

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 Pflücke

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

121. Jahrgang
1950



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

Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie	1437	H. Angewandte Chemie	1514
A ₁ Atombausteine. Atome. Moleküle	1440	I. Allgemeine chemische Technologie	1514
A ₂ Elektrizität. Magnetism. Elektrochemie	1447	II. Feuerschutz. Rettungswesen	—
A ₃ Thermodynamik. Thermochemie	1450	III. Elektrotechnik	1515
A ₄ Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.	1451	IV. Wasser. Abwasser	1517
A ₅ Strukturforschung	1452	V. Anorganische Industrie	1518
B. Anorganische Chemie	1455	VI. Silicatechemie. Baustoffe	1519
C. Mineralogische und geologische Chemie	1458	VII. Agrikulturchemie. Schädlings- bekämpfung	1521
D. Organische Chemie	1460	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metall- verarbeitung	1523
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	1460	IX. Organische Industrie	1530
D ₂ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe	1467	X. Färberei. Organische Farbstoffe	1533
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside	—	XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur- harze	1535
Alkaloide	—	b) Polyplaste (Kunstharze. Plast. Massen)	1535
Terpene	—	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata	1539
Natürliche Farbstoffe	—	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik	1540
Gallensäuren. Sterine	—	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke	—
Hormone. Vitamine	1486	XV. Gärungsindustrie	1541
Andere Naturstoffe	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	1542
D ₃ Makromolekulare Chemie	1489	XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.	1544
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin	1490	XVIII. a) Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum	1546
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	1490	b) Textilfasern	1546
E ₂ Enzymologie. Gärung	1491	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle	1550
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog.	1492	XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel	—
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	1494	XXI. Leder. Gerbstoffe	—
E ₅ Tierchemie und -physiologie	1495	XXII. Leim. Klebstoffe usw.	—
E ₆ Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene	1499	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate	—
F. Pharmazie. Desinfektion	1504	XXIV. Photographie	1554
G. Analyse. Laboratorium	1510		
a) Elemente u. anorganische Verbindungen	1512		
b) Organische Verbindungen	—		
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren	—		
d) Medizinische und toxikologische Analyse	—		

Bibliographien: 1440. 1447. 1459. 1490. 1491. 1499. 1504. 1514. 1515. 1517. 1521. 1538. 1541. 1544. 1545.

Namenregister

- Abbott Laboratories 1509. 1510.
Aberdies 1503.
Abrilkossov 1437.
Adalr 1442.
Aebi 1491.
Aktiebolaget
Pharmaka 1532.
Aktieselskabet
Ardal Verk 1528.
Aktieselskabet
Titania 1527.
Algemeene Kunst-
zijde Unie N. V.
1534.
All-Sade 1467.
Alljewa 1467.
Allan 1463.
Altman 1498.
American Cyana-
mid Co. 1527.
1532. 1534. 1538.
Amiard 1488.
Andrew 1535.
Angiolani 1522.
Anslow 1464.
Arafa 1454.
Argo 1442.
Armco Steel Corp.
1529.
Arnold 1473.
Artmann [1514].
Astaldi 1497.
Atkinson 1463.
Auerbach 1448.
Baegle 1470.
Baker 1452.
Balandin 1463.
Balaschew 1547.
Baldini 1497.
Ballard, C. W. 1513.
Ballard, E. J. 1513.
Banerjee 1497.
Barkas 1441.
Barron [1538].
Barschall 1442.
Bartlett [1515].
Basu 1442.
Bauer 1437.
Bechmann 1448.
Beckel 1546.
Becker 1457.
Behrens, G. 1494.
Behrens, H. 1446.
Bein 1495.
Beljankin 1519.
Bell 1449.
Bell Telephone
Mfg. Co., Soc. An.
1516.
Belter 1545.
Bernstein 1539.
Berringer 1500.
Bézier [1514].
Bieber 1528.
Biggerstaff 1487.
Birch 1467.
Bishop 1514.
Blitter 1441.
Blanke 1501.
Bloch 1438.
Bock 1503.
Bockelman 1442.
Böckmann [1490].
Bogglnd 1442.
Böhlan 1501.
Bogdanow 1543.
Bonner, J. 1494.
Bonner, T. W. 1443.
Bourry 1536.
Bowen 1547.
Bragg 1445.
Brandstätter 1467.
Brithlish Resin Pro-
ducts Ltd. 1537.
Brooks 1552.
Brosi 1539.
Brown 1443.
Browning 1504.
Brusset 1490.
Bückner 1518.
Bülow, v. 1459.
Bulachowa 1513.
Burkhart 1445.
Burrows 1492.
Bushra 1475.
Cabel 1514.
Cady 1459.
Canfield 1526.
Carmack 1464.
Carnegie-Illinois
Steel Corp. 1528.
Carr 1451.
Casty 1533.
C. D. Patents Ltd.
1512.
Celanese Corp. of
America 1534.
1546.
Chalvet 1456.
Champion Paper
& Fibre Co. 1546.
Chaplo 1489.
Chapman Valve
Mfg. Co. 1527.
Charlot [1514].
Charmatz 1494.
Chauveau 1512.
Cheetham 1551.
Chulski 1456.
Ciba Akt.-Ges. 1549.
Ciba Soc. An. 1510.
Clarke, J. R. 1478.
1480.
Clarke, J. T. 1451.
Clemmer 1514.
Coad 1470.
Cojan 1446.
Commercial Sol-
vents Corp. 1530.
Comp. Générale de
Radiologie 1514.
Corbett 1445.
Corning Glass
Works 1520. 1538.
Coursey 1515.
Cremer 1456.
Cross 1446.
Crowe 1483.
Culvern 1449.
Custance 1511.
Daton 1445.
Danciger Oil
& Refining Co.
1553.
Datlow 1550.
Dauben 1470.
Daudel 1456.
Dean jr. 1480.
Degering 1531.
Deibner 1513.
Deutsch 1450.
Dickinson 1441.
Diemlinger 1445.
Diencs 1536.
Dirschel 1495.
Dixon 1462.
Doerell 1521.
Dognon 1439. 1440.
Dolliver 1493.
Dombrow 1505.
Dormael, van 1554.
Dow Chemical Co.
1519. 1538.
Draganu 1449.
Dreyspring 1521.
Duclaux 1451.
Dunlop 1500.
Duclau 1451
Dunlop 1500.
Du Pont de Ne-
mours, E. I.,
& Co. 1515. 1523.
1530. 1531. 1543.
Dupuis 1512.
Duval 1512.
Eastman Kodak Co.
1531. 1556.
Elektrokemiska
Aktiebolaget 1522.
Ellis, B. 1497.
Ellis, G. H. 1546.
Ellöd 1548.
Emeléus 1444.
Emerson jr. [1499].
Engelhardt 1519.
Engwicht 1541.
Eucken 1438.
Evans 1443.
Everbart 1442.
Faasch 1555.
Fan 1448.
Farahat 1486.
Farkas 1438.
Farrar jr. 1459.
Faul 1458.
Fearon 1444.
Fischer 1483. 1485.
Flood 1456.
Förland 1456.
Food Machinery and
Chemical Corp.
1518.
Forsham [1499].
Foster, G. E. 1473.
Foster, R. T. 1475.
1442.
Franke 1498.
Freler 1440.
Freimuth 1544.
Frey 1536.
Frick 1497.
Fricke 1439.
Friederiszick 1501
Friedhelm 1532.
Gaede 1500.
Galster [1490].
Gauguin [1514].
Gaydon 1446.
Gelger 1495.
Gelgy, I. R.,
Akt.-Ges. 1506.
Geller 1523.
General Electric Co.
1520. 1540.
Gent 1510.
Gericke 1521.
Gerzfeld 1546.
Ghosh 1497.
Gilbert 1530.
Gillieson 1511.
Gittings 1442.
Glaser 1478.
Glenfield & Kenne-
dy Ltd. 1515.
Göllner 1527.
Görlich 1449.
Goldberg 1466.
Golden 1445.
Goldstein 1442.
Goodwin 1462.
Gorbunow 1453.
Grant 1444.
Greiner 1551.
Grems 1452.
Grilly 1451.
Gröninger 1544.
Gross, F. 1496.
Groß, R. 1503.
Grote 1501.
Grothe 1512.
Gruhl 1525.
Gubner 1508.
GudrinJetze 1473.
Guerrant 1542.
Guntler 1453.
Gupta 1467.
Guthrie 1547.
Hackerman 1527.
Haefl 1445.
Haissinsky 1455.
Haldane 1463.
Hamlin 1483. 1485.
Hammel 1451.
Hannay 1448.
Hanofsky [1514].
Hantschmann 1500.
Harbison-Walker
Refractories Co.
1519.
Hargreaves 1454.
Harris Research
Laboratories 1550.
Hartek 1459.
Hartford National
Bank and Trust
Co. 1516. 1517.
Haskelberg 1541.
Hauck 1536.
Hayward 1438.
Hees 1533.
Heiman 1444.
Hein 1457.
Helenen 1496.
Heinz 1521.
Heiss 1542.
Hellmann 1482.
Hemmendinger
1442.
Hendee 1551.
Hennig 1493.
Hepenstrick 1512.
Herold 1498.
Heyn 1548.
Heyne 1449.
Higgins 1511.
Hill, A. G. 1447.
Hill, J. E. 1443.
Hill, T. L. 1452.
Hind 1542.
Hinde 1523.
Hobbs 1456.
Hodge [1504].
Hohenner 1503.
Honour 1445.
Hopp 1503.
Hornyak 1442.
Horrex 1489.
Houdry Process
Corp 1536.
Howe 1468. 1469.
Hsieh 1464.
Huber 1542.
Hultsch 1535.
Humml, v. 1524.
Hylland 1516.
Ikenberry 1526.
Imelik 1490.
Imperial Chemical
Industries Ltd.
1507. 1509. 1549.
Ingelman 1491.
International Latex
Processes Ltd.
1539.
International
Nickel Co., Inc.
1528.
Iwanow 1519.
Jackson 1460.
Jandorf 1498.
Jarvis 1442.
Jauch 1440.
Jeener 1490.
Jlcwood Ltd. 1546.
Johnson 1449.
Johnson Service Co.
1514.
Johnston 1451.
Jones, M. E. 1539.
Jones, S. 1551.
Jorde 1501.
Kaess 1543.
Kallert 1543.
Kallweit 1456.
Kargin 1489.
Karpatschew 1450.
Karrasch 1496.
Kasper 1452.
Katcoff 1443.
Kellogg, M. W., Co.
1545.
Kendall Co. 1539.
Kerckhoff 1502.
Kessler 1501.
Ketelaar 1437.
Kiese 1499. 1500.
King, E. L. 1451.
King, L. D. P. 1442.
Kinkel 1501.
Kinkel-Diercks 1501.
Klvenson 1511.
Kleber 1542.
Klosa 1500.
Knoll 1519.
Knoll Akt.-Ges.
Chemische Fa-
briken 1509.
Knorr 1497.
Koch 1490.
Kodak-Paté 1555.
Koelliker 1521.
Koller 1497.
Konrads 1504.
Konzett 1502.
Koppers, Co. Inc.
1552.
Kordes 1457.
Koschlewa 1467.
Kotte 1525.
Krähenbühl 1533.
Kraimer 1525.
Krammes 1533.
Krasner 1466.
Krebs 1515.
Kropp 1495.
Krügel 1521.
Kubach 1439.
Kubil 1512.
Küchler 1447.
Kühweln 1551.
Kühnau 1542.
Kukina 1643.
Kulman [1440].
Kusserow, v. 1491.
Laas 1540.
LaFleur 1548.
Laldler 1446.
Lamb 1490.
Lander 1457.
Landgraf jr. 1453.
Landler 1489.
Lanzendorf 1524.
Larner 1498.
Lasstfire 1460.
Lauritsen 1442.
Lawrie 1514.
Leavitt 1464.
Le Bot 1510.
Lecoq 1493.
Leininger 1456

Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 18

3. Mai

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Tilston, *Das Lehren von Symbolen, Formeln und Gleichungen im Chemieunterricht.* Vorschläge für den Schulunterricht. (School Sci. Rev. 30. 429—32. Juni 1949.) STUDD. 6

Leon McCulloch, *Demonstrieren der Grenzflächenspannung.* Ähnlich dem bekannten Verh. von Campher auf W. bewegen sich Stückchen von Phenylelessigsäure, die wegen ihrer kleineren Lösungsgeschwindigkeit vorzuziehen ist, um so lebhafter auf der Grenzfläche zwischen W. u. organ. Fl., je kleiner sie sind. Oberflächenakt. Zusätze bremsen die Bewegungen ab. (J. chem. Educat. 28. 338. Juni 1949. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Co.) BLUMRICH. 6

Edmond Bauer, *Wasserstoffbindung. Elektrostatische Theorie einiger Vorgänge.* Vortrag. Die geschichtliche Entw. der H-Bindung wird beschrieben. Eine Reihe von Beobachtungen u. Berechnungen, die auf diesem Gebiet in den Jahren 1932—38 gemacht worden sind, sowie die zur Erläuterung einiger Vorgänge aufgestellten Theorien werden noch einmal zusammengefaßt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 420—24. Juli/Aug. 1949.) WESLY. 15

J. A. A. Ketelaar, *Die Energetik der Wasserstoffbindung.* Das von VAN VELDEN u. KETELAAR vorgeschlagene Verf. (Chem. Weekbl. 43. [1947.] 401) zur Berechnung der Energie der H-Bindung wird zur Aufklärung der Natur der wss. NH_3 -Lsgg. angewandt. In diesen bestehen 3 miteinander verknüpfte Gleichgewichte (s. nebenst. Formeln). Spektroskop. Messungen u. Berechnungen der Dissoziationswärme zeigen, daß, wenn es ein Hydroxyd NH_4OH gibt, dieses ein starker Elektrolyt sein muß. Nimmt man daher an, daß nur das Gleichgewicht a bedeutungsvoll ist, so muß man die große Löslichkeit des NH_3 in W. u. die hohe Lösungswärme erklären. Das NH_3 -Mol. unterliegt in wss. Lsg. der Solvatisierung, die von 2 durch H-Bindung verknüpften Isomeren bewerkstelligt sein kann (s. nebenst. Formel). Die Berechnung a) $H-O-H \dots N$ —H —H
 H_2O 1st Zentralatom —H
 H
 b) $H-O \dots H-N$ —H —H
 NH_3 1st Zentralatom —H
 WESLY. 15

Das Diagramm zeigt die Gleichgewichte zwischen NH_3 in Lösung, NH_4^+ und OH^- . Die Reaktionen sind wie folgt dargestellt:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Die Gleichgewichte sind wie folgt beschriftet:

- a) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
- b) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O$
- c) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + OH^-$

A. R. Ubbelohde, *Die thermischen Eigenschaften der Wasserstoffbindung in den Kristallen.* Zur Aufklärung der Frage, in welchem Maße besondere Resonanzkräfte zur Energie der H-Bindung in den Kristallen beitragen, kann man sich verschied. therm. Eig. zunutze machen. Ein Verf. besteht darin, die Veränderung der Länge der H-Bindung zu messen, wenn der H durch D ersetzt wird. Durch Vgl. dieser „isotop.“ Wrkg. mit der therm. Dehnung der Bindung durch Temperaturänderung kann man den durch Protonenaustausch verursachten energet. Beitrag berechnen. Eine Übersicht über die bereits verfügbaren Messungen führt zu der Annahme, daß dieser Beitrag nur im Falle gewisser „kurzer“ H-Bindungen einen nennenswerten Teil der gesamten Assoziationsenergie der Bindung darstellt. Ein weiteres Verf. besteht in der Feststellung, wie sich die Polarisierbarkeit der H-Bindungen in den Kristallen verhält, wenn sich das Kristallgitter infolge Abkühlung zusammenzieht u. sich dadurch auch die H-Bindungen verkürzen. Für den unteren CURIE-Punkt des *Seignettesalzes* wird eine Erklärung gegeben, die davon ausgeht, daß sich das H-Atom beim Zusammenziehen der H-Bindung gegen die Mitte der Bindung verlagert. Verschied. sich aus dieser Anschauung ergebende Strukturbilder werden erörtert. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 429—37. Juli/Aug. 1949.) WESLY. 15

A. A. Abrikossow, *Zur Theorie der homogenen spontanen Ortho-Para-Übergänge von Wasserstoff bei niederen Temperaturen.* In Übereinstimmung mit dem Experiment erweist sich k (in der Formel $-d c/d t = k \cdot c^2$, in der c die Orthowasserstoffkonz. bedeutet) für $t \ll 1/w$ (w Übergangswahrscheinlichkeit) als annähernd konstant. Bei $t \sim 10^6$ sec

beginnt das berechnete k abzunehmen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 851—53. Sept. 1949. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 28

M. A. Riwin, *Über den Mechanismus der Reaktionsübertragung bei der Detonation von Gasen in Rohren*. Ausgehend von Detonationsverss. an einem Knallgas-Gemisch in einem engen Rohr, die zu einer effektiven Reaktionszeit von 10^{-6} sec führten, wird gezeigt, daß die Art des Übertragungsmechanismus nur in jedem konkreten Einzelfall entschieden werden kann, wobei die adiabat. Kompressionszündung durchaus nicht die einzige oder wahrscheinlichste Möglichkeit ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 875—78. 11/8. 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für chem. Physik.) AMBERGER. 28

L. Farkas, M. Lewin und R. Bloch, *Die Reaktion zwischen Hypochlorit und Bromiden*. Untersucht wird die Einw. von NaClO auf KBr unter Zusatz von NaOH in wss. Lsg., wodurch die p_H -Werte im Bereich von 10—14 variiert werden. In diesem p_H -Bereich wird das Bromid nur zu Hypobromit oxydiert, es entstehen keine nachweisbaren Mengen von Chlorat, Chlorit, Bromat u. Bromit. Die Rk. ist zweiter Ordnung, geschwindigkeitsbestimmend ist $\text{HClO} + \text{Br}^- \rightarrow \text{HOBr} + \text{Cl}^-$ mit $k = 1,77 \cdot 10^5$ Liter/Mol. Minute. Die Geschwindigkeitskonstante ist annähernd der Wasserstoffionenkonz. in der Lsg. proportional. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1988—91. Juni 1949. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Phys. Chem.) SCHÜTZA. 28

Philip Hayward und Don M. Yost, *Kinetik der Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Jodat-Ion*. Die allg. Hypothese, daß die unterphosphorige Säure in wss. Lsg. zugleich als n. sowie als akt. Form (Index I bzw. II) nebeneinander existiert u. daß die durch H^+ -Ionen katalysierte Umwandlung $\text{I} \rightarrow \text{II}$ relativ langsam erfolgt, wird durch die vorliegenden Untersuchungsergebnisse gestützt. Die Oxydation von H_3PO_2 durch JO_3^- nach dem Reaktionsschema (1) $\text{JO}_3^- + 3 \text{H}_3\text{PO}_2 = \text{J}^- + 3 \text{H}_3\text{PO}_3$ verläuft danach gemäß — $d(\text{JO}_3^-)/dt = \frac{k_1(\text{H}^+)(\text{H}_3\text{PO}_2)}{1 + k_2(\text{H}^+)/k_3(\text{JO}_3^-)}$. Hierbei sind k_1 , k_2 u. k_3 die Geschwindig-

keitskonstanten der Rkk.: $(\text{H}_3\text{PO}_2)_\text{I} \xrightleftharpoons[k_3]{k_1} (\text{H}_3\text{PO}_2)_\text{II} \xrightarrow{k_2}$ Reaktionsprodukte. Die Versuchs-

bedingungen werden durch die nach Beginn der Rk. (1) stattfindenden Neben-Rkk. (2) $(\text{JO}_3^-) - (\text{J}^-)$, (3) $(\text{JO}_3^-) - (\text{H}_3\text{PO}_3)$, (4) $(\text{J}^-) - (\text{H}_3\text{PO}_2)$ u. (5) $(\text{J}^-) - (\text{H}_3\text{PO}_3)$ erschwert. Während (3) nur von untergeordneter Bedeutung ist, können die Rk. (2) u. in ihrem Gefolge die Rkk. (4) u. (5) umgangen werden: 1. Durch Messung der Anfangsgeschwindigkeit von (1), 2. durch die Ggw. von AgCl bei der Rk. zur Reduzierung der J^- -Konz. u. 3. durch die Ggw. von n-Propanol zur Hemmung von (2). Als beste k_1 - u. k_1/k_2 -Werte bei 30° ergeben sich 9,7 bzw. 0,44/Mol. 1h, als entsprechende Anregungsenergien 17 u. 4,5 kcal/Mol. Im Vgl. zu anderen Reagenzien setzen sich die Jodat-Ionen nur langsam mit H_3PO_2 um. (J. Amer. chem. Soc. 71. 915—19. März 1949. Pasadena, California Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chem.) G. WOLFF. 28

E. Wicke, *Oxydische Kontakte und ihr Verhalten bei der Dehydrierung und Dehydratisierung*. Beim Vgl. der chem. u. physikal. Adsorption an verschied. Kontakten ergibt sich im allg., daß ein recht erheblicher Anteil der Kontaktfläche für die Bldg. der betreffenden Oberflächenverb. in Frage kommt. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die chem. Adsorptionen nur an therm. Gitterstörstellen oder sonst ausgezeichneten Orten der Oberfläche stattfinden. Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ scheint jedoch in dieser Hinsicht eine Ausnahme vorzuliegen, da hier nur ein geringer Teil der Oberfläche chem. adsorbiert. Die Dehydrierung u. Dehydratisierung läuft an solchen Stellen der Kontaktfläche ab, an denen eine Molekülkonstellation möglich ist, die in ihrer geometr. Struktur weitgehend den zu bildenden Reaktionsprodd. entspricht. Dabei spielen Oberflächenverb. des Kontaktes als Partner des akt. Übergangszustandes eine maßgebende Rolle. Bei den als Katalysatoren benutzten ZnO-Präpp. liegen die akt. Zentren auf n. Kristallflächen, bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ an im Gitterbau gesetzmäßig verankerten Störstellen. Die katalysierte Rk. benutzt weniger die sich nur langsam einstellenden Endzustände der chem. Adsorption an Reaktionspartnern bzw. -prodd., sondern verläuft vielmehr an schnellen sich einstellenden Zwischenzuständen dieser chem. Adsorption. Infolge der verhältnismäßig dichten Besetzung der Kontaktfläche mit Reaktionspartnern, -prodd. bzw. katalyt. mitwirkenden Oberflächenverb. treten energet. Wechselwirkungen auf, die häufig eine lineare Abhängigkeit der Adsorptionswärmen u. der Aktivierungsenergien von der Belegungsichte verursachen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 279—85. Okt. 1949.) SCHÜTZA. 31

A. Eucken, *Die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Nickelkontakten*. 1. Mitt. Die Adsorption des Wasserstoffs an Nickel. Aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hergestelltes NiO wird bei 280° in H_2 red. u. an dem entstandenen Ni werden die Isothermen, Isobaren u.

Isosteren des Wasserstoffs im Temperaturgebiet von unter 0 bis ca. 270° bei Drucken von ca. 0,001—0,25 mm untersucht. Die spezif. Oberfläche des Ni wurde aus Ar-Isothermen hergeleitet, die jeweilige Belegungsdichte ist daher aus der adsorbierten H₂-Menge bekannt. Die Adsorptionswärme wird calorimetr. gemessen, die differentiale Adsorptionswärme ist zwischen 0 u. 20° durch die Belegungsdichte Θ ausdrückbar: $W_a = 21,2 - 18,0 \Theta_H$ kcal/Mol. Aus den Adsorptionskurven wird die Adsorptionswärme unter der Annahme atomarer u. mol. Bedeckung berechnet, es zeigt sich, daß nur die Werte für atomare Bedeckung gut mit den calorimetr. gemessenen übereinstimmen. Die Adsorption wird nun folgendermaßen gedeutet: Es sind nicht verschied. Zentren TAYLORScher Auffassung vorhanden, sondern es existieren verschied. adsorbierte Zustände. Nach anfänglich mol. Adsorption geht der H₂ in atomaren Zustand unter möglichst gleichmäßiger Verteilung auf der Oberfläche über. Wird in diesem Zustande erneut H₂ zusätzlich adsorbiert, so erfolgt dies schwieriger, als wenn die gesamte Menge gleich zu Anfang adsorbiert worden wäre. Die gleichmäßig verteilten H-Atome sättigen die Oberfläche ab u. setzen der zusätzlichen Adsorption mehr Widerstand entgegen als bei ungleichmäßiger Verteilung. Die gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Teilchen macht sich dann auch z. B. in der linearen Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Besetzungsdichte bemerkbar. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 235—90. Okt. 1949. Göttingen, Univ.) SCHÜTZA. 31

R. Fricke und J. Kubach, *Untersuchung der Umwandlungsvorgänge bei der Reaktionsfolge $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{CuO}$ in reiner Substanz und auf Kieselgur als Träger mit der Emaniermethode Otto Hahns nebst einigen Bemerkungen über den „Kupferturm“*. 96. Mitt. über feste aktive Stoffe. (95. vgl. MEYER u. RONGE, C. 1940. I. 97.) Vff. untersuchten mit der Emaniermeth. (unter Radiothoriumzusatz) aufeinanderfolgende Redd. u. Oxydationen vergleichend bei der jeweiligen Reaktionstemp. u. nach jedesmaligem Abschrecken auf Raumtemperatur. Es wurden laufend die Gewichtsabnahmen bzw. -zunahmen der Präpp. bestimmt u. Röntgenaufnahmen hergestellt. Bei der therm. Überführung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in CuO wurde der deutliche Hinweis auf die Existenz von $\text{Cu}(\text{II})$ -Hydroxyden mit niedrigerem Wassergeh. gefunden. Bei der Red. von CuO hingegen wurde ein Ausspüleffekt beobachtet, den das bei der Red. entstehende W. durch Mitreißen von Emanation bewirkt, weiter findet durch Gitterumwandlung eine Auflockerung des Gefüges statt, die etwa zurückgehaltener Emanation ein Entweichen erlaubt. Bei Verwendung von CuO in reiner Substanz wurde eine sehr frühe u. starke Rekristallisation des entstehenden Cu beobachtet, die bei dem Präp. auf Kieselgur fast völlig unterdrückt ist. Das nach der Red. entstandene Cu erwies sich beim reinen Präp. als pyrophor, beim Cu auf Kieselgur fehlte die Eig. wohl wegen des starken Überwiegens des Trägers (Gewicht 4:1). Aus den Reduktionskurven ergibt sich, daß mit geringerem Emaniervermögen auch die Reaktionsfähigkeit geringer wird. Die Unters. der Umwandlungsvorgänge bei der Wiederoxydation ergab, daß während des langsamen Einsetzens der Oxydation O₂ erst oberflächliche Oxydschichten bildet u. damit bes. an den Poren u. Eingängen der Capillaren des Präp. das Austreten der Emanation erschwert. Mit zunehmender Oxydation findet wieder eine Auflockerung des Gefüges statt. Etwa ab 175° wurde beim reinen Präp. ein zusätzlicher Effekt beobachtet: Aus dem Verlauf der Kurven läßt sich zunächst eine n. u. langsame, von außen nach innen verlaufende Oxydation ablesen. Bei 180° jedoch verglimmt das latent pyrophore Cu vollends spontan zu Cu_2O . Dabei findet eine rasche Gitterumlagerung u. Auflockerung statt, die von stürm. Entweichen aufgespeicherter Emanation begleitet ist. Nach dem Verglimmen setzt Rekristallisation ein. Beim Präp. auf Trägersubstanz wurde zunächst ein ausgeprägter „Verbackungs“-Effekt festgestellt, der nach ziemlich weit vorgeschrittener Oxydation rückläufig wird. Bei 200° liegt auch hier Cu_2O vor. Entsprechend der höheren Aktivität des Cu auf Kieselgur gegenüber reinem Cu erfolgen die Oxydationen bei tieferen Temperaturen. Das Vorliegen von Cu_2O wurde röntgenograph. bestätigt. Die Weiteroxydation zu CuO verläuft sehr langsam. Bei Oxydationsmessungen an stärker pyrophorem Cu findet die Verglimmung wesentlich früher statt, eine „Verbackung“ tritt nicht auf. Luft bewirkt ein früheres Verglimmen als der einige Prozent O₂ enthaltende Stickstoff. Vff. weisen auf die aus den Verss. hervorgehende rekristallisationsbehindernde Wrkg. der Kieselgur hin. Um die Reaktionsfähigkeit des Cu -Turmes zu erhalten, wird vorgeschlagen, diesen in Oxydation u. Red. bei 200 statt 160° arbeiten zu lassen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 76—82. März 1949. Stuttgart, TH, Labor. für anorgan. Chem. u. anorgan.-chem. Technol.) E. JAHN. 31

A. Dognon und Y. Simonot, *Ultraschall und Suspensionen: Thermische und lösende Wirkungen*. Rote Blutkörperchen werden durch Ultraschall leicht gelöst; die Lsg. ist oberhalb einer Blutkörperkonz. von ca. $\frac{1}{30}$ nicht mehr möglich. Die thermoelekt. Unters. verschied. stark konz., mit Ultraschall behandelte Suspensionen ergibt keinen krit. Konzentrationswert, zeigt aber Unterschiede im Vgl. mit W.: therm. Oscillationen u.

eine besondere Kurvenform. Kavitation zeigt sich in den untersuchten konz. Suspensionen nicht, was das Fehlen einer lösenden Wrkg. erklärt. Die Teilchen können sich unter der Ultraschalleinw. um einige Grad mehr als die in der Mitte der Suspension befindlichen Teilchen erwärmen. Die während u. nach der Ultraschalleinw. aufgenommenen Erwärmungs- u. Abkühlungskurven zeigen starke Unterschiede, je nachdem, ob die Fl. Kavitation zeigt (gewöhnliches W., verd. Suspensionen) oder nicht (entgastetes W., konz. Suspensionen). Im 1. Fall mißt ein Thermoelement die Flüssigkeitstemperatur. Im 2. Fall erwärmt sich die Fl. selbst, u. die Temp. fällt wieder, sobald die Schwingung aufhört. Die Ursache ist zweifellos in einem Unterschied der Schwingungszustände der Systeme, die eine Kavitation, u. der Systeme, die keine Kavitation zeigen, begründet. Der Unterschied zeigt sich auch durch das Fehlen jeder lösenden Wrkg. u. jeder zertrümmernden Wrkg. des Ultraschalls beim Fehlen der Kavitation. Die Vorgänge verlaufen in einer Richtung, die der zu erwartenden entgegengesetzt ist. Im Falle der keine Kavitation zeigenden Lsgg. erfolgt eine Eigenerwärmung des Thermoelementes, die man einer mechan. Oberflächenwrkg. zuschreiben geneigt ist. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 396—400. Juli/Aug. 1949. Paris, Fac. de Médecine, Labor. de physique.) WESLY. 60

A. Dognon und Y. Simonot, *Ultraschall und Suspensionen: Thermische und lösende Wirkungen*. Auszug aus vorst. referierter Arbeit. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 151—52. Mai/Juni 1949.) WESLY. 60

A. G. Kulman, *Physikalische und Kolloidchemie*. M. Pischtschepromisdat. 1949. (446 S.) 14 Rbl. (russ.).

—, *Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1947*. Vol. 44. London: The Chemical Society. 1948. (327 S.) s. 20.—

—, *Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1948*. Vol. 45. London: The Chemical Society. 1949. (379 S.) s. 25.—

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

K. M. Watson und J. M. Jauch, *Phänomenologische Quantenelektrodynamik*. 3. Mitt. *Dispersion*. Nach der früher entwickelten Theorie (vgl. *Physic. Rev.* [2] 74. [1948.] 950. 1485) ist die von einem Teilchen, das sich mit einer Geschwindigkeit $u > c/n$ in einem brechenden Medium in Ruhe bewegt, emittierte Strahlungsleistung unendlich. Vff. dehnen die Quantentheorie des Strahlungsfeldes auf die Dispersion aus. Die ČERENKOV-(TSCHERENKOW)-Strahlung wird für ein ruhendes Dielektrikum u. ein bewegtes Elektron u. umgekehrt diskutiert. In jedem Fall stimmen die Ergebnisse mit denen der entsprechenden klass. Behandlung gut überein. (*Physic. Rev.* [2] 75. 1249—61. 15/4. 1949. Iowa Univ., Dep. of Phys.; Princeton, N. Y., Inst. for Advanced Study.) WEISS. 80

R. L. Rosenberg, *Der Energieverlust langsamer negativer Mesonen in Materie*. Vf. berechnet den durch Ionisation hervorgerufenen Energieverlust für Geschwindigkeiten des Mesons kleiner als die Bahngeschwindigkeit des Elektrons. Für den Energieverlust werden Zeiten in der Größenordnung von 10^{-12} Sek. u. Reichweiten von ca. 1μ gefunden. (Philos. Mag. [7] 40. 759—69. Juli 1949. Natal, Univ. Coll.) KIRSCHSTEIN. 85

Phyllis Freier, Edward P. Ney und Frank Oppenheimer, *Energien von schweren Kernen in der Höhenstrahlung*. Eine ziemlich große Zahl der Kerne in der kosm. Strahlung besitzt Energien von 0,5—0,7 BeV beim Eintritt in die Atmosphäre. Kerne mit Energien $< 0,5$ BeV/Nucleon können in das magnet. Erdfeld von der Vertikalen her eintreten bei einer Breite $< 51^\circ$ N magnet. Breite. Die Unters. der Vff. wurden bei einer magnet. Breite von 55° N durchgeführt. Der gemessene totale Fluß schwerer Kerne für $Z > 10$ ist $2,1 \pm 3 \cdot 10^{-4}/\text{cm}^2 \cdot \text{Sek. ster.}$ unter der Annahme, daß durch die Emulsion 100% der Kerne registriert werden. Vergleicht man diesen Strom mit dem mittels einer V 2 bei einer magnet. Breite von 41° N festgestellten, so zeigt sich, daß 450 Protonen für jeden Kern mit $Z > 10$ vorhanden sind. Benutzt man andererseits die Daten von HARRISON u. BROWN über die natürlichen Häufigkeiten der Elemente, um den relativen Strom der Kerne abzuschätzen, werden ca. 2000 Protonen für jeden solchen schweren Kern erwartet. Diese Diskrepanz läßt sich beseitigen, wenn man annimmt, daß der Protonenstrom zwischen 41 u. 55° Breite größer wird. Unter Benutzung der Daten von MILLIKAN, NEHER, PICKERING (*Physic. Rev.* [2] 66. [1944.] 295) über die Zunahme der Ionisation in großen Höhen zwischen 41 u. 56° N magnet. Breite wurde die Zunahme des prim. Stroms abgeschätzt. Aus den Daten von MILLIKAN, NEHER, PICKERING folgt, daß der Strom in diesem Intervall um einen Faktor von ca. 5 zunimmt; dies ist in Übereinstimmung mit einem Differential-exponentialgesetz mit dem Exponenten $-2,3$. Wenn diese Deutung richtig ist, dann würde der gemessene Strom der schweren Teilchen mit $Z > 10$ in Übereinstimmung mit den Schätzungen von HARRISON u. BROWN der relativen Häufigkeit der Elemente sein. (*Physic. Rev.* [2] 75. 991—92. 15/3. 1949. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 85

Walter H. Barkas, *Schwellenenergie für Mesonenproduktion*. Berechnet wurde die Schwellenenergie für die Erzeugung von Mesonen durch zusammenstoßende Systeme von Elementarteilchen. Die Berechnung kann durchgeführt werden durch eine einfache relativist. Erweiterung der bei der Herleitung von „Q“ u. der Schwellenstrahlenergie für gewöhnliche Kern-Rkk. benutzten Grundsätze. Die für mehrere typ. Rkk. errechneten Schwellenenergien sind tabellar. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 75. 1109—10. 1/4. 1949. San Francisco, Calif., Office of Naval Res.) GOTTFRIED. 85

G. Salvini und G. Tagliaferri, *Über die durchdringende Komponente der Luftschauer*. Vorl. Mitt. über Messungen der die Luftschauer der kosm. Strahlung begleitenden durchdringenden Teilchen. Es wird vermutet, daß die durchdringenden Teilchen durch die weiche Komponente nicht weit von der App., u. zwar im Absorber etwa in Abhängigkeit von dem Quadrat der Ordnungszahl des Absorbermaterials gebildet werden. (Physic. Rev. [2] 73. 261—62. 1/2. 1948. Mailand, Univ., Inst. für Physik.) STAGE. 85

G. Salvini und G. Tagliaferri, *Lokale Erzeugung von durchdringenden Teilchen in ausgedehnten Schauern*. Vff. hatten früher (vgl. vorst. Ref.) berichtet, daß in der Seitenverteilung der durchdringenden Teilchen von ausgedehnten Schauern Assoziationen auftreten u. hatten daraus geschlossen, daß die durchdringenden Teilchen gruppenweise zum Teil in den Absorbern erzeugt worden sind. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen BROADBENT u. JÁNOSSY (Proc. Roy. Soc., [London], Ser. A 192. [1948.] 364), während COCCONI u. GREISEN (C. 1949. II. 1158) sowie TREAT u. GREISEN (Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 414) zu abweichenden Resultaten kamen. Neuere Unterss. der Vff. erbrachten jedoch eine Bestätigung ihrer ersten Beobachtungen. Vff. glauben, daß die Unterschiede auf die verschied. experimentellen Anordnungen zurückzuführen sind. (Physic. Rev. [2] 75. 1112. 1/4. 1949. Mailand, Univ., Inst. für Physik.) GOTTFRIED. 85

Stefan Meyer, *Bemerkung zum natürlichen Aufbau und zur Häufigkeitsverteilung der chemischen Elemente*. (Vgl. SUSS, C. 1948. I. 429; II. 364.) Der systemat. Aufbau der Elemente aus Protonen u. Neutronen kann nicht nachgewiesen werden. Die natürlichen radioakt. Erscheinungen zeigen, daß Abbauten bestimmend u. für die Häufigkeitsverteilung ausschlaggebend sind. Für die Gesetzmäßigkeiten in den Häufigkeitszahlen der Elemente müssen 2 entgegengesetzte Momente unterschieden werden. 1. Systemat. Aufbau. Anstieg der Massenzahlen der artgleichen Elemente, schrittweise um $2p + 2n$ u. weiterhin immer vorherrschender um $2p + 4n$. 2. Systemat. Abbau, in Schritten gemäß den radioakt. Prozessen α , α , α , . . . u. α , β , β , α . 3. Dazu kommt die Aufspaltung der Atome mit den höchsten Ordnungszahlen in Bruchstücken von der Art mittelschwerer Atome. Da bei der Erdentstehung auch Transurane vorhanden gewesen sind, so können durch ihre stabilen Bruchstücke die Häufigkeiten einzelner Isotope der Jetztzeit beeinflusst sein. An einigen Beispielen (A — K, Cp, Rb u. Sm) wird gezeigt, daß Unregelmäßigkeiten in der Systematik der Häufigkeitsverteilungen durch gegenläufige Entstehungsweisen gedeutet werden können. (Z. Naturforsch. 4a. 84—87. Mai 1949. Wien.)

