN. 8040

E. A. Ssobolew, *Der Einfluß der Mercerisation auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Garnes*. Unters. über den Einfl. der Arbeitsweise beim Mercerisieren auf die Eig. von Baumwollgarnen der Nr. 85/2 bis 170/2 ergaben, daß die optimalen Bedingungen des technolog. Prozesses bei einer Konz. der NaOH von 300 g/Liter (30° Bé), einer Einwirkungsdauer von 1,5—2,0 Min. bei Temp. von 10—22° u. einer Spannung gleich 40% der Bruchlast liegen. Unter diesen Bedingungen wird ein Mercerisationsgrad (%-Satz zylindr. Fasern) von 80—85% erreicht u. die Festigkeit im Vgl. zum Rohgarn um 28—30% erhöht. Der Mercerisationsgrad fällt bei höherem Garndrehungskoeff. als 105 (optimaler Wert = 90) u. steigt mit zunehmender Feinheitnummer des Garnes. Die Garnlänge nimmt um 0,3—0,5% zu, die Garnnummer wird um 3% größer u. der Garnquerschnitt um 12—14% kleiner. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 7. 15—17. Juli 1949.) SOMMER. 8044

O. Itina, *Rationalisierung der Bleiche von Leinengeweben*. Zur Vereinfachung der in der Leinenindustrie üblichen 3 Stufen-Bleichverf. (3 Laugenabkochungen, 3 Hypochloritbäder, 3 Absäuerungen, Antichlornachbehandlung) wird ein Kombinationsverf. beschrieben bei dem nur 2 Laugenabkochungen mit Absäuern, 1 Hypochloritbad mit Absäuern u. 1 H₂O₂-Bad mit Absäuern zur Anwendung kommen. Der Gesamtverbrauch an akt. Sauerstoff beträgt 0,4% vom Warengewicht. Bei gleichem Weißgrad ist der Gewichts- u. Festigkeitsverlust sowie der Abbau der Cellulose geringer als beim alten Verfahren. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 9. 27—29. Sept. 1949.) SOMMER. 8050

E. H. Mercier, Joel Lindberg und Bo Phillip, *Die „Subcutis“ und andere cuticuläre Bestandteile von Wolle und Haaren*. Es wird einleitend darauf hingewiesen, daß die Arbeit von REUMUTH mit dem opt. Mikroskop zusammen mit den Ergebnissen der vorliegenden Unters. mit dem Elektronenmikroskop eine starke Stütze für die These der Komplexität der extracuticularen Strukturelemente der Fasern ist. Besprochen werden die Verf. zur Isolierung der angeblichen „Subcutis“, die Isolierung der Epicuticula von LEHMANN-Röhrchen, die Epicuticula von teilweise formalisierter Wolle, die Röhrchen, die durch Verdauung von überkontrahierten Fasern erhalten werden sowie die GEIGER-Scheiden. Es hat sich gezeigt, daß sich drei Bestandteile in der Cuticula von Wolle u. Haar unterscheiden lassen: Endocuticula, Exocuticula u. Epicuticula. Die Epicuticula ist trotz ihrer Feinheit (100 Å) sehr widerstandsfähig, die Exocuticula ist zwar ein Proteinkörper, unterscheidet sich jedoch vom Keratin des Cortex u. der Endocuticula. Daher läßt sich durch Auflösg. des Keratins die Epicuticula als ein zusammenhängendes Röhrchen isolieren, dessen äußere Oberfläche derjenigen der ursprünglichen Faser entspricht. Nach der Meth. von LEHMANN zur Gewinnung solcher Röhrchen durch Erhitzen von Fasern mit Formalin wurde der gedachte Ursprung zu den Schichten unterhalb der Cuticula verlegt (daher der Name „Subcutis“). Histolog. verwandte Röhrchen entstehen bei der typ. Verdauung von mit Phenol überkontrahierten Fasern (ZAHN) sowie bei der Pepsineinw. auf red. u. äthylierte Wolle nach GEIGER. — 8 elektronenmkr. Aufnahmen, 14 Literaturzitate. (Melliand Textilber. 31. 32—35. Jan. 1950. Göteborg, Schwed. Textilforschungsinst.) P. ECKERT. 8060

W. Hohls, *Die technologischen Daten der Angorawolle und ihre jahreszeitlich bedingten Änderungen*. Angegeben werden an Hand zahlreicher Diagramme die wichtigsten technolog. Daten von 80 Tieren, ihre Mittelwerte u. ihr jahreszeitlicher Gang. (Melliand Textilber. 31. 1—7. Jan. 1950. Celle, Inst. für physikal. Chem. u. Technologie der Zentralforschungsanstalt für Kleintierzucht.) P. ECKERT. 8060

René Genet, *Über den Nachweis der Alkalischädigung von Wolle*. Wolle wurde mit 0,3% ig. Sodalsg. bei 80° bis zu 30 Stdn. lang behandelt u. die Abnahme der Reißfestigkeit

u. Dehnung sowie des S-Geb. bestimmt. Diese nehmen linear mit dem log. der Zeit ab. Der S-Umsatz erreicht einen Grenzwert von 47%. — 5 Abbildungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 351—64. Okt. 1949. St. Gallen, Eidg. Materialprüf- u. Versuchsanstalt, Textilabt.) ZAHN. 8060

R. W. Moncrieff, *Die Entwicklung künstlicher Fasern*. Kurze Übersicht über einige synthet. Fasern, deren Herst. u. Eigenschaften. Behandelt werden: Nylon, Terylen, Vinyon, Saran u. Velon, Orlon, Plexon, Fasern aus regenerierten Proteinen, wie Casein, Aralac, Ardil u. Vicara sowie einige künstliche Fasern auf Cellulosebasis. (Text. Manufacturer, text. Machinery Exhibition Suppl. 1949. 54—56. Okt.) P. ECKERT. 8070

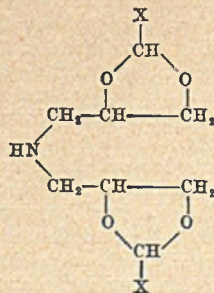
Oskar Pfeiffer, *Die Oxydation von Fasern aus regenerierter Cellulose mit Stickstoffdioxid und ihre Auswirkung auf die Fasereigenschaften*. Vf. unterwirft in zahlreichen Versuchsreihen unter Variation von Einwirkungsdauer, NO₂-Konz., Molekularverhältnis NO₂:Cellulose, Reaktionstemp., O-Zusatz u. Feuchtigkeitsgeh. Hydratcellulose der Einw. von NO₂ u. bestimmt die chem. u. textilen Eiggg. (Carboxyl-, u. N-Geh., Cu-Zahl, Alkalilöslichkeit, Durchschnittpolymerisationsgrad, Quellwert, Reißlänge, Dehnung, Naßfestigkeit, Knotenfestigkeit u. Netzwert) der Abbauprodukte. In jedem Fall der NO₂-Oxydation tritt Faserschädigung ein; schon bei milden Bedingungen wird die Faser spröde u. die Knotenfestigkeit fällt sehr rasch. Die Faserschädigung nimmt mit der Oxydationszeit, der Temp. u. der NO₂-Konz. zu. Neben der eigentlichen Carboxylierung geht ein hydrolyt. Abbau durch HNO₃ einher, der sich aus NO₂ u. Feuchtigkeits- u. Reaktionswasser bildet u. bei milden Oxydationsbedingungen die Auswrkg. der Oxydation stark überlagert. Carboxylierung erhöht, hydrolyt. Abbau erniedrigt den Quellwert, so daß er bei milden Bedingungen ab-, bei scharfen Oxydationsbedingungen hingegen zunimmt. Die Reißfestigkeit zeigt keinen generellen Zusammenhang mit dem Carboxylgeh., ihre Abnahme ist in erster Linie dem hydrolyt. Abbau zuzuschreiben. Typ. ist die Erhöhung des Netzwerstandes der Faser nach der NO₂-Behandlung. Bei Carboxylgehh. von über 30% verschwinden die Röntgeninterferenzen der Hydratcellulose. (Beih. zu: Angew. Chem. u. Chemie-Ing. Techn. 1949. Nr. 55. 1—38. Plauen/Vogtl., Sächs. Zellwolle AG.)