G. SCHMIDT. 90

Benno Lenhard, *Beziehungen zwischen der Kernladungszahl, effektiven Kernladungszahl und Verbrennungswärme*. Die Näherungsformel für die Berechnung der effektiven Kernladungszahlen aus den Kernladungszahlen u. Hauptquantenzahlen zeigt, daß auch für die Elemente mit den Kernladungszahlen 8, 57, 72—79, 89—92 gute Übereinstimmung zwischen den errechneten u. gemessenen Ionisierungsenergien vorhanden ist, während für die übrigen Elemente vermutlich wegen der COULOMB-Abstoßung zwischen den Hüll-elektronen mehr oder weniger große Abweichungen gegeben sind. Bei Anwendung der gleichen Formel für die Verbrennungswärmen von C, H u. den KW-stoffen liefert die Meth. sehr gute Werte für H u. O, einen etwas weniger guten für C. Vf. zeigt, daß die Gleichung auch Gültigkeit für die angeregten Atomzustände besitzt. (Z. Naturforsch. 4a. 257—61. Juli 1949. Kulmbach.)

G. SCHMIDT. 90

Francis Bitter, *Kernmomente*. Zur Beschreibung von Kernzuständen werden die Einzelergebnisse der neuesten Beobachtungen über magnet. Kernmomente, elektr. Quadrupolmomente u. elektr. Symmetrie des Kerns zusammengefaßt. Um auf die Abweichung von der sphär. Symmetrie des Kerns schließen zu können, ist es erforderlich, Angaben über die Dimension der Kerngröße zu erhalten. (Nucleonics 5. Nr. 4. 16—26. 41. Okt. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Phys.) G. SCHMIDT 90

W. C. Dickinson und T. F. Wimett, *Das magnetische Moment von ⁹Be*. Mittels der Meth. der magnet. Resonanzabsorption wurde das Frequenzverhältnis der kernmagnet. Resonanz von ⁹Be im Vgl. zum Proton bei 7000 Gauß gemessen. Unter Zugrundelegung eines von MILLMANN u. KUSCH gemessenen Betrages des Protonenmomentes ergibt sich: $\mu(^9\text{Be}) = (-) (1,17619 \pm 0,00034) \mu_N$. (Physic. Rev. [2] 75. 1769. 1/6. 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) DRECHSLER. 90

D. Basu, *Relativistische Streuung von Neutronen durch Protonen*. Vf. geht von einer relativist. invarianten LAGRANGE-Funktion aus. Für den Fall des Vektorfeldes u. des pseudoskalaren Mesonfeldes werden mit Einschluß der δ -Funktion die LAGRANGE-Funktionen angegeben u. eine allg. Theorie entwickelt. Die Ergebnisse werden dann auf die Streuung von Neutronen durch Protonen spezialisiert. Numer. Resultate der Wirkungsquerschnitte bei der Streuung werden für verschied. Werte der Energie in einer Tabelle zusammengestellt. Außerdem werden die Ergebnisse für die Gesamtwirkungsquerschnitte für das Vektorfeld u. das pseudoskalare Mesonfeld mit u. ohne δ -Funktion verglichen. Im Anhang wird auch auf die symm. Theorie eingegangen. (Proc. Roy. Irish Acad., Sect. A 52. 127—41. Juni 1949. Dublin, Inst. for Advanced Studies.) LIERMANN. 100

R. F. Taschek, G. A. Jarvis, A. Hemmendinger, G. G. Everhart und H. T. Gittings, *Eine Untersuchung über die Wechselwirkung von Protonen mit Tritium*. Es werden vorläufige Messungen des Streuquerschnittes von Tritium für Protonen u. des Reaktionsquerschnittes für die Rk. ${}^3\text{T}(p, n){}^3\text{He}$ mitgeteilt. Die Neutronenausbeute der Rk. ist groß u. man erhofft sich davon eine brauchbare Neutronenquelle. Die Schwellenenergie der Rk. ist scharf u. kann als Bezugspunkt in der Energieskala der Kernphysik Verwendung finden. Die Winkelverteilung der Streuung wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 75. 1361—65. 1/5. 1949. Los Alamos, New Mex., Sci. Labor.) O. ECKERT. 100

R. F. Taschek, G. A. Jarvis, H. V. Argo und A. Hemmendinger, *Bestimmung der Massendifferenz Neutron-Wasserstoff aus der Schwellenenergie der Reaktion ${}^3\text{T}(p, n){}^3\text{He}$* . Die Schwellenenergie der Rk. ${}^3\text{T}(p, n){}^3\text{He}$ wurde aus der Neutronenproduktion eines Protonenstrahles beim Auftreffen auf eine Zr-Platte, die T absorbiert hatte, zu 1019 keV bestimmt. Hieraus ergeben sich ein Q-Wert von $-763,7$ keV u. die Massendifferenz $n - \text{H}$ zu $782 \pm 1,5$ keV. (Physic. Rev. [2] 75. 1268—69. 15/4. 1949. Los Alamos, New Mex., Sci. Labor.) O. ECKERT. 100

L. D. P. King und Louis Goldstein, *Der Gesamtwirkungsquerschnitt des ${}^3\text{He}$ -Kernes für langsame Neutronen*. Mit langsamen Neutronen aus dem Uranmeiler wurde der Gesamtwirkungsquerschnitt des ${}^3\text{He}$ -Kernes nach der Durchlässigkeitsmeth. bestimmt. Der Gesamtwirkungsquerschnitt geht in dem gemessenen Energiebereich von 0,001—0,03 eV mit $1/v$ (v = Neutronengeschwindigkeit). Das Prod. $\sigma({}^3\text{He}) \cdot v$ hat den konstanten Wert $(11,2 \pm 0,5) \cdot 10^6$ barns \cdot m \cdot Sek. $^{-1}$. Die Ergebnisse werden in Verb. mit den Eigg. des ${}^1\text{He}$ -Kernes vom theoret. Standpunkt aus diskutiert. (Physic. Rev. [2] 75. 1366—69. 1/5. 1949. Los Alamos, New Mex., Sci. Labor.) O. ECKERT. 100

R. K. Adair, H. H. Barschall, C. K. Bockelman und O. Sala, *Gesamtwirkungsquerschnitt von Be, O, Na und Ca für schnelle Neutronen*. Der Gesamtwirkungsquerschnitt von Be, O, Na u. Ca wurde als Funktion der Neutronenenergie im Energiebereich von 30 bis 1000 keV untersucht. In Be wurde Resonanz bei 625 keV, in O bei 440 keV beobachtet. Na zeigt Resonanzstellen bei 60, 200, 235, 390, 445, 710, 790 u. 920 keV, Ca bei 150, 220, 255, 335, 440 u. 505 keV. Der Querschnitt für Ca hat im Bereich von 30—120 keV Werte $< 1,5$ barns u. erreicht zwischen den Resonanzstellen bei höheren Energien wiederum diesen Wert. (Physic. Rev. [2] 75. 1124—27. 15/4. 1949. Madison, Wisc., Univ.) O. ECKERT. 100

J. K. Bøggild und L. Minnhagen, *Eine Nebelkammeruntersuchung des Zerfalls von Lithium durch langsame Neutronen*. Gemessen wurden in einer Nebelkammer bei n. Temp. u. Druckverhältnissen die Reichweiten der Tritonen u. α -Teilchen aus der Rk. ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$. Gefunden wurde $R_\alpha = 10,4 \pm 0,2$ mm u. $R_T = 60,0$ mm. Unter Benutzung der von der Cornell Univ. herausgegebenen Kurven für die Beziehungen zwischen Energie u. Reichweiten für α -Teilchen u. Protonen wurden die folgenden Werte erhalten: $E_\alpha = 1,955$ MeV, $Q' = 7/3$, $E_\alpha = 4,56 \pm 0,08$ MeV u. $E_P = 0,937$ MeV, $Q'' = 7/4$, $3E_P = 4,92 \pm 0,03$ MeV, wo E_α die Energie eines α -Teilchens mit einer mittleren Reichweite von 10,4 mm u. E_P die eines Protons mit einer Reichweite von 20,0 mm ($1/3$ der Reichweite des Tritons) bedeuten. Die Tatsache, daß der Unterschied zwischen den beiden Werten von Q größer ist als der geschätzte maximale Fehler, zeigt an, daß wenigstens eine der Beziehungen Energie: Reichweite etwas falsch ist. Da nach neueren Messungen die Protonbeziehung zu hohe Werte liefert, wird im Falle von 10 mm Protonen von ca. 10% angenommen, daß der oben bestimmte Q-Wert richtig, der Protonwert dagegen falsch ist. Einen richtigen Protonwert erhält man, wenn man auf der Kurve für eine Reichweite von 20 mm für E_P einen Wert von 0,88 MeV nimmt, was einer Red. der Energie von ca. 6% entspricht. (Physic. Rev. [2] 75. 782—85. 1/3. 1949. Kopenhagen, Inst. for Theoretical Phys.) GOTTFRIED. 103

W. F. Hornyak und T. Lauritsen, *Die β -Zerfallsspektren von ${}^{12}\text{B}$ und ${}^8\text{Li}$* . Das nach der FERMI'schen Theorie des β -Zerfalls berechnete β -Zerfallsspekt. von ${}^8\text{Li}$ wird mit den experimentellen Beobachtungen verglichen. Theorie u. Experiment stimmen oberhalb

einer Elektronenenergie von 6,0 MeV sehr gut überein u. liefern eine Massendifferenz von ${}^8\text{Li} - 2\ {}^4\text{He}$ von $15,9 \pm 0,1$ MeV. Für die unterhalb 6,0 MeV bestehenden Diskrepanzen werden Erklärungsmöglichkeiten angegeben. Die CURIE-Darst. des β -Spektr. von ${}^{12}\text{B}$ oberhalb 6,0 MeV ist bis zur Endpunktenergie von $13,43 \pm 0,06$ MeV eine Gerade. Auch hier wird für die unterhalb 6,0 MeV beobachtete Nichtlinearität eine Erklärung gegeben. (Physic. Rev. [2] 75. 1462. 1/5. 1949. California Inst. of Technol.; Kellogg Radiation Labor.) O. ECKERT. 103

T. W. Bonner, J. E. Evans und J. E. Hill, *Eine genaue Bestimmung der Schwellenenergie für die Kernreaktion ${}^{12}\text{C} (d, n) {}^{13}\text{N}$* . Die Schwellenenergie dieser Rk. wird eindeutig bei 328 keV Deuteronenenergie gefunden. Der unter Zugrundelegung dieser Schwellenenergie sich ergebende Q-Wert beträgt $-0,281 \pm 0,003$ MeV. Aus diesem Wert u. anderen Zerfallsenergien errechnet sich eine Massendifferenz zwischen Neutron u. Proton von 0,77 MeV. (Physic. Rev. [2] 75. 1398—1400. 1/5. 1949. Houston, Tex., Rice Inst.) O. ECKERT. 103

Leon J. Brown und Seymour Katcoff, *Charakteristiken des 16,5-Minuten ${}^{94}\text{Y}$* . Bei einer Suche nach kurzlebigen Zerfallsprodd. von Y war festgestellt worden, daß die Halbwertszeit von ${}^{94}\text{Y}$ kürzer war als 20 Min., wie von HAHN u. STRASSMANN (Z. Physik 121. [1943.] 729; vgl. C. 1944. I. 205) angegeben worden war. Aus diesem Grund wurde die Halbwertszeit von ${}^{94}\text{Y}$ neu bestimmt. Das Isotope wurde aus den Zerfallsprodd. von U u. Pu isoliert. Für die meisten Y-Proben wurde die schwierige chem. Trennung der seltenen Erden mittels zweier Methoden vermieden. Bei der ersten Meth. wurde Gebrauch gemacht von dem großen Unterschied in der Reichweite der Zerfallsfragmente von Y u. den seltenen Erden. Im zweiten Fall wurde eine Uranylnitratlg. 3 Min. mit Neutronen bestrahlt. Innerhalb der nächsten 3,5 Min. wurden B, Y u. die Aktivitäten der seltenen Erden aus der Lsg. durch zweimalige Fällung von BaCrO_4 u. zweimalige LaF_3 -Fällung entfernt. Nach nochmaligem Warten von 1,5 Min. wurde ${}^{94}\text{Y}$ isoliert. Aus den β -Zerfallskurven u. γ -Zerfallskurven ergab sich eine mittlere Halbwertszeit von $16,5 \pm 1,0$ Minuten. Die maximale Energie der β -Strahlung ergab sich zu 5,4 MeV, die der γ -Strahlung zu 1,4 MeV. (J. chem. Physics 17. 497—98. Mai 1949. Los Alamos, New Mex., Univ. of California, Los Alamos Sci. Labor.) GOTTFRIED. 103

Seymour Katcoff und Leon J. Brown, *Suche nach kurzlebigen Y-, Zr- und Nb-Zerfallsprodukten*. In der zweiten Aufstellung der von dem Plutonium-Projekt herausgegebenen „Nuclei formed in Fission“ (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2411) bestehen eine große Anzahl von Lücken, wo man Zerfallsprodd. erwarten sollte. In den meisten Fällen wurden die fehlenden Kerne nicht identifiziert wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten u. ihrer relativ schwierigen chem. Isolierung. Von KATCOFF, MISKEL u. STANLEY ist nun kürzlich (Report La-659, Febr. 1948) eine Meth. angegeben worden, nach der in gewissen Fällen die chem. Methoden abgekürzt werden können, indem man die Zerfallsprodd. voneinander während des Beschießens trennt, indem man ihre verschied. Reichweiten in Luft benutzt. Läßt man kollimatisierte Zerfallsprodd. von einer dünnen Pu-Folie durch Luft bei 140 mm Druck fliegen u. stellt sehr dünne Zaponfilme in geeigneten Entfernungen von dem Pu auf, dann konnten ausgewählte Zerfallsfragmente gesammelt werden, die vollkommen getrennt waren von Fragmenten sehr verschied. Massen u. teilweise getrennt werden von Fragmenten von benachbarten Massenzahlen. Dieses Verf. erwies sich als sehr brauchbar bei der Trennung des Y von den Aktivitäten der seltenen Erden. Es konnte kein kürzerlebiger Y-Isotop festgestellt werden, als das schon bekannte ${}^{94}\text{Y}$ mit der Halbwertszeit von 16,5 Minuten. Bei Zr wurde festgestellt, daß kein Zr-Isotop mit Halbwertszeiten zwischen 3 Min. u. 17 Std. bei dem Zerfall in merklicher Menge auftritt. Bei dem Nb mußte ein neues Zerfallsprod. eine Halbwertszeit von weniger als 4 Min. besitzen. (J. chem. Physics 17. 505. Mai 1949. Los Alamos, New Mex., Univ. of California, Los Alamos Sci. Labor.) GOTTFRIED. 103

Charles L. Peacock und Allan C. G. Mitchell, *Zertrümmerung von ${}^{137}\text{Cs}$* . (Vgl. C. 1949. II. 382.) Mit einem 180° -Magnetspektrometer wurde das β -Strahlenspektr. von ${}^{137}\text{Cs}$ gemessen (Auflösungsvermögen ca. 1%). Mit dem GEIGER-MÜLLER-Zähler wurden Elektronen bis zu 3 keV herab nachgewiesen. Das Spektr. besteht aus 2 Gruppen: einer Hauptgruppe mit 0,521 MeV u. relativer Häufigkeit von 95% u. einer viel schwächeren Gruppe mit ca. 1,2 MeV u. 5% relativer Häufigkeit. Die FERMI-Kurve ist konkav zur Energieachse. Die Energie der inneren Austauschelektronen erzeugenden γ -Strahlung wurde wieder gemessen ($0,669 \pm 0,005$ MeV). Eine bei 25 keV beobachtete sehr schwache Linie wird den durch inneren Austausch der γ -Strahlen entstehenden AUGER-Elektronen zugeschrieben. Unter der Annahme, daß die Gruppe kleiner Energie zu der ersten verbotenen Klasse mit einer Spinänderung von ± 2 u. die mit der höheren Energie zu der 2. mit ± 3 gehört, wird für ${}^{137}\text{Cs}$ ein Spin von 9/2 vorausgesagt. (Physic. Rev. [2] 75. 1272—74. 15/4. 1949. Bloomington, Indiana Univ.) STEIL. 103

P. J. Grant und R. Richmond, *Der Zerfall von Thulium 170 und Rhenium 186*. Die Energien der beim Zerfall von ^{170}Tm u. ^{186}Re auftretenden Elektronen u. γ -Quanten wurden mittels Absorptions- u. Koinzidenzmethoden sowie mit einem Elektronenspektrometer mit magnet. Linsen gemessen. Sie betragen für das 127 Tage- ^{170}Tm : β -Strahlen $1,00 \pm 0,01$, $0,90 \pm 0,113$, $0,79 \pm 0,03$ u. $0,45 \pm 0,05$ MeV; γ -Strahlen $82,6 \pm 0,7$, 200 ± 10 u. 440 ± 20 keV u. für das 93 Std.- ^{186}Re : β -Strahlen $1,095 \pm 0,010$, $0,945 \pm 0,015$ u. $0,64 \pm 0,030$ MeV; γ -Strahlen 132 ± 1 u. 275 ± 5 keV. (Nature [London] 163. 840. 28/5. 1949. Cambridge, Cavendish Labor.) DRECHSLER. 103

D. A. Orth, L. Marquez, W. J. Heiman und D. H. Templeton, *Radioaktive, von Gold erzeugte Thalliumisotope*. Beim Beschießen von Au mit 38 MeV-He-Ionen wurden drei radioakt. Isotope von Tl erhalten. Die bei der chem. Trennung erhaltenen Tl-Fractionen enthielten den größten Teil der Radioaktivität. Au besitzt nur ein stabiles Isotop ^{197}Au . Die (α, n) -, $(\alpha, 2n)$ - u. $(\alpha, 3n)$ -Rkk., die zu erwarten sind, geben nur ^{200}Tl , ^{199}Tl u. ^{198}Tl . Die Halbwertszeiten betragen 1—8 Stdn., 7 Stdn. u. 27 Stunden. Unters. der Strahlungen unter Benutzung von Be-, Al- u. Pb-Absorbern ergaben in allen drei Perioden die Ggw. von Teilchen, L-Röntgenstrahlen u. γ -Strahlen. Die Elektronen hatten in jedem Fall in Al eine Reichweite entsprechend 0,4 MeV. Die energiereichsten γ -Strahlen besaßen eine Energie (durch Pb-Absorption) von über 1 MeV. Aus dem Charakter dieser Strahlungen ist mit Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß der Zerfall durch Elektroneneinfang verläuft. Dies schließt ^{197}Tl als eine der Aktivitäten aus, da es zu einem der ^{197}Hg -Isomeren zerfallen sollte. (Physic. Rev. [2] 75. 1100. 1/4. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. and Radiation Labor.) GOTTFRIED. 103

H. J. Emeléus, *Radioaktivität. Ihr Zusammentreffen mit der anorganischen Chemie*. Kurze Übersicht über die Chemie sowie experimentelle Unters. der radioakt. Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der U-Spaltung, der Chemie der Transurane u. der verschied. Meßmethoden zur Best. von Halbwertszeiten u. Intensitäten. Bei der Behandlung der Anwendung der radioakt. Substanzen wird auf die Eigg. der Spurenelemente unter besonderer Berücksichtigung der radioakt. Isotope von H, P, C, S u. J eingegangen. Auf die klin. Verwendung einiger radioakt. Substanzen wird hingewiesen. (Paint Technol. 14. 8—13. Jan. 1949.) GRAUE. 103

L. Marshall, *α -Teilchen aus der Kernspaltung, aufgezeichnet in photographischen Emulsionen*. 80 α -Teilchen großer Reichweite aus der ^{235}U -Spaltung wurden in der photograph. Platte beobachtet. Es scheint die Neigung zu bestehen, daß die mit der größten Energie behafteten α -Teilchen unter einem Winkel etwas größer als 90° das schwere Spaltprod. verlassen. Die Energie der α -Teilchen geht größtenteils auf Kosten der kinet. Energie der Spaltprodukte. Die Häufigkeit des Auftretens von α -Teilchen bei der Spaltung wird mit 1:230 angegeben. Die maximale Energie der α -Teilchen wird zu 26,4 MeV bestimmt. (Physic. Rev. [2] 75. 1339—44. 1/5. 1949. Chicago, Ill., Argonne National Labor. and Univ. of Chicago.) O. ECKERT. 104

Robert E. Fearon, *Neutronenauffindung*. Vf. beschreibt eine geophysikal. Meth., bei der die Neutronenaktivität der verschied. Gesteinsschichten der Erdoberfläche in Verb. mit einer definierten Neutronenvergleichsquelle bestimmt wird. Die Anordnung ist so getroffen, daß die von den Gesteinsschichten emittierten γ -Strahlen vernachlässigt werden können. Als Ursache der beobachteten Strahlungen werden u. a. strahlende Übergänge von angeregten Energiezuständen der durch unelast. Zusammenstöße mit schnellen Neutronen energet. angereicherten Kerne, Einfangstrahlung durch Neutronen, die ihre kinet. Energie im Gestein verloren haben, sowie Spaltung angesehen. Die verwendete App. wird beschrieben. Die Aussichten der Anwendung der Meth. auf die petroleum-erzeugende Industrie werden angeführt. (Nucleonics 4. Nr. 6. 30—42. Juni 1949. Tulsa, Okla.) G. SCHMIDT. 112

H. A. C. McKay und G. N. Walton, *Sicherheitskriterien bei der Ermittlung radioaktiver Abwässer*. Für die maximal zulässigen Ausschläge durch radioakt. verunreinigte Wasserproben werden Sicherheitswerte unter verschied. Versuchsbedingungen aufgestellt. Die Kriterien gelten für unbekannte Mischungen der verunreinigenden Isotope u. gründen sich auf eine Summenformel für die Gefahrenquellen aus den einzelnen Isotopen. Nach diesem Verf. läßt sich das gefährlichste Isotop mittels Absorbern oder durch den radioakt. Zerfall bestimmen. (Nucleonics 5. Nr. 2. 12—21. Aug. 1949. Harwell, England, Atomic Energy Res. Establ.) G. SCHMIDT. 112

—, *Anordnung zur Bestimmung radioaktiver Abfälle*. Nach Prüfung der physikal. Eigg. eines Isotops u. seines chem. u. biol. Verh. werden quantitative Kriterien für die Feststellung radioakt. Abfälle nach der Verdünnungs- u. Dispersionsmeth. einerseits u. der Begrenzungsmeth. u. Konzentrationsmeth. andererseits aufgestellt. Die verschied. Methoden finden vorläufig Anwendung auf ^{131}J , ^{32}P u. ^{14}C , welche zusammen ca. 90% der

Aktivität der bisher verwendeten radioakt. Isotope betragen. (Nucleonics 5, Nr. 2, 22—27. Aug. 1949. Oake Ridge, Tenn., AEC.) G. SCHMIDT. 112

Brian D. Corbett und A. J. Honour, *Ein automatisches Zeitmeßgerät für Radioaktivitätsmessungen*. Beschreibung des Geräts, mit dem man Spannungsschöße messen kann, die durch ionisierende Strahlung verursacht werden. — 3 Abb. u. 3 Schaltbilder. (Electronic Engng. 21, 341—45. Sept. 1949.) KIRSCHSTEIN. 112

M. I. Daion, *Selbstlöschende Geiger-Müller-Zähler geringer Wirksamkeit*. Die untersuchten selbstlöschenden GEIGER-MÜLLER-Zähler, welche mit H₂ u. A. gefüllt waren u. Durchmesser von 6, 7, 10 u. 20 mm hatten, ergaben ein ebenso stabiles Verh. wie die gewöhnlichen mit Ar u. A. gefüllten, deren Wirksamkeit bei gleichen Durchmessern mit 100% angesetzt werden kann. Der Pegel der Zähler geringerer Wirksamkeit von 76, 49 u. 30% ist etwas niedriger. Es ist zu beachten, daß die Wirksamkeit davon abhängt, wie die Teilchen durch den Zähler hindurchtreten. Wenn die Teilchen durch das Zentrum des Zählers laufen, ergibt sich ein Wirksamkeitsanstieg auf 54—84%. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64, 305—08. 21/1. 1949. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KUNZE. 112

K. Sprenger, *Selbstschreibender Impulzzähler, beispielsweise zur Registrierung der kosmischen Strahlung*. Es wird ein Registriergerät beschrieben, das zur automat. Registrierung des zeitlichen Verlaufs der kosm. Strahlung konstruiert wurde, darüber hinaus jedoch auch dazu geeignet ist, Meßreihen irgendwelcher Impulzzahlen aufzuzeichnen. (Z. Meteorol. 3, 206—08. Juli 1949.) O. ECKERT. 112

W. Dieminger und H. G. Möller, *Zur magnetischen Dreifach-Aufspaltung in der Ionosphäre*. Die ursprünglich nur in hohen Breiten bisweilen erhaltene dritte Komponente der F-Reflexion ist auch in mittleren Breiten beobachtet worden; ihre Entstehung wird theoret. gedeutet. Beim Auftreten der dritten Komponente zeigen die Durchdrehaufnahmen 2 Dubletts, entsprechend der quasitransversalen u. der quasilongitudinalen Ausbreitung, welche die außerordentliche Komponente gemeinsam haben. (Naturwiss. 36, 56—57. Mai 1949. Lindau über North./Han., Inst. für Ionosphärenforschung.) SCHOENECK. 113

K. Burkhart, *Deutung erdmagnetischer Sturmvariationen durch Stoßionisation*. Der bisherigen Erklärung der magnet. Stürme durch unipolar geladene Korpuskularströme von der Sonne, stellt Vf. die Deutung durch einen den Ionisationsschwankungen stark unterliegenden Ringstrom mit einem magnet. Störungsvektor, der dem Erdaußenfeld entgegengerichtet ist, gegenüber. Bei Störungen dringen Korpuskeln in die Ionosphäre ein u. bewirken eine Verschiebung der negativen Ladungen nach unten, der zu einer schlagartigen Neutralisation der positiven Ladungen führt. Der Haupteffekt ist in einer Stoßionisation zu sehen, die einen momentanen „Kurzschluß“ des Ringstroms bewirkt u. so Ursache des ersten Störimpulses (impetus) sein dürfte. Rekombination u. Eingliederung in die Atmosphäre ist einer Nachstörung zuzuschreiben. Gestützt wird die Hypothese durch Übereinstimmung mit den Verss. von VEGARD, wonach fester Stickstoff, von langsamen Kathodenstrahlen angeregt, die Spektrallinien des Polarlichtes emittiert. (Naturwiss. 36, 185. 1949. [ausg. Aug.] Fürstentfeldbruck, Erdmagnet. Observat.) SPEER. 113

Andrew V. Haeff, *Über den Ursprung der solaren Radiowellen*. Vf. beschreibt einen neuen Mechanismus der Erzeugung von Strahlungsenergie, die wahrscheinlich für die beobachtete anomale solare Radiofrequenzstrahlung verantwortlich gemacht werden kann. Die beobachteten Werte über die Intensität der Sonnenstrahlung u. deren Spektralverteilung in bezug auf die neue Theorie werden dargestellt. (Physic. Rev. [2] 75, 1546—51. 15/5. 1949. Washington, Naval Res. Labor.) G. SCHMIDT. 113

S. Golden, *Ein asymptotischer Ausdruck für die Energieniveaus des asymmetrischen Rotators*. 2. Mitt. *Korrektur für zentrifugale Verdrehungen*. (1. vgl. J. chem. Physics 16, [1948.] 78.) Es werden Störungsoperatoren für die zentrifugalen Drehungsterme entwickelt, die eine näherungsweise Berechnung des Beitrags dieser Terme zu den Energieniveaus des asymm. Rotators für große Werte der Rotationsquantenzahl J gestatten. Die Rechnung basiert auf der asymptot. Ähnlichkeit (für $J \rightarrow \infty$) zwischen den Matrizen des asymm. Rotators u. denen, die man aus der MATHIEUSchen Differentialgleichung erhält. (J. chem. Physics 16, 250—53. März 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) A. REUTER. 114

S. Golden und J. K. Bragg, *Ein asymptotischer Ausdruck für die Energieniveaus eines asymmetrischen Rotators*. 3. Mitt. *Approximation für die wichtigen entarteten Niveaus des starren Rotators*. (2. vgl. vorst. Ref.) Es werden Formeln entwickelt für die Approximation an die Energiewerte der Niveaus eines asymm. Rotors, wenn der letztere hauptsächlich dreifach degeneriert ist. (J. chem. Physics 17, 439—41. Mai 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) GOTTFRIED. 114

Jean-Louis Cojan und Robert Lennuier, *Untersuchung der selektiven Reflexion einer Hyperfeinstrukturkomponente der Linie λ 2537 an Quecksilberdampf*. Die Breite der selektiven Reflexion im Bereich einer Hyperfeinstrukturkomponente der Resonanzlinie λ 2537 an Hg-Dampf wird untersucht. Durch Verwendung von zirkular polarisiertem Licht u. mit Hilfe eines variablen Magnetfeldes, das eine ZEEMAN-Verschiebung bewirkt, wird ein Spektralbereich von ± 2 mÅ um die Mitte der Komponente erforscht, wobei sich ergibt, daß die Breite der Reflexion den theoret. Erwartungen entspricht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 1409—10. 2/5. 1949.) FAESSLER. 114

H. G. Wolfhard und A. G. Gaydon, *Runge-Banden von O₂ in Flammenspektren*. In einer Flamme von CO; die in O₂ von 1 at brannte, wurden die RUNGE-Banden von O₂ beobachtet, jedoch erfolgt die Emission nicht in den Teilen der Flamme, die das hauptsächlichste CO-Flammenspekt. ergeben. Die Banden wurden ferner bei einer in O₂ brennenden Wasserstofflamme beobachtet; auch hier erfolgt die Emission nicht in den Flammenanteilen, die die starken OH-Banden aussenden. Ob therm. Anregung oder Chemilumineszenz die Emission der RUNGE-Banden in Flammen verursacht, ist noch nicht geklärt. (Nature [London] 164. 22—23. 2/7. 1949. London, Imperial Coll., Chem. Engng. Dep.) FAESSLER. 118

K. J. Laidler, *Die Bildung von elektronisch angeregtem Sauerstoff in der Kohlenmonoxydflamme*. Man weiß jetzt (vgl. HERMAN u. Mitarbeiter, J. chem. Physics 17. [1949.] 220), daß die Lumineszenz der CO-Flamme weitgehend, wenn nicht vollständig, durch die Strahlung von angeregtem Sauerstoff (nicht von CO₂) stammt; man hat Banden entdeckt, die zwei Übergängen aus angeregten Zuständen entsprechen. Vf. betrachtet einige Prozesse genauer, welche bei der Anregung von O₂ durch Elektronenübergänge zwischen verschied. Zuständen der Stoßpartner nach dem Schema CO₂* + O₂ = CO₂ + O₂* in Frage kommen. Der Mechanismus der Rk. wird nicht völlig geklärt. (J. chem. Physics 17. 221—22. Febr. 1949. Washington, D. C., Catholic Univ. of America, Dep. of Chem.) SCHOENECK. 118

Hans Behrens und Fritz Rössler, *Flammenspektren mit Stickoxyd als Verbrennungspartner*. Vf. untersuchten an brennenden Gemischen von Benzoldämpfen u. NO, das geringe Beimengungen von NO₂ enthält, das Flammenspekt. u. beobachteten außer den bekannten Banden des OH, CH, CN, NH (3360 Å) zwei charakterist. Banden des NH bei 3240 u. 3253 Å, die bisher nur in elektr. Entladungen u. beim Zerfall von Chlorazid in Chemilumineszenz (GLEU) erkannt worden waren. Neben den beiden NH-Banden trat die vierte positive Gruppe der CO-Banden auf; nicht beobachtet wurden C₂-Banden. (Naturwiss. 36. 218. 1949.) ROEDER. 118

Robert C. Taylor und Paul C. Cross, *Lichtabsorption von wäßrigen Wasserstoffperoxydlösungen im nahen Ultraviolett*. An sehr sorgfältig gereinigten Proben wird die UV-Absorption von 50% ig. u. 91% ig. wss. H₂O₂-Lsgg. zwischen 2700 u. 3800 Å neu bestimmt. Die für 50% ig. Lsgg. erhaltenen Absorptionskoeffizienten stimmen im allg. mit den Literaturwerten für verdünntere Lsgg. überein mit Ausnahme der Werte von UREY, DAWSEY u. RICE (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 1371) bei größeren Wellenlängen. Für 91% ig. H₂O₂ wurden durchweg kleinere Absorptionskoeffizienten gefunden als für die verdünntere Lsg., was zum Teil mit der stärkeren Absorption des OOH⁻-Ions zusammenhängen könnte, das ja in der konzentrierteren Lsg. schwächer vertreten ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2266—68. Juni 1949. Providence, R. J., Brown Univ., Metcalf Res. Labor.) E. HOFFMANN. 118

G. W. Oetjen, *Absorptionsmessungen an Lösungen von Neodymsalzen*. Beim Einbau von Ionen der Seltenen Erden in Kristalle treten Störungen durch die Wrkg. der Nachbarmoll. auf die Elektronen der 4f-Schale auf, die 1. eine durch die Feldsymmetrie bestimmte Aufspaltung der Linien u. 2. eine durch Symmetrie u. Feldstärke bestimmte Änderung der Linienintensität bewirken. Vf. untersucht 5 Nd-Salze, bei denen die Linien bei Zimmertemp. so breit sind, daß sie zu Banden verschmelzen, u. daher als Kriterium für die strukturelle Änderung der Ionenumgebung die Intensität der elektr. Dipolstrahlung herangezogen werden muß. Die Absorptionsmessungen zeigen 2 Effekte: a) Schwankungen der Absorptionskonstanten u. der Oscillatorenstärken um kleine Beträge bei Änderung der Konzentration. Sie werden als Umbauvorgänge in der äußeren Schicht der Hydrathülle der Nd-Ionen gedeutet. b) Eine starke Zunahme der Absorptionskonstanten u. Oscillatorenstärken der Bande D mit wachsender Konz. bei den Nitraten („Nitrat-Effekt“). Der Effekt tritt nicht beim Chlorid u. Perchlorat u. nur schwach beim Bromat auf. Er wird als radikale Änderung der Struktur in der nächsten Umgebung des Nd-Ions (Komplexbildg.) gedeutet. Ursache scheint der ster. Aufbau zu sein. Die durch den Schwankungseffekt (a) opt. ausgezeichneten Konz. scheinen auch Anomalien der Dichtekurven zu liefern. Hierdurch wird die Rückführung der opt. Befunde auf strukturelle Eig. der Lsgg. gestützt. (Z. Naturforsch. 4a. 1—10. April 1949. Göttingen, Univ., II. Physikal. Inst.) SPEER. 118

M. W. P. Strandberg, T. Wetink jr. und A. G. Hill, *Das Mikrowellenspektrum von Carbonylselenid*. Das OCS₂-Mol. tritt in vielen isotopen Formen auf, da außer den O- u. C-Isotopen (¹⁶O, ¹⁸O, ¹²C, ¹³C) noch 6 stabile Se-Atome mit den Massenzahlen 82, 80, 78, 77, 76 u. 74 vorhanden sind. Aus dem Mikrowellenspektr. ergab sich zunächst die erwartete lineare Struktur. Es traten Absorptionslinien für jede isotop. Form in jedem Schwingungszustand auf; die beobachteten Absorptionsfrequenzen für die verschied. isotop. Formen sind tabellar. zusammengestellt. Aus diesen Werten wurden zunächst die Termwertparameter u. aus diesen die interatomaren Abstände innerhalb des Mol. hergeleitet. Der Abstand C = O ergab sich zu $1,588 \pm 0,0001$, der Abstand C = Se zu $1,7090 \pm 0,0001$ Å. Berechnet wurden die Massendifferenzen unter Verwendung der Grundschwingungsdaten u. der Massenwerte ⁷⁸Se = 77,9224 u. ⁸⁰Se = 79,9435. Die Beobachtungen des STARK-Effektes führten zu einer Best. des Dipolmoments in verschied. Schwingungszuständen. Die Intensitätsmessungen wurden zur Festlegung der Schwingungsfrequenzen u. der relativen isotop. Häufigkeit benutzt. (Physic. Rev. [2] 75. 827—32. 1/3. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) GOTTFRIED. 118

A. Simon und H. Küchler, *Ramanspektroskopische Untersuchungen*. 18. Mitt. *Über die Struktur des S₂O₄-Ions*. (13. vgl. C. 1939. I. 2559.) Vff. diskutieren zunächst auf Grund der bisherigen Literaturangaben u. von theoret. Überlegungen die wahrscheinlichsten Konstitutionsformeln für das S₂O₄-Ion. Unters. der RAMAN-Spektren von Na₂S₂O₄, K₂S₂O₄ u. Sulfit in verschied. Konz. ergeben, daß das S₂O₄-Ion eine einfache S-S-Bindung enthält u. daß keine koordinativ an S gebundene SO-Gruppe vorliegt. Es bestehen nicht 2 Formen nebeneinander. Die windschiefe räumliche Struktur sowie alle ebenen oder räumlichen cis-Formen können ausgeschlossen werden. Eine freie Drehbarkeit liegt nicht vor. Das Mol. ist eben oder pseudoeben. Die wahrscheinlichste Symmetrie ist D_{2h}, außerdem kommen C_{2h} oder C_i in Betracht. Danach sind im S₂O₄-Ion entweder ausgeglichene SO-Bindungen vorhanden oder es liegt die trans-Form mit Doppelbindungen vor. Diese beiden Möglichkeiten stehen auch mit dem chem. Verh. am besten in Übereinstimmung. — Für die Unters. wird ein App. entwickelt, mit dessen Hilfe Lsgg. von der Belichtung bis zur Titration unter Luftabschluß ab- u. umgefüllt sowie pipetiert werden können. (Z. anorg. Chem. 260. 161—84. Okt. 1949. Dresden, TH, Inst. für anorg. u. anorg.-techn. Chem.)

B. REUTER. 120

F. G. Spreadbury, Electronics. London: Pitman & Sons. 1948. (X + 698 S.) s. 55.—

Ss. I. Wawlow, Über das „warme“ und „kalte“ Licht. Wärmestrahlung und Luminescenz. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. Wiss.-populäre Serie. 1949. (80 S.) 2 Rbl. [russ.]

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

R. Mecke und A. Reuter, *Zur Berechnung von Dipolmomenten nach der Theorie von Onsager*. Die der Best. von Dipolmomenten zugrunde liegenden Voraussetzungen werden geprüft. Dabei wird ein prakt. brauchbares Auswertungsverf. angegeben, wenn es sich — wie bei Dipolbestimmungen üblich — um die Unters. von Lsgg. handelt. Als Versuchsunterlagen werden eigene Messungen (C. 1949. II. 3) an stark assoziierenden Stoffen (Phenolen, Alkoholen), gelöst in unpolaren u. polaren, indifferenten u. assoziierenden Lösungsmitteln bei verschied. Temp. u. über einen großen Konzentrationsbereich herangezogen. Dabei wird ein neues Gerät zur Messung der DE. verwendet (vgl. C. 1949. II. 31). Die Messungen des Momentes von in 11 verschied. Lösungsmitteln gelöstem Phenol, die jedesmal auf den Polarisationswert für unendliche Verdünnung bei einem Bereich der DE. des Lösungsm. von 2—6 extrapoliert sind, zeigen, daß bei den indifferenten Lösungsmitteln die nach ONSAGER berechneten Momente weitgehend mit dem Gaswert zusammenfallen, daß jedoch die DCM-Beziehung (gemäß der Formel von DEBYE, CLAUSSIUS u. MOSOTTI) bei den polaren Lösungsmitteln sichtbar zu niedrige Werte ergibt. Der geringe, teils positive, teils negative Unterschied bei den unpolaren Lösungsmitteln ist auf die verschied. Polarisierbarkeit des Phenols u. des Lösungsm. zurückzuführen. Verbb., die mit Phenol über H-Brücken Komplexe bilden (Mischassoziation), ergeben stark erhöhte Momente, wie Cyclohexen, Diozan, (C₂H₅)₂O, Benzol. Eine ähnliche Momentenerhöhung findet man bei assoziierenden Stoffen, wenn man den Dipolwert des reinen Stoffes mit dem bei äußerster Verdünnung vergleicht. Wird jedoch die Assoziation durch innermol. Brückenbindung verhindert, so erhält man einen prakt. ebenso von der Konz. unabhängigen Momentwert wie bei denjenigen Stoffen, die keine Assoziationsneigung zeigen. Demgegenüber ergibt die DCM-Beziehung der Molpolarisation ein völlig falsches Bild, weil sie der beträchtlichen Polarisationserhöhung, die bei reinen Stoffen durch die unspezif. Dipol-Dipolwechselwrkg. bedingt wird, nicht genügend Rechnung trägt. Die ONSAGERsche Feldberechnung scheint dagegen diesen Umstand hinreichend zu berücksichtigen. (Vgl. auch C. 1950. I. 1465.) (Naturwiss. 36. 251—52. 1949. Freiburg i. Br., Univ., Physikal.-chem. Inst.)

WESLY. 131

Rudolf Auerbach, *Die elektrische Leitfähigkeit fester Dispersoide*. Mischungen von dispersen Leitern oder Halbleitern (*Graphit, Ruß, SiC*) mit isolierenden Bindemitteln (*keram. Bindemittel, Talk, Schwefel, Cernaubawachs, Nitronaphthalin*) zeigen in einem engen Konzentrationsintervall Änderung ihres elektr. Widerstandes um 6—12 Größenordnungen. Dieser krit. Konzentrationsbereich liegt bei um so kleineren Werten, je größer das spezif. Sedimentvol. der dispersen Phase ist. In diesem Bereich sind die Widerstände spannungs- u. gegebenenfalls auch druckabhängig. Der Temperaturkoeff. des Widerstandes derartiger Mischungen kann hohe Werte beiderlei Vorzeichens erreichen u. bedingt entsprechend abnorme stationäre Strom-Spannungscharakteristiken. Durch Formieren des erstarrenden Dispersionsmittels im elektr. Felde ergeben sich richtungsabhängige Widerstände. Sogenannte homogene Halbleiter können als Isodispersoide aufgefaßt werden. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 60—66. Jan. 1949, ausg. 16/5. 1949. Neumünster, Holstein.) NIEMITZ. 135

E. W. J. Mitchell und R. W. Sillars, *Beobachtungen über das elektrische Verhalten von Siliciumcarbidkontakten*. Das elektr. Verh. einzelner Siliciumcarbidkontakte wurde unter Verwendung von verschied. Sorten u. einer näher beschriebenen Elektrometerschaltung mit hohem Widerstand zur Messung des Potentialabfalls über die Kontaktstelle verfolgt. Man erhält so Stromspannungskurven, u. die bekannte Abweichung vom OHM-schen Gesetz am Kontakt konnte bestätigt werden. Es wurde versucht, die experimentellen Werte gemeinsam mit anderen den theoret. Ausdrücken für den Tunneleffekt bei einem Isolierfilm anzupassen; doch scheint jene Hypothese den experimentellen Befunden nicht befriedigend zu entsprechen. Ferner wurde der Einfl. des Glühens im Vakuum, der Eigg. an der frischen Bruchfläche u. der Kapazität an der Sperrschicht geprüft. Es ergab sich, daß diese Sperrschicht komplizierte Eigg. besitzt, die mit einem einfachen Tunnelmodell nicht verträglich sind. Auch ein anderes Modell einer Sperrschicht mit räumlich getrennten Ladungen nach BARDEEN wird erörtert. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 509—22. 1/8. 1949.) HENTSCHEL. 135

R. Bechmann, *Der piezoelektrische Resonator aus Äthylendiamintartrat mit dem Temperaturkoeffizienten Null für die Frequenz*. Bei bestimmter Temp. (77°) u. bestimmtem Plattenschnitt (Winkel von 17° zwischen Plattennormale in XZ-Ebene u. x-Achse bei Parallelität zweier Seiten zur y-Achse) ist der Temperaturkoeff. der Frequenz gleich Null. Vf. gibt die mathemat. Grundlagen u. Werte für die Plattenschnitte an. (Nature [London] 164. 190—91. 30/7. 1949. London NW 2, Dollis Hill, P. O. Res. Station.) ROEDER. 135

N. B. Hannay, D. MacNair und Addison H. White, *Halbleitereigenschaften von Oxydkathoden*. Es wurde angenommen, daß das Barium-Strontiumoxyd in einer Oxydkathode ein Überschußhalbleiter ist. Ausreichende experimentelle Unterlagen lagen jedoch nicht vor. Hier wurde die elektr. Leitfähigkeit vor u. nach der Aktivierung mit CH₄ als Funktion der Temp. untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß Barium-Strontiumoxyd ein Reduktionshalbleiter ist, d. h. es ist durch chem. Behandlung, die das Oxyd zu dem freien Metall red., zu einem Halbleiter aktiviert worden. Die elektr. Leitfähigkeit u. die Glühemission erwiesen sich als proportional bei verschied. Graden chem. u. elektr. Aktivierungen. Vf. schließen, daß die Aktivierung eine Zunahme des elektrochem. Potentials der Elektronen im Oxyd darstellt, wobei so gut wie keine Änderung in der Oberfläche vor sich geht. Bei Inhomogenität in der Oberfläche zeigten sich Abweichungen von der Proportionalität von Leitfähigkeit u. Glühemission. Beide Ergebnisse stimmen mit der Theorie überein. (J. appl. Physics 20. 669—81. Juli 1949. New York, N. Y., Bell Telephone Laboratories.) LINDBERG. 135

H. Y. Fan, *Die Glühemission gesintertter Kathoden einer Thoriumoxyd-Wolfram-mischung*. Um direkt heizen zu können, wird W-Pulver gesinterten Thoriumoxydkathoden hinzugefügt. Die Glühemissionseigg. einer aus einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Thoriumoxyd u. $\frac{1}{3}$ W gesinterten Kathode wurden untersucht. Die Glühemission ergab sich etwas niedriger als bei reinen Thoriumoxydkathoden. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivität wurde eingehend untersucht. Bei Temp., bei denen Desaktivierung von thoriertem W eintritt, wurde eine hohe Aktivität beobachtet, bei Temp., die so niedrig waren, daß thoriertes W aktiviert wird, eine abnehmende. Es wird versucht, diese Änderung in der Aktivität theoret. zu deuten. Dabei wird angenommen, daß durch die Red. von Thoriumoxyd durch W Th frei wird, wie auch durch Diffusion u. Verdampfung aus Thoriumoxyd. Das Verdampfen von Th u. Thoriumoxyd wurde an einer Probe nachgewiesen. Die Verdampfungswärme von freiem Th aus Thoriumoxyd wird auf 46600 cal/Grammatom, die von Thoriumoxyd auf 184000 cal/Mol geschätzt. Die Theorie gibt eine befriedigende Erklärung für die beobachteten Aktivierungsänderungen mit der Temperatur. (J. appl. Physics 20. 682—90. Juli 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) LINDBERG. 135

D. A. Wright, *Thermionische Emission von Oxydkathoden*. Mit BaO oder SrO bedeckte Haarnadelkathoden stehen einer plattenförmigen, wassergekühlten Cu-Anode gegenüber u. werden in Diodenschaltung vermessen, wobei gleichmäßiger u. pulsierender Betrieb möglich ist. Die Sättigungsemission hängt stark vom Trägermaterial ab u. ist für stationären Betrieb wesentlich geringer als für pulsierenden Betrieb. Der Grund dafür ist ein Verzögerungseffekt mit einer Zeitkonstante von im Mittel 10^{-2} sec; der nachweisbar nicht auf den Einfl. von Zwischenschichten zwischen Träger u. Oxyd zurückzuführen ist. Th als emittierende Schicht anstatt der Oxyde ergibt dasselbe Bild. Diskussion der Anwendbarkeit der Halbleitertheorien auf thermion. Kathoden. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 188—203. 1/3. 1949. Wembley, M. O. Valva Comp., Res. Labor.) PIEFLOW. 135

P. Görlich und J. Heyne, *Über eine neue Widerstandszelle für das sichtbare Spektralgebiet*. Widerstandszellen werden wegen der Frequenzabhängigkeit, des inkonstanten Verh. u. der Ermüdungserscheinungen heute selten verwandt. Vff. stellten durch Aufdampfen im Vakuum von Cd u. Te im stöchiometr. Verh. auf Glasplatten CdTe-Schichten u. durch Einleiten von H₂Se-Dämpfen in gesättigte CdSO₄-Lsg. CdSe-Schichten mit später aufgedampften Au-Elektroden her. Die Formierung erfolgte in O₂ bei 500—550, bzw. 480—530°. Für CdSe-Zellen konnte je nach Vorbehandlung der innere Widerstand W bei 20° zwischen 0,2 u. 100·10⁶ Ω bei 25 mm² Fläche gewählt werden, für CdTe-Zellen lag W höher als bei der hochohmigsten CdSe-Zelle u. war wenig beeinflussbar. Beide Zellen zeigen in ihrer lichtelektr. Empfindlichkeit im Gegensatz zu PbS-Zellen keine Abhängigkeit von der Temp.; die Empfindlichkeit beider Zellen hat ein Maximum im roten Bereich u. steigt im blauen Teil des sichtbaren Bereichs steil an. CdSe-Zellen können so formiert werden, daß ihre Empfindlichkeit für Frequenzen zwischen 300—1000 Hz größer ist als für Gleichlicht. (Optik [Stuttgart] 4. 206—12. Nov./Dez. 1948. Zeißwerke, Labor.) ROEDER. 135

Peter D. Johnson und Ferd. E. Williams, *Einige magnetische Eigenschaften von lumineszierenden, mit Mangan aktivierten festen Stoffen*. Die Phosphoreszenz von mit Mn aktivierten anorgan. festen Körpern ist charakterisiert durch ein anfängliches nichttemperaturabhängiges exponentielles Nachleuchten, das gefolgt wird von einem langsam abfallenden temperaturabhängigen Nachleuchten. Die erste Stufe hängt ab von der Übergangswahrscheinlichkeit des Emissionsprozesses, die zweite von dem Elektroneneinfangphänomen ab. Zur Erklärung der geringen Übergangswahrscheinlichkeit des anfänglichen Nachleuchtens u. des niedrigen Frequenzfaktors der spezif. Geschwindigkeitskonstanten für den Elektroneneinfangbeitrag zu der Phosphoreszenz hatten WILLIAMS u. EYRING (vgl. C. 1948. II. 799) vorgeschlagen, daß die drei beteiligten Zustände verschied. Multiplizitäten haben. Vff. beschreiben in der vorliegenden Arbeit Veress., die unternommen worden waren, um die zu erwartende Änderung in der magnet. Suszeptibilität bei der Anregung festzustellen. Zunächst wurden Messungen der magnet. Suszeptibilität von mit Mn aktiviertem ZnF₂, sowie der reinen Komponenten ZnF₂ u. MnF₂ in nicht angeregtem Zustand durchgeführt. Hierbei ergab sich, daß das nicht angeregte Mn sich im zweiwertigen ⁶S-Zustand befindet. Die Messungen bei Anregung wurden durchgeführt bei Bestrahlung mit einer Entladungslampe, während sich der Phosphor in einer magnet. Waage im Vakuum befand, die eine Empfindlichkeit von 10⁻⁶ Dynen pro mm Skalenteil besaß. Die beobachtete Änderung in der Suszeptibilität entsprach einer Abnahme von größenordnungsmäßig einem BOHRschen Magneton pro angeregtes Aktivatorion. (J. chem. Physics 17. 435—38. Mai 1949.) GOTTFRIED. 137

R. P. Bell, *Die moderne Theorie der Elektrolyte*. Allgemeinverständlicher Überblick über die Entw. u. den Inhalt der modernen Theorie der Elektrolyte. (School Sci. Rev. 31. 13—31. Okt. 1949 Oxford, Balliol Coll.) NIEMITZ. 138

Mircea Drăganu, *Bemerkung über die Theorie der nichtstationären Erscheinungen in elektrolytischen Lösungen*. Vff. entwickelt eine Theorie der nichtstationären Vorgänge in elektrolyt. Lsgg., die eine Verallgemeinerung der Theorie von DEBYE, ONSAGER u. FALKENHAGEN insofern bedeuten, als sie noch kinet. Translationsenergie der Ionen mitberücksichtigt. Diese Theorie stellt eine zweite Näherung dar. Vorläufig existiert sie nur in den Grundlagen. Die detaillierte Ausarbeitung der irreversiblen Vorgänge fehlt noch, ist aber zweifellos von hohem Interesse. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 469—70. 7/2. 1949.) FALKENHAGEN. 138

Charles M. Mason und Julian B. Culvern, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Orthophosphorsäure und von Natrium- und Kaliumdihydrogenphosphat bei 25°*. Vff. berichten über Leitfähigkeitsmessungen an H₃PO₄ in einem großen Konzentrationsbereich u. an NaH₂PO₄ u. an KH₂PO₄-Lsgg. bis zur Sättigung. An verd. H₃PO₄-Lsgg. wurden die Kationüberführungszahlen gemessen. Die Grenzleitfähigkeit des H₂PO₄⁻-Ions wurde zu 33,0±1,0 gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2387—93. Juli 1949. Wilson Dam, Ala., Tennessee Valley Authority, Div. of Chem. Engng., Chem. Res. Labor.) NIEMITZ. 138

Alfred Deutsch und Senta Osoling, *Konduktometrische und potentiometrische Untersuchungen über die Stöchiometrie und Gleichgewichte der Borsäure-Mannit-Komplexe*. Durch Auswertung der gemessenen Leitfähigkeiten u. p_H -Werte von Lsgg. mit variierten Gehh. an Borsäure u. Mannit konnten zwei Komplexe mit 1 bzw. 2 Moll. Mannit auf ein B nachgewiesen u. die Gleichgewichtskonstanten ihrer Bldg. zu $3,0 \cdot 10^2$ bzw. $5,1 \cdot 10^4$ berechnet werden; die zweite ist gemittelt aus 37 Werten, die stark streuen, was auf unzureichende Konstanz der Temp., Empfindlichkeit der p_H -Messung u. Reinheit der Stoffe u. des Leitfähigkeitswassers zurückgeführt wird. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1637—40. Mai 1949. Los Angeles, Calif., Univ.) BLUMRICH. 138

James J. Lingane und Robert L. Pecsok, *Quantitative Erklärung des polarographischen Hydrolysestroms beim Chrom(III)-Ion*. Es wurde das polarograph. Verh. des Cr^{3+} -Ions in KCl , $NaClO_4$ -Lsgg. system. untersucht. Die optimalen Bedingungen für eine gut entwickelte Doppelwelle sind: eine Konz. des Elektrolyten $< 0,1$ molar, das n., bei der Hydrolyse entstehende $p_H (= 4)$ u. die Ggw. von $0,005$ — $0,01\%$ Gelatine. Die 1. Welle ist der Konz. proportional, während die 2. Welle verhältnismäßig breit ist u. mit abnehmender Konz. noch breiter wird. Die Diffusion u. Red. des hydrolysierten Cr^{3+} -Ions u. des H^+ wurden mathemat. erfaßt u. hieraus ein „Hydrolysestrom“ berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 425—28. Febr. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.) STEIL. 140

Ernst Raub und Bernhard Wullhorst, *Die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus komplexe Ionen enthaltenden Lösungen*. Verss. über die elektrolyt. Abscheidung des Ag aus $KAg(CN)_2$ -Lsgg., bei denen der Ag-Nd. koll. nichtmetall. Fremdstoffeinschlüsse zeigt, werden von Vff. als Gegenbeweis für die Theorie von GLAZUNOV u. SCHLÖTTER über die prim. Entladung komplexer Kationen angegeben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 142—43. Mai 1949. Schwäbisch-Gmünd, Forschungsinst. u. Probieramt für Edelmetalle.) HENTSCHEL. 141

Ss. Karpatschew und Ss. Palgufew, *Bestimmung der Überföhrungszahlen von Kation und Anion in einem reinen, geschmolzenen Salz*. Nach verschied. Methoden, teils mit, teils ohne Trennung des Kathodenraumes vom Anodenraum durch ein Diaphragma, teils unter Verwendung von ^{210}Pb , wurden die Überföhrungszahlen in geschmolzenem $PbCl_2$ gemessen; sie liegen für das Pb -Ion bei 0,2, für Cl^- bei 0,8 u. sind von der Temp. fast unabhängig. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 942—52. Aug. 1949. Swerdlowsk, Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Elektrochem.) KIRSCHSTEIN. 141

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

I. Prigogine und P. van Rysselberghe, *Über den zweiten Hauptsatz vom Standpunkt der Zustandsgleichung*. Die Schlußfolgerungen in der unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit von FINCK (C. 1949. I. 171) erweisen sich als nicht zutreffend. Ausgehend von DE DONDER, der als zusätzliche Variable die Reaktionslaufzahl ξ benutzt, zeigt FINCK, daß der Ausdruck $dS = dQ/T = (dE + p dV)/T$ nicht ein totales Differential der drei Variablen p , T , ξ oder V , T , ξ ist. Die Benutzung der Reaktionslaufzahl ξ wird daher als nicht zulässig erachtet. FINCK berücksichtigt jedoch nicht, daß ξ unabhängige Variable nur im Fall irreversibler Rkk. ist, in diesem Fall gilt aber die obige Beziehung für dS nicht, die nur für reversible Vorgänge richtig ist. Für Gleichgewichtsumwandlungen ist daher dS ein totales Differential zweier beliebiger unabhängiger Variablen, für irreversible Vorgänge ist $dS = dQ/T + A d\xi/T$ ein totales Differential dreier unabhängiger Variablen. — Weitere Diskussion von Finck u. Vff. im Original. (J. Franklin Inst. 247. 497—503. Mai 1949.) SCHÜTZA. 146

Je. W. Stupotschenko, *Über die Verteilung der kinetischen Energie in reagierenden Gassystemen*. Die Arbeit untersucht die Verteilung der kinet. Energie der Moll., die bei der stationären Rk. in der Gasphase entstehen. Es wird eine für beliebige Energiewerte gültige genaue Lsg. der Integralgleichung für gleiche Massen u. ideale Potentialsperre als Approximation des Wechselwirkungsgesetzes gefunden. Für die Verteilungsfunktion im Gebiet der hohen Energiewerte wird eine Näherungsformel abgeleitet. Im Gebiet $\epsilon > \epsilon_0$ wird die Störfunktion durch die der Temp. des umgebenden Gases entsprechende MAXWELL-Verteilung mit fiktiver „Teilchenzahl“ dargestellt. Im Gebiet $\epsilon < \epsilon_0$ ist die MAXWELL-Kurve verzerrt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 493—501. Juni 1949. Moskau, Staats-Univ., Physikal. Inst.) LEBTAG. 146

Stewart Paterson, *Die geleistete Arbeit bei isothermen und adiabatischen Veränderungen in einem Gas*. Kurze Bemerkung über die Arbeit bei isothermer (W_1) u. bei adiab. (W_a) Kompression bzw. Ausdehnung. Das Verhältnis W_1/W_a wird als Funktion von p/p_0 (Enddruck:Anfangsdruck) angegeben u. in Kurven dargestellt. (School Sci. Rev. 31. 79—80. Okt. 1949.) KIRSCHSTEIN. 148

E. R. Grilly, E. F. Hammel und S. G. Sydoriak, *Angenäherte Dichten von flüssigem ³He zwischen 1,27° und 2,79° K.* Es wurden die folgenden angenäherten Dichten für fl. ³He bestimmt (in Klammern die Dichten von ³He-Dampf): 1,0° K: 0,0792 (g/cm³) (0,0005); 1,5° K: 0,0792 (0,0016); 2,0° K: 0,0784 (0,0036); 2,5° K: 0,0744 (0,0084); 2,8° K: 0,0700 (0,0132), 3,1° K: 0,0618 (0,0220) u. 3,34° K 0,0420 (0,0420). Trägt man die berechneten Verdampfungswärmen graph. gegen die Temp. auf, so zeigt die Kurve ein Maximum von 4,5 cal/g zwischen 1,7° u. 2,2° K. (Physic. Rev. [2] 75, 1103—04. 1/4. 1949. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Sci. Labor.) GOTTFRIED. 148

E. M. Carr, J. T. Clarke und H. L. Johnston, *Dampfdichte von Diboran.* Die nach dem Verf. von DUMAS gemessene Dampfdichte des Diborans wird bei 275,16° K zu 1,2389 ± 0,0006 g pro Liter gefunden. Der zweite Virialkoeff. B ergibt sich zu -227 ± 11. (J. Amer. chem. Soc. 71, 740—41. Febr. 1949. Ohio State Univ.) HENTSCHEL. 148

Edward L. King, *Thermodynamische Werte von Cadmiumchloridkomplexen, bestimmt aus der Löslichkeit von Cadmiumcyanid(III)-cyanid.* Die Löslichkeit von Cd₃[Fe(CN)₆]₂ · xH₂O wurde in wss. Lsgg. verschied. Chlorionenkonz. bei 0,25° u. 47,5° bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich unter der Annahme der Anwesenheit von Cd⁺⁺, CdCl⁺, CdCl₂ u. CdCl₃⁻ quantitativ darstellen, der Komplex CdCl₃⁻ ist nicht in merkbarer Menge vorhanden, wenn die Lsg. an Cl⁻ 0,8 mol. ist. Aus der Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprod. von Cd₃[Fe(CN)₆]₂ · xH₂O wird für den Lösungsvorgang ΔH = 17,2 ± 0,7 kcal gefunden; weiter werden die Bildungsenthalpien u. -entropien von einigen der Komplexe bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 71, 319—22. Jan. 1949. Cambridge, Mass., Univ.) SCHÜTZA. 154

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

J. Duclaux, *Die Beständigkeit kolloidaler Lösungen.* Die einzige, richtige Begriffsbest. der Beständigkeit koll. Lsgg. gründet sich auf den höchsten osmot. Druck, den das Koll. ausüben kann, u. die zu seiner Zerstörung erforderliche Energie. Die Beständigkeit ist unter sonst gleichen Bedingungen um so größer, je stärker die Ionisation ist; diese Bedingung ist jedoch nicht zwingend, weil die nicht elektrolyt. Kolloide sehr beständige Lsgg. geben können, wenn die gegenseitigen Einww. zwischen Koll. u. Lösungsm. groß genug sind. Die nicht meßbare u. nicht eindeutig umrissene Hydratisierung hat für die Frage der Beständigkeit keine besondere Bedeutung. Kein Mol. kann sich lösen, wenn die genannten Zwischenwirkungen nicht groß genug sind. Hier stellt die Theorie der Kolloide eine Erweiterung der Theorie der gewöhnlichen Lsgg. dar; sie entfernt sich von der Theorie der Suspensionen, deren Hydratisierung gleich null sein kann, obgleich sie beständig sind. Die Tatsache, daß ein Koll. sich nach der Trocknung nicht wieder löst, ist kein Beweis für seine Hydrophobie; dieser Fall tritt nur ein, wenn der osmot. Druck gering ist. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46, 150—51. Mai/Juni 1949.)

WESLY. 160

S. P. Mushran, *Vorläufige Mitteilung über die Herstellung von Zirkoniumsuccinat-Gele.* Zu einer 15%ig. Lsg. von Zirkoniumnitrat (2 cm³) wird eine 5%ig. Na-Succinat-Lsg. (2,7—3,9 cm³) hinzugefügt. Nach Auffüllen auf 6,5 cm³ u. Umschütteln wird bei 30° gehalten. Unter diesen Bedingungen bilden sich stabile Gele von Zirkoniumsuccinat, die keine Synärese zeigen u. thixotrop sind. (Current Sci. 18, 247—48. Juli 1949. Allahabad, Univ., Chem. Laborr.) SCHLOTTMANN. 161

E. Wiedemann, *Elektrophorese.* Zusammenfassende Übersicht. (Scientia pharmac. 17, 45—66. 30/6. 1949. Basel.) NEUWALD. 168

S. Peter, *Zur Theorie der Strukturviscosität.* Unter Vernachlässigung hydrodynam. Effekte u. der Annahme von Haftkräften der suspendierten Teilchen wird auf reaktionskinet. Grundlage eine Beziehung zwischen der Schubspannung u. dem Geschwindigkeitsgefälle hergeleitet, die der empir. Gleichung von WILLIAMSON analog ist u. das strukturviscose Verh. hochpolymerer Lsgg. beschreibt. Es ergibt sich eine quadrat. Abhängigkeit der BINGHAMschen Fließgrenze von der Konz. der suspendierten Teilchen. An dem Verh. einer 25%ig. Graphitsuspension in W. bzw. CCl₄ wird gezeigt, daß die Strukturviscosität fast ausschließlich durch die Wechselwirkungskräfte bedingt ist. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 114, 44—48. Juli 1949. Hannover, TH, Phys. Chem. Inst.)

UMSTÄTTER. 172

H. T. O'Neil, *Reflexion und Refraktion von ebenen Scherwellen in viscoelastischen Medien.* Unter Bezugnahme auf die nachst. referierte Arbeit von MASON u. Mitarbeitern, leitet Vf. auf theoret. Wege Beziehungen zwischen den Konstanten der beiden Medien, dem komplexen Reflexionskoeff. u. dem Einfallswinkel her. Die Theorie beschreibt einige der allg. Lsgg. von reflektierten u. gebeugten Scherwellen in isotropen viscoelast. Medien. (Physic. Rev. [2] 75, 928—35. 15/3. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor., Inc.)

GOTTFRIED. 172

W. P. Mason, W. O. Baker, H. J. McSkimin und J. H. Heiss, *Messung der Scherelastizität und Viscosität von Flüssigkeiten bei Ultraschallfrequenzen*. Es war schon lange vermutet worden, daß, wenn Fl. Scherwellen ausgesetzt werden, sie einen scherelast. u. einen viscosen Effekt zeigen sollten. Diese Vermutung wurde bestätigt durch Vers. von MASON (Proc. A. S. M. E., Mai 1947) bei Verwendung eines torsionsartig schwingenden Kristalls u. Messen der mechan. Belastung für die Scherwelle durch Beobachtung des verstärkten Widerstandes bei Resonanz u. der Änderung in der Resonanzfrequenz. Die Benutzung eines torsionsartig schwingenden Kristalls ist in der Frequenz auf etwa $2-3 \cdot 10^5$ Hz begrenzt. Vff. berichten in der vorliegenden Arbeit über Scherwellenmessungen in Fl. bis zu 60 MHz. Beobachtet wurde der Einfl. einer Reihe von Scherwellen in einem geschmolzenem Quarzstab, wenn sich auf der Endfläche des Stabes eine dünne Schicht einer Fl. befand. Die Scherwelle in dem Stab wird in Größe u. Phase durch die Grenzflächenimpedanz der Fl. verändert. Bei Beobachtung des Reflexionsverlustes u. der Änderung in der Phase, die durch die Flüssigkeitsschicht verursacht wird, erhält man ein Maß der Scherimpedanz der Flüssigkeit. Beide Techniken — mit dem torsionsartig schwingenden Kristall u. mit der Hochfrequenzscherwelle — wurden auf *Polyisobutyl*en u. *Poly- α -methylstyrol* angewandt. Beobachtet wurden zwei Hauptrelaxationsfrequenzen in diesen Flüssigkeiten. Bei Frequenzen unter 100 kHz ist die Schersteifheit von der Größenordnung $3 \cdot 10^2$ Dyn/cm², während sie bei den höheren Frequenzen bis zu $5 \cdot 10^9$ Dyn/cm² zunimmt. Die niedrige Scherelastizität scheint zusammenzuhängen mit einer zusammengesetzten Bewegung mol. Rotation u. Translation der Moll., die eine Konfigurationsänderung von der wahrscheinlichsten Kettenform erlaubt. Wenn die Scherspannung entfernt wird, dann nimmt das Mol. schnell seine wahrscheinlichste Form wieder an. Bei hohen Frequenzen kann diese Bewegung nicht stattfinden; die Schersteifheit wird bestimmt durch Bewegungen innerhalb einzelner Potentialquellen, u. der Wert erreicht den für einen Kristall. (Physic. Rev. [2] 75. 936—46. 15/3. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) GOTTFRIED. 172

P. A. Reh binder und N. A. Ssemenenko, *Über die Konus-Eintauchmethode zur Charakterisierung der strukturmehchanischen Eigenschaften plastisch-viscoser Körper*. Die Best. der Grenzschubspannung P_m u. die rheolog. Charakteristik bei kleiner Geschwindigkeit mit dem Kegelplastometer beruht auf der Messung der Eintauchkinetik des Kegels h bei konstanter Belastung F . Im Bereich F 1 : 100—1 : 1000 ist P_m invariant, wenn die Tiefenhomogenität erhalten bleibt u. eine Strukturverdichtung unter dem Kegel nicht eintritt. Hierzu gehören die Oleoge u. allg. die in KW-stoffen auftretenden thixotropen Strukturen, die konsistenten Schmiermittel u. ihre physikal.-chem. Modelle, die konz. Suspensionen von Pigmenten u. Tonfüllmassen u. von Kalk, Zement u. Gips, sowie die dispersen Strukturen in Metallsystemen. Für genügend bewegliche thixotrope Systeme mit kleinem P_m ist dieses nicht nur invariant, sondern deckt sich mit dem Absolutwert nach der tangentialen Plattenverschiebung. Bei größerer Festigkeit betragen die mit dem Kegelplastometer bestimmten P_m -Werte ca. das dreifache des Plattenwertes. Unter Berücksichtigung der Relaxation hat der P_m -Wert nur relative Bedeutung. Bes. geeignet ist der Kegelplastometer für die Unters. der thixotropen Strukturbildung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 835—38. 21/2. 1949.) LEBTAG. 173

Terrell L. Hill, *Statistische Mechanik der Adsorption*. 5. Mitt. *Thermodynamik und Adsorptionswärme*. (1. u. 2. vgl. C. 1948. I. 1282.) Die Thermodynamik eines (multimol.) Adsorbats an einem inerten Adsorbens wird genauer diskutiert. Den Adsorptionswärmen wird in dem Bestreben, die auf diesem Gebiet verfügbaren Methoden zu klären u. zu erweitern, besondere Beachtung geschenkt. Am Schluß wird der Zusammenhang der Unters. von ROWLEY u. INNES (vgl. C. 1943. I. 813. 1651; u. J. chem. Physics 15. [1947.] 767; J. physic. Chem. 49. [1945.] 411) mit der vorliegenden Arbeit betrachtet. (J. chem. Physics 17. 520—35. Juni 1949. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, Dep. of Chem.) SCHOENECK. 176

A₅. Strukturforschung.

H. Viervoll und O. Ögrim, *Eine erweiterte Tafel von Atomstreu faktoren*. Tabellar. werden die Atomstreu faktoren für die Elemente H bis Cu für Werte von $4\pi \sin \theta/\lambda$ bis zu 30 mitgeteilt. (Acta crystallogr. [London] 2. 277—79. Okt. 1949.) GOTTFRIED. 181

M. D. Grems und J. S. Kasper, *Eine verbesserte Lochkartenmethode zur Berechnung der Kristallstruktur faktoren*. Kurze Beschreibung der Methode. Als Beispiel wird die Berechnung der Struktur faktoren von $B_{10}H_{14}$ beschrieben. (Acta crystallogr. [London] 2. 347—51. Dez. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Application and Service Engineering Division and Res. Labor.) GOTTFRIED. 181

A. Guinier, *Untersuchung von Kristallen unvollkommen periodischer Struktur mit Röntgenstrahlen*. Allg. Betrachtungen über Vork., Bedeutung u. Ermittlung von Unvollkommenheiten in der Kristallstruktur. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 55—58. Jan./Febr. 1949. Paris, Conservatoire National des Arts et Métiers.)