KELLER. 8072

W. Je. Ssolowjew, *Spinnen von Kupferammoniakstapelfasern in einem Zweित्रichter-apparat*. Zur Vermeidung des Zusammenklebens der Capillarfäden schlägt Vf. eine App. vor, bei der 2 Spinntrichter hintereinander geschaltet sind. Der obere Trichter wird von einem schwächeren Fällbad durchströmt. Die dieses passierenden, noch nicht vollständig koagulierten Fäden gelangen gleich anschließend in den unteren 2. Trichter, wo der Koagulationsvorgang beendet wird. Weitere Vorteile der beschriebenen App. sind eine Verminderung des Verbrauches von weichem W., eine bessere Wiedergewinnung des Cu u. in bestimmten Fällen auch eine Wiedergewinnung des NH₃, dessen Konz. im verbrauchten Fällbad bis 3 g/Liter gehen kann. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 6. 11—12. Juni 1949.) ULMANN. 8074

—, *Synthetische Fasern aus natürlichen Proteinen*. — *Die Wirkung der Formaldehyd-härtung*. Kurze Ausführungen über das Aufnahmevermögen von CH₂O durch polypeptidkettenhaltige Fasergebilde. Unter neutralen Bedingungen nimmt Zein 0,4% CH₂O auf, unter sauren 4,1%. Das Arginin bindet bei hohen p_H-Werten mehr als 2 Äquivalent CH₂O, wobei eine Methylenbrücke zwischen 2 Aminogruppen entsteht. Besprochen wird ferner die CH₂O-Härtung von Naturseide u. Nylon. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 102. 87. 38. 29/7. 1949.) P. ECKERT. 8078

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Amingemischen*. Man erhitzt [γ -Chlorpropylen]-methylendioxyd (I) mit NH₃ unter Druck auf mindestens 110°, bes. 130—140°. So liefert das 8std. Erhitzen von 154 (Teilen) I (= Formalglycerin- α -chlorhydrin) mit 250 fl. NH₃ auf 130—140°, Lösen des Reaktionsgemisches in 300 W. u. Freimachen der Basen mit 120 festem NaOH bei der Vakuumdest. neben [γ -Aminopropylen]-methylendioxyd, farbloses wasserlösl. Öl, Kp.₁₂ 63°, Imino-di- $[\gamma$ -propylenmethylendioxyd] (II), viscoses, wasserlösl. Öl, Kp.₁₄ 152—154°. Analog entsteht aus [γ -Chlorpropylen]-äthylendioxyd u. überschüssigem NH₃ bei 130—140° [γ -Aminopropylen]-äthylendioxyd, farbloses, schwach bas. riechendes Öl, Kp. 164 bis 165°, u. Imino-di- $[\gamma$ -propylenäthylendioxyd] (III) als wasserlösl. Fl., Kp.₁₄ 145—147°. Die wss. Lsg. von II liefert beim Ansäuern mit HCl u. Erhitzen CH₂O, die wss. Lsg. von III analog CH₃CHO. Die Amingemische dienen zur Herst. von *Textilhilfsmitteln*. (Schwz. PP. 259 306 u. 259 307, beide vom 4/10. 1945, ausg. 16/6. 1949. Beide Zus. zu Schwz. P. 253 256.) STARGARD. 8029



II X = H
III X = CH₃

Imperial Chemical Industries Ltd. and Richard James Smith, England, Schichten von Fäden aus linearen hochpolymeren Estern, die bei der Kondensation von *Glykolen* $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_n \text{OH}$ (n ist eine ganze Zahl von 2—10) mit *Terephthalsäure* (deriv.) entstehen, gek. durch Imprägnierung mit wss. Fll., die eine filmbildende, im lufttrockenen Zustand klebende u. in W. dispergierbare Substanz enthalten; vgl. E. P. 560 084. — Beispieler für die Zus. der Fll.: 8% ig. wss. Lsg. von Kolophonium-Na-Salz; Gemisch aus 10 (Teilen) mit Stearinsäure modifiziertem Glycerin-Phthalsäure-Harz (24,5% ig), 2,5 wss. NH_3 -Lsg. (26% ig) u. 10 W.; Gemisch aus 8 Na-Salz von Polyvinylacetatmaleat (12 Polyvinylacetat vom Mol.-Gew. 12000 u. 5,5 Maleinsäureanhydrid), 90 W. u. 2 Polyäthylenoxyd (Mol.-Gew. 1500). (F. P. 944 121 vom 28/3. 1947, ausg. 28/3. 1949. E. Prior. 29/3. 1946.)

DONLE. 8031

Celanese Corp. of America, übert. von: Albert Mellor, Ralph James Mann, Donald Finlayson und Albert William Morledge-Hadfield, Spondon bei Derby, England, Imprägnieren von Geweben. Um beim Imprägnieren von aus regenerierter Cellulose hergestellten Geweben (I) mit trocknenden Ölen, Kautschuk, Harzen, Celluloseestern oder -äthern gleichmäßig transparente Prodd. zu erhalten, werden die ca. 22% W. enthaltenden I einer mehrmaligen Behandlung mit W. u. hydrophoben Lösungsmitteln unterworfen. Diese Behandlung wird z. B. in der Weise durchgeführt, daß die I durch ein Bad laufen, dessen untere Schicht aus 180° heißem Perchloräthylen, u. dessen obere Schicht aus W. besteht. Sind die I transparent, erfolgt das Imprägnieren mit gekochtem Leinöl oder Standöl. — Zeichnung. (A. P. 2 478 974 vom 9/10. 1945, ausg. 16/8. 1949. E. Prior. 30/10. 1944.)

LÜTTGEN. 8037

S. A. des Pneumatiques Dunlop, Frankreich, bzw. Dunlop Rubber Co. Ltd., Dunlop Cotton Mills Ltd., James William Illingworth und Leslie Fielden Pickup, England, Behandlung von Fasern und Cordfäden aus Cellulose. Sie werden, während sie der Einw. von Wasserdampf ausgesetzt sind, gespannt u., nachdem sie sich gedehnt haben, noch einmal, u. zwar unter solchen Bedingungen mit Wasserdampf behandelt, daß sie einlaufen können. Die Belastung wird in der zweiten Verfahrensstufe niedrig gehalten u. beträgt z. B. nicht mehr als 1% der Spannung der ersten Stufe. Die Ware kann vor der Behandlung mit W. bis auf 10% Feuchtigkeit benetzt werden. Der Wasserdampf hat n. Druck u. ist auf ca. 150° überhitzt. — Beispiel. — In dieser Art behandelte Baumwollfäden weisen eine gute Dehnbarkeit auf, die sich mit dem Feuchtigkeitsgeh. wenig ändert, u. werden bei der *Fabrikation von Fahrzeugreifen* verwendet. (F. P. 945 204 vom 15/4. 1947, ausg. 28/4. 1949. E. Prior. 23/12. 1944 u. 27/8. 1945.)

DONLE. 8045

Mathieson Chemical Corp., übert. von: Archie Louis Dubeau, Rumford, R. I., V. St. A., Gleichzeitiges Reinigen und Bleichen von Wolle. Die Badfl. zum Reinigen u. Bleichen von Wolle enthält neben Na_2CO_3 u. NaHCO_3 NaClO_2 ; durch Titrieren mit 0,09n HCl mit Phenolphthalein u. mit Methylorange als Indicator wird das Verhältnis von Carbonat zu Bicarbonat, das sich im Laufe des Waschprozesses ständig zugunsten des Geh. an Bicarbonat verschiebt, laufend kontrolliert u. durch Zugabe von Soda oder NaOH in den Grenzen von 1 : 0,5 bis 1 : 2 gehalten. Der Geh. an Chlorit bewegt sich in den Grenzen 0,01—2%, bezogen auf das Gewicht an wirksamem Chlor. Das Verf. ist sowohl auf geschorene als auch gezogene Wolle anwendbar. (A. P. 2 481 205 vom 19/4. 1946, ausg. 6/9. 1949.)

PETERSEN. 8061

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Holland, Fabrikation von Zellwollefäden. Man vereinigt eine große Anzahl Fasern zu einem Strang, bringt diesen unter Vermeidung toter Zwischenräume in einen Behälter, schließt den Behälter, wäscht, behandelt u. trocknet den Strang unter Druck. Dann bringt man ihn in eine Dehnvorr. einer Spinnmaschine, die derart einreguliert ist, daß in dem Strang die Fasern in kurze Stücke zerrissen werden, der Strang an sich aber erhalten bleibt u. der Spinnmaschine zugeführt werden kann. — Um das Zerreißen der Fasern zu erleichtern, kann man auf ihnen, während sie in der Kunstseidefabrik ersponnen werden, in regelmäßigen Abständen schwächere Stellen (Titervariationen) entstehen lassen. (F. P. 942 429 vom 7/11. 1945, ausg. 8/2. 1949.)

DONLE. 8073

American Viscose Corp., Wilmington, Del., übert. von: John B. Eisen, Springfield, Pa., V. St. A., Veredlung von Textilmaterial. Trocken versponnene Celluloseesterfäden werden bei Raumtemp. mit 5—20% eines in Mineralöl gelösten Kondensationsprod. von Äthylenoxyd u. partiellen höheren Fettsäureestern behandelt. Nach den Beispielen gelangen zur Verwendung Mineralöl mit 5% Mannitdioleat, 7% Sorbitdioleat oder 20% Sorbitdioleat u. 2% eines höheren Alkoholsulfates. Die hiermit behandelten Fäden sind weich u. geschmeidig u. lassen sich ohne Überstrecken u. Brechen u. elektrost. Aufladung verspinnen. (A. P. 2 461 043 vom 10/11. 1944, ausg. 8/2. 1949.)