WESLY. 181

A. J. C. Wilson, *Die Beugung von Röntgenstrahlen durch gestörte Kristallaggregate*. 2. Mitt. *Beugung durch gebogene Lamellen*. (1. vgl. STOKES u. WILSON, C. 1945. I. 1341.) Vf. leitet eine Formel zur Berechnung der Teilchengröße einer orthorhomb. gebogenen Lamelle aus Röntgendaten u. den elast. Konstanten ab. (Acta crystallogr. [London] 2. 220 bis 222. Aug. 1949. Cardiff, Univ. College, Viriamm Jones Labor.)

GOTTFRIED. 181

N. I. Gorbunow und I. G. Zjurupa, *Die minimalen Mengen an kristallinen Substanzen, die nach der röntgenographischen Methode im Gemisch mit amorpher Substanz nachweisbar sind*. Die Minimalmenge an krist. Substanzen, die man mit der Röntgenmeth. im Gemisch mit amorphen Substanzen noch bestimmen kann, hängt von ihrer Natur ab u. ist für verschied. Mineralien verschieden. Bei der Vorbereitung von Kolloiden für die Röntgenanalyse darf man die organ. Substanz nicht verbrennen, da dies die Best. der krist. Stoffe stört. Es ist auch nicht notwendig, die Kieselsäure u. das Aluminiumoxydhydrat aus dem Untersuchungsobjekt zu entfernen. Eisenoxydhydrat bewirkt eine beträchtliche Verdunklung des Hintergrundes des Röntgenfilms nur, wenn es in einer Menge von mehr als 20% vorliegt, daher ist seine Entfernung nur notwendig im Falle eines hohen Gehaltes. (Почвоведение [Bodenkunde] 1949. 169—74. März.)

JACOB. 181

C. A. Zapffe, F. K. Landgraf jr. und C. O. Worden jr., *Aufklärung des Kristallwachstums durch Bruchflächenmikroskopie*. Die Bruchflächenmikroskopie (Fraktographie) gestattet Rückschlüsse auf den Wachstumsverlauf von Kristallen. An Hand von vier Mikrophotos werden mögliche Erscheinungen auf Bruchflächen kristalliner Gefüge vorgeführt. Bei $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ zeigen sich sowohl Spuren der Spannungsverteilung während des Bruchs als auch dendrit. Muster, die offenbar eng mit Wachstumsfehlern zusammenhängen. Bei einer Molybdänprobe, die im Vakuum vergossen war, zeigte der gewundene Verlauf des Bruchs die großen Mikrospannungen, die während der Erstarrung entstehen. Das Bruchbild war unempfindlich gegen Abänderungen der Bruchbedingungen. Ein Bruchflächenbild von Chromferrit (28% Cr, 0,1% C, Rest Fe) zeigte eine sehr komplizierte Sekundärstruktur, die mit der bekannten niedrigen Kerbschlagfestigkeit zusammenhängt. Bei einer 2000fachen Vergrößerung liefert die Zeta-Phase des Syst. Fe-Si ein sehr charakterist. korbgeflechtartiges Muster, das unabhängig von Variationen der Bruchbedingungen ist, also die Sekundärstruktur der Phase kennzeichnet. Bes. bemerkenswert an den Bruchflächenbildern ist ihre Konstanz, die es erlaubt, Metalle voneinander, ja sogar von schwach verschied. Legierungszuss. zu unterscheiden. (Science [New York] 107. 320—21. 26/3. 1948. Baltimore, Md.)

SCHUBERT. 190

C. A. Zapffe und C. O. Worden, *Fraktographie als eine Technik in der Kristallchemie*. Unter Fraktographie versteht man eine mkr. Technik, die von ZAPFFE u. seinen Mitarbeitern (vgl. ZAPFFE, Metal Progr. 50. [1946.] 283 u. vorst. Ref.) bes. für metallurg. Unters. entwickelt worden ist. Sie besteht in der Unters. von frischen, ungeätzten u. unpolierten Druckflächen in auffallendem Licht bei hoher Vergrößerung. In der vorliegenden Arbeit beschreiben Vf. erste Verss. zur Anwendung dieser Technik auf Spaltflächen von nichtmetall. Kristallen. Hierbei erwiesen sich Dunkelfeldbeleuchtung u. schiefer Lichteinfall als gute Hilfsmittel bei durchscheinenden u. durchsichtigen Kristallen. Untersucht wurden Bi, eine Bi-Legierung mit 1,7% Sb, Mo, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. Jod. In zahlreichen Mikrophotographien wird die Brauchbarkeit der Meth. für nichtmetall. Kristalle gezeigt. (Acta crystallogr. [London] 2. 377—82. Dez. 1949.)

GOTTFRIED. 190

C. A. Zapffe und C. O. Worden, *Fraktographische Untersuchung eines Einkristalles von primärem Ammoniumphosphat*. (Vgl. vorst. Ref.) Mittels der im vorst. Ref. beschriebenen Meth. wurden frische Spaltflächen von synthet. Einkristallen von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, hauptsächlich mit Dunkelfeld- u. schiefer Beleuchtung, untersucht. Die Unters. gestatten eine genaue Festlegung der Textur u. der Feinstruktur der Spaltflächen u. erlauben, Rückschlüsse auf die Vollkommenheit der einzelnen Kristalle zu ziehen. Zahlreiche Mikrophotographien werden gebracht. (Acta crystallogr. [London] 2. 333—85. Dez. 1949.)

GOTTFRIED. 190

C. A. Zapffe und C. O. Worden, *Weitere fraktographische Untersuchungen an synthetischen Einkristallen*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurden Spaltflächen von synthet. Einkristallen von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 5% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 20% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ sowie von KH_2PO_4 . Zahlreiche Mikrophotographien. (Acta crystallogr. [London] 2. 386—88. Dez. 1949.)

GOTTFRIED. 190

P. G. Owston, *Diffuse Streuung von Röntgenstrahlen durch Eis*. Festgestellt wurde zunächst, daß die diffuse Streuung von Röntgenstrahlen durch Einkristalle von Eis therm. Ursprungs ist. Die bestehende Theorie ist nicht ausreichend, um die Beobachtungen zu erklären; sie muß in der Hinsicht erweitert werden, daß auch die Effekte den Schwingungen zu kürzeren Wellenlängen berücksichtigt werden. Die Hauptmerkmale der Darst. im reziproken Raum der diffusen Streuung sind die folgenden: 1. Es besteht eine starke Konz. des Streuvermögens unmittelbar um die reziproken Gitterpunkte, die den abgerundeten Isodiffusionskonturen entsprechen; 2. über diesen Gebieten sind schwächere Brücken, die die reziproken Gitterpunkte verbinden; sie sind eng, ziemlich klar begrenzt, u. ihre Stärke ändert sich nur wenig mit ihrer Länge; sie vereinigen sich unter Bldg. von ebenen Flächen des Streuvermögens, welche parallel zu der c^* - u. einer der a^* -Achsen sind; 3. es bestehen keine Flächen des Streuvermögens entlang einer der a^* -Achsen, noch gehen sie durch den Ursprung des reziproken Gitters, obwohl dort einige Brücken vorhanden sind, die mit den a^* -Achsen nur einen kleinen Winkel bilden; 5. die Flächen gehen durch viele „verbotene“ Punkte, aber an einigen anderen „realen“ reziproken Gitterpunkten zeigen sie scharfe Diskontinuitäten. Die Schwingungsamplituden der Moll. sind von der Größenordnung von 0,4 Å bei -5° . (Acta crystallogr. [London] 2. 222—28. Aug. 1949. London, Univ. Coll.) GOTTFRIED. 190

Ja. Ssauka, *Über die Kristallmodifikationen von Bleifluorid*. Bei Züchtung von Kristallen von PbF_2 werden sowohl solche des rhomb. (I) wie des kub. (II) Syst. erhalten. Erstere gehören zur Klasse der Dipyramiden. Bei Diffusion von konz. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ u. NH_4F im Laufe einiger Wochen wurde ausschließlich I gebildet, während mit zunehmender Verdünnung der Ausgangslsgg. u. der Diffusionsdauer der Anteil an II wächst; ebenso bei Ersatz von $Pb(NO_3)_2$ durch Pb-Acetat. Bei hinreichender Verdünnung wurde nur I gebildet. Der Übergang von I in II beginnt bei 316° . Neben der Bldg. von I u. II wurde auch eine solche von hexagonalen Mischkristallen der Zus. $PbF_2 \cdot 0,16 Pb(NO_3)_2 \cdot 0,13 H_2O$ beobachtet, die sich allmählich in I oder II umwandeln. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1453—58. Aug. 1949. Riga, Lettische Staatl. Univ., Chem. Fakultät.) FÖRSTER. 195

M. K. I. Arafa, *Eine Berechnung der Löslichkeitsgrenzen des Kupfer-Silber-Systems*. Theoret. Arbeit. Die Änderung der FERMI-Energie eines einwertigen Metalles beim Ersatz eines seiner Atome durch ein Atom eines ebensolchen Metalles von nicht notwendig gleichem Atomvol. wird auf quantenmechan. Wege unter Verwendung der HARTREESchen Potentialfelder der Ionen berechnet. Aus ihr können die Lösungswärmen u. damit durch gewöhnliche thermodynam. Beziehungen auch die Löslichkeitsgrenzen bestimmt werden. Numer. Berechnungen werden für das Syst. Cu-Ag durchgeführt, wobei die Theorie mit dem bekannten Phasendiagramm die Existenz enger Löslichkeitsgrenzen liefert. Quantitative Übereinstimmung zwischen theoret. u. gemessenen Lösungswärmen für Ag in Cu sowie Cu in Ag besteht nicht, was auch nicht erwartet werden kann, da die theoret. Lösungswärmen als Differenz großer Größen resultieren. (Proc. phys. Soc., Sect. B. 62. 238—47. 1/4. 1949. London, Imper. Coll., Mathem. Dep.) REITZ. 197

M. E. Hargreaves, *Vorläufige Ergebnisse einer weiteren Röntgenuntersuchung von Cu-Fe-Ni-Legierungen*. VI. berichtet über neue röntgenograph. Unters. einer Cu-Fe-Ni-Legierung, die die „Seitenbanden“ zeigte, über die bereits früher BRADLEY (vgl. C. 1940. I. 2285) sowie DANIEL u. LIPSON (vgl. C. 1945. II. 4 u. 1446) berichtet hatten. Es wurden Pulveraufnahmen der Legierung $Cu_{10}Fe_3Ni_7$ hergestellt, u. zwar nach Abschrecken aus dem Einphasenzustand sowie nach verschied. langem Anlassen der abgeschreckten Legierungen bei Temp. zwischen 550 u. 800° , in welchem Temperaturgebiet die Gleichgewichtsstruktur zweiphasig ist. Die Aufnahmen werden mit $FcK\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt, wobei die α_2 -Komponente durch einen Monochromator eliminiert wird. Die Diagramme der abgeschreckten Proben ergaben eine einzige flächenzentriert-kub. Phase, während die Proben, die sehr lange angelassen worden waren, zwei flächenzentriert-kub. Phasen mit einem geringen Unterschied der Gitterparameter zeigten. Nach mittleren Anlaßzeiten ließen sich die Diagramme durch die Existenz der von BRADLEY (vgl. l. c.) vorgeschlagenen Struktur deuten, von denen eine aus zwei tetragonalen Phasen — einer Cu-reichen u. einer Cu-armen — besteht, deren c/a -Verhältnisse wenig größer u. wenig kleiner als 1 sind. Diese Phasen koexistieren mit dem ursprünglichen Gitter eine beträchtliche Zeit u. wachsen mit zunehmender Anlaßzeit. Sie sind in „Plättchen“ (platelets) angeordnet, deren kleine Dimension in der c -Richtung liegt u. die miteinander in der unveränderten Matrix auf den tetragonalen Basisflächen kohärent sind. Die Diagramme von Legierungen jedoch, die nur kurzzeitig angelassen worden waren (10 Min. bei 800° oder 30 Min. bei 650°), zeigten nur schwache u. diffuse Seitenbanden. Mit fortschreitender Anlaßdauer wurden die Seitenbanden intensiver u.

rückten näher an die Hauptlinie heran, bis sie einen Abstand erreichten, der den zwei tetragonalen Phasen entspricht. Dieses Verh. kann auf verschied. Weise erklärt werden. Es kann zuerst erklärt werden durch das Auftreten einer period. Änderung in der Zus. vor der Trennung in die zwei Phasen in dem Gitter, wobei die Wellenlänge der Periodizität größer wird mit zunehmender Anlaßzeit. Oder aber das beschriebene Verh. ist die Folge des Auftretens von Teilchen der zwei tetragonalen Phasen, welche zu klein sind, um merkbliche Beugung allein zu geben, die jedoch in angenähert regulären Gruppen angeordnet sind u. so die ursprüngliche Struktur verändern. Die Teilchen wachsen während des Anlassens, bis sie für jede Phase Beugung bei dem normalen Winkel geben. Da die Seitenbanden sehr breit sind, ist weder eine strenge Periodizität noch eine strenge regelmäßige Anordnung zu erwarten. (Acta crystallogr. [London] 2. 259. Aug. 1949. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.)

GOTTFRIED. 197

Ernst Raub und Karl Wolff, *Ausdehnungsmessungen an binären Mischkristallen mit rückläufiger Löslichkeitskurve und an Metallen mit starken Gitterstörungen*. Durch Messung der Gitterkonstante, der Härte u. bes. der Wärmeausdehnung wird an gegossenen bzw. kaltverfestigten bzw. galvan. niedergeschlagenen Ag-Legierungen mit Pb, Tl, Cu folgendes festgestellt: Eine mehr oder weniger un stetige Volumvergrößerung wird erzeugt durch Schmelzen eutekt. Anteile u. Wiederauflösung des Eutektikums im Mischkristall bei höherer Temp., wobei Diffusionsporosität entsteht; das Vol. verkleinert sich dagegen bei Ausscheidungen aus übersättigten Mischkristallen u. bei der Erholung u. Rekrystallisation von Kaltverformung. Therm. Zers. eingeschlossener Fremdstoffe in galvan. Ndd. erzeugt erhebliche Volumvermehrung, wobei die Härte vor dem Abfall vorübergehend ansteigt. Alle diese Volumvermehrungen verlaufen irreversibel unter Hinterlassung von Diffusionsporosität. Sehr wichtig ist die Feststellung, daß die Wärmeausdehnungszahl von kaltverformtem bzw. ausgeglühtem Metall oder von frisch niedergeschlagenen bzw. ausgeglühten galvan. Ndd. gleich ist. Diese Gitterstörungen beeinflussen also die therm. Ausdehnung nicht. (Z. Metallkunde 40. 126—34. Apr. 1949. Schwäbisch-Gmünd, Forschungsinst. für Edelmetalle.)

PETERSEN. 197

B. Anorganische Chemie.

A. Pappas und M. Haïssinsky, *Über das System $H_2Se-Se-Na_2CO_3$* . Die nach bekannten Verff. ausgeführten Darstellungen u. Reinigungen der zu den Unters. angewandten Verb. Se, H_2Se , Na_2Se , Al_2Se_3 werden beschrieben. Bei den zu Zimmertemp. ausgeführten Verss. werden angewandt: Al_2Se_3 , entsprechend 0,002 Mol. H_2Se , u. 20 cm³ Sodalslg. verschied. Konz., so daß die Konz. des Selenids 0,1 mol. ist. Nach 2,5 Stdn. ist die Bldg. der Polyselenide beendet; Se geht nicht mehr in Lösung. Nach Beendigung der Verss. wird die Lsg. in einer N_2 -Atmosphäre zentrifugiert u. das zurückgebliebene Se gewogen; man ermittelt so das in Lsg. gegangene Se. Die gelösten Polyselenide werden durch 2 Tropfen 6%ig. H_2O_2 zu rotem Se oxydiert, das man durch Zentrifugieren abtrennt. Die bei der Rk. $Na_2CO_3 + H_2Se + Se$ gebildeten Selenidsgg. enthalten weder Selenite noch Selenate. Durch Zers. mit H_2O_2 erhält man das gesamte Se der Lösung. In einer Lsg. von H_2Se u. Na_2CO_3 besteht das Gleichgewicht $Na_2CO_3 + H_2Se \rightleftharpoons NaHSe + NaHCO_3$. Die Lsg. greift festes Se unter Bldg. von Polyseleniden Na_2Se_x an, wobei x mit der Carbonatkonz. gleichmäßig steigt u. den Höchstwert von 3,2 in Sodalsgg., die konzentrierter als 0,5 mol. sind, erreicht. Bei Verminderung der Konz. der Se-Ionen wird x für eine gegebene Carbonatkonz. größer. So beträgt in einer 0,52 mol. Na_2CO_3 -Lsg. bei Ggw. von 0,16 Mol. H_2Se der Wert x im Mittel 3,6. Durch Temperatur-senkung fällt der Wert von x. In einer Mischung der Polyselenide $NaHSe$, Na_4Se , Na_2Se_2 , Na_2Se_3 , Na_2Se_4 stellt x einen Mittelwert dar. Bei schwachen Soda- u. starken HSe^- u. Se^{2-} -Konz. überwiegt die Rk. $2 Na_2CO_3 + H_2Se + Se = Na_2Se_2 + 2 NaHCO_3$. Mit Erhöhung der Temp. u. der Sodakonz. u. Verminderung der Se-Ionenkonz. erhalten nachst. Rkk. zunehmende Bedeutung: $2 Na_2CO_3 + H_2Se + 2 Se = Na_2Se_3 + 2 NaHCO_3$; $2 Na_2CO_3 + H_2Se + 3 Se = Na_2Se_4 + 2 NaHCO_3$. Das Verh. der wss. Polysulfidsgg. u. die Erfahrungen über den Isotopenaustausch zwischen Se u. den Poly-Se-Ionen scheinen zu zeigen, daß die höheren x-Werte bevorzugt werden. Zu den Verss. wird rotes, gegen Röntgenstrahlen amorphes Se verwandt. Glasiges oder metall. Se zeigen das gleiche quantitative Verhalten. Ein in eine Lsg. von 0,12 mol. $Na_2CO_3 + Na_2Se_{3,4}$ mit oder ohne Überschuß an amorphem Se eingeführter Streifen von metall. Se erleidet keinen Angriff. Wenn x kleiner als 2,4 ist, löst sich der Streifen um so schneller, je größer seine Oberfläche u. je weiter man vom Gleichgewicht entfernt ist. Rotes, amorphes Se wird in Berührung mit Polyselenidsgg. bei gewöhnlicher Temp. rasch grau; es handelt sich um

eine Umwandlung in hexagonales, krist. Se. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 645 bis 647. Juli/Aug. 1949. Paris, Inst. du Radium.) WESLY. 239

B. Raistrick und E. Hobbs, Die Struktur des Hypophosphations. Eine röntgenograph. Unters. des Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ ergab für dasselbe orthorhomb. Bau mit $a = 7,26 \text{ \AA}$, $b = 11,47 \text{ \AA}$ u. $c = 9,38 \text{ \AA}$; die Elementarzelle enthält 4 Moll., die Raumgruppe ist $Pccn$. Hiermit ist unter den 3 vorgeschlagenen Konstitutionsformeln nur die nebenst., von NYLEN u. STELLING vorgeschlagene vereinbar. (Nature [London] 164. 113. 16/7. 1949. Oldbury, Birmingham, Albright & Wilson Ltd.) HENTSCHEL. 265

Elmer Leininger und Thomas Chulski, Eine neue Methode zur Darstellung von Dinatriumdihydrogenhypophosphat. Es wird eine neue u. einfache Meth. zur Darst. von Dinatriumdihydrogenhypophosphat beschrieben. In einer Kolonne wird auf pulverisierten roten P, der abwechselnd mit Glasperlen geschichtet ist, eine 12%ig. NaClO_2 -Lsg. getropft (20–35 Tropfen pro Min.). Die sehr lebhaft. Rk. wird durch Wasserkühlung gemildert. Die resultierende Lsg. wird mit Kohle (Norit) entfärbt, durch eine 15%ig. NaOH -Lsg. auf pH 5,4 gebracht u. aufgekocht. Aus der abgekühlten Lsg. krist. das Dinatriumdihydrogenhypophosphat-Hexahydrat in 42%ig. Ausbeute (bezogen auf NaClO_2). Es kann aus W. umkrist. werden. Bei derselben Rk. entstehen außerdem 19% Orthophosphat, 35% Phosphit u. 2% Hypophosphit. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2385–87. Juli 1949. East Lansing, Mich., Michigan State College, Kedzie Chemical Labor.) LINK. 265

Roland Muxart, Odilon Chalvet und Pascaline Daudel, Austauschreaktion zwischen Phosphor und Phosphor(III)-chlorid. Eine Lsg. von radioakt. P (P^*) in CS_2 wird mit einer Lsg. von PCl_3 in CS_2 gemischt u. verschied. lange Zeit stehen gelassen. Zur Trennung fügt man W. zu der Mischung, wodurch der P^* unverändert bleibt u. das PCl_3 in H_3PO_3 übergeführt wird. Man führt den in der wss. u. der CS_2 -Phase enthaltenen P^* in Phosphormolybdat über u. mißt seine Aktivität mit dem GEIGER-MÜLLER-Zähler. Aus den in mehreren Zahlentafeln zusammengestellten Ergebnissen geht hervor, daß eine Austausch-Rk. von P-Atomen zwischen dem elementaren P u. dem PCl_3 stattfindet. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 373–74. Juli/Aug. 1949.) WESLY. 265

M. J. Sienko, Die Wirkung von Natriumjodid auf die Phasentrennung im System Natrium-Ammoniak. Leitfähigkeitsunterss. zeigen, daß die Zugabe von NaJ zu einer Lsg. von Na in fl. NH_3 in dem untersuchten NaJ -Konzentrationsbereich eine Verminderung der Mischbarkeit von Na u. NH_3 bewirkt. Dabei ist das NaJ in der Na -ärmeren der beiden jeweils vorhandenen Lsgg. stärker lösl. als in der Na -reicheren. Ein Teil des Phasendiagramms des tern. Syst. Na-NaJ-NH_3 wird angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2707–10. Aug. 1949. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.)

B. REUTER. 286

E. Cremer, Die Abgabe von Kohlensäure bei natürlichem Magnesit. Vf. berechnet den CO_2 -Gleichgewichtsdruck für das Gleichgewicht $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ zu $\log p_{\text{CO}_2} = -\frac{\S}{4,57} \cdot T + \frac{\mathcal{E}}{4,57}$, wobei \S die Reaktionswärme (26,2 kcal bei 298° K) u. \mathcal{E} die Entropie bedeuten. Ein Vgl. mit den bisher gemessenen Werten zeigt, daß die theoret. CO_2 -Drucke wesentlich höher liegen. Doch gelingt es Vf. unter besonderen Bedingungen, Dissoziationsdrücke zu erhalten, die innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit mit den theoret. berechneten übereinstimmen. — Die reaktionskinet. Auswertung der Abbaukurven von natürlichem MgCO_3 bei verschied. Temp. u. mit verschied. Siebfraktionen läßt erkennen, daß ein Diffusionsvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, der sich in Primärteilchen von größenordnungsmäßig 10^{-5} cm Größe abspielt. Die Größe der Diffusionskonstante wird ermittelt. Ihre Temperaturabhängigkeit entspricht einer Diffusionswärme von $Q = 50$ kcal, der Proportionalitätsfaktor A wird zu 10^{-3} cm^2/sec abgeschätzt. Für das Auftreten von Zwischenverb. liegen keine Anhaltspunkte vor. (Z. anorg. Chem. 253. 123–31. Mai 1949. Innsbruck, Univ., Physikal.-Chem. Inst.)

B. REUTER. 296

H. Flood, T. Förland und R. Roald, Das Gleichgewicht CaCO_3 (Schmelze) = CaO (fest) + CO_2 . Die Aktivitätskoeffizienten von Calciumcarbonat in Alkalicarbonatschmelzen. Auf gravimetr. Wege wurde die Zus. von CaCO_3 -Alkalicarbonatschmelzen (K_2CO_3 , Na_2CO_3 u. Li_2CO_3) im Gleichgewicht mit festem CaO bei einem CO_2 -Druck von 1 at untersucht. Unter Zugrundelegung der experimentellen Ergebnisse wurde die Berechnung des Aktivitätskoeff. von CaCO_3 in der Schmelze diskutiert. Hieraus konnte geschlossen werden, daß die Carbonatgemische sich wie reguläre Lsgg. verhalten. Die Schmelzwärme von CaCO_3 wurde zu 3400 ± 600 cal berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 572–75. Febr. 1949. Trondheim, Norges Tekniske Högskole, Inst. for Uorganisk Kjemil.) GOTTFRIED. 297

Herbert Kallweit, Mischkristalle des Systems CaCO_3 - SrCO_3 , mit der Emaniermethode untersucht. Vf. untersucht mit Hilfe der Emaniermeth. das Verh. der Mischkristalle

des Syst. $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3$ beim Erhitzen. Die Ergebnisse werden durch Röntgenunters. gesichert. Bei den durch Fällung aus verd. Lsgg. bei 75° hergestellten rhomb. Mischkristallen dieses Syst. steigt die Temp. für die Modifikationsänderung rhomb.-hexagonal linear mit zunehmendem SrCO_3 -Gehalt. Die Umwandlung von der rhomb. Tieftemperaturform zur hexagonalen Hochtemperaturform ist bis 50 Mol-% SrCO_3 monotrop; bei 70 Mol-% SrCO_3 zeigt die hexagonale Hochtemperaturform weitgehende Unterkühlungserscheinungen. Während durch Fällen bei 20° CaCO_3 als hexagonaler Calcit gefällt werden kann, ist dies bei SrCO_3 -Geh. über 30 Mol-% nicht mehr möglich; es fällt dann immer die rhomb. Modifikation, die aber weitgehende Gitterstörungen zeigt. Solche Gitterstörungen werden weiterhin an Carbonaten beobachtet, die durch Zers. von Erdalkalioxalaten im Hochvakuum hergestellt werden. Bei dem Mischkristall mit 70% SrCO_3 ist die dabei entstehende Modifikation vom Verlauf der Oxalatzers. abhängig; die hexagonale Modifikation entsteht bei der Zers. im Vakuum, die rhomb. unter Atmosphärendruck. Während die Modifikationsänderungen im untersuchten Syst. mit Hilfe der Emaniermeth. klar zu verfolgen sind, spricht diese auf die therm. Zers. der Carbonate nicht klar an; über eine eventuelle Spaltung der Mischkristalle bei der Zersetzungstemp. kann man nichts aussagen. (Z. Naturforsch. 4a. 140—49. Mai 1949. Ulm, Telefunken Röhrenwerk.)

W. FABER. 297

Ernst Kordes und Heinrich Becker, *Spinellmischkristalle des Systems $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$* . MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 u. ihre Mischkristalle wurden aus Bleimetaboratschmelzen hergestellt, ihre D. u. ihr Brechungsindex bestimmt. Die Gitterkonstante von MgAl_2O_4 beträgt $8,067 \pm 0,005$ u. die von ZnAl_2O_4 $8,067 \pm 0,006$ Å. Die Kurven der Lichtbrechung, D. u. Mol.-Refr. steigen linear mit dem Geh. an ZnAl_2O_4 an. Deformationen an Gitter sind bei den Mischkristallen nicht festzustellen. (Z. anorg. Chem. 258. 227—37. Mai 1949. Jena, Univ., Physikal. chem. Inst.)

ENSSLIN. 302

Charles C. Templeton, *Die Verteilung der Nitrate Seltener Erden zwischen Wasser und n-Hexylalkohol bei 25°* . Die Verteilung der Nitrate von La, Ce, Pr, Nd u. Sm zwischen W. u. n-Hexylalkohol wird bei 25° bestimmt. Von Ce nimmt die Extrahierbarkeit durch den Hexylalkohol bis zum Sm zu, La ist stärker als Ce extrahierbar u. fällt damit aus der Reihe heraus. Eine period. Schwankung der Extrahierbarkeit mit der Ordnungszahl ist nicht feststellbar. Die Unterschiede sind groß genug, um ein prakt. brauchbares Verf. zur Trennung der untersuchten Seltener Erden zu entwickeln, es müßten jedoch verhältnismäßig große Mengen behandelt werden. Die Trennungsfaktoren ändern sich nur wenig im prakt. wichtigen Konzentrationsbereich. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2187—90. Juni 1949. Ann Arbor, Mich., Univ., Dep. of Chem.)

SCHÜTZA. 310

J. J. Lander, *Die basischen Bleisulfate*. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhält Vf. im Syst. PbO-PbSO_4 die drei Verb. $\text{PbSO}_4 \cdot 4 \text{PbO}$ (I), $\text{PbSO}_4 \cdot 2 \text{PbO}$ u. $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ (II), deren mittlere unterhalb 450° unbeständig ist u. in I u. II zerfällt. Aus nassem Wege durch 7—8std. Kochen einer wss. Suspension von PbO u. PbSO_4 entsteht außer I u. II ein Hydrat, dem vermutlich die Zus. $\text{PbSO}_4 \cdot 3 \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Diese Verb. zerfällt beim Erhitzen auf 210° in ein Gemisch von I u. II. Röntgenpulveraufnahmen sämtlicher Verb. werden in Form von Tabellen u. Photometerkurven wiedergegeben. (J. electrochem. Soc. 95. 174—86. Apr. 1949. Washington, D. C., Naval Res. Labor., Chem. Div.)

B. REUTER. 326

Fr. Hein und H. Scheiter, *Mitteilung über Organometallcarbonyle*. 5. Mitt. *Umsetzung von Bistriphenylblei-Eisenettracarbonyl mit Quecksilber- und anderen Metallhalogeniden*. (4. vgl. C. 1948. II. 377.) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ reagiert in Ae. u. Aceton mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) unter Bldg. von $\text{HgFe}(\text{CO})_4$ u. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbX}$, wobei als hemmende Neben-Rk. auftritt: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbX} + \text{HgX}_2 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbX}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)\text{HgX}$. Ersatz von HgX_2 durch CdJ_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. BiBr_3 in Aceton führt nicht zu Verb. des Typs $\text{Me}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Bei sämtlichen Umsetzungen wird durch Einw. des Metallhalogenids CO in Freiheit gesetzt, so daß auf eine gleichartige Neben-Rk. geschlossen werden kann. (Z. anorg. Chem. 259. 183—200. Juli 1949. Freiburg/Br., Univ., Chem. Inst.)

ENSSLIN. 346

Harald Schäfer, *Untersuchungen am System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-HCl}$* . 1. Mitt. *Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf α -Eisenoxid und die Auswertung der Reaktionsgleichgewichte*. Die Gleichgewichte, die sich bei der Einw. von HCl auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zwischen 300 u. 1000° einstellen, werden durch Verss. erforscht. Das Wesen der Meßanordnung besteht darin, daß das Gleichgewichtsgas, das durch eine Capillare aus dem Reaktionsraum austritt, mittels eines Hilfsgasstromes quantitativ in ein über die Capillare geschobenes Aufgangrohr gespült wird. Die Genauigkeit der Versuchsergebnisse wird erörtert. Aus den Messungen werden die Gleichgewichte $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} = \text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{Gas} + 3 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} = 2 \text{FeCl}_3\text{Gas} + 3 \text{H}_2\text{O}$, sowie der Dissoziationsvorgang $\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{Gas} = 2 \text{FeCl}_3\text{Gas}$ berechnet. Ferner wird gezeigt, wie man auch in verwickelteren Fällen den Verlauf einer

Rk. im voraus berechnen kann. (Z. anorg. Chem. 259. 53—74. Juli 1949. Jena, Univ., Inst. für anorgan. Chemie, u. Stuttgart, KWI für Metallforschung.) WESLY. 346

Harald Schäfer, *Untersuchungen am System $Fe_2O_3-FeCl_3-H_2O-HCl$. 2. Mitt. Vergleichende kritische Betrachtung der Literaturangaben über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Eisenoxyd. Bemerkungen und Versuche zur Gasentmischung bei der Gleichgewichtsmessung nach der „Schiffchenmethode“.* (1. vgl. vorst. Ref.) Im Schrifttum findet man einige Angaben, aus denen man auf die Gleichgewichte, die sich bei der Einwirkg. von HCl auf Fe_2O_3 einstellen, schließen kann. Diese Angaben werden krit. mit den im vorst. Ref. beschriebenen Messungen verglichen, wobei sich völlige Übereinstimmung ergibt. Es werden Erfahrungen mitgeteilt über Fehler, die bei Mitführungsmessungen nach dem sogenannten „Schiffchenverf.“, bes. durch Thermodiffusion, auftreten können. Dieses Verf. dient zur Unters. der Einwirkg. von HCl auf Fe_2O_3 , wobei die HCl über 3 hintereinander befindliche, mit Fe_2O_3 gefüllte Schiffchen geschickt wird. Schließlich wird die Gewichtsabnahme der Schiffchen ermittelt, nachdem sie im Luftstrom geglüht worden sind. (Z. anorg. Chem. 259. 75—85. Juli 1949. Jena, Univ., Inst. für anorgan. Chemie u. Stuttgart, Max-Planck-Inst. für Metallforschung.) WESLY. 346

Robert Mas, *Beitrag zur Untersuchung der Kupferarsenate.* Die Unters. des Syst. $CuO-As_2O_5 \cdot H_2O$ bei gewöhnlicher Temp. führt zur Aufstellung eines Gleichgewichtsdiagramms u. zur Kennzeichnung der Salze a) $CuO \cdot 2 As_2O_5 \cdot 5 H_2O$; b) $CuO \cdot 2 As_2O_5 \cdot 7 H_2O$; c) $2 CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3 H_2O$; d) $3 CuO \cdot As_2O_5 \cdot 4 H_2O$; e) $4 CuO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$, deren Beständigkeitsgebiet ermittelt wird. Die Verb. c) und e) kommen in metastabilem Zustand in den p_H -Gebieten vor, die dem Beständigkeitsgebiet des $3 CuO \cdot As_2O_5$ überlagert sind. Durch Einw. von H_3AsO_4 auf $Cu(OH)_2$ entsteht zwischenstufig das metastabile $5 CuO \cdot 2 As_2O_5 \cdot 10 H_2O$, das sich, je nach dem p_H -Wert der Lsg., in Tri- oder Tetrakupferarsenat umwandelt. In Lsgg. verschied. p_H -Wertes im Sinne der doppelten Zers. ausgeführte Rkk. gestatten es, das Vorhandensein einiger Doppelsalze von Cu u. NaCl, Cu u. Na, Cu u. NH_4 zu bestimmen u. zu zeigen, wie die Bldg. dieser Salze die Fällung der Cu-Arsenate durch doppelte Zers. zwischen den Arsenaten u. den gebräuchlichen Cu-Salzen stört. Durch Versetzen von Cu-Arsenat-Suspensionen mit NH_3 entsteht bei gewissen Konz. $5 CuO \cdot As_2O_5 \cdot 5 H_2O$, das in der Natur als Cornwallit vorkommt. Einige Eig. wie D., Aussehen, Extinktionswinkel, Hydrolyse, Dehydratation der dargestellten Salze werden bestimmt Messungen der magnet. Suszeptibilität zeigen, daß das $4 CuO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ keine komplexe Struktur aufweist. $5 CuO \cdot As_2O_5 \cdot 5 H_2O$ scheint sich deutlich von den anderen Cu-Arsenaten zu unterscheiden. Durch Pyrolyse im Vakuum der durch das Gleichgewichtsdiagramm gekennzeichneten Salze werden diese unter Bldg. eines Arsenats zers., das ihnen bei um so höheren Temp. folgt, je größer ihr Cu-Geh. ist. Durch Erhitzen von Monokupferdiarsenat gelangt man nacheinander zu allen Arsenaten, bis endlich bei 775° die völlige Zers. des Tetrakupferarsenats in Cu-Oxyde, As_2O_5 , As_2O_3 u. O_2 stattfindet. Die Red. dieser Verb. durch H_2 oder CO zwischen 150 u. 300° führt zur Bldg. von Cu u. As_2O_3 , ohne daß Zwischenverb. auftreten. Die Unters. der phytopharmazeut. Eig. der Salze, wie mittlere, letale Dosen, Sterblichkeitskurven, Geh. an lösl. As_2O_3 , Beständigkeit gegen CO_2 , zeigt, daß das Bi- u. Tetrakupferarsenat u. ein Cu-Na-Doppelsalz sich sehr zur Bekämpfung des Kartoffelkäfers eignen. (Ann. Chimie [12] 4. 459—504. Juli/Aug. 1949. Nancy, Fac. des Sciences, École nationale Supérieure des Industries chimiques.) WESLY. 358

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Henry Faul und Geraldine R. Sullivan, *Dichtekorrekturen bei der β -Strahlenprüfung von Gesteins- und Mineralproben.* Für geolog. Unters. ist die Best. des relativen Geh. der radioakt. Substanz in Gesteinsproben durch Messung seiner β -Aktivität von ausschlaggebender Bedeutung. Die β -Aktivität einer Probe hängt von der D. der durch den GEIGER-Zähler zu untersuchenden Probe ab. Nachdem sich gezeigt hat, daß die spezif. Zahl der Ausschläge eine linear abnehmende Funktion der D. ist, erweist sich die Dichtekorrektur bei β -Strahlung-Prüfung von Proben verschied. D. von großer Bedeutung. Unters. werden angestellt mit den Aktivitäten der U- u. Th-Reihen sowie mit K. In der Reihenfolge zunehmender D. wurden u. a. untersucht: Anthrazit, Kaolin, Kalkspat, Quarz, Flußspat, Pyrit, Fe-Pulver, Bleiglanz. Die U-Proben wurden mit U-Peechblende versetzt. Als Ergebnis der Verss. wird die spezif. Zahl der Ausschläge der U-, Th- u. K enthaltenden Gesteinsproben zur scheinbaren D. der Probe graph. aufgetragen. Für die 3 radioakt. Elemente ergeben sich bzgl. der Intensitäten folgende Relationen: $U_3O_8/ThO_2 = 4,3$; $ThO_2/K_2O = 450$; $U_3O_8/K_2O = 1900$. Daraus folgt, daß eine geringe U-Verunreinigung einen merklichen Fehler bei der β -Strahlen-Prüfung eines K-haltigen Minerals hervor-

ruft, andererseits nimmt bei einem großen K-Geh. die Aktivität der U-Probe nur langsam zu. (Nucleonics 4. Nr. 1. 53—56. Jan. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technology, Dep. of Geology.)

G. SCHMIDT. 370

R. L. Farrar jr. und George H. Cady, *Vergleich des Alters mit der relativen Häufigkeit von Ar u. K in Gesteinen*. Auf Grund des Vorschlages von THOMPSON u. ROWLANDS (vgl. C. 1944. I. 514), die relative Häufigkeit von Ar u. K als Maß für das Alter von Mineralien zu verwenden, wurden Unterss. an 7 verschied. Gesteinen, deren Alter bekannt war, unternommen. Hierbei ergab sich kein Zusammenhang zwischen Alter u. Ar/K-Verhältnis; es wird als nötig erachtet, mit Hilfe einer Isotopenanalyse beim Ar zwischen dem atmosphär. u. dem aus ^{40}K entstandenen zu unterscheiden. Die analyt. Meth. wird eingehend beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 742—43. Febr. 1949. Washington, Univ., Dep. of Chem. and Chemical Eng.)

E. REUBER. 378

Paul Hardeck und Hans E. Sueß, *Der Deuteriumgehalt des freien Wasserstoffs in der Erdatmosphäre*. Aus dem Wasserstoffgeh. von einigen 100000 m³ Luft wurden zwei Proben von je 30 cm³ W. gewonnen. Die pyknometr. Dichtebest. ergab in beiden Fällen das Resultat, daß der freie Wasserstoff der Atmosphäre mit dem Wasserdampf nicht im thermodynam. Gleichgewicht steht. Die beobachtete Anreicherung von Deuterium im atmosphär. Wasserstoff ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei der photochem. Spaltung von Wasserdampf in den höchsten Schichten der Atmosphäre der leichte Wasserstoff das Schwerefeld der Erde viel rascher als der schwere verläßt. (Naturwiss. 36. 218. 1949. Hamburg, Univ., Inst. für physikal. Chem.)

SCHONECK. 378

Ernst Schumacher, *Zur Entstehung des atmosphärischen Sauerstoffs*. Die verschied. Theorien über die Entstehung des atmosphär. O₂ werden miteinander verglichen. Trotz der bestehenden guten Übereinstimmung der beobachteten O₂-Menge der Atmosphäre mit dem nach der biochem. Bildungstheorie geschätzten Wert lehnt Vf. diese ab, da sie geolog. Oxydationsprozesse unberücksichtigt läßt. Der Anteil der produzierenden Rkk. (photochem. Formaldehydsynth. u. Umsetzung von Cl₂ aus Vulkangasen mit W.) ist, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, ohne wesentlichen Einfl. auf den O₂-Geh. der Atmosphäre. Als sehr wahrscheinlich erscheint die Entstehung von O₂ durch photochem. Dissoziation von H₂O in der Ionosphäre, wobei der gebildete atomare H als in das Weltall diffundierend angenommen wird. Die Geschwindigkeit dieser Diffusion wird nach einer von J. JEANS angegebenen Formel berechnet. Da der atomare O im Gegensatz zu H nicht abdiffundieren kann u. sich in der Atmosphäre anreichert, läßt sich aus der Diffusionsgeschwindigkeit des H die Menge des in einem bestimmten Zeitraum durch die Rk. H₂O + hν → 2H + O gebildeten O abschätzen. Unter Berücksichtigung des H₂O-Diffusionsstromes in die E-Schicht wird ein Dissoziationswert von 2 Mol H₂O-Dampf/cm² Erdoberfläche pro 10⁷ Jahre gefunden, entsprechend 1/6 des heutigen O₂-Geh. der Atmosphäre. Im Laufe von 3·10⁹ Jahren (Alter der Erde) wurde der O₂-Geh. der Lufthülle ca. 50mal regeneriert. Nach HARTECK u. JENSEN ist die heutige O₂-Atmosphäre als ein Gleichgewicht zwischen der photochem. H₂O-Spaltung der Ionosphäre u. den Oxydationsprozessen der Erdoberfläche zu betrachten. (Chimia [Zürich] 3. 185—89. 15. 8. 1949. Zürich, Univ., physik. chem. Inst.)

WEIGEL. 378

Arthur Russell, *Die Wherry-Mine, Penzance, ihre Geschichte und ihre Mineralprodukte*. Histor. Überblick über die Wherry Mine, Penzance, in Cornwall, ferner über die dort vorkommenden Mineralien, wie Zinnstein (Typ 1 u. 2), Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Arsenkies, Speiskobalt, Kobaltblüte, Pechblende, Azinit u. einige andere. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 28. 517—33. Juni 1949.)

RÖSING. 384

Kurd von Bülow, *Entstehung der alluvialen Eisenerzlagerstätten Mecklenburgs*. Von den in Mecklenburg vorkommenden alluvialen Erzen ist nur das Raseneisenerz verhüttbar. Unterhalb u. innerhalb des Raseneisenerzvork. treten Weißeisenerz (Eisenspat) u. Vivianit (Blaueisenerz) auf. Ferner wurden angetroffen: Erdiges Erz, Sandiges Erz (Eisensand) u. „loser Graupenstein“. Die Erzanreicherungen beschränken sich nur auf ein nesterförmiges Vorkommen. Bei Ggw. koll. Humusstoffe wird unter Einw. von W. u. Kohlensäure mit dem stets vorhandenen Eisen das Fe(II)-Carbonat bzw. das -Humat gebildet. Diese wasserlös. Verb. werden zu Oxyden bzw. Oxyhydraten umgewandelt. Die Bldg. von Raseneisenerz ist an das Vorhandensein von Sauerstoff gebunden u. kann sich demnach nur in mit Pflanzen bestandenen Wasserflächen, im „offenen Wasser“ vollzogen haben. Dagegen konnten das Weißeisenerz, der Vivianit u. die erdigen Erze nur unter Luftabschluß im Moorboden zur Ausbildung kommen. Das Vork. von Raseneisenerz kann in Mecklenburg einschließlich Vorpommern auf ca. 250000 t geschätzt werden. (Arch. Lagerstättenforsch., Heft 79. 5—17. 1949.)

RABIUS. 384

Horst Schürenberg, *Der quantitative Mineralgehalt der Erzgänge „Taufelsgrund“ und „Schindler“ im Untermünstertal*. (103 gez. Bl. m. eingekl. Abb., mehr. Taf.) 4^o (Maschinenschr.) Freiburg, Naturwiss.-math. F., Diss. v. 26/11. 1948.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Edwin N. Lassetre und Laurence B. Dean jr., *Eine elektrostatische Theorie der die Rotation um Einfachbindungen hindernden Potentialsschwellen.* (Vgl. C. 1949. I. 26.) Vff. diskutieren einige vereinfachende Hypothesen über die Verteilung der Elektronen im Molekül. Der Beitrag der elektrost. Kräfte zu der Wechselwirkungsenergie zwischen 2 nicht aneinandergrenzenden gleichwertigen Bindungen in einem Mol. wird abgeschätzt. Die bis zur Quadrupolnäherung getriebenen elektrost. Wechselwrkg. genügt zur Berechnung der die innere Rotation hemmenden Potentialsschwellen bei Äthan, Methylamin, Methylalkohol u. Dimethylacetylen. In Übereinstimmung mit dem Experiment wird eine stabile unsymm. Konfiguration des Wasserstoffperoxyds gefunden. Die Übertragung auf komplexere Moll. wie Propan, Isobutan u. Neopentan zeigt, daß die Wechselwrkg. zwischen nicht benachbarten Gruppen nicht vernachlässigbar ist. Es wird eine Beziehung zwischen Quadrupolbindungsmomenten u. zwischenatomaren Abständen angegeben u. eine mögliche Verfeinerung des Verf. diskutiert. (J. chem. Physics 17. 317—32. März 1949. Columbus, O., Univ., Dep. of Chem.) STEIL. 400

T. Malkin und B. R. Wilson, *Eine röntgenographische und thermische Prüfung von Glyceriden.* 10. Mitt. *Symmetrische Monooleyl- und Monoelaidinyl-zweifach gesättigte Triglyceride.* (9. vgl. CLARKSON, C. 1949. I. 871.) Die teilweise widersprechenden Angaben der Literatur über die therm. u. röntgenograph. Merkmale der polymorphen Formen von symm. einfach-ungesätt., zweifach-gesätt. Triglyceriden sind Anlaß für eine neuerliche Prüfung von 2-Oleo-distearin, -dipalmitin u. -dimyristin sowie von 2-Elaido-distearin u. -dipalmitin. Darst. der zu prüfenden Verbb. aus den entsprechenden 1,3-Diglyceriden mittels der Chloride der ungesätt. Fettsäuren (Einzelheiten s. Original). Auf Grund der therm. Prüfung (Abkühlungs- u. Erhitzungskurven) u. der röntgenograph. Unters. (an gepreßten u. geschmolzenen dünnen Schichten bzw. Stäbchen; Längs- u. Seitenabstände) wird gefolgert, daß die 3 Oleoglyceride, nach ansteigendem F. angeordnet, entgegen bisherigen Angaben in 5 festen polymorphen Formen existieren (glasige, α -, β' -, β -, β -Form); die zwei symm. Elaidoglyceride treten nur in 4 Formen auf (keine β' -Form) u. stimmen sonach mit Tristearin u. 2-Stearodipalmitin überein. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die zugrundeliegende Struktur diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 369—72. Febr. Bristol, Univ.) TÄUFEL. 400

F. L. Jackson und E. S. Lutton, *Die Polymorphie von 2-Myristodistearin, 2-Myristodipalmitin, 1-Stearodimyristin und 1-Palmitodimyristin.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (J. Amer. chem. Soc. 70 [1948, 2441] über die Polymorphie von gesätt. Triglyceriden werden 4 zweisäurige Vertreter, nämlich 2-Myristodistearin (SMS), 2-Myristodipalmitin (PMP), 1-Stearodimyristin (SMM) u. 1-Palmitodimyristin (PMM) dargestellt, durch therm. Behandlung u. Umkristallisation daraus die polymorphen Formen gewonnen u. durch FF., relative Stabilität u. Röntgenspektren charakterisiert (s. Original). Entgegen den Angaben von MALKIN u. Mitarbeiter zeigt sich, daß nicht 4, sondern nur 3 der von ihm ermittelten Formen auftreten. Es sind dies die „alpha-2“, die „beta-prime-2“ u. die „beta-2“-Form für PMP u. PMM, bzw. die „beta-3“-Form für SMS u. SMM. Diese Formen stimmen mit jenen überein, wie sie von MALKIN als erste, zweite u. vierte F.-Form bezeichnet werden, nicht aber als zweite, dritte u. vierte Form. Eine „glasige“ Formart ist nicht feststellbar. Bei SMS tritt eine noch nicht beschriebene vierte Form auf, die „beta-prime-4“-Formart; sie ist verknüpft mit MALKINS dritter F.-Art. Allg. wird gefolgert, daß bei gesätt. zweisäurigen Triglyceriden 3 polymorphe Formarten mit definierten FF. auftreten, bei 2-Stearodipalmitin nur 2 Formen. Wenn, wie bei SMS, 4 Formen gefunden werden, ist die vierte als noch nicht beschriebene zu betrachten. Während symm. Triglyceride besser kristallisieren als unsymm. (aus Lsg.), liegen keine Anhaltspunkte vor, daß symm. Triglyceride sich rascher in die stabile Form umlagern als die unsymmetrischen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1976—80. Juni 1949. Ivorydale, O., Procter & Gamble Company.) TÄUFEL. 400

W. G. Wright, *Der Einfluß von Feuchtigkeit auf die Wasserstoffbindungen in Carbon- und Sulfinsäuren.* Durch Messung der F.-Erniedrigung bei Lsgg. verschied. Carbon- u. Sulfinsäuren in trocknen u. feuchten Lösungsmitteln bestimmte Vf. den Einfl. geringer Wassermengen auf die Stärke der Assoziation dieser Säuren. Es wurden Messungen durchgeführt bei Benzoesäure (I), c- (II) u. p-Toluylsäure, α - (III) u. β - (IV) Naphthoesäure, Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, α - u. β -Naphthalinsulfinsäure in Bzl. u. Nitrobenzol, die verschied. stark getrocknet waren. Bei allen Carbonsäuren wird durch geringe Wassermengen im Lösungsm. die Doppelmolekülblgd. verstärkt, da die Annäherung

einer Wassermol. an eine Säuremol. die Ausbildung der mesomeren Form $R-\overset{\text{O}(-)}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \leftarrow \overset{(+)}{\text{C}}$

begünstigt. Bei I begünstigen auch Spuren von sonstigen Verunreinigungen die Assoziation in Bzl., daher ist I in vollkommen reinem u. trockenem Bzl. viel schneller lösl. als in unreinem. Bei II ist der Einfl. von Feuchtigkeit auf die Doppelmolekülbldg. geringer als bei I, Vf. führt das auf innermol. Chelatbindungen zurück. IV ist etwas stärker assoziiert als III, das gleiche gilt für die entsprechenden Sulfinsäuren. — Im allg. zeigen Sulfinsäuren das gleiche Assoziationsverh. wie die Carbonsäuren, auch der Einfl. von W. ist analog, die Ergebnisse sprechen jedoch hier für das Auftreten von Tri- u. Hexameren. In einem Lösungsm. mit hoher DE. wie Nitrobenzol ist die ion. Form der Sulfinsäuregruppe

$RS \leftarrow \overset{\text{O}(-)}{\text{C}} \leftarrow \overset{(+)}{\text{C}} \leftarrow \text{O}-H$ fast völlig unterdrückt, hier erfolgt Kettenassoziation wie bei

den Alkoholen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 683—92. März. Battersea Polytechnic.) KRESSE. 400

G. P. Mikluchin, *Anwendung von Deuterium zur Untersuchung des Mechanismus von Reaktionen organischer Verbindungen*. Zusammenfassende Übersicht. 228 Literaturangaben. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 237—60. März/April 1949. Kiew.) KLEVER. 400

M. F. R. Mulcahy, *Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen. Einige Beobachtungen über die Induktionsperiode*. Die wohl ausgeprägte Induktionsperiode bei der KW-stoffoxydation wird bei *n-Butan, Propylen u. Isobutan* in einem Quarzkolben experimentell untersucht. Die reziproke Induktionsperiode wächst linear mit dem Prod. aus KW-stoff- u. O₂-Konzentration. Die Gerade geht nicht durch den Koordinatenanfangspunkt, da ein von der Oberflächenbeschaffenheit abhängiges additives Glied vorhanden ist, das von der KW-stoff- u. wahrscheinlich auch von der O₂-Konz. unabhängig ist. Die Abhängigkeit der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit von den Konz. ist verwickelter u. für jeden Reaktanten verschieden: Die Geschwindigkeit wächst stark mit der KW-stoffkonz., beim O₂ wird sie jedoch oberhalb einer bestimmten Konz. prakt. konstant. Die Temperaturabhängigkeit der Induktionsperiode ist beim C₃H₆ stärker als die der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, die Aktivierungsenergie ist hier nur halb so groß wie die der Induktionsperiode. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Geschwindigkeit der Kettenverzweigung abhängig, während die reziproke Induktionsperiode der Geschwindigkeit des Kettenstarts nach $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$ proportional ist. Das vorgeschlagene Reaktionsschema gibt die Abhängigkeit der Induktionsperiode von den Konz. gut wieder, der Einfl. der Oberfläche wird dabei nicht berücksichtigt. (Trans. Faraday Soc. 45. 575—84. Juni 1949. Oxford, Phys. Chemistry Labor.) SCHÜTZA. 400

M. F. R. Mulcahy, *Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen. Beobachtungen über Reaktionen bei hohen Temperaturen*. Auf die Oxydationsgeschwindigkeit von KW-stoffen ist bei tiefer Temp. die Struktur von großem Einfluß. Es wird nun der Einfl. von Struktur u. Substituenten auf die Oxydationsgeschwindigkeit bei höherer Temp. (<400°) an *n-Propylalkohol, Propylen, Propan u. Isopropylalkohol* untersucht. Bei *n-Propylchlorid* konnten die Verss. wegen Auftretens kalter Flammen nicht über ca. 295° ausgedehnt werden. Ausgegangen wurde von einem Druck von 250 mm O₂ u. 30 mm der betreffenden Verbindung. Eine endständige Hydroxylgruppe erhöht die Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber C₃H₇ ca. 3fach, bei *Isopropylalkohol* sinkt sie dagegen auf den dreißigsten Teil u. darunter, wenn die Oxydationstemp. 298° beträgt. Mit steigender Temp. werden die Differenzen immer kleiner. Die Unterschiede in der Oxydation bei tieferen Temp. u. die sehr ähnlichen Geschwindigkeiten bei höheren Temp. finden sich allg. bei verwandten Verbindungen. Bei steigender Temp. über 300° verschwinden die Peroxyde, vermutlich bilden dann niedere Aldehyde, vielleicht Formaldehyd, verhältnismäßig stabile Zwischenstoffe. Bei tiefen Temp. werden CH₂- u. CH₂-Gruppen angegriffen, bei höheren Temp. verlagert sich der Angriff mehr zu den Kettenenden. (Trans. Faraday Soc. 45. 537—41. Juni 1949. Oxford, Phys. Chem. Labor.) SCHÜTZA. 400

A. J. B. Robertson, *Die thermische Zersetzung von Explosivstoffen*. 1. Mitt. *Äthylendinitramin und Tetryl*. 5—30 mg Äthylendinitramin werden zur Unters. seiner therm. Zers. in einem Glasgefäß bei Anwesenheit von 100 mm Hg Inertgas (Luft bzw. N₂) auf Temp. zwischen 184 u. 254° gebracht; dabei wird der Reaktionsverlauf durch Druckmessung verfolgt. Die Halbwertszeit ist bei den genannten Temp. 43 Sek. bzw. 0,5 Sekunden. Die Geschwindigkeitskonstante K ist bei tieferen Temp. unabhängig von der Menge. Ihre Temperaturabhängigkeit (für geschmolzenen Ausgangsstoff) wird durch $K \text{ (sec}^{-1}\text{)} = 10^{12,8} \cdot e^{-30500/RT}$ dargestellt (Fehler im Exponenten kleiner als 1500 cal/Mol.).

Für die Gasanalysen wurde ein gesonderter Vers. unter Erhitzen für 3,5 min auf 195° bei Ggw. von N₂ von 50 mm Hg Druck durchgeführt u. ergab in Molen: 0,10 NO; 1,4 N₂O; 0,39 N₂; 0,028 CO; 0,065 CO₂; ferner W. u. Acetaldehyd. U. a. scheint sich die Rk. $C_2H_5N_4O_4 = 2N_2O + CH_3CHO + H_2O$ abzuspielen. — Je 20–30 mg Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl) wurden in ähnlicher Weise in einem bes. Ofen, der plötzliche Erwärmung auf Temp. zwischen 211 u. 260° ermöglichte, untersucht. Dabei ergab sich ein anfänglicher, wahrscheinlich durch Autokatalysator beschleunigter Reaktionsverlauf, erkennbar an der Konstanz der Gasentw., u. zwar um so anhaltender, je höher die Versuchstemp. war. Legt man die auf den jeweils erreichten Höchstdruck bezogenen Druckanstiege der Anfangsperioden zugrunde, so erhält man eine Beziehung $K(\text{sec}^{-1}) = 10^{15,4} e^{-38400/RT}$ mit einem auf 2500 cal/Mol geschätzten Fehler. — Diskussion abweichender Literaturangaben. (Trans. Faraday Soc. 44. 677–82. Sept. 1948.)

AHRENS. 400

A. J. B. Robertson, *Der thermische Zerfall von Explosivstoffen*. 2. Mitt. *Cyclotrimethylennitramin und Cyclotetramethylennitramin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Best. der Zerfallsgeschwindigkeit aus dem Druckanstieg u. Analyse der gasförmigen Prodd. sind in 1. Mitt. beschrieben. Bei Substanzmengen, die hinreichend klein zur Vermeidung einer Explosion sind, erfolgt der Zerfall beider cycl. Nitramine in fl. Phase (in reiner Substanz oder in Lsgg.) nach der Kinetik unimol. Reaktionen. Für *Cyclotrimethylennitramin* (= *Cyclonit*, F. 203°) (I) ergibt sich zwischen 213 u. 290° $k = 10^{18,5} e^{-47500/RT} \text{ sec}^{-1}$, für *Cyclotetramethylennitramin* (F. ca. 270°) (II) zwischen 271 u. 314° $k = 10^{19,7} e^{-52700/RT} \text{ sec}^{-1}$. Der ARRHENIUSsche Frequenzfaktor ist also sehr groß. Durch bes. Verss. wird ausgeschlossen, daß ein zu hoher Faktor durch Selbsterhitzung der Proben vorgetauscht sein könnte. Die Gefäßoberfläche (Pyrexglas, Cu, Mica) sowie die Ggw. von Luft, N₂ oder H₂ bei variiertem Druck sind ohne Einfl. auf die Zerfallsgeschwindigkeit, soweit die Bedingungen nicht zur Explosion führen. In verd. Lsg. zeigt der Zerfall einen fast n. Frequenzfaktor, z. B. ist bei I für eine 2–5% ig. Lsg. in Dicyclohexylphthalat (III) zwischen 201 u. 280° $k = 10^{15,4} e^{-41000/RT} \text{ sec}^{-1}$ u. für eine 1–5% ig. Lsg. in Trinitrotoluol (IV) $= 10^{15,55} e^{-41500/RT}$. Die kinet. Daten zeigen zusammen mit den wiedergegebenen Analysen der gasförmigen Prodd., daß IV sich tatsächlich als inertes Lösungsm. gegenüber I verhält, ohne selbst zu zerfallen. Nahe am F. ist der Zerfall von I in reiner Fl. also nur wenig größer als in verd. Lsg., während der Unterschied mit steigender Temp. immer größer wird. In konz. (20% ig.) Lsg. in III ist der Zerfall bei 273° ca. 30% rascher als in 2–5% ig. Lsg. bei gleicher Temperatur. Diese Tatsache u. der anomale Frequenzfaktor bei der reinen Fl. werden durch eine Ketten-Rk. mit kurzer u. von der Temp. unabhängiger Kettenlänge erklärt. I zeigt in II-Lsg. eine gewisse Autokatalyse, durch welche die kinet. Daten etwas beeinflußt werden können. Die therm. Stabilität der autokatalyt. Substanz, die sich aus I bildet, ist dabei beträchtlich größer als die Stabilität von I, wie durch Verss. gezeigt wird, in denen eine teilweise abreagierte Lsg. zum Ansetzen einer neuen Reaktionslg. verwandt wird. Eine Mischung von 76% I + 24% II zerfällt wie eine einheitliche Substanz mit der n. Zerfallsgeschwindigkeit von I. (Trans. Faraday Soc. 45. 85–93. Jan. 1949. Albemarle St., WI, Royal Inst., Davy-Faraday Labor.)

REITZ. 400

P. W. Robertson, R. M. Dixon, W. G. M. Goodwin, I. R. McDonald und J. F. Scaife, *Die Kinetik der aromatischen Halogensubstitution*. 5. Mitt. *Halogenaddition*. 14. Mitt. *Katalyse durch Elektrolyte in Essigsäurelösung*. (4. vgl. C. 1949. II. 1063; 12. vgl. C. 1948. I. 799.) Die Bromierung von a) *m*-Xylol u. β -Bromstyrol, b) *Allylbromid* u. 3.-I- sowie 2,6-Dichlorstyrol, c) *Äthylacrylat*, *Maleinsäure* u. *Na-Äthylsulfonat* wird in Essigsäurelsg. bei 24° unter Zusatz von Elektrolyten wie HClO₄, LiClO₄, LiCl, LiBr, H₂SO₄, Na-Acetat untersucht. Die ungesätt. Verbb. sind danach in 3 Klassen einzuteilen, die unter Verwendung der INGOLDschen Nomenklatur folgendermaßen spezifiziert werden können: a) u. elektrophile Substitution oder Addition bei Verbb. der Typen CHR=CH₂ u. CHR=CHX, in denen R eine Gruppe mit positivem induktivem oder positivem tautomeren Effekt (+I oder +T) u. X ein Halogenatom oder eine Gruppe wie CH₃Cl (–I) oder eine Gruppe wie Phenyl ist, das in dieser Stellung einen relativ schwachen (–T)-Effekt ausüben kann. Verbb. CHR=CH₂, in denen R Phenyl oder Alkyl ist, sind zu reaktionsfähig zur bequemen Messung, während Allylester CH(CH₂OCOR)=CH₂ sich diesem Typ nähern. Die relative katalyt. Wrkg. ist in Gruppe a) LiClO₄ > LiCl im Verhältnis ihrer Molekularleitfähigkeiten, u. ist augenscheinlich hauptsächlich ein Salzeffekt (Aktivitätseffekt); ferner LiCl > LiBr; HClO₄ > H₂SO₄. — b) elektrophile Addition bei Verbb., in denen eine +T, –I-Gruppe an ein Äthylen-C-Atom gebunden ist (z. B. CHR'=CH₂ mit R' = Brommethyl). Die relative Wirksamkeit ist LiCl > LiClO₄, da das Cl[–]-Ion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Rk. beteiligt ist; ferner wie bei a) LiCl > LiBr. — c) Verbb. des Typs CH₂=CHX, in denen X eine Gruppe wie Carboxyl (–T, –I) ist.

Die katalysierten Rkk. können hierbei nach einem nucleophilen Mechanismus verlaufen; das akt. Reagens bei der Katalyse durch LiCl ist das ClBr₂-Ion. Der Effekt des LiCl ist beträchtlich, während die Katalyse durch LiClO₄ gering ist. Reihenfolge LiCl > LiClO₄ u. LiBr > LiCl. Auch Verbb. der Typen CHX=CHX (z. B. Maleinsäure) ebenso wie CHR=CHX (worin X eine starke -T-Gruppe ist) gehören hierher. Als Beispiel für letztere wurde C₆H₅-CH=CH-NO₂ gewählt; es konnte in Ggw. von Na-Acetat eine beträchtliche LiCl-Katalyse festgestellt werden, jedoch konnte das exakte Katalysenverhältnis nicht bestimmt werden, da die unkatalysierte Rk. von Polymerisation begleitet zu sein scheint. — Wie in einigen Parallelvers. festgestellt wird, ist die Katalyse der Cl-Substitution u. -Addition gering; die Jod-Addition zeigt eine relativ geringe Katalyse durch LiClO₄ u. HClO₄, aber eine starke Katalyse durch LiCl u. LiBr. — Die Leitfähigkeiten von HClO₄ u. LiCl werden bis zu 0,2n Lsg. gemessen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 294—99. Febr. Wellington, NZ., Victoria Univ. Coll.) REITZ. 400

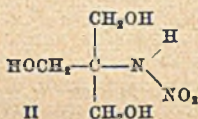
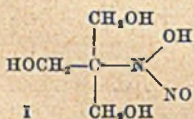
P. W. Robertson, J. E. Allan, K. N. Haldane und M. G. Simmers, *Die Kinetik der aromatischen Halogensubstitution*. 6. Mitt. *Die jodkatalysierte Bromierung*. (5. vgl. vorst. Ref.) (Über die jodkatalysierte Bromaddition vgl. WATERS, CAVERHILL u. ROBERTSON, C. 1948. I. 799.) Die Kinetik der jodkatalysierten Bromierung von Mesitylen wird in CCl₄- u. CHCl₃-Lsg. bei 24° untersucht. Sie verläuft über Simultan-Rkk., die von verschiedener Ordnung in bezug auf Jod sind. Variiert man die Jodmenge bei festgehaltener Brommenge, so zeigt die Anfangsgeschwindigkeit ein Maximum bei einem Molverhältnis [J₂]/[Br₂] von ca. 0,5. Durch ein graph. Interpretationsverf. wird ein Zeitgesetz der Form $-d[Br_2]/dt = k[A][Br_2]^2[JBr] + k'[A][Br_2][JBr]^2$ gefunden ([A] = Mesitylenkonz.). Die BRUNERSCHEN Messungen der Geschwindigkeit der jodkatalysierten Bromierung von Bzl. ohne Zusatz von Lösungsm. (Z. physik. Chem. 41. [1902.] 514) führen nach dem gleichen graph. Verf. zu einem Zeitgesetz $-d[Br_2]/dt = k[Br_2]^2[JBr]^2 + k'[Br_2][JBr]^2$. Die experimentellen Daten können durch eine in 2 Stufen verlaufende Rk. gedeutet werden, wobei Jod in jeder Stufe in Form seines Bromids oder Tribromids teilnehmen kann; der 1. Schritt ist dabei die Bldg. einer Anlagerungsverb. RH·Br₂, u. zwar bei kleiner J₂-Konz. in CHCl₃ als Lösungsm. nach $RH + Br_2 \rightleftharpoons RH \cdot Br_2$, in CCl₄ nach $RH + Br_2 \rightleftharpoons RH \cdot Br_2 + Br_2$, u. in beiden Lösungsmitteln bei höherer J₂-Konz. nach $RH + JBr_2 = RH \cdot Br_2 + JBr$, wobei [JBr₂] proportional [Br₂][JBr] ist. Der 2. Schritt ist in allen Fällen die Anionisierung eines Br-Atoms unter HBr-Abspaltung nach $RH \cdot Br_2 + JBr \rightarrow RBr + HJBr_2$. Etwas schwieriger ist die von BRUNER gemessene Rk. mit ihrer Gesamtordnung 5 zu deuten; möglicherweise spielen Verbb. der Form JBr₃ u. J₂Br₃ dabei eine Rolle. — Einige Messungen an Phenanthren in CCl₄ werden gestreift. (J. chem. Soc. [London] 1949. 933—36. April.) REITZ. 400

B. Atkinson, *Durch Quecksilber photosensibilisierte Reaktion von Tetrafluoräthylen*. Bestrahlt man Tetrafluoräthylen mit Licht der Wellenlänge 2536 Å in Ggw. von Hg-Dampf, so tritt Druckfall ein u. es bildet sich ein weißes Pulver. Ferner wurden aus den Reaktionsprodd. isoliert ein Gas vom Mol.-Gew. 150 ± 1, Kp. -33°, F. -80°, wahrscheinlich Hexafluorocyclopropan, sowie nur eine geringe Menge eines Gemisches von Verbb. mit höheren Siedepunkten. Das weiße Pulver hat Eig., die ähnlich denen des Polytetrafluoräthylens sind. Gemessen wurde die Quantenausbeute der Rk. bei verschied. Drucken; die erhaltenen Werte sind tabellar. zusammengestellt. Die Quantenausbeute der Hexafluorocyclopropanbldg. nimmt mit zunehmendem Druck zu u. mit zunehmender Intensität ab. Da diese Verb. das Hauptreaktionsprod. ist, muss eine der prim. Rkk. die Brechung einer C-C-Bindung sein. Die Bldg. eines Polymeren deutet darauf hin, daß im Syst. freie Radikale vorhanden sind; die Abnahme der Quantenausbeute des Hexafluorocyclopropan mit zunehmender Intensität kann nur durch eine Radikalrekombination erklärt werden. Es wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen: $C_2F_4 + Hg \cdot (^1P_1) = 2 CF_2 + Hg(^1S_0)$; $CF_2 + C_2F_4 = C_3F_6$; $2 CF_2 + C_2F_4 = 2 C_2F_4$; $CF_2 + CF_2 = C_2F_4$ (Wand-Rk.). Überraschend ist, daß die 112 kcal/Mol, die aus den angeregten Hg-Atomen für die Rk. verfügbar sind, genügen, um die C-C-Bindung aufzustellen. Die Bindungsenergie der Doppelbindung in Äthylen ist 153 kcal/gr-Mol. Wenn die Doppelbindung in Tetrafluoräthylen etwa die gleiche Bindungsenergie besitzt, dann kann die erste der obigen Rkk. nur stattfinden, wenn die Bindungsenergie in dem Difluormethylenradikal etwa 10 kcal größer ist als die entsprechende Bindungsenergie in Tetrafluoräthylen. (Nature [London] 163. 291. 19/2. 1949. London, Imperial Coll. of Science and Technol., Dep. of Inorganic and Physical Chem.) GOTTFRIED. 400

A. A. Balandin und A. I. Kukina, *Einfluß der Genese auf die Spezifität der Katalysatoren*. Am Beispiel des Cr₂O₃-Katalysators wird der Einfl. der Herstellungsart auf die katalyt. Aktivität u. spezif. Wrkg. des Katalysators verfolgt. Es wurden 7 Herstellungsarten durchgeführt: 1. Verglühen des auf Asbest aufgetragenen (NH₄)₂Cr₂O₇ (I); 2. Red.

von I u. Fällen des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit NH_3 ; 3. Glühen von I; 4. Glühen von Chromichromat; 5. Fällen von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aus $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (II) mit NaOH ; 6. Fällen von II mit Soda u. 7. Fällen von II mit NH_3 . Die Spezifität der Katalysatoren wurde an der Dehydrierungs-(III) u. Dehydrierungs-(IV)-Rk. des Isopropylalkohols im Temperaturintervall von 200 bis 550° gemessen. Bei allen Verss. verlaufen beide Rkk. nebeneinander, wobei die Rk. III vorherrscht. Die Werte $1/T$ u. $\lg p$ (% Umwandlung) werden graph. aufgetragen u. die Werte der Aktivierungsenergien E_{H_2} u. $E_{\text{H}_2\text{O}}$ berechnet, die stark von der Herstellungsart des Katalysators abhängen. Diese Unterschiede in den Werten der Aktivierungsenergien weisen auf starke Unterschiede in der Mikrostruktur der Oberfläche u. der Anordnung von akt. Zentren in Abhängigkeit von der Herstellungsart hin. Zur Unters. der Katalysatorarten wurde gemeinsam mit T. W. RODE die Meth. der thermograph. Analyse durchgeführt, die es erlaubt, die Reproduzierbarkeit der Herst. zu überprüfen. Für alle Proben wurde ein exotherm. Effekt festgestellt; der endotherme Effekt wurde bei allen Fällungskatalysatoren beobachtet; er entspricht der Abgabe von Sorptions- u. Hydratwasser. Röntgenanalyse (gemeinsam mit J. P. SSIMANOV) ergab, daß die auf 400° vorerhitzten Proben kristalline Struktur aufweisen, wobei die Dispersität je nach der Herstellungsart verschieden ist; auch die mittlere Amplitude der Deformation des Gitters hängt von der Herstellungsart ab. Die experimentellen Ergebnisse werden vom Standpunkt der Multiplettheorie diskutiert u. gezeigt, daß für beide Rkk. III u. IV das Stadium der Adsorption die langsamste Stufe der Rk. darstellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 65—68. 1/1. 1949. Moskau. Lomonossow-Univ.) V. FÜNER. 400