KISTENMACHER. 8077

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Melvin A. Dietrich, Claymont, Del., V. St. A., Herstellung von Kunstfasern aus hydrolysierten Äthylen-

Vinylester-Zwischenpolymeren (I) von verbesserten Eigg. durch Naßspinnen einer wss. Lsg. eines hydrolysierten I, in dem der Ester ein Monocarbonsäureester ist, mindestens 80% der Estergruppen zu OH-Gruppen hydrolysiert sind u. vor der Hydrolyse ein Molverhältnis Vinylester: Äthylen = 6:1—50:1 bestand, in eine wss. Lsg. von NaH₂PO₄ (D.²⁵ = 1,38—1,24), wobei obige wss. Lsg. 5—30 (Gew.%) I u. ferner 2—10 einer wasserlösl. Verb. der allg. Formel RnX enthält (R = aliphat. KW-stoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen, X = —OH, —SH, —NH₂, =NH oder =N u. n = 1—3 der Wertigkeit von X äquivalent). Die wss. NaH₂PO₄-Lsg. kann noch ein kationakt. Mittel in sättigender Menge enthalten; das I ist bes. hydrolysiertes *Äthylen-Vinylacetat-Zwischenpolymeres* (II) Man stellt z. B. Lsgg. aus 15,4 (Teilen) II u. 84,6 W. einerseits u. aus 15,4 II, 77,3 W. u. 7,3 C₂H₅OH bzw. aus 15,4 II, 82,6 W. u. 2,0 CH₂.SH-COOH andererseits her, rührt 2—3 Std. lang bei 95—100° unter Rückflußkühlung, läßt abkühlen u. 24 Std. lang stehen, filtriert unter Druck durch ein Baumwollfilter, läßt wiederum 24 Std. lang stehen u. filtriert nochmals; dann entlüftet man die Lsgg. u. verspinnt sie zu Garn unter Verwendung eines wss. Fällbades, das 45% NaH₂PO₄ enthält u. mit Octadecyltrimethylammoniumbromid gesätt. ist. Das bei 25° durch das Bad laufende Garn wird unter Strecken an der Luft im Verhältnis 3,66:1 aufgewickelt u. auf der Spule mit W. gewaschen, bis es von den Salzen des Fällbades befreit ist. Schließlich bringt man noch einen Überzug an, trocknet das Garn u. zieht es bei 212—215° bei einem Streckverhältnis von 2,8:1 durch einen Heißlufttraum. Die Prüfung der so hergestellten Garne mit u. ohne entsprechenden Zusatz zur Spinnlsg. ergibt eine ca. 7—10% ig. Zunahme der Zähigkeit bei fast gleichbleibender Bruchdehnung der Garne. — Weiteres Beispiel. (A. P. 2 467 196 vom 26/7. 1946, ausg. 12/4. 1949.) RAETZ. 8081

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: John Rex Whinfield, Accrington, England, und James Tennant Dickson, East Lothian, Schottland, *Hochpolymere lineare Terephthalsäureester*. Ein Alkylester der Terephthalsäure (1—7 C-Atome im Alkyl) wird mit überschüssigem Polymethylenglykol (2—10 C-Atome), das einen höheren Kp. als der dem Alkylrest entsprechende Alkohol hat, in Ggw. eines Umesterungskatalysators erhitzt, der sich bildende Alkohol durch Dest. entfernt, der entstehende Terephthalsäureglykolester auf Temp. über den F. zur Herst. eines hochpolymeren Prod. erhitzt, das freiwerdende Polymethylenglykol abdest. u. die Erhitzung so lange fortgesetzt, bis aus der M. kaltstreckbare *Fäden* hergestellt werden können. Die Ausgangsester können auch durch direkte Veresterung von Terephthalsäure mit den entsprechenden Glykolen erhalten werden. Die Esterpolymerisate enthalten wiederkehrend Moleküleinheiten der Zus. —O(CH₂)_nOOC.C₆H₄.CO— (n = ganze Zahl von 2—10), deren 3 niedrigste Glieder einen F. >200° haben. Sie liefern Fasern mit orientierter Molekülstruktur von großer Festigkeit u. Geschmeidigkeit. — 10 g Terephthalsäuremethylester, 4,85 g Äthylenglykol (I) u. 0,003 g Na werden in einem O₂-freien N₂-Strom 3 Std. auf 197° erhitzt, bis die Hauptmenge des Methylalkohols abdest. ist. Das niederm. Glykolterephthalat wird dann 30 Min. bei n. Druck auf 280° u. dann 10 Std. im Vakuum erhitzt, wobei ein schwacher N₂-Strom durch die Capillare eingeführt wird. Das weiße hochviscose Polymerisat hat einen F. von 256° u. ist kalt gut streckbar. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 465 319 vom 24/9. 1945, ausg. 22/3. 1949. E. Prior. 29/7. 1941.)

KONARSKY. 8081

John H. Sibley, Textile Testing, Physical, Chemical and Microscopical. 2nd ed. Brooklyn, N. Y.: Chemical Publishing Co. 1949. (363 S. m. Abb. u. Tab.) \$ 7,75.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

C. A. Seyler und W. J. Edwards, *Technik der Kohlenpetrographie*. Zur quantitativen petrograph. Analyse werden die rohen Kohlen in homogene Komponenten zerlegt, die refraktor. untersucht werden. Es zeigt sich, daß die Kohlen in der ganzen Welt höchstens aus 9 Komponenten bestehen, die sich vom Holz ableiten. Diese Komponenten bilden eine Reihe, deren einzelne Glieder sich stufenweise von den übrigen durch ihnen eigene Lichtbrechung unterscheiden. (Fuel 28. 121—27. Juni 1949. Leatherhead, Brit. Coal Util. Res. Assoc.) F. SCHUSTER. 8126

John Roberts, *Entzündlichkeit und Verbrennlichkeit fester Brennstoffe*. Mit dem C.A.B.-App. wurden von verschied. festen Brennstoffen die Zündpunkte bestimmt. Desgleichen wurde die Verbrennlichkeit mit einer vereinfachten App. ermittelt. Die Beziehungen zwischen den verschied. Kenngrößen werden besprochen. (Coke and Gas 11. 59—63. Febr. 1949.) F. SCHUSTER. 8128

C. W. H. Holmes, *Bemerkungen zur Kohlenaufbereitung*. 2. Mitt. Anwendungsmöglichkeiten der Schaumflotation bei der Kohlenaufbereitung zur Erzielung aschenarmer Koh-

len, um den Transport der nutzlosen Aschenmengen weitgehend vermeiden zu können. (Colliery Engng. 26. 238—90. Aug. 1949.) F. SCHUSTER. 8134

T. E. Daney und N. J. de Jersey, *Apparatur für Verkokungsversuche mit kleinen Proben von Kohle und Ölschiefer*. Beschreibung einer App. zur Verkokung von 2,5 g Kohle bei 600° C. Von den Verkokungsprodd. wird W. in CaCl₂ zurückgehalten, Leichtöl mit Holzkohle u. Schweröl mit Asbest. Die Ergebnisse lassen sich sehr gut reproduzieren. Zu den Ergebnissen mit der App. nach GRAY-KING besteht jedoch keine einfache Beziehung. Gegenüberstellung der Ergebnisse an drei Kohlen. (Fuel 28. 109—13. Mai 1949. London, Imp. Coll. of Science and Technol.) F. SCHUSTER. 8142

B. Lees, *Ammoniak, Cyanwasserstoff und Cyan im Generatorgas*. In einem Querstromgenerator wurde der N des festen Brennstoffs in elementarer Form, als NH₃ oder HCN, nicht aber als Cyan frei. Der Stickstoff der Vergasungsluft hat kaum Einfl. auf die Bldg. von NH₃ u. HCN. Auf Grund der Temperaturverhältnisse im Querstromgenerator sind die Ausbeuten an NH₃ u. HCN gering. Die Hauptquelle der Bldg. dieser beiden Stoffe sind N-Bestandteile des Vergasungsstrennstoffs. Aktivierende Zusätze erhöhten bei allen Brennstoffen die NH₃-Ausbeuten. HCN entsteht vermutlich aus dem NH₃ in keiner Zone. Der Einfl. von Na₂CO₃ auf die HCN-Ausbeuten war bei verschied. Brennstoffen verschieden. Die Ausbeuten an NH₃ u. HCN hingen vom N-Geh. u. der Vorbehandlung der Brennstoffe ab. Trockener Staub bindet wenig von den beiden Verb., hingegen feuchter Staub wesentlich mehr. (Fuel 28. 103—08. Mai 1949. Greenwich, Fuel Res. Stat.) F. SCHUSTER. 8148

Hans Deringer, *Das Stadtgas in der chemischen Industrie*. Der Einsatz von Leuchtgas als Heizmittel für die chem. Industrie wird unter bes. Berücksichtigung der Verhältnisse in der Schweiz diskutiert. (Chimia [Zürich] 3. 119—21. 7/5. 1949.) FREE. 8156

Ferdinand Schmidt, *Das biologische Humus- und Gaswerk Allerhop*. Beschreibung einer techn. Versuchsanlage auf dem Mustergut Allerhop. Gasmenge, Gasqualität, Gasverwendung. Ergebnisse mit verschied. Abfallstoffen der Landwirtschaft. Vermehrung u. Verbesserung des Humusanfalls gegenüber der Ausfäulung der Abfallstoffe an der Luft. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 41. 8. Jan. 1950. Verden-Aller.) F. SCHUSTER. 8156

J. E. Oberholtzer, *Die Naturgasindustrie von Alberta in Kanada*. Beschreibung der ausgedehnten Naturgasvorkommen von Alberta in Westkanada (3 Felder: Medicine Hat, Turner Valley bei Calgary, Viking-Kinsella bei Edmonton), die mit 46 Milliarden Kubikfuß aus ca. 400 Bohrungen 83% des kanad. Verbrauchs tragen. 4 typ. Analysen zeigen: Methan 84,9—94,9 (%), Äthan 1,9—8,5, Propan 0,2—2,0, Butan u. höhere 0,1—0,3, CO₂ 0,1—0,6, O₂ 0,2—0,3, N₂, He u. andere inerte Gase 1,7—3,8, H₂S 2,0 (in Turner Valley), Heizwert 985—1,067 B.Th.U./cu.ft. bei 14,4 lb/squ.in. u. 60° F. Hauptverwendung als Heizgas, in geringem Umfang wird auch NH₃ u. NH₄NO₃ dargestellt. (Coke and Gas 11. 55—58. Febr. 1949. Res. Council of Alberta.) ROTTE. 8186

N. F. Chamberlin, J. A. Dinwiddie und J. L. Franklin, *Paraffinkristallisation aus Propanlösung*. Zur Lsg. des Problems der Entparaffinierung von Propan wurden mkr. Paraffinkristalle aus einem mittelkontinentalen Paraffindestillat untersucht, u. zwar in ihrer n. Umgebung bei verschied. Stufen des Kühlvorganges in einer Druckkühlvorrichtung. Wenn kein Entparaffinierungsförderer vorhanden war, krist. das Paraffin in Platten, bei Ggw. von etwas Asphalt unmittelbar unter dem Kristallisierungspunkt in kernförmigen sphär. Teilchen, die bei weiterer Kühlung schnell von einer Hülle auseinanderstrahlender Nadeln umgeben wurde. Wenn große Asphaltmengen zugesetzt wurden, bildete sich eine große Zahl kleiner Kerne beim Kristallisierungspunkt u. wuchs langsam, bis die Filtriertemp. erreicht war. Hierbei bildete sich niemals eine Strahlenhülle von Nadeln. Die Filtrierbarkeit war entscheidend abhängig von der jeweiligen Paraffinstruktur. (Ind. Engng. Chem. 41. 566—70. März 1949. Baytown, Tex., Humble Oil & Refining Company.) OVERBECK. 8194

Walter Brötz, *Zur Systematik der Fischer-Tropsch-Katalyse*. Vf. gibt mit vorliegender Arbeit einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der FISCHER-TROPSCH-Synth. unter n. techn. Bedingungen u. versucht, die häufig starken Änderungen der Umsätze bei geringfügigen Änderungen der Reaktionsbedingungen zu erklären. Ausgehend von Messungen über die Umsatzgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Anfangs- u. Endkonz. der akt. Gasbestandteile CO u. H₂ wird unter Zuhilfenahme einer von DAMKÖHLER angegebenen Stoffbilanzgleichung gezeigt, daß die Umsatzgeschwindigkeit in der Kontaktschicht dem jeweiligen CO-H₂-Geh. proportional ist, allerdings nur bei Drucken bis 10 at. Oberhalb dieses Druckes führt wahrscheinlich die Absättigung der katalyt. wirksamen Oberfläche mit den Reaktanten zu dieser Abweichung. CH₄ im Gas verhält sich in gleicher Weise inert wie N₂. Vf. stellt dann eine Geschwindigkeitsformel auf,

die die Verhältnisse unter den techn. üblichen Bedingungen in bezug auf Gasbelastung, Gaszus. u. Temp. befriedigend wiedergibt u. berechnet die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Die sich hieraus ergebende Aktivierungsenergie beträgt 31 Cal. bei 7 at u. 28 Cal. bei Normaldruck. Bei der quantitativen Auswertung der Versuchsergebnisse nach reaktionskinet. Gesichtspunkten ist der Aktivitätsabfall der Kontakte zu berücksichtigen. Die KW-stoff-Synth. setzt sich, wie alle heterogenen Rkk., aus einer Anzahl von Einzelschritten, wie Diffusion, Absorption, Desorption usw. zusammen. Vf. nimmt an, daß die Vereinigung von Co u. H₂ gemäß der Gleichung $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ an der Kontaktfläche in einem Schritt erfolgt, u. daß diese reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang ist. Die Bldg. fl. Reaktionsprodd. erfolgt dann aus den CH₂-Radikalen durch schrittweisen Aufbau. Die Annahme einer Carbidzwischenstufe ist nicht erforderlich. Vf. neigt zu der Annahme, daß die beiden freien Valenzen eines noch unfertigen Mol. sich an zwei benachbarten C-Atomen am Ende der Kette befinden u. bei Anlagerung eines weiteren CH₂-Radikals ein H₂-Austausch eintritt. Die Unterbrechung der Kettenbildg. kann auf verschied. Weise erfolgen u. führt durch H₂-Anlagerung zu geradkettigen, durch Anlagerung eines CH₂-Radikals zu α -methylverzweigten KW-stoffen, durch H₂O-Anlagerung zu Alkoholen oder durch therm. Ablösung zu endständigen Olefinen. Die Art der Endprodd. wird durch typ. Eig. der Katalysatoren beeinflusst. Die zunächst endständige Doppelbindung in den Olefinen kann in einer Folge-Rk. verschoben werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 301—06. Okt. 1949. Oberhausen-Holten, Labor. der Ruhrchemie.)