Marvin Carmack und J. J. Leavitt, *Die Ultravioletabsorptionsspektren von Tris-[oxymethyl]-methylnitrosohydroxylamin, Tris-[oxymethyl]-methylnitramin und ihrer Salze*. Vff. untersuchen die UV-Absorption der kürzlich von CASON u. PROUT (C. 1950. I. 1344) dargestellten Isomeren. Das Spektr. von *Tris*-[oxymethyl]-methylnitrosohydroxylamin (I) in neutraler wss. Lsg. ist ähnlich in Lage u. Intensität mit dem von *Tris*-[oxymethyl]-methylnitramin (II) u. *Methylnitramin* im gleichen Lösungsmittel. In wss.-alkal. Lsg. jedoch zeigt die Bande

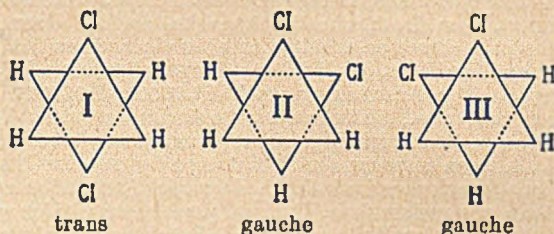


von I neben einer erheblichen Intensitätserhöhung eine Verschiebung um 20μ nach dem Sichtbaren hin, während für die Salzlsgg. der genannten Nitramine die Banden zwar intensiver werden, aber unverschoben bleiben. Durch dies unterschiedliche Verh. in alkal. Lsg. lassen sich die Nitramine von den Isonitraminen (Nitrosohydroxylaminen) unterscheiden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1221—23. April 1949. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. and Chem. Engineering.) E. HOFFMANN. 400

Gladys A. Anslow, Hsi-Teh Hsieh und Ruth C. Shea, *Ultravioletabsorption von Molekülen mit Wasserstoffbrücken*. Die kurzwelligen Kontinua in dem $220\text{--}190 \mu$ -Gebiet in den Spektren der Fettsäuren u. Aminosäuren waren von ANSLOW (Phys. Rev. [2] 61. [1942.] 547) der Dissoziation der H-Brückenbindungen in den assoziierten Moll. zugeschrieben worden, wobei das absorbierte Photon gemäß der Gleichung $E_{\text{Photon}} = E_c(\text{OH})^* + D'_v(\text{OH}) + D'_v(\text{H}\cdots\text{O})$ zerstreut wurde, wo $E_c(\text{OH})^*$ die Elektronenenergie des angeregten Zustands, d. h. des (0,0)-Übergangs, $D'_v(\text{OH})$ u. $D'_v(\text{H}\cdots\text{O})$ die Schwingungsenergien des angeregten Zustands der Bindung u. der Brücke bedeuten, die infolge der Resonanzstruktur äquivalent sind. Die Suche nach $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Dissoziationsbanden in den Spektren von höheren Alkoholen u. Stärken u. nach $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Dissoziationsbanden in den Spektren von Amiden u. verwandten Moll. führte zu der Identifizierung solcher Banden u. auch von drei schwächeren Absorptionsbanden: die (0,0)-elektr. Anregung mit dem Zentrum nahe 32400 cm^{-1} , die D'' -Schwingungsdissoziation der nichtassozierten OH - oder NH -Bindungen u. die $\text{OH}\cdots\text{O}$ - oder $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Dissoziation der H-Brücken in dem nicht angeregten Zustand. Die Lage der langwelligen Kante deutet auf OH -Bindungsenergien von $4,47\text{--}4,49 \text{ eV}$ in den niederen Alkoholen hin. Die Energie der H-Brücke im nicht angeregten Zustand beträgt etwa $0,31 \text{ eV}$ pro Molekül. Ähnliche Werte der Elektronenenergie für die (0,0)-Bande u. der Schwingungsenergien der NH -Bindung in nicht assoziierter u. assoziierter Moll. sowie der Energie, welche benötigt wird, um sowohl die NH -Bindung wie die $\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke im angeregten Zustand zu dissoziieren, wurde aus den Banden u. den Absorptionsspektren von *Harnstoff*, *Acetamid*, *Propionamid*, *Butyramid*, *Allantoin*- u. *Hydantoin*-Lsgg. berechnet. Der mittlere Wert von D''_v ergab sich zu $3,71 \text{ eV}$; die Stärke der H-Brücke in diesen Moll. ist etwa $0,25\text{--}0,30 \text{ eV}$ oder $5,7\text{--}6,9 \text{ kcal/Mol}$. (J. chem. Physics 17. 426—27. April 1949. Northampton, Mass., Smith Coll., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 400

San-Ichiro Mizushima, Yonezo Morino, Itaru Watanabe, Takehiko Simanouti und Shigeto Yamaguchi, *Ramaneffekt, Infrarotabsorption, Dielektrizitätskonstante und Elektro-*

tronenbeugung in Beziehung zur inneren Rotation. In früheren Arbeiten hatten die Vff. (vgl. MIZUSHIMA u. MORINO, Bull. Chem. Soc. Japan 17. [1942.] 94) über die RAMAN-Spektren der Dihalogenäthane $\text{XH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$ im fl. u. festen Zustand berichtet. Es ergab sich hierbei, daß im festen Zustand alle Moll. in der trans-Form (vgl. I) auftreten, in der die zwei Halogenatome den weitmöglichen Abstand voneinander haben. Die innere Rotation um die C-C-Bindung muß daher im festen Zustand eingefroren sein, was auf den Kristallkräften beruht. Aus dem Spektr. der fl. Verb. muß dagegen auf die Koexistenz von noch wenigstens einer anderen mol. Konfiguration geschlossen werden. Daß die letztere Konfiguration



die „gauche“-Form (II u. III) (d. h. einer Form, die man aus der trans-Form durch eine innere Rotation um etwa 120° erhält) ist, folgt aus den RAMAN-Spektren des Typs $\text{X}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$, die nur eine Form geben kann, was daraus auch zu erkennen ist, daß das RAMAN-Spektr. sich beim Festwerden der Substanz nicht ändert. Es konnte daher geschlossen werden, daß das Mol. des Dihalogenäthans drei Potentialminima bei einer vollständigen Rotation um die C-C-Bindung als Achse besitzt, von denen eines der trans-Form u. die beiden anderen den „gauche“-Formen entsprechen. Vff. berichten zunächst über das RAMAN-Spektr. von gasförmigem 1,2-Dichloräthan. Abgesehen von geringen Frequenzänderungen treten in diesem Spektr. die wichtigsten Linien des fl. 1,2-Dichloräthan auf, woraus geschlossen werden kann, daß auch im gasförmigen Zustand die trans- u. die beiden „gauche“-Formen auftreten. Das Verhältnis der beiden Formen muß jedoch im gasförmigen Zustand ein anderes sein wie im fl. Zustand, was aus den Intensitätsunterschieden der beiden Spektren hervorgeht. Gemessen wurden hierauf die Dielektrizitätskonstanten der Verb. in gasförmigen Zustand. Aus diesen Werten wurde das Verhältnis der Anzahl trans-Moll. N_t zu denen der „gauche“-Moll. N_g berechnet; gefunden wurde $N_g : N_t = 0,34 : 1$ für den gasförmigen Zustand. Aus den Intensitäten der RAMAN-Linien ergab sich für den fl. Zustand bei 25° $N_g : N_t = 1,3 : 1$. Aus den Dipolmessungen ergab sich weiter als Energiedifferenz zwischen den beiden Formen $\Delta E = 1,21$ kcal/Mol. Vorläufige Messungen an 1,2-Dibromäthan ergaben $\Delta E = 1,4$ kcal/Mol. Aus den Infrarotspektren ergab sich ΔE von 1,2-Dichloräthan $= 1,03$ kcal/Mol. u. $1,45$ kcal/Mol. für 1,2-Dibromäthan. Elektronenbeugungsaufnahmen am gasförmigen 1,2-Dichloräthan ließen sich deuten unter der Annahme, daß 20% der „gauche“-Form im Mol. vorhanden ist. Berechnet wurden hierauf die statist. Entropien der beiden Formen von 1,2-Dichloräthan; sie ergaben sich zu 73,38 elektrost. Einheiten für die trans-Form u. 74,39 für die „gauche“-Form. Für 1,2-Dibromäthan sind die entsprechenden Werte 98,21 bzw. 98,60. Zum Schluß wird noch kurz über die RAMAN-Spektren von $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ u. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ berichtet. Aus den beiden Spektren der fl. Substanzen muß gefolgert werden, daß beide Moll. nur in einer Konfiguration auftreten. (J. chem. Physics 17. 591–94. Juli 1949. Tokyo, Univ., Faculty of Science, Chem. Labor.) GOTTFRIED. 400

B. A. Pjatnitski, Der Einfluß der Isomerie auf die Phosphoreszenz der Phenole. VI. untersuchte bei der Temp. des fl. O_2 die mittlere Verweilzeit τ der Moll. einiger Phenole in angeregtem Zustand u. die Anfangsintensitäten der Phosphoreszenz J_0 . Bei Hydrochinon war $\tau = 3,03$ Sek., bei Brenzcatechin 2,22 Sek., bei Resorcin 1,85 Sek., bei Phenol 1,75 Sek., bei Phloroglucin 1,39 Sek. u. bei Pyrogallol 0,81 Sek.; die J_0 -Werte verhielten sich wie 982 : 51 : 81 : 91 : 108 : 35. Die zweite OH-Gruppe vergrößert also τ , die dritte vermindert es. Die Stellung der OH-Gruppen beeinflusst Intensität u. Farbe der Phosphoreszenz. Für das Auftreten einer Phosphoreszenz ist die Parastellung der OH-Gruppen (Hydrochinon) am günstigsten, es ergeben sich dabei für τ u. J_0 maximale Werte. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 813–16. 21/2. 1949. Gorki, Tschkalow-Inst. für Bauingenieure.) KIRSCHSTEIN. 400

Reinhard Mecke, Albert Reuter und Richard L. Schupp, Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe. Dipolmoment und Assoziation. Messungen der DE. von krist. u. fl. Phenol im Temperaturbereich von $20-100^\circ$, sowie von Phenol- CCl_4 -Lsgg. bei 10, 20, 30, 40, 50 u. 60° im gesamten Konzentrationsbereich. Die DE. des Phenols fällt beim Erstarren (41°) sprunghaft von $\epsilon = 11,4$ auf $\epsilon = 3,2$ ohne Anzeichen von Hysterese. n^2 des Kristalls hat den Wert 2,5. Aus den am Syst. Phenol- CCl_4 gemessenen DEE. wurden die Orientierungspolarisationen bzw. Dipolmomente sowohl nach DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI als auch nach ONSAGER berechnet. Im ersten Fall erhält man eine Konzentrationsabhängigkeit von ähnlicher Form wie sie von einigen Alkoholen

her bekannt ist: μ durchläuft vom Gaswert bei der Phenolkonz. 0 ausgehend, zunächst ein Minimum, steigt bei mittleren Konz. auf ein Maximum an u. rückt dann auf den Wert der reinen Dipolfl. ab, der der hohen DE. wegen prakt. nur durch das Molvol. bestimmt ist. Bei der Auswertung nach ONSAGER ist der Verlauf des μ bei den kleinen Konz. etwa derselbe. Die für die verschied. Temp. gefundenen Kurven schneiden sich in einem Punkt, dem Isothermenschnittpunkt, der bei einem Molenbruch von $x = 0,16$ liegt. Oberhalb desselben erhält man aber ein anderes Bild: μ strebt *monoton* dem Wert der reinen Dipolfl. zu, das Maximum ist verschwunden. Vf. meinen, daß damit die Unbrauchbarkeit der Auswertung nach CLAUDIUS-MOSOTTI augenfällig dargetan ist u. allen früheren Vers., die Orientierungspolarisation solcher Lsgg. von Dipolstoffen in unpolaren Lösungsmitteln durch geeignet ausgesuchte stöchiometr. Assoziation zu deuten, die Grundlagen entzogen sind. Vf. deuten den mit der ONSAGERSchen Auswertung erhaltenen Konzentrationsverlauf durch folgende Assoziationsmechanismen, auf deren Existenz schon aus spektroskop. Unters. geschlossen worden war: Die Assoziation erfolgt durch Verkettung der Moll. durch H-O-Brücken; die mittlere Kettenlänge (Zähligkeit) hängt von Konz., Lösungsm. u. Temp. ab; die Dipolmomente der Übermoll. setzen sich vektoriell aus denen der Einzelmoll. zusammen, wobei sowohl eine Drehbarkeit der Kette um die O-H-O-Brücke als auch eine Änderung des OH-Bindungsmoments durch die Assoziation zu berücksichtigen sind. Aus diesen Vorstellungen wird ein Näherungsausdruck für das beim Molenbruch x gemessene Dipolmoment μ_x abgeleitet. Man erhält daraus für die Assoziationswärme Q_a den Wert $4,3 \pm 0,2$ kcal/Mol. Die spektroskop. Messungen lieferten $4,35$ kcal/Mol. Für das durch die Assoziation veränderte OH-Bindungsmoment μ_a erhält man als wahrscheinlichsten Wert $0,68 \pm 0,03$ D, während das μ des einzelnen Phenolmol. nach spektroskop. Messungen den Wert $1,3$ D hat. (Vgl. auch C. 1949. II. 31 u. 1950. I. 1447.) (Z. Naturforsch. 4a. 182—91. Juni 1949. Freiburg/Br., Univ., Inst. für Physikal. Chem.) W. MAIER. 400

Lumbroso, *Bestimmung der Struktur einiger Diphenylverbindungen durch die polaren Momente*. Das Dipolmoment einer Reihe von Diphenylderiv. wird bei 20° in Benzollsg. nach dem ONSAGERSchen Verf. mit Hilfe der D., der DE. u. der Brechungsindices ermittelt. Aus den gefundenen Werten wird die Gesamtpolarisation berechnet. Die Messung der Dipolmomente gestattet die Best. des Verdrehungswinkels. Die gefundenen Werte u. die sich daraus ergebenden Strukturen sind in zahlreichen Zahlentafeln u. Diagrammen wiedergegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 387—93. Juli/Aug. 1949. Paris, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie générale.) WESLY. 400

Henry Lumbroso, *Bestimmung der Dipolmomente des Thiophens und einiger Äthylenkohlenwasserstoffe nach der Onsagerschen Methode*. Vf. teilt die an den reinen Fl. bei 15 oder 20° gemessenen Werte der DE., D. u. des Brechungsindices (grüne u. violette Hg-Linie) mit u. berechnet daraus nach der ONSAGERSchen Formel (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 1486) folgende Werte für die Dipolmomente (in D): *Thiophen* 0,55, *2,5-Dimethylhexen-(2)* 0,77, *2-Methylhexen-(2)* 0,92, *2,4-Dimethylhexen-(4)* 0,91, *3-Methylhepten-(2)* 0,72, *4-Äthylhepten-(3)* 0,70, *2,6-Dimethylhepten-(2)* 0,81, *2,5-Dimethylhepten-(4)* 0,69, *2,4,6-Trimethylhepten-(3)* 0,70, *5-Methylnonen-(4)* 0,48. Vf. schließt aus den verhältnismäßig hohen Werten dieser Momente auf beträchtliche Anteile an Ionenbindungscharakter. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 228. 77—79. 3/1. 1949.) W. MAIER. 400

A. Mibashan, *Über einige Eigenschaften der normalen Paraffine*. Die Veränderungen verschied. Eigg. der n. Paraffine als Funktion der Temp. wurden im Gebiet zwischen dem F. u. dem Kp. untersucht. Der Brechungsindex für die Na-D-Linie gibt als Funktion von T: T_e eine lineare Gleichung. Auch die D. der n. Paraffine ist eine lineare Funktion von T: T_e . Ähnliche Ergebnisse hinsichtlich der red. Temp. erhält man, wenn man von der Theorie des fl. Zustandes von LENNARD-JONES u. DEVONSHIRE (C. 1939. I. 4016) ausgeht. Durch Anwendung einer Gleichung, die den oben erwähnten u. der von den genannten Forschern entwickelten Gleichung ähnelt, zeigt sich, daß das Mol.-Vol. der n. Paraffine eine Funktion von T: T_e sein muß. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 148—49. Mai/Juni 1949.) WESLY. 400

Donald F. Othmer, Sidney A. Savitt, Alfred Krasner, Alan M. Goldberg und David Markowitz, *Die Zusammensetzung der Dämpfe über siedenden binären Lösungen. Systeme mit m- oder p-Kresol als einer Komponente*. Die Dampf-Fl.-Gleichgewichte von Gemischen, die m- oder p-Kresol als eine Komponente enthalten, mit 14 anderen Verbb. (α -Äthyl-, β -Methyl-, β -Isopropyl-, Diisopropyl- u. β -Amyl-naphthalin, Äthylen- u. Diäthylenglykol, Glykoldiacetat, Acetylacetat, 2-Äthylhexansäure, Tetradecanol, Carbitol, Methyl- u. Diäthylcarbitol), wurden experimentell bestimmt. Die Unters. hatten den Zweck, auf diese Weise Stoffe zu finden, mit deren Hilfe als Hilfsfl. durch Azeotrop- oder Extraktiv-Dest. p- u. m-Kresol getrennt werden könnten. Mit Hilfe der aus den Ergebnissen berech-

neten Kurven der Aktivitätskoeffizienten wurde festgestellt, daß keiner der angewendeten Stoffe als Trennmittel Wrkg. besitzt. (Ind. Engng. Chem. 41. 572—74. März 1949. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.)

NOWOTNY. 400

L. A. K. Staveley und A. K. Gupta, *Ein Halbmikro-Tiefemperaturcalorimeter sowie der Vergleich einiger thermodynamischer Eigenschaften von Methylalkohol und Methyldeuteriumoxyd*. Es wird ein adiabat. Tiefemperaturcalorimeter beschrieben, mit dem Messungen der Wärmetönung von Phasenumwandlungen sowie spezif. Wärmen von Zimmertemp. bis herab zur Temp. des fl. N₂ an unter n. Umständen fl. oder gasförmiger Substanzen durchgeführt werden können. Benötigt werden nur 4,5 cm³ der fl. Phase; die Ergebnisse sind auf etwa 0,5% genau. Gemessen werden von -180—0° die Molwärmern von CH₃OH (I) u. CH₃OD (II), als Schmelzwärmen werden 755,1 ± 3 gcal bzw. 726,0 ± 3 gcal gefunden; F. bei 175,37 bzw. 173,52° K. Bei 157,8 bzw. 161,1° K liegen Umwandlungspunkte von I u. II; die dazugehörigen Umwandlungswärmen betragen 170 ± 2 bzw. 155,8 ± 1 cal. Die auf 0° C umgerechneten Verdampfungswärmen betragen 9207 bzw. 9384 cal. Bei beiden Alkoholen kann die über dem Umwandlungspunkt stabile Form unterkühlt werden, die Tiefemperaturform leicht überhitzt werden. Die vorliegende λ-Unterschiedung beruht wahrscheinlich auf einer Änderung der zwischenmol. Bindung u. nicht auf dem Einsetzen einer Mol-Rotation im Gitter. Zur Prüfung der Genauigkeit des Calorimeters werden Schmelz- u. Umwandlungswärmen von CCl₄ bestimmt. (Trans. Faraday Soc. 45. 50—61. Jan. 1949. Oxford.)

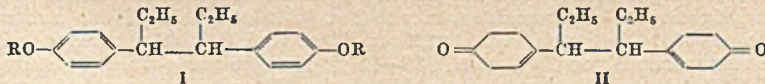
SCHÜTZA. 400

Maria Brandstätter, *Zur isomorphen Vertretbarkeit der Halogene*. Vf. untersucht durch Mikrothermoanalyse folgende Systeme: Bromacetamid-Chloracetamid; p-Chlorjodbenzol-p-Bromjodbenzol; Bromacetanilid-Chloracetanilid. Bei diesen drei Systemen besteht Isomorphie der stabilen Modifikationen; beim letzten Syst. auch Isomorphie der beiden instabilen Modifikationen (gleichlaufende Isodimorphie vgl. L. u. A. KOFLER, Mikromethoden zur Kennzeichnung organ. Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck 1948). Weitere Systeme: p-Dichlorbenzol-p-Chlorjodbenzol; p-Dichlorbenzol-p-Chlorbrombenzol; p-Dichlorbenzol-p-Dibrombenzol; m-Jodnitrobenzol-m-Chlornitrobenzol; m-Jodnitrobenzol-m-Bromnitrobenzol; p-Chlorbenzoesäuremethylester-p-Brombenzoesäuremethylester; p'-Chlorchalkon-p'-Bromchalkon. — In keinem Fall besteht eine Isomorphie der stabilen Formen, aber in jedem Fall eine Isomorphie der stabilen Form des einen Mol. mit einer instabilen Form des Partners (gekreuzte Isodimorphie i. c.) (Mh. Chem. 80. 1—8. Febr. 1949. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.)

L. LORENZ. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

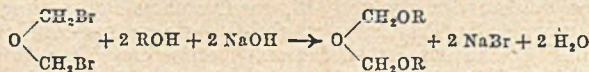
A. J. Birch und S. M. Mukherji, *Reduktion durch Natrium-Ammoniak-Lösungen*. Die zur Bldg. von anderweitig schwer zugänglichen ungesätt. Ketonen führende, von saurer Hydrolyse gefolgte Red. von *Methoxybenzolderiv.* mit dem Na-NH₃-A-Reagens (vgl. BIRCH, J. chem. Soc. [London] 1946. 593) ist nicht durchführbar, wenn der betreffende Methyläther in fl. NH₃ unlösl. ist, z. B. im Falle des *Hexoestroläther* (I, R = CH₃). Die Einführung von -CH₂-CH₂OH an Stelle von -CH₃ bewirkt Löslichkeit in NH₃. So kann *Hexoestrol* (I, R = H) durch Einw. von Äthylenchlorhydrin auf seine Na-Verb. in seinen *Bis-[2-oxyäthyl]-äther* (I, R = CH₂-CH₂OH), C₂₂H₃₀O₄, verwandelt werden, aus Bzl. Platten, F. 90—91°. — Die Red. u. saure Hydrolyse dieser Verb. ergibt



dann *3,4-Bis-[4'-ketocyclohexen-1'-yl]-hexan* (II), C₁₈H₂₆O₂, aus Ae. + PAe. Prismen, F. 131—132°. *Bissemiclobazon*, F. 242° (Zers.). (Nature [London] 163 766. 14/5. 1949. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

HENKEL. 450

I. G. Ali-Sade, L. M. Koschelewa und K. Ss. Alijewa, *Über die Anwendung dihalogen-substituierter Äther zur Synthese symmetrischer Äther des Dimethylenglykols*. Die Herst. von einfachen Diäthern des Dimethylenglykols wurde durch Einw. von *Dibromdimethyläther* (I) auf die entsprechenden Alkohole in Ggw. von NaOH in der Kälte durchgeführt. Die Rk. verläuft nach der nebenst. Gleichung. Das spezif. Gewicht der symmetr. Dimethylenglykoläther vermindert sich mit steigendem Mol.-Gewicht.



Versuche: *Diäther des Dimethylenglykols: Diäthyläther*, C₄H₁₀O₂, durch tropfenweise Zugabe von 40 g I zu einer Mischung von 32 g NaOH u. 25 g A. bei -12° unter Rühren u. 24std. Stehen, Kp. 140—141°, D₂₀²⁵ = 0,9222, n_D²⁵ = 1,388, MR_D (Mol.-Refr.) =

34,837. — *Dibutyläther*, C₁₀H₂₂O₂, in analoger Weise, wobei nach 24std. Stehen bis zum Ende der Rk. noch auf 55–60° erwärmt wurde, durchsichtige Fl., unlösl. in W., Kp., 72–79°, D.₂₀²⁰ = 0,8619, n_D²⁰ = 1,4080, MR_D = 54,4. — *Diötyläther*, C₁₈H₃₈O₂, analog vorst., ölige Fl. von angenehmem Geruch, unlösl. in W., Kp., 135–142°, D.₂₀²⁰ = 0,8513, n_D²⁰ = 1,4300, MR_D = 90,18. — *Diisopropyläther*, C₈H₁₈O₂, Fl. von angenehmem Geruch, Kp., 30–35°, D.₂₀²⁰ = 0,876, n_D²⁰ = 1,3883, MR_D = 43,86. — *Diisoomyläther*, C₁₂H₂₆O₂, Fl. von angenehmem Geruch, Kp., 68–70°, D.₂₀²⁰ = 0,860, n_D²⁰ = 1,4093, MR_D = 62,709. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19 (81). 1475–78. Aug. 1949. Aserbeidschaner Staatl. Kirow-Univ., Labor. für organ. Synthese.) FÖRSTER. 570

L. N. Owen, *Olefinsäuren*. 3. Mitt. *Isopropyliden-Isopropenyl-Isomerisation bei der Reaktion von α-Brom-β-β-dimethylacrylsäure mit Alkoholaten*. (2. vgl. J. chem. Soc. [London] 1947. 1030.) Bei 12 std. Kochen von α-Brom-β-β-dimethylacrylsäure (I) mit methanol. KOH wird neben wenig α-Methoxy-β-β-dimethylacrylsäure (II) in der Hauptsache α-Methoxy-β-methylenbuttersäure (III) gebildet. Einw. von alkoh. NaOC₂H₅ ergibt die entsprechenden Äthoxyverb.; Addition von Alkoxyden an die Doppelbindung von I findet nicht statt.

Versuche: *Gemisch* von II u. III, nach dem Kochen von I mit methanol. KOH Neutralisation mit HCl u. Abdampfen des Methanols, dann Äthylätherextraktion nach Ansäuern mit konz. HCl bei 0°, Kp.₁₅ 114–116°, n_D¹⁵ = 1,4520, λ_{max} = 2290 Å, ε = 3500. — α-Methoxyisovaleriansäure, C₆H₁₂O₃, a) durch Hydrierung des vorst. Gemisches in Ggw. von Pd-Holzkohle in W., b) durch 6std. Kochen von α-Bromisovaleriansäure mit 3 n methanol. NaOCH₃ (neben etwas β-β-Dimethylacrylsäure), Reinigung durch Behandeln mit sodaalkal. Permanganatlg., Kp.₁₂ 100°; n_D²⁰ = 1,4240; n_D¹⁵ = 1,4290. *p*-Phenylphenacyl ester, C₂₀H₂₂O₄, aus A. Platten, F. 58° (F. sofort nach dem Wiedererstarren 63°). — 8std. Erhitzen des rohen Gemisches von II u. III mit 2 n H₂SO₄ ergibt nach Äthylätherextraktion zwei Fraktionen: a) α-Ketoisovaleriansäure, entstanden aus II, Kp.₁₅ 75–115°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₁H₁₂O₆N₄, aus Methanol gelbe Nadeln, F. 194°. — b) Unveränderte α-Methoxy-β-methylenbuttersäure (III), C₆H₁₀O₃, Kp.₁₅ 113°, n_D¹⁵ = 1,4502. *p*-Phenylphenacyl ester, C₂₀H₂₀O₄, aus Methanol Nadeln, F. 61°. — Bei der Einw. von Ozon auf III in CCl₄ konnte die Bldg. von Formaldehyd einwandfrei nachgewiesen werden. — α-Methoxy-β-β-dimethylacrylsäure (II), C₆H₁₀O₃, bei 3 wöchigem Stehen des rohen, öligen Gemisches von II u. III geringe Kristallbildg., aus PAe. Nadeln, F. 70°; λ_{max} = 2290, ε = 10000. — Das durch 12std. Kochen von I mit 2,5 n äthanol. NaOC₂H₅ erhaltene *Gemisch* (Kp.₁₁ 114°) ergab bei völlig analoger Aufarbeitung wie bei den Methoxyverb. folgende Stoffe: α-Äthoxy-β-methylenbuttersäure, C₇H₁₂O₃, Kp.₁₅ 120°, n_D²⁰ = 1,4470. — α-Äthoxy-β-β-dimethylacrylsäure, C₇H₁₂O₃, aus W. Nadeln, F. 55°; λ_{max} = 2280 Å, ε = 12400. — α-Äthoxyisovaleriansäure, C₇H₁₄O₃, Kp.₁₅ 108–109°, n_D¹⁵ = 1,4255. *p*-Phenylphenacyl ester, C₂₁H₂₂O₄, aus wss. A. Blättchen, F. 73°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 236–39. Jan. London SW. 7, Imperial Coll. of Science and Technol.) HENKEL. 850

Karl Pfister III, E. E. Howe, C. A. Robinson, A. C. Shabica, E. W. Pietrusza und Max Tishler, *Die Synthese von dl-Threonin*. 1. Mitt. *Aus α-Brom-β-methoxy-n-buttersäure und ihren Derivaten*. Vff. ermittelten die Ausbeuten der bisher bekannt gewordenen *dl-Threonin* (I)-Synthesen auf mikrobiol. Wege nach STOKES u. Mitarbeitern (vgl. J. biol. Chem. 160. [1945.] 35), da die von den jeweiligen Autoren angegebenen Ausbeuten wegen der Schwierigkeit der Unterscheidungen von I u. *dl-Allothreonin* (II) als unzuverlässig angesehen werden. Die Synth. von CARTER u. WEST (vgl. C. 1942. II. 998) arbeitet mit einer Gesamtausbeute von 20% u. mit 30–33%, bezogen auf α-Brom-β-methoxybuttersäure (III). Verss., das Diastereomerenverhältnis der III zu beeinflussen, gelangen weder durch Variation des Bromierungsprozesses an der α-Acetoxymercuri-β-methoxybuttersäure, noch durch Methoxymercurierung von Crotonsäureäthylester an Stelle der freien Säure. CARTER u. NEY (vgl. C. 1944. II. 411) gaben an, bei der Behandlung von α,β-Dibrom-n-buttersäureäthylester mit 2 Mol CH₃ONa u. nachfolgender Verseifung eine Mischung der III erhalten zu haben, deren Aminierung hauptsächlich II ergeben habe; die mikrobiol. Prüfung des III-Gemisches nach Aminierung u. Ätherspaltung ergab aber 20–23% I; das Ergebnis blieb auch gleich bei Ersatz des Dibrombuttersäureesters durch α-Brom-crotonsäureester. Die von Vff. durchgeführte Behandlung von α-Bromisocrotonsäureäthylester mit CH₃ONa führte zu ebenso geringer Ausbeute an I, da offenbar beide Rkk. über das gleiche Enolation führen. Nachprüfung der Addition von CH₃O u. Br an Crotonsäure nach WEST, KRUMMEL u. CARTER (vgl. J. biol. Chem. 122. [1938.] 605) ergab maximale Ausbeute an I von 6–8%, was Vff. veranlaßte, das gleiche Verf. auf Isocrotonsäure (IV) anzuwenden: IV wurde in 80%ig. Ausbeute (I) in III verwandelt, die bei Aminierung u. Hydrolyse in 52–55%ig. Ausbeute I ergab (Gesamtausbeute 36%). Die dem I entsprechende III (IIIa) schm. bei 48–50°, die dem II entsprechende (IIIb)

bei 62—63°. IIIa entsteht aus *O*-Methyl-*dl*-threonin u. Nitrosylbromid; sie ließ sich in 75%ig. Ausbeute in I oder in 61%ig. Ausbeute in *N*-Formyl-*O*-methyl-*dl*-threonin überführen. Da IIIb nur 2% I liefert, ergibt sich, daß die aus IV gewonnene III zu 70% aus IIIa besteht. — Bei der Aminierung von IIIa erfolgt keine WALDENSCHE Umkehrung. Da FISCHER u. SCHEIBLER (1908) gefunden hatten, daß Aminierung von α -Bromisovaleriansäure zu *d*-Valin, Aminierung von α -Bromisovalerylglycin aber zu *l*-Valin führt, wurden eine Reihe von *Amiden* der beiden diastereomeren Formen IIIa u. IIIb dargestellt u. aminiert, mit dem Ergebnis, daß diese sich anders verhalten als die freien Säuren: aus allen *Amiden* von IIIb wurde I erhalten, bes. günstig aus dem IIIb-*Piperidid* (58%), das während der Aminierung nahezu quantitativ WALDENSCHE Umkehrung erleidet. Auch bei der Aminierung der IIIa-*Amide* erfolgt WALDENSCHE Umkehrung, denn *Anilid* u. *Piperidid* ergaben I nur in 44,8 u. 33,8% Ausbeute, die freie Säure aber zu 75%.

Versuche: Darst. von I aus III: Die aus IV erhaltene III wurde mit wss. konz. NH₃ 2 Stdn. bei 100° im Autoklaven behandelt, nach Eindampfen Rückstand 2 Stdn. mit 40%ig. HBr gekocht. — *N*-Formyl-*O*-methyl-*dl*-threonin, F. 176—177°, im Autoklaven behandelt wie vorst., Rückstand 30 Min. bei 45° mit HCOOH + Essigsäureanhydrid behandelt. — Reine tietschm. α -Brom- β -methoxy-*n*-buttersäure (IIIa), C₅H₉O₃Br, F. 48—50°, Kp.₀ 126—128°; 100 g *N*-Formyl-*O*-methyl-*dl*-threonin (vgl. CARTER u. WEST, C. 1942. II. 998) 3 Stdn. mit 1 Liter 1n HBr gekocht, die resultierende Lsg. von *O*-Methyl-*dl*-threonin eingedampft, Rückstand gelöst in 1240 cm³ 2,5 n H₂SO₄ + 250 g KBr bei 0° u. 65,5 g NaNO₂ in 90 Min. eingerührt, noch 1 Stde. bei 0° u. eine weitere Stde. bei 25° gerührt, Isolierung durch Äthylätherextraktion; 93,7% (Ausbeute). — α -Brom- β -methoxy-*n*-buttersäurepiperidid, F. 41—43° (aus Skellysolve D), leicht lösl. in allen organ. Lösungsmitteln; durch 90 Min. Kochen einer Mischung von 29,6 g IIIb, 150 cm³ Bzl. + 2 Tropfen Pyridin mit 13,5 cm³ SOCl₂ u. Zutropfen von 32,5 cm³ Piperidin in 100 cm³ Bzl. bei 5°; 68%. Auf gleiche Weise: IIIb-*Amid*, F. 106—107°; 69%; IIIb-*Dimethylamid*, Kp.₀₋₇ 101—104°, n_D²⁰ = 1,4915; IIIb-*Anilid*, F. 106—107°; 79%; IIIa-*Anilid*, F. 87—88°; 62%; IIIa-*Piperidid*, Kp.₀₋₃ 115°, n_D²⁰ = 1,5091; 79%. Darst. von I aus IIIb-*Piperidid*: durch 24std. Erhitzen von 13,2 g IIIb-*Piperidid* in 60 cm³ Methanol mit 30 cm³ fl. NH₃ auf 75° im Bombenrohr, Einengen u. Rückstand 15 Stdn. mit 40 cm³ 40%ig. HBr kochen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1096—1100. März 1949. Rahway, N. J., Merck & Co., Res. Labor.) HELLMANN. 940

Karl Pfister III, C. A. Robinson, A. C. Shabica und Max Tishler, *Die Synthese von dl*-Threonin. 2. Mitt. Umwandlung von *dl*-Threonin und *dl*-Allothreonin ineinander. (1. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorläufigen Mitt. (C. 1949. I. 778) beschriebene Synth. von *dl*-Threonin (I) aus *N*-Acetyl-*dl*-allothreoninestern kann auch schrittweise durchgeführt werden: 2-Phenyl-5-methyl-4-carbomethoxyoxazolinhydrochlorid geht bei 1std. Kochen in W. über in *O*-Benzoyl-*dl*-threoninmethylesterhydrochlorid, C₁₂H₁₅O₄N·HCl, F. 155—156° (Chlf./Ae.), Ausbeute 87,5%, über, das sich bei 3std. Kochen in 10%ig. HCl in I verwandelt (Ausbeute 88,3%), bei 15std. Stehen in 1n NaOH dagegen in *N*-Benzoyl-*dl*-threonin. — Bei der Oxazolinbildg. ist Maskierung der Carboxylgruppe unbedingt notwendig; denn aus *N*-Benzoyl-*dl*-allothreonin wird bei Behandlung mit SOCl₂ nur 2-Phenyl-4-äthyliden-5-oxazolon erhalten. — Auf grundsätzlich gleiche Weise kann I über *N*-Benzoyl-*dl*-threoninmethylester, C₁₃H₁₅O₄N, leichtlösl. in Bzl., A. u. heißem W., schwerlösl. in Ae. u. heißem Bzn., F. 82—84° (Bzl./Ae.), u. das entsprechende 2-Phenyl-5-methyl-4-carbomethoxyoxazolinhydrochlorid, C₁₂H₁₃O₃N·HCl, F. 131—132° (Chlf./Ae.), Ausbeute 96%, in *Allothreonin* umgewandelt werden; Ausbeute 80,6%. — *O*-Acetyl-*dl*-threonin-äthylesterhydrochlorid, C₈H₁₃O₃N·HCl, F. 130—131°, entsteht beim Liegenlassen von 2,5-Dimethyl-1-carbäthoxyoxazolinhydrochlorid (II) an der Luft; Hydrolyse mit 1n NaOH bei Raumtemp. führt zu *N*-Acetyl-*dl*-threonin (III), C₈H₁₁O₃N, Prismen aus Essigester, F. 129—130°; Ausbeute 96,3%. — *N*-Acetyl-*dl*-threoninäthylester, C₈H₁₅O₃N, Prismen aus Isopropanol, F. 84—85°, aus II in wss. NaHCO₃ oder aus III mit Diazoäthan. — *N*-Acetyl-*dl*-threoninmethylester, C₇H₁₃O₃N, Nadeln aus Bzl., F. 105—106°, aus III mit Diazomethan. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1101—05. März 1949.) HELLMANN. 940

A. J. Zambito, W. L. Perez und E. E. Howe, *Eine neue Methode zur Racematspaltung von dl*-Threonin. Die Spaltungsmeth. macht Gebrauch von der verschied. Löslichkeit der Brucinsalze von der *d*- u. *l*-Form des *N*-*p*-Nitrobenzoyl-threonins (I). Das Brucinsalz des *d*-I existiert in zwei verschied. Formen, nämlich einer tietschm., tieforange gefärbten u. einer schwererlösl., hochschm., hellgelben. Die leicht lösl. geht langsam in die schwer lösl. über. Unter bestimmten Bedingungen kann die Umwandlung soweit gehemmt werden, daß das schwerlösl. Brucinsalz von *l*-I von der in Lsg. bleibenden leichtlösl. Form des *d*-I-Salzes abgetrennt werden kann. — *dl*-I, F. 166—167°, durch Acylierung in NaOH; Ausbeute 70,5%. R a c e m a t s p a l t u n g: Erhitzen einer Mischung äquimol. Mengen von I u. *Brucin* in CH₃OH bis zur vollständigen Auflösung, Abscheidung des *Brucin*-

salzes von I-I durch Abkühlen, Waschen mit 60%ig. CH₃OH, F. 145—150°; Ausbeute 92%; vereinigte Filtrate u. CH₃OH-Waschfl. über Nacht bei Raumtemp. stehen lassen, dann 2 Std. bei 0°, gelbes Brucinsalz von d-I, F. 190—192°; Ausbeute 88,5%. — *l*-Threonin, durch Behandlung des Brucinsalzes von I-I mit NaOH bei 40—50°, Abfiltrieren des Brucins nach Eiskühlung, Einengen des Filtrats u. Spaltung von I-I durch Kochen mit HBr, Abfiltrieren der ausgeschiedenen *p*-Nitrobenzoesäure, Eindampfen im Vakuum, Sirup auf Dampfbad mit absol. A. behandelt, bis nur NaBr unlösl. zurückbleibt, aus alkoh. Lsg. bei 50° mit konz. NH₄OH fällen, Reinigen mit Kohle; Gesamtausbeute 49,5%, bezogen auf dl-Threonin; Reinheit 99,7% (Löslichkeitsprüfung). — *d*-Threonin, durch gleiches Verf., Gesamtausbeute 43,6%, Reinheit 99,7%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2541 bis 2542. Juli 1949.)