KEUNECKE. 8198

Herbert Köbel (unter Mitarbeit von R. Fritsch), *Alkyl-naphthaline als Schmierölmodellsbstanzten*. Im Hinblick auf ihre Eignung als Modellsbstanzten für Schmieröle synthetisieren Vf. die β -n-Alkyl-naphthaline mit 1—16 C-Atomen in der Alkylgruppe nach FRIEDEL-CRAFTS aus (aus reinsten Fettsäuren u. Thionylchlorid dargestellten) Fettsäurechloriden u. Tetralin mit AlCl₃. Es entstehen β -substituierte n-Alkyltetralylketone mit zunehmender Kettenlänge von 85 auf 50% absinkender Ausbeute, die bei 220—222° mit S zu den entsprechenden Naphthylverb. dehydriert werden, wobei die Ausbeute mit zunehmender Kettenlänge von 50 auf 25% absinkt. Die Hydrierung der β -n-Alkyl-naphthylketone zu den entsprechenden KW-stoffen erfolgt nach NEUNHÖFFER u. PELZ (Ber. dtsch. chem. Ges. 72. [1939.] 433; C. 1939. I. 3146) am Pd-A-Kohle-Katalysator in Ggw. von HCl, Isopropanol u. H₂; die Ausbeute sinkt dabei innerhalb der Reihe von 90 auf 45% ab. Es werden folgende Zwischen- u. Endprodd. dargestellt: β -Methyltetralylketon (Kp.₄ 131°; D.₄²⁰ = 1,0576; n_D²⁰ = 1,5666); β -Äthyltetralylketon (Kp.₄ 152—154°; D.₄²⁰ = 1,0413; n_D²⁰ = 1,5602); β -n-Propyltetralylketon (Kp.₂₁ 192—193°; D.₄²⁰ = 1,007; n_D²⁰ = 1,5555); β -n-Butyltetralylketon (Kp.₁₃ 178°; D.₄²⁰ = 0,9953; n_D²⁰ = 1,5516); β -n-Amyltetralylketon (Kp.₇ 173,5—175°; D.₄²⁰ = 0,9912; n_D²⁰ = 1,5453); β -n-Hexyltetralylketon (Kp.₂₁ 222—223°; D.₄²⁰ = 0,9856; n_D²⁰ = 1,5387); β -n-Heptyltetralylketon (Kp.₃₅ 205°; D.₄²⁰ = 0,9811; n_D²⁰ = 1,5356); β -n-Octyltetralylketon (Kp.₁₃ 238°; D.₄²⁰ = 0,9728; n_D²⁰ = 1,5298); β -n-Nonyltetralylketon (Kp.₃ 246—247°; D.₄²⁰ = 0,9658; n_D²⁰ = 1,5274); β -n-Undecyltetralylketon (Kp.₂₅ 282°; n_D²⁰ = 1,5168); β -n-Tridecyltetralylketon (F. 36,5—36,8°) u. β -n-Pentadecyltetralylketon (F. 45,7—46,1°). — β -Methylnaphthylketon (F. 51,8—52,2°); β -Äthyl-naphthylketon (F. 59,8—60,5°); β -n-Propylnaphthylketon (F. 53,0—53,3°); β -n-Butylnaphthylketon (F. 54,5—55,1°); β -n-Amylnaphthylketon (F. 68,5—69,1°); β -n-Hexylnaphthylketon (F. 59,7—60,3°); β -n-Heptylnaphthylketon (F. 57,6—58,2°); β -n-Octylnaphthylketon (F. 56,8—57,2°); β -n-Nonylnaphthylketon (F. 52,2—52,6°); β -n-Undecylnaphthylketon (F. 51,5—51,9°); β -n-Tridecylnaphthylketon (F. 54,7—55,4°) u. β -n-Pentadecylnaphthylketon (F. 61,5—61,9°). — β -Methylnaphthalin (F. 34,2°; n_D²⁰ = 1,1646; kinemat. Viscosität bei 50° [ν_{50}] = 1,403 cSt; Viscositätssteilheit „m“ [m] = 4,235; Viscositätspolhöhe [V_p] ~ 0,250); β -Äthyl-naphthalin (Kp.₁₂ 122,5°; D._{15,4}⁴ = 0,9965; n_D²⁰ = 1,5975; ν_{50} = 1,62 cSt; m = 4,172; V_p = 0,0105); β -n-Propylnaphthalin (Kp.₁₂ 135°; D._{15,4}⁴ = 0,9798; n_D²⁰ = 1,5880; ν_{50} = 2,037 cSt; m = 4,130; V_p = 0,332); β -n-Butylnaphthalin (Kp.₁₂ 146°; D._{15,4}⁴ = 0,9687; n_D²⁰ = 1,5777; ν_{50} = 2,456 cSt; m = 4,062; V_p = 0,553); β -n-Amylnaphthalin (Kp.₁₂ 157,5°; D._{15,4}⁴ = 0,9598; n_D²⁰ = 1,5706; ν_{50} = 3,00 cSt; m = 4,011; V_p = 0,726); β -n-Hexylnaphthalin (Kp.₁₂ 168°; D._{15,4}⁴ = 0,9522; n_D²⁰ = 1,5627; ν_{50} = 3,364 cSt; m = 3,970; V_p = 0,806); β -n-Heptylnaphthalin (Kp.₁₂ 180,5°; D._{15,4}⁴ = 0,9451; n_D²⁰ = 1,5558; ν_{50} = 4,12 cSt; m = 3,909; V_p = 0,943); β -n-Octylnaphthalin (Kp.₁₂ 193°; D._{15,4}⁴ = 0,9386; n_D²⁰ = 1,5510; ν_{50} = 4,57 cSt; m = 3,869; V_p = 0,997); β -n-Nonylnaphthalin (Kp.₁₂ 205°; D._{15,4}⁴ = 0,9333; n_D²⁰ = 1,5427; ν_{50} = 5,376; m = 3,817; V_p = 1,049); β -n-Decylnaphthalin (Kp.₁₂ 215°; D._{15,4}⁴ = 0,9271; n_D²⁰ = 1,5353; ν_{50} = 6,173 cSt; m = 3,775; V_p = 1,122); β -n-Dodecylnaphthalin (Kp.₁₂ 238°; D._{15,4}⁴ = 0,9163; n_D²⁰ = 1,5227; ν_{50} = 8,60 cSt; m = 3,698; V_p = 1,251); β -n-Tetradecylnaphthalin (F. 21,5°; D._{15,4}⁴ = 0,9064; n_D²⁰ = 1,5114; ν_{50} = 11,345 cSt; m = 3,646; V_p = 1,356) u. β -n-Hexadecylnaphthalin (F. 35,0°; D._{15,4}⁴

= 0,9870; [$n_D^{20} = 1,4981$]; $\nu_{50} = 14,50$ cSt; $m = 3,609$; $V_p = 1,445$). — Bei den β -n-Alkyl-naphthalinen haben die beiden ersten Glieder der Reihe scharfen arom. Geruch, die nächsten 3 Glieder riechen eigenartig blumig, dieser Geruch verliert sich in den nächsten Gliedern allmählich, so daß schließlich die letzten 4 Glieder fast geruchlos sind. Die Auswertung der gemessenen Analysendaten erfolgt kurvenmäßig, wodurch die Reinheit der dargestellten KW-stoffe bewiesen wird. In Abhängigkeit von der C-Zahl der Seitenkette ergibt sich für den K_p_{12} eine Gerade, für F. ein Sägeblatt (ähnlich der Reihe der n-Fettsäuren), für D_{15}^{20} , n_D^{20} , ν_{10} , ν_{30} , ν_{50} , ν_{77} , ν_{90} u. m. ergeben sich Parabeln. Aus den Kurven läßt sich die Änderung der physikal. Daten als Gesetz der homologen Reihe belegen. Vff. vgl. die ν_{30} der n-Alkylbenzole mit denen der β -n-Alkyl-naphthaline; für letztere beträgt der Wert etwa das 3,5fache des Wertes der ersteren (Einfl. des arom. Kernes). Für den Wert m beträgt diese Größe etwa das 1,09fache. — 7 Kurvenbilder, 6 Tabellen. (Brennstoff-Chem. 30. 73—80. 16/3. 1949. Homberg/Niederrhein, Chem. Werke Rheinpreußen.)

KLASSE. 8220

Paul Victor Henri Pascal, Frankreich, *Pyrolyse von kohlenstoffhaltigen Substanzen, besonders Kohle, Lignit, Torf und dgl.*, dad. gek., daß diese Stoffe bei n. Druck in Ggw. reduzierender organ. Stoffe, bes. KW-stoffe, auf 200—650° erhitzt werden. Die Menge der reduzierenden Stoffe (fl. Treibstoffe usw.) soll ziemlich gering sein (ca. 10—20 Gew.-% des Ausgangsmaterials) u. richtet sich nach dem Sauerstoffgeh. der kohlehaltigen Substanzen. Die reduzierenden Stoffe sollen an einer Stelle zugeführt werden, wo die eigentliche pyrolyt. Spaltung noch nicht eingesetzt hat, also der Temperaturbereich von 200 bis 350° noch nicht erreicht ist. Das reichlich anfallende teerartige Kondensat ist weitgehend oder völlig entphenoliert u. entschwefelt; die unkondensierbaren Gase werden ebenfalls partiell red. u. haben infolge ihres verminderten CO₂-Geh. einen beträchtlichen Heizwert. Die Fraktionierung des Gesamtöls liefert meist eine erhebliche Menge schwerer Anteile, die als Reduktionsmittel dienen können; das Verf. läßt sich daher kontinuierlich gestalten u. bedarf nur zu Beginn einer Beschickung mit reduzierenden, schweren KW-stoffen. — Beispiele. (F. P. 944 248 vom 12/6. 1942, ausg. 30/3. 1949.) DONLE. 8141

Paul Victor Henri Pascal, Frankreich, *Tiefemperaturdestillation von Kohle, Lignit, bituminösem Schiefer, Torf und dgl.* in Ggw. von benetzend wirkenden fl. KW-stoffen, z. B. Heizöl. Man setzt dem kohlehaltigen Material u./oder dem Netzmittel einen Katalysator zu, der aus mindestens einem mehrwertigen Element, wie V, Mo, Fe, Mn, Ni, Co, Sn usw. oder einer Verb. eines solchen Elements besteht. Die Menge Katalysator soll einige Zehntel-% bis einige % betragen. Die Entphenolierung der anfallenden Teere geht auf diese Weise sehr rasch vor sich; sie wird noch weiter gefördert, wenn außerdem eine bas. Substanz, wie Kalk oder Solvaysoda, in ca. der gleichen Menge wie der Katalysator zugefügt wird. Die Menge an fl. KW-stoffen, die reduzierend wirken, soll ca. 10—20 Gew.-% des kohlehaltigen Materials betragen u. wird hauptsächlich durch dessen Sauerstoffgeh. bestimmt. — Ein mittelfranzösischer Lignit gibt bei gewöhnlicher Pyrolyse einen Teer, der 20 kg Phenol/to enthält. Benetzt man ihn jedoch vor der Dest. mit 20% von rohem Leichtöl, so sinkt der Phenolanteil auf 2,5—6,5 kg. Ist auch 1% Fe₂O₃ (Englischrot) oder VOCl₃ zugegen, so entstehen 0—0,8 kg Phenol. (F. P. 944 259 vom 16/2. 1944, ausg. 31/3. 1949.)

DONLE. 8141

Ralph H. Fash, Fort Worth, übert. von demselben u. von: **John G. Campbell**, Houston, Tex., V. St. A., *Erdöllagerstättenforschung*. Aus Bodenproben in 5—6 ft oder mehr Tiefe bei trockenem Boden, oder auch von Wasserproben aus Quellen, Strömen, Seen oder von Bohrschutt- oder Bohrschlammproben in der Nähe der mutmaßlichen Lagerstätte wird deren Erdölgeh. so ermittelt, daß man die Proben mit einem Lösungsm., z. B. Ae., extrahiert, u. den Extrakt in UV-Strahlung auf Fluoreszenz untersucht, deren Stärke ein lineares Maß für den Erdölgeh. ist. Es werden z. B. 50 g einer Bodenprobe mit 150 cm³ einer Lsg. von 20 (Teilen) Aceton in 80 W. nach Zugabe von 40 cm³ Bzl. (das in UV-Strahlung selbst nicht fluoresciert) 24 Stdn. lang durchgeschüttelt. Der Extrakt wird 3 Min. zentrifugiert u. der Benzolextrakt zur Fluoreszenzprüfung verwendet. In der Prüfvorr. sind eine Hg-Bogenlampe, ein Filter zur Absorption des sichtbaren Lichts, der Extrakt u. eine lichtelektr. Zelle mit Galvanometer hintereinander angeordnet. — Um Fehler bei evtl. Geh. an anderen fluoreszierenden organ. Stoffen anderer Herkunft, z. B. Zersetzungsprodd., auszuschalten, werden z. B. 25 cm³ der Benzollsg. mit 1 g eines Adsorptionsmittels 5 Min. durchgeschüttelt, zentrifugiert u. neben der nicht derart behandelten Lsg. auf Fluoreszenzstärke untersucht. Aus den Ergebnissen beider Messungen ergibt sich dann nach ausführlich angegebenen rechner. Auswertungsmethoden der wirkliche Erdölgeh. der Probe. Als Adsorptionsmittel dient z. B. das bes. MgO enthaltende „No 2641“ der California Chemical Co., das bei besagtem Schütteln 25% des Erdöls u. 75% der anderen organ. Stoffe adsorbiert. Die Eigg. des Adsorptionsmittels sind bei dem

Verf. in Rechnung zu setzen. Andere Mittel sind CaO; Al₂O₃; Silicagel; Aktivkohle. — Ein anderes Verf. zur Absonderung des reinen Erdöls aus der Probe besteht darin, daß in diese ein Streifen Fließpapier hineingehängt u. langsam das Lösungsm. zugegeben wird. Im Papier sammelte sich dann in verschied. getrennten Höhenlagen die aus der Probe herausgelösten Stoffe an, während das Lösungsm. verdampft. Die das Erdöl enthaltende Schicht wird herausgeschnitten, extrahiert usw. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 459 512 vom 6/11. 1944, ausg. 18/1. 1949.) B. SCHMIDT. 8189

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Thomas P. Simpson, Woodbury, N. J., V. St. A., *Katalytische Spaltung von schweren hochsiedenden Kohlenwasserstoffölen in hochwertige Gasoline* in Ggw. von festen katalyt. Kontaktmassen bei 800—1000° F, die im geschlossenen Kreislauf durch die Spalt- u. anschließend durch die Regenerierkammer u. umgekehrt hindurchgeleitet werden. Das Ausgangsöl soll nicht mehr als 40% unter 800° F u. nicht mehr als 25% unter 900° F sd. Anteile enthalten. Als Katalysatoren werden natürliche oder synthet. Tone, wie Fullererde oder akt. Tone, oder synthet. SiO₂ oder Al₂O₃ verwendet. — Als Ausgangsöl werden z. B. Vakuum-Gasöle verwendet. — Zeichnung. (A. P. 2 458 109 vom 27/7. 1945, ausg. 4/1. 1949.) F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., übert. von: Henry J. Ogorzaly, Summit, N. J., V. St. A., *Synthese von Kohlenwasserstoffen u. oxydierten Kohlenwasserstoffen aus einem Gemisch von CO und H₂* in Ggw. suspendierter Fe-Katalysatoren, u. Regeneration der Katalysatoren. Man hält den Katalysator in der Reaktionszone bei erhöhten Temp. u. Drucken in Form eines fließenden Bettes, zieht das verunreinigte Kontaktmaterial ab u. führt es in eine getrennte Hydrierzone, in der es ebenfalls in Form eines fließenden Bettes bei mindestens 900° F regeneriert wird, u. zwar vollständiger als bei der bisher üblichen oxydativen oder Lösungsmittelraffination, wie an Hand von Vergleichsverss. nachgewiesen wird. Die Aufenthaltsdauer in dieser Zone wird so gewählt, daß mindestens 80% des Katalysators von den Verunreinigungen befreit sind. Der gereinigte Katalysator wird dann in die Reaktionszone zurückgeführt. Man wendet in der Hydrier(Regenerations)-Zone den in der Reaktionszone vorherrschenden Druck an. — 1 Zeichnung. 1 Diagramm. (A. P. 2 458 870 vom 29/5. 1946, ausg. 11/1. 1949.) HAUSWALD. 8199

XXIV. Photographie.

W. H. Dimsdale, *Rohmaterialien für die Photographie*. Kurzer Überblick über die notwendigen Rohmaterialien u. deren Herkunft. (Photographic J., Sect. A 89a. 225—26. Okt. 1949. Ilford, Ess., Ilford Ltd.) STEIL. 8592

W. H. S. Cheavin, *Elektronenphotographie*. An Hand von 3 Reproduktionen einer Briefmarke wird das durch Bestrahlen mit harten Röntgenstrahlen entstehende Elektronenbild, das infolge guten Kontakts der Schicht mit der Briefmarke auf diese übertragen wird, demonstriert. (Photographic J., Sect. A 89a. 8. Jan. 1949.) STEIL. 8600

L. Busch, *Umkehrentwicklung*. Die photograph. Technik hat mit einem Umkehrverf. der Daguerreotypie, begonnen u. kehrt in der Farbfilmherst. in größtem Umfange dazu zurück. Das Negativ-Positivverf. konnte sich nur deshalb einführen, weil in vielen Fällen für eine große Anzahl Positive Bedarf besteht, für deren Herst. es mit seiner unbeschränkten Vervielfältigungsmöglichkeit allein brauchbar ist. Die Umkehrverf. lassen sich in direkte (I) u. indirekte (II) einteilen. Zu I gehört das LIPPMANN'sche Photochromieverf. u. die Solarisationsverfahren. Bei diesen kann die Lichtwrkg. auch durch Zusatz von Chemikalien, bes. von großen Mengen von Sensibilisatoren, ersetzt werden. In die Praxis ist dieses Verf. bes. durch das „AGFA-Direkt-Positivpapier“ eingeführt worden. Die II arbeiten mit einer Zweitbelichtung oder einer chem. Einw. auf die bei der Erstbelichtung nicht getroffenen Teile der lichtempfindlichen Schicht. Hierzu gehören fast alle modernen farbenphotograph. Verff. sowie einige Reproduktions- u. Diazotypieverff. u. der positive Eisenblaudruck. Durch die Einführung der automat. „kontrollierten Zweitbelichtung“ durch Kodak ist das Verf. für die Herst. positiver Ag-Bilder stark vervollkommenet u. durch den Wegfall der Ausbleichung des Erstbildes bei der Farbentw. außerordentlich vereinfacht worden, so daß sich der Umkehrfilm überall dort durchgesetzt hat, wo nur wenige Positive benötigt werden. Von diesen können mit Hilfe von Spezialemulsionen trotzdem noch eine unbeschränkte Anzahl Duplikate gewonnen werden. (Foto-Kino-Techn. 3. 243—44. Okt. 1949.) KALIX. 8610

—, *Die Praxis der Farbenphotographie*. Das Kopierverf. für farbige Negative hat gegenüber dem Umkehrverf. den Nachteil, daß es mit einem Verlust an Farbsättigung verbunden ist, dagegen den Vorteil, des größeren Belichtungsspielraums bei der Aufnahme u. der teilweisen Möglichkeit der Farbkorrekturen durch Kopierfilter. Beim Umkehrverf. führen leichte Unterbelichtungen zu zu dichten Positiven, die bei Verstärkung der Vorführbeleuchtung aber noch brauchbar sind, Überbelichtung jedoch zu zu dünnen u. vollkommen unverwendbaren Positiven. Das Kopierfilter kann Fehler in der Aufnahme

beleuchtung nicht ausgleichen, wie z. B. eine Kombination von Tagelicht- oder Bogenlampen mit Nitrophotlicht, da das erstere rote, das zweite blaue Licht gibt, die durch kein Filter zu beseitigen sind. Für jede Art von Beleuchtung sind deshalb die vorgeschriebenen Filmsorten zu verwenden (für Nitrophot z. B. AGFA-Color-Negativfilm G). Ein zu kopierendes Negativ kann etwas zu dicht gehalten werden, da dies bessere Farbtreue bewirkt, weil bei größerer D. des Farbstoffs um so weniger falsches Licht hindurchgelassen wird. Aus diesen Regeln geht hervor, daß sich umgekehrt auch die Beleuchtung im Atelier u. (Bogen-, Glüh- oder Glimmlampen- oder Blitzlicht) das Aufnahmefilter etwas nach dem Charakter der Negativemulsion richten müssen. Die Farbtreue eines Positives darf nur bei dem Licht beurteilt werden, für das es bestimmt ist, also Umkehrpositive bei Glühlampen- u. kopierte Positive bei Bogenlampenprojektion, niemals bei Tageslicht gegen den blauen Himmel. (Foto-Kino-Techn. 3. 245—46. Okt. 1949.)