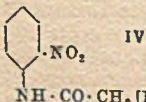
HELLMANN. 940

William G. Dauben und Peter Coad, *Oxydation bei der Decarboxylierung von Säuren mit Kupferchromit*. Bei der Decarboxylierung von *Phenyllessigsäure* (I), deren CH₂-Gruppe durch ¹⁴C markiert war, mit käuflichem Cu-Chromit-Katalysator wurden in dem entwickelten CO₂ bei 170, 205 bzw. 230° 0,07, 0,5 bzw. 0,6% des ursprünglich vorhandenen ¹⁴C gefunden, was eine Oxydation des entstandenen Toluols beweist, wahrscheinlich hervorgerufen durch das in dem Katalysator vorhandene CuO. Vff. empfehlen daher die Verwendung von Cu-Pulver an Stelle von Cu-Chromit für Decarboxylierungen, da damit kein radioakt. CO₂ erhalten wurde.

Versuche: *Benzoessäuremethylester* mit markierter COOH-Gruppe wurde mit LiAlH₄ zu *Benzylalkohol* red., Kp.₃₂ 114—115°; (Ausbeute) 85,5%; dieser wurde mit PCl₃ zunächst bei 0° u. dann bei 50° in *Benzylchlorid* übergeführt, Kp.₁₂ 60—61°; 88,1%; daraus wurde *Benzylmagnesiumchlorid* dargestellt u. bei -5° mit CO₂ umgesetzt; Ausbeute an *Phenyllessigsäure* mit markierter CH₂-Gruppe (I) 74%, aus PaE. F. 76—77° (korr.). — *β*-Phenäthylalkohol mit markierter *β*-CH₂-Gruppe, aus I mit LiAlH₄, Kp., 114°; 85,6%. — *β*-Phenäthylchlorid mit markierter *β*-CH₂-Gruppe, aus dem vorst. Prod. mit PCl₃, Kp., 55°; 33,8%. — *β*-Phenylpropionsäure mit markierter *β*-CH₂-Gruppe (II), aus dem vorst. Prod. über *Phenäthylmagnesiumchlorid* mit CO₂, F. 48—49°; 51,5%. — Die Decarboxylierung von I oder II wurde in Chinolin mit Cu-Chromit im Salzbad unter N₂ durchgeführt, das entwickelte CO₂ wurde in Ba(OH)₂ aufgefangen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2928—29. 16/8. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) SPAETH. 1110

Benno Reichert und Hildegard Baega, *Über die Spaltung von Hexamethylentetramin Anlagerungsverbindungen N-halogenacetylierter substituierter Aniline mit Schwefeldioxyd*. Die früher beschriebene Spaltungsmeth. (C. 1948. II. 46; 838) wird auf *Hexamethylentetramin* (IX)-Anlagerungsverbb. N-halogenacetylierter substituierter Aniline ausgedehnt. Aus dem Anlagerungsprod. von IX u. *Bromacetanilid* wird zunächst nach Behandlung mit SO₂ der *Schwefligsäureester* des *Acetanilidoaminomethylalkohols* (I) erhalten, der nach Behandlung mit Mineralsäuren SO₂, Formaldehyd, Essigsäure u. Anilinsalz bildet; mit Alkalien entsteht aus I ein Öl, das nach Behandlung mit Acetanhydrid *N-Acetylglucyanilid* (II) liefert. Aus *Bromacetyl*bromid u. *o*-Nitranilin entsteht die *N-Bromacetyl*-Verb. III, die mit IX IV bildet, Einw. von H₂SO₃ ergibt den entsprechenden Ester V, der durch Behandlung mit Alkalien ein Öl bildet u. dieses nach Behandlung mit Acetanhydrid *N-Acetylglucyanilid* (VI). Aus der Anlagerungsverb. von IX an *Chloracetyldiphenylamin* wird nach Behandlung mit H₂SO₃ der Ester VII erhalten, aus diesem nach Behandlung mit Alkalien ein Öl, das nach Zusatz von Acetanhydrid das Amid VIII ergibt. Unter Auswertung der von GOEHRING u. STAMM (Angew. Chem. A 60. [1948.] 147) veröffentlichten Ergebnisse wird an Stelle der für die entwickelten Verb. bisher vorgeschlagener allg. Formulierung Ar·NH·CO·CH₂·NH·CH₂·O·S(:O)·OH die allg. Formel Ar·NH·CO·CH₂·NH·CH₂·SO₃H für richtig erachtet.

Versuche: *Schwefelsäureester* des *Acetanilidoaminomethylalkohols* (I), C₉H₁₂O₄N₂S, Additionsverb. aus *o*-Bromacetanilid u. IX in wenig W. bei 45° lösen u. SO₂ einleiten, Nadeln, F. 159° (Zers.). — *N-Acetylglucyanilid* (II), C₁₀H₁₂O₂N₂, I mit 2n NaOH versetzen, Öl mit Ae.-Chlf. (4:1) extrahieren, Extrakt trocknen, Lösungsm. abdest. u. Öl mit Acetanhydrid versetzen, F. 192°. — *N-Bromacetyl*-*o*-nitroanilin (III), C₇H₆N₂Br, *o*-Nitranilin in Aceton lösen, mit *Bromacetyl*bromid versetzen, W. zugeben, aus unterer Schicht nach Eiskühlung aus A. Nadeln, F. 74°. — IV, C₁₄H₁₅O₃N₂Br, zu III in Chlf. IX in Chlf. zugeben u. zum Sieden erhitzen; schwachgelbgefärbte Kristalle, Zers. bei 153°. — *Schwefligsäureester* des *o*-Nitroacetanilidoaminomethylalkohols (V), C₉H₁₁O₆N₂S, IV in wenig W. bei 45° lösen, filtrieren u. SO₂ einleiten, Zers.-Punkt 154°. — *N-Acetylglucyanilid* (VI), V in n NaOH lösen, mit Ae.-Chlf. ausschütteln, Auszug trocknen, Lösungsm. abdampfen u. öligen Rückstand mit Acetanhydrid behandeln, Kristalle aus heißem W., F. 153°. *Schwefligsäureester* des *Diphenylaminoacetylaminomethylalkohols* (VII), C₁₅H₁₆O₄N₂S, die aus *Chloracetyldiphenylamin* u. IX er-



gibt, F. 153°. — *Schwefligsäureester* des *Diphenylaminoacetylaminomethylalkohols* (VII), C₁₅H₁₆O₄N₂S, die aus *Chloracetyldiphenylamin* u. IX er-

haltene Anlagerungsverb. in wenig heißem W. lösen u. SO₂ einleiten: Blättchen, F. 166° (Zers.) — *N-Acetylglucyndiphenylamid* (VIII), VII mit 2n NaOH übergießen, Öl mit Ae. aufnehmen, Äthylätherextrakt trocknen, Ae. abdest. u. zum Rückstand Acetanhydrid geben: Nadeln, F. 156°. (Pharmazie 4. 149—50. April 1949. Verden/Aller, Privatlabor.) FIEDLER. 1210

Friedrich Popp, *Alkylierung von Arsenverbindungen mit Hilfe von organischen Säurehalogeniden; organische Arsenverbindungen mit zwei primären Arsingruppen an einem Kohlenstoffatom*. Organ. Säurehalogenide (I) wirken auf As₂O₃ u. prim. organ. Arsin(III)-oxyde unter Bldg. bisher unbekannter As-Verbb. mit 2 Arsinchloridgruppen an einem C-Atom ein: As₂O₃ + 5 CH₃COCl → CH₃(AsCl₂)₂ + 2 (CH₃CO)₂O + CO₂ + HCl. Die Neben-Rk. As₂O₃ + 6 CH₃COCl → 3 (CH₃CO)₂O + 2 AsCl₃ u. damit die Bldg. von Acetanhydrid läßt sich durch Zusatz von AlCl₃ weitgehend ausschalten. Die neuen Verbb. vertragen Vakuumverdampfung mit 20%ig. HCl, Erhitzen mit konz. Alkalien, PCl₅, PCl₃, u. SOCl₂ sowie Halogen in der Kälte. Sie lassen sich zu *Arsinoxyden* hydrolysieren u. dann zu *Arsinsäuren* oxydieren. Na-Dithionit (II) liefert gelbe *Arsenverbindungen*. — Geht man bei der obigen Rk. von As(V)-Derivv., wie H₃AsO₄ oder RAsO(OH)₂ aus, so findet Red. zu As(III) statt.

Versuche: *Methylen-bis-dichlorarsin* (III) CH₂Cl₂As₂. Eine Verreibung von 20 g As₂O₃ mit 8 g AlCl₃ wurde mit 28 cm³ Acetylchlorid 2 Stdn. rückflußerhitzt (Bad 170 bis 175°) u. nach Erkalten mit 18 cm³ SOCl₂ vermischt. Nach Beendigung der Chlorierungs-Rk. Dest. (Badtemp. 160°) u. dann Vakuumdest.: 18 g strahlige Kristalle aus Bzn., F. 73°, Kp.₇₆₀ 255°. — *Methylenbisarsin-(III)-oxyd* (IV), aus der Lsg. von III in 2n NaOH durch H₂SO₄ oder NH₄Cl, F. 265° (Zers.). Aus dessen alkal. Lsg. schied II schon in der Kälte die gelbe *Arsenoerb.* (V) aus; mit Nitroprussid-Na erfolgte schwarzbraune Färbung. — *Methylenbisarsin(V)-säure*, CH₂O₆As₂, 2 g IV wurden mit 30 cm³ 3%ig. H₂O₂ im Wasserbad erwärmt u. dann 10 Min. gekocht. Nach Zerstörung des H₂O₂ durch Kochen mit Aktivkohle wurde eingedampft, Kristalle aus 50%ig. A., F. 168° (Zers.); p_H 2,0 (in 4%ig. Lsg.); wurde durch II red. zu V. — *Propyliden-bis-arsin* (III)-oxyd, C₃H₇O₂As₂, 20 g As₂O₃ wurden in 55 cm³ n-Butyrylchlorid gelöst u. nach Zusatz von 2g AlCl₃ in der Kälte 6 Stdn. auf 210° (Bad) erhitzt. Nach Dest. bis 180° (im Dampf) dest. der Rückstand bei 154—156°/12 mm. Das ölige Destillat ließ man mit 8%ig. NH₃ stehen, F. 76° (aus A.). — Man ließ I mit As₂O₃ u. As₂O₅ ohne AlCl₃ wie oben reagieren u. unterließ die Vakuumdest. unter Verzicht auf die Gewinnung von wenig RCH(AsCl₂)₂. So erhielt man (wie auch mit Acetanhydrid) *Polymerisate mit C=As-Gruppen*, die in alkal. Suspension mit 3%ig. H₂O₂ oder durch Kochen mit HNO₃ (D. 1,083) zu *Arsin(V)-säuren* oxydiert wurden. — Acetylchlorid gab mit C₆H₅AsO(OH)₂ *Phenyldichlorarsin*, C₆H₅AsCl₂ u. *Methylen-bis-phenylchlorarsin*, CH₂[As(Cl)·C₆H₅]₂ u. mit CH₃AsO(OH)₂ neben sehr viel *Methyldichlorarsin*, CH₃AsCl₂, auch *Methylen-bis-methylchlorarsin*, CH₂[As(Cl)·CH₃]₂. (Chem. Ber. 82. 152—56. März 1949. Obermenzing b. München.) LEHMSTEDT. 1300

H. R. Snyder, John M. Stewart und Robert L. Myers, *1-Cyan-1.3-butadiene: cis, trans-Isomere von 1-Cyan-1.3-butadien*. Die beiden cis- u. trans-Isomeren *1-Cyan-1.3-butadiene* wurden aus *Crotonaldehydcyanhydrinbenzoat* (I) durch Pyrolyse dargestellt u. durch fraktionierte Dest. getrennt. Das höhersd. *trans-1-Cyan-1.3-butadien* (II) polymerisiert mit *Butadien* (III) schneller als *cis-1-Cyan-1.3-butadien* (IV). Ohne Polymerisationskatalysatoren reagiert nur II mit III oder *Maleinsäureanhydrid* (V).

Versuche: I, C₁₂H₁₁O₂N. Zu einem Gemisch von Crotonaldehyd u. Bzl. wurden bei -10° C₆H₅COCl u. danach überschüssige NaCN-Lsg. gegeben. Nach 2 Stdn. wurde die organ. Schicht abgetrennt, mit Sodalsg. gewaschen, getrocknet u. fraktioniert; Kp., 125°; n_D²⁰ = 1,5220; Ausbeute 89%. — *Crotonaldehydcyanhydrinacetat* (VI), C₇H₉O₂N; Ausbeute 70%; Kp., 78,5°; n_D²⁰ = 1,4340. — *1-Cyan-1.3-butadien*, C₄H₅N, wurde durch Pyrolyse von I bei 585° erhalten. Durch Zugabe von Polymerisationsinhibitoren konnte die Ausbeute erhöht werden. Das Reaktionsprod. wurde durch Dest. von der Benzoesäure getrennt; Kp.₃₁ 49,5—53°, n_D²⁰ = 1,4852—1,4855; Ausbeute 70%; Pyrolyse von VI ergab 55% Ausbeute. — IV, C₄H₅N, Kp._{31,5} 49,5°, n_D²⁰ = 1,4852. — II, C₄H₅N, Kp._{31,5} 57,3°, n_D²⁰ = 1,4960. — II-V-Addukt, C₆H₇O₃N, 6,2 g V wurden mit 5 g II u. wenig Pikrinsäure 24 Stdn. bei 50° geschüttelt u. nach dem Erkalten 10 cm³ PAe. zugefügt; F. 110 bis 111° (Bzl.). — *Diels-Alder-Addukt* C₉H₁₁N aus II mit überschüssigem III, Kp.₈ 94°, n_D²⁰ = 1,4940, D.²⁰ = 0,9471. Hydrierung mit RANEY-Ni liefert ein *Amin* C₉H₁₃N, Kp.₂₂ 96°, n_D²⁰ = 1,4653, D.²⁰ = 0,8461. *Pikrat*, F. 189—190° (A.). — *Tiglindehydrocyanhydrinbenzoat*, C₁₃H₁₅O₂N, Kp., 134°, n_D²⁰ = 1,5200; Ausbeute 75%. — *1-Cyan-2-methyl-1.3-butadien*, C₅H₇N, durch Pyrolyse aus vorst., Kp.₂₂ 65°, n_D²⁰ = 1,4986; Ausbeute 56%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1055—56. März 1949. Urbana. Univ. of Ill. Noyes Chem. Labor.) HILDEGARD BAGANZ. 1900

H. R. Snyder und George I. Poos, *1-Cyan-1.3-butadiene*. 2. Mitt. *Kohlenstoffstruktur des durch Diels-Alder-Kondensation gebildeten Adduktes aus 1-Cyan-1.3-butadien und Butadien*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wurde festgestellt, daß bei der Addition von *1-Cyan-1.3-butadien* (I) an *Butadien* (II) *2-Cyan-1-vinylcyclohexen*-(3) oder -(4) (III) entsteht. Der Beweis dafür wurde durch Bromierung des Additionsprod., HBr-Abspaltung u. Hydrolyse erbracht, wobei *1-Äthyl-* u. *1-Vinylbenzamid* erhalten wurden. — Die Phenylharnstoffderiv. des synthet. gewonnenen u. des aus dem I—II-Addukt durch Red. erhaltenen *2-Äthylhexahydrobenzylamins* zeigen verschied. FF., was auf *cis-trans*-Isomerie zurückgeführt wird; wahrscheinlich liegt dem niedriger schmelz., synthet. gewonnenen, die *cis*-Form zugrunde. — Das aus I u. II entstehende III ist wahrscheinlich unbeständig, denn in dem Prod. kann durch das Infrarotspekt. das Vorliegen einer konjugierten olefin. Bindung nachgewiesen werden.

Versuche: *2-Äthylanilin* wurde nach SANDMEYER in *2-Äthylbenzonitril* übergeführt. Kp_{10} 103°, $n_D^{20} = 1,5232$; Ausbeute 60%. — Druckhydrierung mit RANEY-Ni lieferte nach Aufnahme von nur 31% der theoret. Menge *2-Äthylbenzylamin* (V). Pikrat, $C_{18}H_{16}O_7N_4$, aus A., F. 215° (Zers.). Daneben entsteht bei der Hydrierung das sek. Amin. *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{24}NCl$, aus PAe. + A., F. 158,5—159°. — V wurde mit PtO_2 im Schüttelautoklaven hydriert. Nach Aufnahme von 87% H_2 wurde die Rk. abgebrochen. Nach Dest. wurden 7,2 g eines noch unrcinen Amins (*2-Äthylhexahydrobenzylamin*) isoliert. Es reagierte mit C_6H_5NCS zu *N-Phenyl-N'-[2-äthylhexahydrobenzyl]-thioharnstoff*, $C_{16}H_{24}N_2S$, F. 88° (50% ig. A., danach PAe.). — *Phenylthioharnstoffderiv. des durch Red. des Adduktes aus I u. II erhaltenen Amins*, $C_{16}H_{24}N_2S$, F. 146—148° (50% ig. A. u. PAe.). — Aromatisierung von III: A) Eine Lsg. von III in $ClCH_2CH_2Cl$ wurde mit der entsprechenden Menge *N-Bromsuccinimid* (IV) $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Lösungsm. abdest. u. der Rückstand mit absol. A. extrahiert. Das daraus erhaltene Öl wurde mit Chinolin dest. u. das Destillat vom Chinolin befreit. Zur Hydrolyse wurde das Nitril mit KOH in 60% ig. A. 47 Stdn. gekocht; wenig *2-Äthylbenzamid*, F. 151—152° (W. u. Chlf.). B) Eine Lsg. von III in Bzl. wurde mit der doppelten Menge IV gekocht. Nach dem Abkühlen wurde wie vorher aufgearbeitet u. der Rückstand mit Lepidin unter vermindertem Druck destilliert. Das Nitril wurde mit alkoh. KOH in Ggw. von 30% ig. H_2O_2 hydrolysiert. *2-Vinylbenzamid* (VI), C_8H_8ON , F. 151,5—152°. VI wurde auch aus *2-Cyanstyrol* durch Hydrolyse in Ggw. von H_2O_2 erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1057—58. März 1949.) HILDEGARD BAGANZ. 1900

H. R. Snyder und George I. Poos, *1-Cyanbutadien*-(1.3). 3. Mitt. *Das Dimere des 1-Cyanbutadiens*-(1.3). (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. isolierten das cycl. Dimere des *1-Cyanbutadiens*-(1.3) (IV) u. charakterisierten es als *1-[\beta-Cyanvinyl]-2-cyancyclohexen*-(3) (I). Die Verb. ließ sich mit 10% ig. Pd-Kohle bei 320° nicht dehydrieren. Die Aromatisierung zum *o-Cyanhydrozimtsäurenitril* (II) gelang mit *N-Bromsuccinimid* u. nachfolgender HBr-Abspaltung mit Isochinolin. II wurde zur bekannten *o-Cyanhydrozimtsäure* (III) verseift. Bei Verss., IV durch 16—19std. Kochen mit Pikrinsäure zu dimerisieren, zeigte sich, daß das höhersd. Isomere (wahrscheinlich die *trans*-Form, $n_D^{20} = 1,4960$) zu 66% dimerisierte, während das tiefersd. Isomere ($n_D^{20} = 1,4852$) nur 13% ergab. II entsteht also hauptsächlich aus dem höhersd. Isomeren.

Versuche: *1-[\beta-Cyanvinyl]-2-cyancyclohexen*-(3) (I), $C_{10}H_{10}N_2$, durch Dest. des Fraktionierungsrückstandes von IV (vgl. 1. u. 2. Mitt.), schweres gelbes Öl, $Kp_{0,2}$ 122 bis 123°, $n_D^{20} = 1,5170$, Kristalle aus absol. Ac. + PAe., F. 53—54°. Zur Aromatisierung wurde I in Bzl. mit *N-Bromsuccinimid* gekocht u. das bromierte Prod. mit Isochinolin 30 Min. bei 180—190° behandelt. Es entstand *o-Cyanhydrozimtsäurenitril* (II), $C_{10}H_8N_2$, Nadeln aus absol. Ac. + PAe., F. 41—42,5°, $Kp_{0,2}$ 110°, $n_D^{20} = 1,5468$; Ausbeute 76%. — Vorsichtige alkal. Verseifung von II ergab *o-Cyanhydrozimtsäure* (III), F. 166 bis 168° (vgl. STRAUS u. LEMMEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 46. [1913.] 239). — Dimerisierungsverss. mit *cis*- u. *trans*-IV: Durch 16std. Kochen der höhersd. Fraktion von IV ($n_D^{20} = 1,4960$) mit ca. 3 Gew.-% Pikrinsäure konnte zu 66% I u. 16% Ausgangsmaterial erhalten werden. Aus dem tiefersd. Isomeren ($n_D^{20} = 1,4852$) wurden nur 13% I erhalten sowie 30% Ausgangsmaterial. I bleibt nach 24std. Kochen mit Pikrinsäure unverändert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1395—96. April 1949.) POMMER. 1900

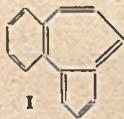
Walter Theilacker, *Notiz über stereoisomere 2.4-Dinitrophenylhydrazone des p-Chlorbenzophenons*. Vf. ist es gelungen, als weiteren Beweis für die Annahme, daß F.-Unstimmigkeiten bei den Dinitrophenylhydrazonen auf Stereoisomerie beruhen, die beiden stereoisomeren *2.4-Dinitrophenylhydrazone des p-Chlorbenzophenons* (I) darzustellen. Das durch Kondensation in A. in Ggw. von konz. HCl erhaltene Rohprod. konnte durch A. in das schwerl. α -I, $C_{10}H_{13}O_4N_4Cl$, orangefarbene Kristalle aus Chlf., F. 229—230°, u. das leicht-

β , β -diphenyl- α -nitroäthylester (IV) gebildet, aus dessen Lsg. in überschüssiger NH₃ sich 2-Nitro-3,3-diphenyl-2,3-dihydro- α -naphthochinon (V) abscheidet.

Versuche: 2-Nitro-2-benzhydrylindandion-1,3 (I), C₂₂H₁₅O₄N, durch 5 Min. langes Kochen von 2-Nitroindandion mit Benzhydrol in Eisessig, weiße glänzende prismat. Nadeln, F. 202°; Ausbeute 82%; gibt beim mehrstd. Kochen mit halbkonz. H₂SO₄ schwache Rosafärbung, ohne prakt. verändert zu werden, verkohlt beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄. Die Filtrate von beiden Fll. zeigen Fluoresceinreaktion. I gibt bei 3std. Kochen mit Anilin in Eisessig Phthalanil (II). — Monophthalsäure- β , β -diphenyl- α -nitroäthylester (IV), durch Auflösen von 3 g I in 30 ml 1,5% ig. Natriummethylatlg. u. Zugabe von HCl nach Verdünnen mit 60 ml W. als käsiger Niederschlag. — 2-Nitro-3,3-diphenyl-2,3-dihydro- α -naphthochinon (V), C₂₂H₁₅O₄N, durch Umkristallisieren von IV in Eisessig oder durch Verdampfen der Lsg. von IV in überschüssigem NH₃; in beiden Fällen neben einem weißen, amorphen Stoff, F. 123—124°; löst sich langsam unter intensiver Gelbfärbung in konz. H₂SO₄, deren Farbe beim Erhitzen nachdunkelt, lösl. in NaOH mit dunkelgelber Farbe; Na-Salz, C₂₂H₁₄O₄NNa, durch Auflösen von V in 5% ig. Na-Methylatlg. unter leichtem Erwärmen u. Zugabe von Ae., gelbe Nadelchen, leicht lösl. in H₂O. — β , β -Diphenyl- α -nitroäthan (Benzhydrylnitromethan), C₁₁H₁₃O₂N, durch 4std. Kochen von I mit 5% ig. Na-Methylat oder Auflösen in 5% ig. NaOH u. Zugabe von konz. HCl, weiße Nadeln oder Oktaeder, F. 70—71°. Die mit Zn-Spänen red. Lsg. in Eisessig gibt mit Bindon intensive Violettfärbung, während I u. V diese Rk. nicht zeigen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19 (81.) 1535—41. Aug. 1949.)

FÖRSTER. 2650

J. R. Nunn und W. S. Rapson, *Cyclische konjugierte Polyene*. 2. Mitt. 4,5-Benzazulen. (1. vgl. C. 1950. I. 707.) Die in sieben Stufen erfolgende Darst. des 4,5-Benzazulens (I) wird beschrieben. Das tieflaue I ist im Gegensatz zu dem von Vf. dargestellten 1,2-Benzazulen ausgesprochen unbeständig u. geht leicht (auch unter CO₂) in eine unlösl. grüne Substanz über. I bildet jedoch vollkommen stabile u. wohldefinierte Molekülverb. mit 1,3,5-Trinitrobenzol u. 2,4,6-Trinitrotoluol. — Der Vers., das 1-[3-m-Methoxyphenyl-n-propyl]-cyclopentan-2-on (II) zu einem Methoxy-4,5-benzazulen zu cyclisieren,

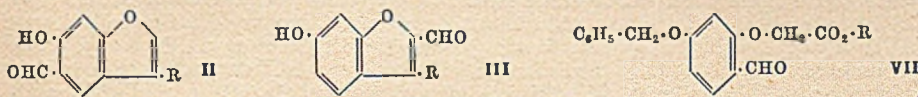


schlug fehl. Vielmehr wurde dabei ein farbloser KW-stoff erhalten, dem die Formel C₁₄H₂₂ oder C₁₆H₂₄ zukommt.

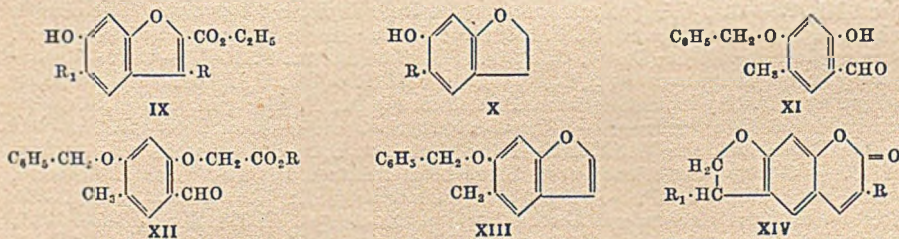
Versuche: 3-Phenylcyclopentan-1-on-2-essigsäureäthylester, C₁₅H₁₆O₃, durch Hydrierung des Äthylesters von 3-Phenylcyclopent-2-en-1-on-2-essigsäure (C₁₅H₁₆O₃, aus PAe. Prismen, F. 46—47°, Kp_{0,5} 166—167°; Darst. der Säure vgl. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1938. 1390), in A. in Ggw. von Pd + CaCO₃, Kp₁ 160—162°; n_D^{15,3} = 1,5234. — 3-Phenylcyclopentan-1-on-2-essigsäure (III), C₁₃H₁₄O₃, durch Verseifen der vorst. Verb., aus PAe. Prismen, F. 129—130°. — 2-Phenylcyclopentan-1-essigsäure (IV), durch 1½ std. Kochen von III mit Hydrazinhydrat (50%) u. KOH in 2,2-Dioxydiäthyläther, dann Abdest. des W., bis die Temp. der Lsg. 195—200° beträgt, u. weiteres 3std. Kochen, Äthylätherextraktion nach Eingießen in W. sowie Ansäuern. Äthylester, C₁₆H₂₀O₂, Kp_{0,5} 119 bis 121°. — 2-Phenylcyclopentan-1-propionsäureäthylester, C₁₆H₂₂O₂. Das durch Einw. von PCl₅ erhaltene Chlorid von IV (Kp_{n,1} 120—122°) wird bei -5 bis 0° in Ae. in das Diazo-keton übergeführt u. dieses mit Ag₂O in A. erwärmt, Kp_{0,1} 132—133°; n_D^{14,9} = 1,5140. — 2-Phenylcyclopentan-1-propionsäure (V), C₁₄H₁₈O₂, durch Verseifen der vorst. Verb., aus PAe. blaßgelbe Platten, F. 77—78°. — Oktahydro-4,5-benzazul-6-on (VI), C₁₁H₁₀O, durch Einw. von AlCl₃ in CS₂ auf das Chlorid von V bei 40—50°, aus PAe. Nadeln, F. 65,5 bis 67°; Kp_{n,2} 126—127°. Semicarbazon, C₁₅H₁₆ON₃, aus Essigester Platten, F. 202 bis 204°. — Oktahydro-4,5-benzazul-6-ol (VII), C₁₄H₁₈O, durch Red. von VI mit Na in A., aus PAe. Nadeln, F. 119—119,5° (Erweichen bei 110°); Kp_{0,2} 120—125°. — 1,2,3,8,9,10-Hexahydro-4,5-benzazulen (VIII), C₁₄H₁₆, durch 1½ std. Erhitzen von VII mit KHSO₄ auf 180—190°, dann Äthylätherextraktion, Kp_{0,2} 99—100°; n_D¹⁶ = 1,5818; D₁₆¹⁶ = 1,018; Mol.-Refr. 60,34. — 4,5-Benzazulen (I), durch Dehydrierung von VIII mit Pd-Holzkohle bei 350° im Vakuum, Extraktion des Destillates mit 85% ig. H₃PO₄, Aufgießen auf Eis + Ae., blaues, viscoses Öl. 1,3,5-Trinitrobenzol-Additionsverb., C₂₀H₁₃O₆N₃, aus A. dunkelbraune Nadeln, F. 160—161°. 2,4,6-Trinitrotoluol-Additionsverb., C₂₁H₁₅O₆N₃, aus A. schwarzbraune Nadeln, F. 120°. — 1-Carbäthoxy-1-[3-m-methoxyphenyl-n-propyl]-cyclopentan-2-on (IX), durch Zugabe von 3-m-Methoxyphenyl-n-propyljodid (vgl. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1935. 1288) zu der durch Einw. von K auf Cyclopentan-2-onecarbonsäureäthylester in Xylol erhaltenen Lsg., dann 8std. Kochen, Kp_{0,1} 165—170°; n_D¹⁷ = 1,5180. Semicarbazon, C₁₆H₁₇O₄N₃, aus A. Platten, F. 126°. — 1-(3-m-Methoxyphenyl-n-propyl)-cyclopentan-2-on (II), durch 12std. Kochen von IX mit wss. Ba(OH)₂, nach Ansäuern Äthylätherextraktion, dann Dest. der öligen Säure mit gew. vertertem Ba(OH)₂, Kp_{0,4} 151—180°; n_D¹⁶ = 1,5307. Semicarbazon, C₁₆H₂₃O₃N₃, aus A. Nadeln, F. 173°. —

Verb. $C_{14}H_{22}$ oder $C_{15}H_{24}$, durch 50std. Kochen von II mit P_2O_5 in Xylol, Behandlung des festen Rückstandes mit Alkali u. Äthylätherextraktion, $Kp_{0,2}$ 107—109°; $n_D^{20} = 1,5042$; $D_4^{20} = 0,927$; Mol.-Refr. 66,40. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1051—54. Mai. Rondebosch, Univ. Kapstadt, u. Pretoria, National Chem. Res. Labor.) HENKEL. 2900

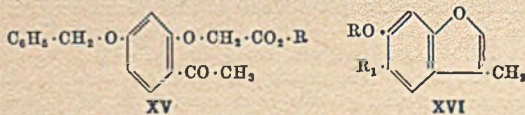
R. T. Foster, Alexander Robertson und (teilweise) Anis Bushra, *Furanoverbindungen*. 7. Mitt. *Eine Synthese von 2,3-Dihydropsoralen*. (6. vgl. C. 1948. II. 1188.) Bei der Anwendung der GATTERMANNschen Rk. für die Synth. von Aldehyden der 3-Methylcumarone mit freier 2-Stellung entstehen stets 2-Formylderivv. (J. chem. Soc. [London] 1938. 306; 1939. 92. 1594.) Demzufolge können o-Oxyaldehyde vom Typ II auf diesem Wege nur dargestellt werden, die 2-Stellung im Cumaronring durch eine, im späteren Verlauf der Synth. wieder eliminierbare, Gruppe geschützt wird. Diese Erkenntnis widerspricht der Auffassung von KARRER u. Mitarbeitern (Helv. chim. Acta 3. [1920.] 541), die bei Verss. zur Synth. von Furanocumarinen des Bergapentyps aus 6-Oxy- u. 6-Oxy-3-methyl-



cumaron Prodd. erhalten hatten, denen sie die Strukturen II ($R = H$ u. $R = CH_3$) zuerteilten. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen erwies sich der aus 6-Oxy-3-methylcumaron (I) dargestellte Aldehyd, der mit dem von KARRER u. Mitarbeitern beschriebenen Prod. ident. zu sein scheint, als 6-Oxy-3-methylcumaronaldehyd-(2), (III; $R = CH_3$), da bei der Oxydation seines Acetats 6-Acetoxy-3-methylcumaroncarbonsäure-(2) entsteht. Demzufolge ist die von KARRER u. Mitarbeitern aus III ($R = CH_3$) nach PERKINS Meth. erhaltene Säure die β -[6-Oxy-3-methylcumaronyl-(2)]-acrylsäure. Im Gegensatz zu KARRER gelang es nicht, aus 6-Oxycumaron mit Hilfe der GATTERMANNschen Rk. oder in Ggw. von $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ ein kristallines Prod. zu erhalten. Ein weiterer Beweis für das Verh. von Cumaronen vom Typ I bei der GATTERMANNschen Aldehydsynth. wurde beim 3,6-Dimethylcumaron gewonnen, aus dem 2-Formyl-3,6-dimethylcumaron (IV) entsteht. IV ist oxydierbar zu 3,6-Dimethylcumaroncarbonsäure-(2) (V), die ihrerseits ident. ist mit der aus [2-Acetyl-5-methylphenoxy]-essigsäureäthylester (VI) durch Cyclisierung u. nachfolgenden Verseifung gewinnbaren Säure 3,6-Dimethylcumaronessigsäure-(2), ein Analogon der Pyrounsäure wurde aus IV synthetisiert (J. chem. Soc. [London] 1938. 306). Verss., *Psoralen* ähnlich

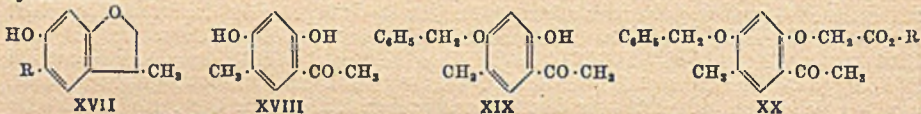


wie Allobergapten (vgl. C. 1939. II. 1673) aus dem Aldehyd IX ($R = H$, $R_1 = CHO$) darzustellen, scheiterten, da IX ($R=R_1 = H$) sowie die homologe Verb. IX ($R = CH_3$, $R_1 = H$) bei der GATTERMANN-Synth. keine



Formylderivv. lieferte. Reduktionsverss. von VIII ($R = CO_2 \cdot C_2H_5$) mit H_2 in Ggw. von Pd-Kohle ergaben, daß wie beim 2-Carbäthoxy-6-benzyloxy-4-methoxycumaron (C. 1939. II. 1673) die α -Carbäthoxygruppe die Hydrierung der Doppelbindung im Furanring verhindert; bei Ggw. von ADAMS Pt-Katalysator erhält man 2-Carbäthoxy-6-hexahydrobenzyloxyumaron. Da Psoralen auf dem eingeschlagenen Wege nicht synthetisiert werden konnte, versuchten Vff. das 2,3-Dihydroderiv. XIV ($R=R_1 = H$) auf folgendem Wege zu erhalten: 6-Benzyloxyumaron (VIII; $R = H$) wurde durch Cyclisierung von 5-Benzyloxy-2-formylphenoxyessigsäure (VII; $R = H$) unter gleichzeitiger Decarboxylierung der entstandenen Säure VIII ($R = CO_2H$) gewonnen u. gibt bei der Hydrierung in guter Ausbeute 6-Oxycumaron. Der hieraus erhältliche Aldehyd muß Struktur X ($R = CHO$) haben, da er bei der Red. nach CLEMENSEN 6-Oxy-5-methylcumaron (X; $R = CH_3$) liefert, das sich als ident. erwies mit dem aus XI über XII ($R = C_2H_5$), XII

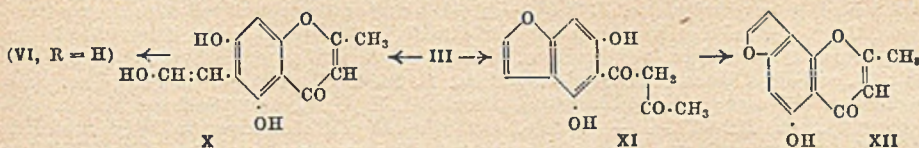
(R = H) u. XIII darstellbaren Produkt. Durch Kondensation von X (R = CHO) mit Cyanessigsäure u. nachfolgender Hydrolyse erhält man die Säure XIV (R = CO₂H, R₁ = H), aus der sich durch Decarboxylierung *Dihydropsoralen* (XIV; R=R₁=H) gewinnen läßt u. das bei der Dehydrierung mit Pd-Schwarz Psoralen ergibt. In ähnlicher Weise wurde *3'-Methyl-dihydropsoralen* (XIV; R = H, R₁ = CH₃) aus *5-Benzyl-oxo-2-acetylphenoxyessigsäureäthylester* (XV; R = C₂H₅) synthetisiert. KARRER u. WIDMER (Helv. chim. Acta 2. [1919.] 454) glauben *6-Oxy-3-methylcumaron* (XVII; R = H) (F. 96°) bei der Red. von *6-Oxy-3-methylcumaron* (I) (F. 103°) mit Na in A. dargestellt u. daraus den Aldehyd XVII (R = CHO) gewonnen zu haben. Wiederholte Verss. der Vff., XVII (R = H) nach den Angaben der Schweizer Autoren zu reduzieren, ergaben nur unreines Ausgangsmaterial. Dagegen wurde bei der Hydrierung von *6-Benzyl-oxo-3-methylcumaron* (XVI; R = CH₂·C₆H₅, R₁ = H) *6-Oxy-3-methylcumaron* (XVII; R = H) vom F. 62° erhalten u. in den Aldehyd XVII (R = CHO) vom F. 74° übergeführt. Die Struktur der letztgenannten Verb. wurde durch Red. zu *6-Oxy-3,5-dimethylcumaron* (XVII; R = CH₃) bewiesen u. erwies sich als ident. mit dem aus *6-Benzyl-oxo-3,5-dimethylcumaron* (XVI; R = CH₂·C₆H₅, R₁ = CH₃) durch gleichzeitige Hydrierung u. Entbenzylierung gewinnbaren Produkt. Nach Ansicht der Vff. ist der von KARRER u. Mitarbeiter beschriebene Aldehyd vom F. 185° aus unverändertem I entstandenes 2-Formylcumaron. Bei der Synth. von XVI (R = CH₂·C₆H₅, R₁ = CH₃) wurde das Keton XVIII zunächst in den Monobenzyläther XIX übergeführt u. derselbe durch Kondensation mit Bromessigester in den Phenoxyester XX (R = C₂H₅) verwandelt. Die durch Hydrolyse gebildete Säure XX (R = H) läßt sich zu dem Cumaron XVI (R = CH₂·C₆H₅, R₁ = CH₃) cyclisieren.