KALIX. 8616

Kodak-Pathé, Frankreich, und Wesley G. Lowe, V. St. A., Herstellung photographischer Emulsionen. Man verwendet als Schutzkoll. für die Ag-Halogenide an Stelle von Gelatine oder dgl. *Polyvinylacetate des Propionaldehyds* mit einem Geh. von 45—60% Vinylalkohol: oder *Polyvinylacetate des Butyraldehyds* mit 60—80% Vinylalkohol. — Herst. eines Acetals: man löst 127 (Teile) Polyvinylalkohol vom Mol.-Gew. 19800 in 1500 W., fügt 103 konz. HCl zu, rührt langsam 18 Butyraldehyd ein, trennt das Harz von der Fl. u. wäscht es bei 60° mit Wasser. Sein Geh. an Vinylalkohol ist 75,2%, der Rest besteht hauptsächlich aus Polyvinylacetal. — Herst. einer Emulsion: man löst ein Polyvinylacetal des Propionaldehyds (54,5% Vinylalkohol) in einem Gemisch von 70 (Teilen) A. u. 30 W. bis zu einer Konz. von 4,8%, erwärmt 30 g dieser mit 20 cm³ W. u. 20 cm³ Aceton verd. Emulsion auf 27°, rührt gleichzeitig u. schnell 10 cm³ wss. AgNO₃-Lsg. (50% ig) u. ein Gemisch von 8,5 cm³ wss., 40% ig. KBr-Lsg., 0,5 cm³ wss., 25% ig. KCl-Lsg. u. 0,5 cm³ wss., 25% ig. KJ-Lsg. ein, gibt 70 g der 4,8% ig. Acetalharzlg. zu, verführt die Emulsion kräftig u. sensibilisiert sie mit 2,3'-Diäthyl-4'-methylxanthiazolocarboyaninjodid; usw. (F. P. 945 149 vom 3/8. 1945, ausg. 26/4. 1949. A. Prior. 1/8. 1940.)

DONLE. 8609

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Wsewold Tulagin, Philippsburg, N. J., und Willy A. Schmidt, Easton, Pa., V. St. A., *Farbkuppler*. Die Kupplungsprodd. von J-Säure (I) können gegen die im Farbentwicklungsverf. verwendeten Ag-Bleichbäder widerstandsfähig gemacht werden, wenn als Ausgangsstoffe *2-Naphthyl-I* u. ihre *Urethanderivv.* verwendet werden. Weiterhin läßt sich ihre Diffusionsfestigkeit durch Anfügen von aliph. Ketten mit mindestens 12 C-Atomen an das N-Atom verbessern. Die verwendeten I-Derivv. haben die allg. Formel C₁₀H₇·NR·C₁₀H₅·(OH)SO₃M, in der R ein H-Atom oder die Gruppe O=C—OR' darstellt, worin R' eine Alkylgruppe, vorzugsweise mit mehr als 12 C-Atomen, bedeutet, Me ist ein Alkalimetallatom. Die Verb. können sowohl der Emulsion als auch dem Entwickler zugesetzt werden, da sie alkalifast sind. Urethanderivv. von I gibt man vorzugsweise zur Emulsion. *2-Naphthyl-I* wird in an sich bekannter Weise durch Erhitzen von *2-Naphthylamin* u. Na-Metabisulfit in wss. Lsg. am Rückflußkühler u. allmähliche Zugabe von I erhalten. Zur Darst. der Urethanderivv. von *2-Naphthyl-I* suspendiert man die Säure in W. u. gibt unter ständiger Kühlung portionsweise den entsprechenden Alkylester einer Chlorcarbonsäure (z. B. Äthylchlorformiat) u. ein anorgan. oder organ. Säurebindemittel hinzu, z. B. NaOH oder Dimethylformamid. In der Photographie verwendbare Derivv. sind: *Athylurethan, Hexadecylurethan, Laurylurethan, Dodecylurethan, Butylurethan, Octadecylurethan, Bromhexadecylurethan* u. *Bromoctadecylurethan* von *2-Naphthyl-I*. Die Verb. werden in A. gelöst (ca. 1 g in 7 cm³), mit dest. W. verd., mit NaOH neutralisiert u. in Mengen von 0,2—0,5 g der gießfertigen Emulsion zugegeben. Nach Belichtung geben sie mit den üblichen prim. Aminen Bilder, die aus Chinoniminfarbstoffen bestehen. Die Verb. können auch zur Erzeugung von Azofarbstoffbildern nach dem Ag-Farbbleichverf. verwendet werden, wobei Farbpositive entstehen. (A. P. 2 480 815 vom 6/5. 1948, ausg. 30/8. 1949.)

KALIX. 8617

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79 u. 71 91; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteure Dr. Eugen Kleyer u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Babelsberg, Siemensstr. 13, Fernsprecher: Potsdam 71 91. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprechkonto 24 55 71, Postscheckkonto Berlin 350 21) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 1453 14 u. Berlin (West) 74 30, Fernsprecher: Weinheim 20 17). Bestell-u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/17 I. Das Chemische Zentralblatt erscheint wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6,—, zuzüglich Porto- u. Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch beliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Lizenz 196.

Keeyes 1409. McNally 1412. Oldenburg [1381]. Rogers 1323. Smith R. J. 1430. University of Ten-
 Keffell 1366. McQuillan 1386. Orlemann 1323. Rohmer 1380. Smits 1374. nessee Research
 Kendrew [1376]. Mc Sweeney 1415. Orr 1310. Rolland 1380. S. A. des Pneumati-
 Kenner 1348. Masing 1398. Oster 1341. Romberg [1376]. ques Dunlop Corp. 1417.
 Kern, B. 1378. Mahoux 1339. Ottoson 1333. Rosenberg 1375. Unterhohlen Jr.
 Kern, D. M. H. Malow 1388. Owen 1313. Rossow 1375. 1424.
 1323. Mandeville 1316. Pacault 1322. Rostagni 1322. Soc. Générale de
 Kerr 1403. Mark [1369]. Pacyna 1404. Rostand 1369. Constructions
 Kilbourne Jr. 1420. Marquardt [1310]. Roth 1309. Electriques & Mé-
 Killian 1377. Marfyhoff 1336. Roudier 1386. caniques (Als-
 King 1339. 1347. Roughton [1376]. tham) 1416.
 Kirkpatrick 1320. Mary 1395. Ruben 1393. Socony-Vacuum Oil
 Kistjakowsky 1312. Masing 1400. Rukina 1370. Co., Inc. 1435.
 Kita 1386. Mason, F. D. 1318. Rummel 1378. Solomon 1375.
 Klecker 1378. Mason, L. S. 1342. Ryan 1424. Sommermeyer 1318. Vickers 1411.
 Klemenc [1391]. Mastagli 1339. Paul 1325. Sonnenberg 1368. Vickerstaff 1411.
 Klensch 1377. Mathieson Chemical Souchay 1322. Victor Chemical
 Killngemann 1381. Corp. 1426. 1430. Speler 1322. Works 1398.
 Killinger 1328. Maurath 1377. Penner, S. S. 1311. Ssafir 1388. Viollier 1374.
 Kijatschko 1326. Maurer 1316. Perkins 1313. Ssemetschkin 1366. Voge 1321.
 Klooster, van 1309. Mayer 1373. Perl 1343. Ssenjavin 1387. Voigt 1335.
 Klotschko-Shownr 1337. Mayne 1416. Perlman 1314. Sserebrennikowa
 Knauer 1321. Megaw 1334. Pesz 1358. Sandkühler 1377. 1348.
 Kneer 1372. Mendelejew [1310]. Peterson 1428. Sandoz A. G.
 Kneser 1386. Menkowsky [1384]. Petit 1358. 1382.
 Knorr 1323. 1324. Ment, Lo [1335]. Pfau 1381. Saprometow 1388.
 Koch 1319. Mercer 1428. Merck & Co., Inc. Sarett 1358. 1360.
 Kodak-Pathé 1412. 1406. Merrill 1394. Sarrazin 1378. 1361.
 1436. Merril 1394. Sauer 1407. Standing 1410.
 Köhler [1335]. Mertens 1323. Pickup 1430. Saukey, J., & Sons,
 Kölbl 1433. Meyer 1313. 1386. Piorowski 1372. Ltd. 1392.
 Kolbach 1422. Meythaler 1375. Pitzan 1380. Scanlan 1427.
 Kollath 1310. Michel 1373. Plattner 1379. Schäfer 1324.
 Korthaus 1380. Middelhaue 1423. Plomy 1366. Schaefferberg
 KoB 1377. Migatschewa 1353. Poetschke 1423. 1397.
 Kostron 1402. Miller, H. A. [1324]. Poittevin 1358. Schenck 1354.
 Krainer 1387. Miller, I. L. 1357. Pokrowski 1334. Schepolewa 1345.
 Krassilnikow 1335. Miller, W. W. 1330. Pope 1327. Schicht, J., Akc.
 Krause 1377. Milsom 1388. Powell 1313. Spol. 1384.
 Kreltmaier 1382. Minkoff 1337. Pressman [1369]. Schild 1371.
 Kremers 1394. Misgeld 1378. Prigent 1330. Schilow 1335.
 Kreuzer 1373. Mitchell 1317. Prout 1344. Schlicp-Alder
 Krischtal 1342. Möller [1394]. Pрудhomme 1312. [1376].
 Kriss 1370. Mohr 1423. Publicker Indu- Schmidt 1432.
 Kritchevsky 1323. Molnar 1427. stries Inc. 1418. Schmidtman 1403.
 Kroeber 1376. 1382. Molloy [1321]. Purcell 1313. Schneider, A. 1331.
 Kühni, F. & E., Moncreiff 1429. Purdue Research Schneider, R. 1386.
 vorm. Hans & Monsanto Chemical Foundation 1409. Schönberg 1339.
 Fritz Kühni 1391. Co. 1416. Putschinski 1399. 1349. 1363.
 Kufferath 1402. Morisson 1420. Qurashi 1327. Scholz 1402.
 Kuhn 1397. Morrogh 1400. Ralston 1341. Schoofs [1381].
 Kunin, L. L. 1326. Morton, A. A. 1367. Ramart-Lucas 1336. Schoog 1378.
 Kunin, R. 1389. Morton, G. A. 1317. 1347. Schorygna 1366.
 1390. Moshler 1344. Ramsden 1367. Schpolski [1321].
 Kurssanow 1388. Mott [1321]. Ranby 1320. Schrader 1400.
 Kutzsche 1369. Moubasher 1363. Randall 1420. Schrauf [1330].
 Lafon 1371. Mowat 1363. 1364. Raub 1329. Schubert, K. 1330.
 Lampe 1422. 1365. Rauscher 1398. Schubert, R. 1374.
 Landé 1328. Mueller 1415. Rauschnig 1376. Schueler 1343.
 Lattimore 1313. Mulcahy 1400. Raymond [1381]. Schümann 1372.
 Lattinen 1331. Mustafa 1339. 1349. Reed 1317. Schuler 1372. 1373.
 Lees 1432. N. V. Onderzoe- Regan 1309. Schulte 1400.
 Lenihan [1321]. kingsinstituut Reitsema 1356. Schwabe 1410.
 Li 1313. Research 1430. Rescorla 1388. Schwan 1373.
 Linck 1380. N. V. Philips' Gloei- Reusse 1376. Scott 1375.
 Lindberg 1428. lampenfabrieken Reynolds Metals Co.
 Linderoth 1391. 1392. 1404. Semb 1363. 1364.
 Lindner 1331. Nace 1415. Ridge 1419. Senden, van 1371.
 Linnekogel 1381. Nagy 1319. Riebensahm [1406]. Seyler 1431.
 Little Jr. 1367. Nandor 1376. Riedel 1341. Shaw 1314.
 Little, A. D., Inc. Nederlandsch Ind- Rietsema 1371. Shedlovsky 1322.
 1396.isch Instituut Rising Jr. 1405. Sheppard 1340.
 Lowe 1436. voor Rubberon- Roberts, J. 1431. Sherwin-Williams
 Lowenhein 1384. derzoek 1421. Roberts, S. M. Co. 1425.
 Lucas [1369]. Nepera Chemical 1408. Slinkle 1431.
 Ludwig 1401. Co., Inc. 1382. Robertson [1381]. Shukow 1309.
 Lui 1319. Nesen 1372. Robinson, A. L. Siebel 1402.
 Lukaschewitsch Neuert 1316. 1342. Steber 1310.
 1346. Neumann 1335. Robinson, I. R. Siepmann 1400.
 Lundberg 1414. Nieder 1351. 1402. Simon 1375.
 Lutzeyer 1379. Nieuwenkamp Robinson, J. E. Singh 1366.
 Lwoff 1309. [1335]. 1315. Siri [1369].
 Maas 1422. Nitschmann 1423. Robinson, K. W. Slawjanow 1423.
 McCreath 1411. Noller 1344. 1317. Smith 1419.
 McDonald 1351. Norris 1386. Robson 1344. Smidth F. L., & Co.
 MacEwan 1326. Nowikoff [1310]. Roe 1427. 1390.
 MacGarvey 1389. Oberholtz 1432. Röhm & Haas Co. Smirnow [1391].
 MacGillavry 1329. Obrecht 1376. 1419. Smirnow-Samkow
 McKeag 1320. Offutt 1342. 1419. 1335.
 McLaughlin 1395. O'Keefe Jr. 1401. Roehrich 1394. Smith C. R. 1333.
 1418.

Für Anzeigen im
Chemischen Zentralblatt
ist die
neue Anzeigenpreisliste
(Januar 1950) erschienen.

Wir bitten um Anforderungen!

Akademie-Verlag
Berlin NW 7

Verlag Chemie
Weinheim/Bergstraße

Jüngerer CHEMIKER

mit abgeschlossener Hochschulbildung,
möglichst mit Kenntnissen in der Mineral-
öl-Chemie, für Betrieb und Labor, ge-
sucht. Bewerbungen mit Lebenslauf und
Zeugnisabschriften unter Angabe von
Gehaltsansprüchen erbeten an

Hydrierwerk Zeitz
der Sowjetischen Staatlichen
Aktiengesellschaft „Synthese“
(19a) Zeitz 2

NEUERSCHEINUNG

E. HEIDEBROEK

Das Verhalten von zähen Flüssigkeiten, insbesondere Schmierflüssigkeiten, in engen Spalten

In Erweiterung eines vor der Akademie gehaltenen Referates werden das Wesen des Schmiervorganges, ausgehend von der hydrodynamischen Schmiertheorie, und besonders das Verhalten der Schmierstoffe im Gebiet der Grenzschichtenreibung behandelt. Es werden eine Reihe von Versuchsmethoden beschrieben, die in den letzten Jahren im Institut des Verfassers entwickelt wurden und auf technisch-physikalischer Grundlage die Schmiereignung der hierzu verwandten zähen Flüssigkeiten in Annäherung an technische Schmiervorgänge genau zu definieren gestatten.

(In: Berichte ü. d. Verhdlg. d. Sächs. Akad. d. Wiss. z. Leipzig)

40 Seiten, 24 Abbildungen · 1950 · DM 5,80
(Bestell- und Verlagsnummer: 2027/97/6)

Bestellungen an eine Buchhandlung oder den Verlag erbeten

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N N W 7

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Das nunmehr zusammengelegte Chemische Zentralblatt
erscheint neben der Normalausgabe auch als

einseitig bedruckte Ausgabe

Bezugspreis DM 75.— vierteljährlich

Bestellungen bitten wir baldmöglichst aufzugeben

Akademie-Verlag, Berlin NW 7 — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

Die Aufgabe von Anzeigen kann sowohl beim Akademie-Verlag, Berlin, als auch beim Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße, erfolgen.



Für Anzeigen im
Chemischen Zentralblatt
Ist die
neue Anzeigenpreisliste
(Januar 1950) erschienen.

Wir bitten um Anforderungen!

Akademie-Verlag
Berlin NW 7

Verlag Chemie
Weinheim/Bergstraße

Jüngerer CHEMIKER

mit abgeschlossener Hochschulbildung,
möglichst mit Kenntnissen in der Mineral-
öl-Chemie, für Betrieb und Labor, ge-
sucht. Bewerbungen mit Lebenslauf und
Zeugnisabschriften unter Angabe von
Gehaltsansprüchen erbeten an

Hydrierwerk Zeitz
der Sowjetischen Staatlichen
Aktiengesellschaft „Synthese“
(19a) Zeitz 2

NEUERSCHEINUNG

E. HEIDEBROEK

Das Verhalten von zähen Flüssigkeiten, insbesondere Schmierflüssigkeiten, in engen Spalten

In Erweiterung eines vor der Akademie gehaltenen Referates werden das Wesen des Schmiervorganges, ausgehend von der hydrodynamischen Schmiertheorie, und besonders das Verhalten der Schmierstoffe im Gebiet der Grenzschichtenreibung behandelt. Es werden eine Reihe von Versuchsmethoden beschrieben, die in den letzten Jahren im Institut des Verfassers entwickelt wurden und auf technisch-physikalischer Grundlage die Schmiereignung der hierzu verwandten zähen Flüssigkeiten in Annäherung an technische Schmiervorgänge genau zu definieren gestatten.

(In: Berichte ü. d. Verhdlg. d. Sachs. Akad. d. Wiss. z. Leipzig)

40 Seiten, 24 Abbildungen · 1950 · DM 5,80
(Bestell- und Verlagsnummer: 2027/97/6)

Bestellungen an eine Buchhandlung oder den Verlag erbeten

AKADEMIE - VERLAG · BERLIN NW 7

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Das nunmehr zusammengelegte Chemische Zentralblatt
erscheint neben der Normalausgabe auch als

einseitig bedruckte Ausgabe

Bezugspreis DM 75.— vierteljährlich

Bestellungen bitten wir baldmöglichst aufzugeben

Akademie-Verlag, Berlin NW 7 — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

Die Aufgabe von Anzeigen kann sowohl beim Akademie-Verlag, Berlin, als auch beim Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße, erfolgen.