Versuche: *5-Benzyl-oxo-2-formylphenoxyessigsäureäthylester* (VII; R = C₂H₅), C₁₈H₁₈O₆, beim Kochen von 2-Oxy-4-benzyl-oxo-benzaldehyd mit Bromessigester u. K₂CO₃ in Aceton, Nadeln aus PAe., F. 88°. — *6-Benzyl-oxocumaroncarbonsäure-(2)-äthylester* (VIII; R = CO₂·C₂H₅), C₁₈H₁₆O₄, aus vorst. Verb. beim Behandeln mit alkoh. N-Athylatlg., Plättchen aus verd. A., F. 94°; gibt mit H₂SO₄ eine violette, später blauviolette Färbung. — *5-Benzyl-oxo-2-formylphenoxyessigsäure* (VII; R = H), C₁₈H₁₄O₆, Nadeln aus W., F. 145°. — *6-Oxy-2-carbälhoxy-cumaron* (IX; R=R₁=H), C₁₁H₁₀O₄, aus dem Ester VIII (R = CO₂·C₂H₅) durch Entbenzylierung mit H₂ bei Ggw. von Pd-Kohle in Essigsäure, Plättchen aus verd. A., F. 156°; löst sich in warmer H₂SO₄ mit anfangs blauer, später purpurroter Farbe; Acetat, C₁₅H₁₄O₅, Plättchen aus A., F. 104°. — *2-Carbälhoxy-6-hexahydrobenzyl-oxocumaron* (?), C₁₈H₂₂O₄, aus VIII (R = CO₂·C₂H₅) bei der Hydrierung in Ggw. von Pt-Oxyd in Essigsäure, Plättchen aus A., F. 91°; gibt mit H₂SO₄ eine intensiv blauviolette Färbung. — *6-Oxy-2-carboxycumaron*, aus dem Ester mit 2n NaOH auf dem Wasserbad, aus W., F. 257—259°; Acetat, C₁₁H₈O₅, Prismen aus wss. Aceton, F. 213°. — *6-Oxycumaron*, aus vorst. Säure beim Erhitzen mit Cu-Bronze in Chinolin, Nadeln aus PAe., F. 56°. — *6-Benzyl-oxocumaron* (VIII; R = H), C₁₅H₁₂O₂, aus VII (R = H) beim Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, F. 39°, Kp._{0,3} 140—142°; gibt mit H₂SO₄ eine kirschrote Färbung. — *6-Oxycumaron* (X; R = H), aus vorst. Verb. mit H₂ bei Ggw. von Pd-Kohle in Essigsäure, F. 60°; *p-Nitrobenzoat*, C₁₅H₁₁O₅N, Plättchen aus A., F. 179°. — *6-Oxy-5-formylcumaron* (X; R = CHO), C₉H₈O₃, aus X (R = H) mit HCN bei Ggw. von ZnCl₂ in Ae. + HCl u. Hydrolyse des entstandenen Aldimins mit W. auf dem Wasserbad, Plättchen aus verd. A., F. 113°; gibt mit FeCl₃ in A. Rotbraunfärbung; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₅H₁₀O₆N₄, rote Nadeln aus Essigester, F. 274°. — Unter Mitarbeit von J. B. D. Mackenzie: *2',3'-Dihydrofuran-[4',6':6,7]-cumarin* (*Dihydropsoralen*) (XIV; R=R₁=H), C₁₁H₈O₃, aus X (R = CHO) u. Cyanessigsäure in verd. NaOH, Kochen der entstandenen Salicylidencyanessigsäure mit HCl u. Erhitzen der erhaltenen *Cumarincarbonsäure-(3)* XIV (R = CO₂H, R₁ = H), C₁₂H₈O₃ (Prismen aus Essigester, F. 244° [Zers.]), mit Cu-Bronze in Chinolin, Prismen aus A., F. 200°; sublimiert im Hochvakuum unter 0,1 mm bei 140—150°. — *Psoralen*, aus Dihydropsoralen beim Erhitzen mit Pd-Schwarz auf 170—180°, Nadeln aus W., F. 167°; Reinigung durch Sublimation. — *β-[6-Acetoxy-cumaron-yl-(5)]-acrylsäure*, C₁₅H₁₂O₅, aus X (R = CHO) beim Behandeln nach PERKIN neben anderen Prodd., Nadeln aus wss. Aceton, F. 97°. — *6-Acetoxy-5-formylcumaron-2,4-dinitrophenylhydrazon*, C₁₇H₁₄O₇N₄, orangefarbene Prismen aus Essigsäure, F. 266°. — *5-Methylresorcin-aldehyd*, aus 4-Methylresorcin, HCN u. HCl in Ae. u. Hydrolyse des Aldimins mit W. auf dem Wasserbad, Plättchen aus Bzl., F. 146°. — *4-O-Benzyl-5-methylresorcin-aldehyd* (XI), C₁₆H₁₄O₃, beim Kochen von vorst. Aldehyd

mit Benzylbromid u. K_2CO_3 in Aceton, Nadeln aus verd. A., F. 65°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelpurpurne Färbung. — 5-Benzyl-2-formyl-4-methylphenoxyessigsäureäthylester (XII; R = C_2H_5), $C_{10}H_{20}O_5$, aus XI beim Kochen mit Bromessigester u. K_2CO_3 in Aceton, Prismen aus verd. A., F. 93°; gibt mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion. — 5-Benzyl-2-formyl-4-methylphenoxyessigsäure (XII; R = H), $C_9H_{16}O_5$, Nadeln aus Essigester + PAe., F. 185°. — 6-Benzyl-2-formyl-5-methylcumaron (XIII), $C_{18}H_{14}O_2$, aus vorst. Säure beim Kochen mit Na-Acetat u. Acetanhydrid, Nadeln aus 50% ig. Essigsäure, F. 38°, Kp._{0,02} 110°; gibt mit H_2SO_4 eine portweinrote Färbung, die beim Erwärmen in Purpurrot übergeht. — 6-Oxy-5-methylcumaron (X; R = CH_3), $C_9H_{10}O_3$, aus vorst. Verb. u. H_2 bei Ggw. von Pd-Kohle in Essigsäure oder aus X (R = CHO) beim Kochen mit Zn-Amalgam u. HCl, Plättchen aus CCl_4 , F. 154°; lösl. in A., Essigester u. Bzl.; gibt mit $FeCl_3$ keine Farb-Rk.; p-Nitrobenzoat, $C_{10}H_{13}O_5N$, blaßgelbe Plättchen aus A., F. 176°. — 6-Oxy-2-formyl-3-methylcumaron (III; R = CH_3), Darst. nach den Angaben von KARRER u. WIDMER (l. c.), F. 182 bis 183° (Zers.); gibt keine Farb-Rk. mit $FeCl_3$; Acetat, $C_{12}H_{10}O_4$, Nadeln oder Plättchen aus A., F. 117°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{18}H_{14}O_7N_4$, rote Nadeln aus Essigester, F. 275°; Oxim, Nadeln, F. 186°. — 6-Acetoxy-3-methylcumaroncarbonsäure-(2), $C_{12}H_{10}O_5$, aus dem Acetat von III bei der Oxidation mit $KMnO_4$ in wss. Aceton, Prismen aus Essigester, F. 226°. — 5-Benzyl-2-acetylphenoxyessigsäureäthylester (XV; R = C_2H_5), $C_{10}H_{20}O_6$, beim Kochen von 2-Oxy-4-benzyl-2-acetylphenoxyessigsäure mit Bromessigester u. K_2CO_3 in Aceton, Prismen aus A., F. 124°. — 5-Benzyl-2-acetylphenoxyessigsäure (XV; R = H), $C_9H_{16}O_6$, Plättchen aus verd. Essigsäure, F. 143°. — 6-Benzyl-3-methylcumaron (XVI; R = $CH_2-C_6H_5$, $R_1 = H$), aus vorst. Säure beim Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, Prismen aus 80% ig. Essigsäure; löst sich in H_2SO_4 mit roter Farbe. — 6-Oxy-3-methylcumaron (XVII; R = H), $C_9H_{10}O_3$, aus vorst. Benzyläther mit H_2 bei Ggw. von Pd-Kohle in Essigsäure, Nadeln aus PAe., F. 62°; gibt keine Farb-Rk. mit H_2SO_4 . — 6-Oxy-5-formyl-3-methylcumaron (XVII; R = CHO), $C_{10}H_{10}O_5$, aus vorst. Verb. u. HCN bei Ggw. von $ZnCl_2$ u. HCl in Ae. u. nachfolgender Hydrolyse mit W. auf dem Wasserbad, Prismen aus A., F. 72°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine tiefrote Färbung; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{18}H_{14}O_8N_4$, scharlachrote Nadeln aus Essigester, F. 282°. — 3'-Methyl-2'-3'-dihydrofurano-[4'.5':6.7]-cumarincarbonsäure-(3) (XIV; R = CO_2H , $R_1 = CH_3$), $C_{13}H_{10}O_5$, aus vorst. Aldehyd u. Cyanessigsäure in verd. NaOH, Fälln mit HCl u. Kochen des Reaktionsprod. mit nHCl, fast farblose Plättchen aus wss. Aceton, F. 216°. — 3'-Methyl-2'-3'-dihydrofurano-[4'.5':6.7]-cumarin (XIV; R = H, $R_1 = CH_3$), $C_{12}H_{10}O_4$, aus vorst. Säure durch Decarboxylierung in Chinolin, blaßgelbe Nadeln aus Methanol, F. 137°; Reinigung durch Sublimation im Vakuum unter 0,1 mm bei 140–150°. — β -6-Acetoxy-3-methylcumaranyl-(5)-acrylsäure, $C_{14}H_{14}O_5$, aus 6-Oxy-5-formyl-3-methylcumaron beim Erhitzen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat im Ölbad auf 180°, Nadeln aus wss. Aceton, F. 207°. — 6-Acetoxy-5-formyl-3-methylcumaron, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Öl; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{18}H_{14}O_8N_4$, orangefarbene Nadeln aus Essigsäure, F. 245°. — 2-Oxy-4-benzyl-5-methylacetylphenon (XIX), $C_{16}H_{16}O_3$, beim Kochen von 5-C-Methylresacetophenon (XVIII) mit Benzylchlorid u. K_2CO_3 in Aceton, Nadeln aus A., F. 94°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelrote Färbung. — 5-Benzyl-2-acetyl-4-methylphenoxyessigsäureäthylester (XX; R = C_2H_5), $C_{20}H_{22}O_6$, aus XIX beim Kochen mit Bromessigsäureäthylester in Ggw. von K_2CO_3 in Aceton, Prismen aus A., F. 109°; gibt mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion. — 5-Benzyl-2-acetyl-4-methylphenoxyessigsäure (XX; R = H), $C_{18}H_{18}O_6$, aus vorst. Ester mit sd. wss. KOH, Prismen aus Essigester + PAe., F. 156°; lösl. in A. u. heißem Benzol. — 6-Benzyl-2-acetyl-3,5-dimethylcumaron (XVI; R = $CH_2-C_6H_5$, $R_1 = CH_3$), $C_{18}H_{16}O_3$, aus vorst. Säure beim Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, Nadeln aus 50% ig. Essigsäure, F. 50°, Kp._{0,02} 170°; gibt mit warmer H_2SO_4 eine dunkelrote Färbung. — 6-Oxy-3,5-dimethylcumaron (XVII; R = CH_3), $C_{10}H_{12}O_3$, aus vorst. Verb. bei der Hydrierung in Ggw. von Pd-Kohle in Essigsäure oder beim Kochen von 6-Oxy-5-formyl-3-methylcumaron mit Zn-Amalgam u. konz. HCl, Prismen aus PAe., F. 100°; gibt mit H_2SO_4 keine Farb-Rk.; p-Nitrobenzoat, $C_{17}H_{15}O_5N$, blaßgelbe Prismen aus A., F. 145°. — Unter Mitarbeit von T. V. Haley: 2-Acetyl-5-methylphenoxyessigsäureäthylester (VI), $C_{13}H_{16}O_4$, aus 2-Oxy-4-benzyl-2-acetylphenon u. Bromessigsäureäthylester in Ggw. von K_2CO_3 in sd. Aceton, Prismen aus PAe., F. 76°. — 2-Acetyl-5-methylphenoxyessigsäure, $C_{11}H_{12}O_4$, Plättchen aus W., F. 142°. — 3,6-Dimethylcumaron, aus vorst. Säure beim Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, Öl, Kp.₂₂ 109–112°; gibt mit H_2SO_4 eine violettrote Färbung, die auf Zugabe von W. in Blau übergeht; Pikrat, F. 76°. — 3,6-Dimethylcumaroncarbonsäure-(2)-äthylester, aus VI beim Erwärmen mit alkoh. Na-Äthylatlg., Nadeln aus verd. Methanol, F. 42°. — 3,6-Dimethylcumaroncarbonsäure-2 (V), $C_{11}H_{10}O_3$, Prismen aus Bzl., F. 220° (Zers.); gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine intensive scharlachrote Färbung u. mit warmer H_2SO_4 Rotfärbung. — 2-Formyl-3,6-dimethylcumaron (IV), $C_{11}H_{10}O_2$, durch Zugabe von 3,6-Dimethylcumaron zu einer Lsg. von $AlCl_3$ in Ae. u. Ein-

u. nachfolgende Cyclisierung unter Bldg. der angularen Verb. XII. Trotz sorgfältiger Suche gelang es nicht, ein zweites kristallines Prod. aus den bei der Reinigung von VI (R = H) anfallenden Rückständen zu isolieren.

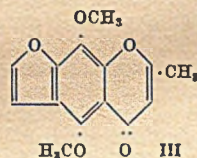
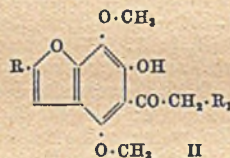
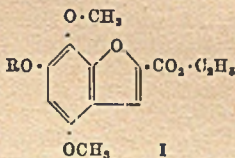


Versuche: *6-Oxy-4-methoxy-5-acetoacetylcumaron* (II), $C_{13}H_{12}O_5$, aus Visnagon beim längeren Erhitzen mit Essigester u. Na auf dem Wasserbad, Plättchen aus verd. A., F. 95–96°; mäßig lösl. in Methanol, warmem Bzl. oder Chlf., leicht lösl. in Aceton oder Essigsäure; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine rote Färbung. — *Visnagin* (III), $C_{13}H_{10}O_4$, aus vorst. Diketon beim Kochen mit A. + konz. HCl, blaßgelbe Prismen aus Methanol, F. 140°; löst sich in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erwärmen orangerot, später dunkelrot u. beim Verdünnen mit W. violett wird; *Styrylderiv.*, $C_{21}H_{14}O_6$, aus III beim Erhitzen mit Piperonal, in methylalkoh. Na-Methylatlg., blaßgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 220°; wenig lösl. in A., Essigester oder Benzol. — *6-Oxy-4-methoxy-7-acetylcumaroncarbonsäure*-(2)-äthylester (V; R = $CO_2 \cdot C_2H_5$, $R_1 = H$), aus *6-Oxy-4-methoxycumaroncarbonsäure*-(2)-äthylester (IV) u. Acetonitril in Ae. bei Ggw. von $ZnCl_2$ u. Sättigen der Lsg. mit HCl oder beim Schütteln mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol unterhalb 5°, Nadeln aus Methanol, F. 162°; leicht lösl. in Aceton, Bzl. u. Essigester; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine violette Färbung; die gelbe Lsg. in H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen violett u. später rotbraun; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{20}H_{13}O_9N_4$, rote Nadeln aus Essigester, F. 295°. — *6-Oxy-4-methoxy-7-acetylcumaroncarbonsäure*-(2) (V; R = CO_2H , $R_1 = H$), $C_{12}H_{10}O_6$, Nadeln aus A., F. 307–309° (Zers.); lösl. in warmem A., Aceton oder Essigester; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine purpurrote Färbung. — *6-Oxy-4-methoxy-7-acetylcumaron*, *Isovisnagin* (V; R = $R_1 = H$), $C_{11}H_{10}O_4$, aus vorst. Säure beim Kochen in Chinolin bei Ggw. von Cu-Bronze, blaßgelbe Plättchen aus Methanol, F. 134–136°; leicht lösl. in Bzl., Aceton oder Essigester; fast unlösl. in PAe.; gibt mit $FeCl_3$ in A. Grünfärbung; löst sich in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Kirschrot, später in Violett u. zuletzt in Braun übergeht, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_7N_4$, orangerote Nadeln, aus Essigester, F. 232°. — *6-Oxy-4-methoxy-7-acetoacetylcumaron* (V; R = H, $R_1 = CO \cdot CH_3$), $C_{13}H_{12}O_5$, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit Na in Essigester, gelbe Nadeln aus PAe., F. 138–139°; lösl. in A. u. Bzl.; liefert mit $FeCl_3$ in A. eine grüne Färbung. — *7-Methoxy-2-methylfuran*-(2'-3':5.6)-chromon, *Isovisnagin* (VI; R = CH_3), $C_{13}H_{10}O_4$, aus vorst. Diketon beim Kochen mit Essigsäure + wenig konz. HCl, Nadeln aus A., F. 247°; löst sich in H_2SO_4 unter Bldg. einer farblosen, schwach purpurrot fluoreszierenden Lösung. — *6-Oxy-4-methoxycumaron* (VII), $C_9H_{10}O_3$, durch gleichzeitige Hydrierung u. Entbenzylierung von 4-Methoxy-6-benzyloxyumaron in Essigsäure oder besser Methanol bei Ggw. von Pd-Kohle, Prismen aus CCl_4 + PAe. (Kp. 60–80°), F. 77°; *p-Nitrobenzoat*, F. 159–160°. — *6-Oxy-4-methoxy-7-acetylcumaron* (VIII; R = H), $C_{11}H_{12}O_4$, bei der Hydrierung von 6-Oxy-4-methoxy-7-acetylcumaron in Essigsäure bei Ggw. von Pd-Kohle oder aus 6-Oxy-4-methoxycumaron (VII) beim Schütteln mit Acetylchlorid u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0°, blaßgelbe Nadeln aus Methanol, F. 128°; leicht lösl. in Bzl. oder Essigester, mäßig lösl. in PAe.; gibt mit alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. Grünfärbung; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}O_7N_4$, orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 248°. — *6-Oxy-4-methoxy-7-acetoacetylcumaron* (VIII; R = $CO \cdot CH_3$), $C_{13}H_{14}O_5$, aus vorst. Keton beim Erhitzen mit Essigester u. Na auf dem Wasserbad, gelbe Nadeln aus PAe. (Kp. 60–80°), F. 135–136°; leicht lösl. in A., Aceton oder Bzl.; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine purpurrote Färbung. — *Dihydroisovisnagin* (IX), $C_{13}H_{12}O_4$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Essigsäure + wenig konz. HCl, Prismen aus Ligroin, sintert bei 187° u. schm. bei 193–194° (Zers.); löst sich fast farblos in konz. H_2SO_4 , beim Erwärmen wird die Lsg. violett. — *Dihydrovisnagin*, aus Visnagon bei der Hydrierung in Ggw. von Pd-Kohle in Essigsäure, blaßcitronengelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 101,5°; leicht lösl. in Essigester, Bzl. oder Aceton; löst sich in alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. mit blutroter Farbe; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}O_7N_4$, scharlachrote Nadeln aus Essigester, F. 225°. — *2,6-Dimethoxy-4-allyloxyacetophenon*, $C_{13}H_{16}O_4$, beim Kochen von 4-Oxy-2,6-dimethoxyacetophenon mit Allylbromid u. K_2CO_3 in Aceton, Prismen aus PAe. (Kp. 40–60°), F. 56–57°; leicht lösl. in A., Bzl. oder Essigester. — *4-Oxy-2,6-dimethoxy-3-allylacetophenon*, $C_{13}H_{16}O_4$, aus vorst. Verb. beim Kochen in Dimethylanilin unter Stickstoff, Nadeln aus PAe. (Kp. 40–60°), F. 71–72°; leicht lösl. in A. oder Bzl.; *Acetat*, $C_{15}H_{18}O_5$, Nadeln aus PAe. (Kp. 40–60°), F. 33–34°. — *2,6-Dioxy-4-methoxy-3-formylbenzoesäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_6$, beim Sättigen einer Mischung

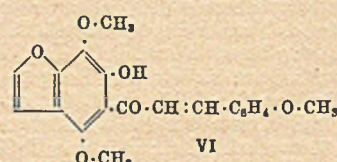
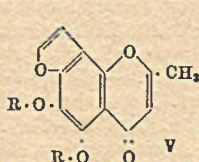
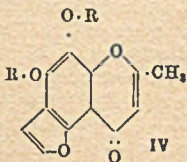
von 2.6-Dioxy-4-methoxybenzoesäuremethylester, HCN u. Zn(CN)₂ in Ac. mit HCl u. Erhitzen des entstandenen Aldinins mit wss. NaHCO₃ auf dem Wasserbad, Nadeln aus A., F. 177,5°; gibt mit FeCl₃ in A. eine blutrote Färbung; *Semicarbazon*, C₁₁H₁₃O₆N₃, blaßgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 230°. — 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-acetylbenzoesäuremethylester, C₁₁H₁₂O₆, bei der Kondensation von 2.6-Dioxy-4-methoxybenzoesäuremethylester mit Acetonitril bei Ggw. von ZnCl₂ u. überschüssiger HCl u. nachfolgender Hydrolyse mit W. auf dem Wasserbad, Nadeln aus A., F. 144°; gibt mit alkoh. FeCl₃-Lsg. eine rotbraune Färbung; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₇H₁₆O₆N₄, orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 212–213°. — 7-Oxy-2-methylfuran-[2'3':5.6]-chromon (VI; R = H), C₁₂H₈O₄, neben geringen Mengen *Norvisnagin* (?) oder dem Isomeren XII (?), beim Kochen von *Visnagin* mit Acetanhydrid u. konz. H₂J, Prismen + H₂O aus verd. Essigsäure, F. 318° (Zers.), wird bei 120° wasserfrei; wenig lösl. in Methanol, A. u. Aceton; gibt mit alkoh. FeCl₃-Lsg. eine schwachgrüne Färbung. Liefert beim Kochen mit CH₃J u. K₂CO₃ in Aceton *Isovisnagin* (VI; R = CH₃). — *Styrylderiv. des Isovisnagins*, C₂₁H₁₄O₆, aus *Isovisnagin* beim Erhitzen mit Piperonal in 6% ig. methylalkoh. Na-Methylatlsg. auf dem Wasserbad, gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 244°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 2260–65. Dez.)

HILLGER, 3051

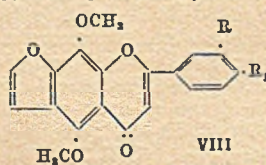
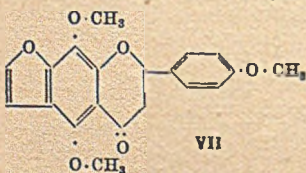
J. R. Clarke und Alexander Robertson, *Furanverbindungen*. 9. Mitt. *Die Synthese von Kellin und verwandten Verbindungen*. (8. vgl. vorst. Ref.) Die von SPÄTH u. GRUBER (C. 1938. I. 1987) für das aus *Ammi visnaga* isolierte *Kellin* angenommene Struktur III wurde durch folgende Synth. bestätigt: 2-Oxy-3.6-dimethoxy-4-benzyloxybenzaldehyd liefert mit Bromessigester 2.5-Dimethoxy-3-benzyloxy-6-formylphenoxyessigsäureäthylester, der mit Na-Äthylat zu 4.7-Dimethoxy-6-benzyloxy-cumaroncarbonsäure-(2)-äthylester (I R = CH₂·C₆H₅) cyclisiert wird. Durch Entbenzylierung u. Kondensation mit Acetylchlorid + AlCl₃ u. nachfolgendes Behandeln mit wss. NaOH wurde die Ketosäure II (R = CO₂H, R₁ = H) gewonnen, die bei der Decarboxylierung in *Kellin* (II; R=R₁=H) übergeht. Dieses Keton gibt mit Na u. Essigester das Diketon II (R = H, R₁ = CO·CH₃), das bei der Cyclisierung in *Kellin* (III) übergeführt werden konnte. Beim Kochen von *Kellin*



mit HJ entstand ein harziges Prod., aus dem sich bisher nur eine kristalline Substanz herausarbeiten ließ, die bei der Remethylierung mit CH₃J + K₂CO₃ einen mit *Kellin* isomeren Dimethyläther (*Isokellin*) ergab. In Analogie zu dem Verh. von *Visnagin* (vgl. vorst. Ref.) dürfte vorbehaltlich eine später durchzuführenden Synth. des *Isokellins* dem Zwischenprod. Formel IV bzw. V (R = H) u. *Isokellin* Formel IV bzw. V (R = CH₃) zuzuerteilen sein, wobei erstere als die wahrscheinlicheren angesehen werden. Zwecks Darst. weiterer Furanoflavanone wurde II (R = R₁ = H) mit Anisaldehyd kondensiert u. das Styrylketon VI mit alkoh. H₃PO₄ gekocht, wodurch VI teilweise in das Flavanon VII



übergeht. In ähnlicher Weise liefert II (R = R₁ = H) mit Piperonal ein Gemisch, aus dem 5.8-Dimethoxy-3'-4'-methylendioxyfuran-[3'.2':6.7]-flavanon isoliert werden konnte. Für die Synth. von Flavanon vom Typ VIII wurden das Benzoat, p-Methoxybenzoat u. Veratrat von *Kellin* in die entsprechenden Diketone (II; R = H, R₁ = C₆H₅·CO, CH₃·C₆H₄·CO oder [CH₃·O]₂C₆H₃·CO)



übergeführt u. letztere zu den Furanoflavanonen (VIII; R = H, R₁ = H oder O·CH₃, bzw. R = R₁ = O·CH₃) cyclisiert.

Versuche: 2,5-Dimethoxyresorcin, dargestellt nach der Meth. von ROBINSON u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] 1929. 74), die wie folgt verbessert wurde: Durch Anwendung eines 60% ig. Überschusses von K_2CO_3 ließ sich die Ausbeute an *Pyrogalloltribenzyläther* verdoppeln u. durch Oxydation des Äthers mit HNO_3 (D. 1,185 statt 1,19) die Menge des gebildeten Chinons um 20% steigern; 2,6-Dibenzylhydrochinon wurde mit Dimethylsulfat u. K_2CO_3 in sd. Aceton methyliert, der Dimethyläther mit H_2 bei Ggw. von 10% ig. Pd-C in Methanol entbenzyliert; das Dihydrat des 2,5-Dimethoxyresorcins krist. aus W. in Plättchen (F. 61–62°), schm. wasserfrei bei 87°. — 2,4-Dioxy-3,6-dimethoxybenzaldehyd, $C_9H_{10}O_5$, aus vorst. Verb., HCN u. HCl in Ae. bei 0° u. nachfolgender Zers. des entstandenen Aldimins mit W. auf dem Wasserbad, schwachgelbe Nadeln aus Methanol, F. 197°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelrote Färbung; 2,4-Dinitrophenylhydraxon, $C_{15}H_{14}O_8N_4$, dunkelrote Prismen aus verd. Essigsäure, F. 290°; 4-Monobenzyläther, $C_{16}H_{16}O_5$, Nadeln aus Methanol, F. 125°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelrote Färbung (2,4-Dinitrophenylhydraxon, $C_{22}H_{20}O_8N_4$, scharlachrote Plättchen aus verd. Essigsäure, F. 272°). — 3-Benzylxy-2,5-dimethoxy-6-formylphenoxyessigsäureäthylester, $C_{20}H_{22}O_9$, beim Kochen von vorst. Benzyläther mit Bromessigester + K_2CO_3 in Aceton, Prismen aus PAe., F. 85°; Semicarbazon, $C_{21}H_{25}O_7N_3$, Nadeln aus Essigsäure, F. 154°. Freie Säure, $C_{19}H_{16}O_8$, Nadeln, F. 142°. — 4,7-Dimethoxy-6-benzylxycumaroncarbonsäure-(2)-äthylester (I; $R = CH_2 \cdot C_6H_5$), $C_{26}H_{26}O_6$, beim Schütteln von vorst. Acetat mit alkoh. Na-Äthylatlg., Prismen aus A., F. 87°; löst sich in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht. — 6-Oxy-4,7-dimethoxycumaroncarbonsäure-(2)-äthylester (I; $R = H$), $C_{13}H_{14}O_6$, aus vorst. Benzyläther beim Schütteln mit H_2 bei Ggw. von Pd-C in Essigsäure, Nadeln aus verd. A., F. 131°; Acetat, $C_{15}H_{16}O_7$, Prismen aus Methanol, F. 104°. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-acetylcumaroncarbonsäure-(2) (II; $R = CO_2H$, $R_1 = H$), $C_{15}H_{12}O_7$, aus vorst. Ester u. Acetylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ in Nitrobenzol unterhalb 4° u. nachfolgender Verseifung mit 6% ig. wss. NaOH, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 252°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine grüne Färbung. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-acetylcumaron (Kellinon) (II; $R = R_1 = H$), $C_{12}H_{12}O_6$, beim Kochen von vorst. Säure mit Chinolin bei Ggw. von Cu-Bronze, gelbe Prismen aus wss. Methanol, F. 100°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine grüne Färbung; 2,4-Dinitrophenylhydraxon, $C_{18}H_{16}O_8N_4$, ziegelrote Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 245°. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-acetoacetylcumaron (II; $R = H$, $R_1 = CO \cdot CH_3$), $C_{14}H_{14}O_8$, aus Kellinon, Essigester u. Na, gelbe Prismen aus Bzl. + PAe. (Kp. 60–80°), F. 195°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine rote Färbung. — Kellin (III), $C_{11}H_{12}O_5$, aus vorst. Diketon beim Kochen mit HCl-haltigem A., Prismen aus verd. A., F. 153°. — Verb. $C_{22}H_{16}O_7$, beim Erhitzen von vorst. Verb. mit Piperonal u. methylalkoh. Na-Methylatlg., gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 239°; gibt mit H_2SO_4 eine dunkelrote Färbung. — Verb. $C_{12}H_8O_5$ (IV oder V; $R = H$), beim Kochen von Kellin mit HJ (D. 1,7) u. Acetanhydrid, tiefgelbe Prismen aus Eisessig, F. 252°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine grüne Färbung; die gelbe Lsg. in H_2SO_4 wird beim Erwärmen grün, später blau u. karminrot. — Isokellin (IV oder V; $R = CH_3$), $C_{14}H_{12}O_5$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit CH_3J bei Ggw. von K_2CO_3 in Aceton, cremefarbene Nadeln aus verd. Methanol, F. 176°; löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün, später Blau u. zuletzt Scharlachrot übergeht. — Verb. $C_{22}H_{16}O_7$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Piperonal u. methylalkoh. Na-Methylatlg., gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 226°; gibt mit H_2SO_4 eine dunkelrote Färbung. — 6-Oxy-4,7-trimethoxy-5-cinnamoylcumaron (VI), $C_{20}H_{18}O_8$, beim Kochen von Kellinon mit Anisaldehyd in wss. alkoh. NaOH, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 141°; löst sich in H_2SO_4 mit roter Färbung; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelrote Färbung. — 5,8,4'-Trimethoxyfurano-[3',2':6,7]-flavanon (VII), aus vorst. Verb. beim Kochen mit H_3PO_4 in A., orangefarbene Plättchen aus Methanol, F. 141°; löst sich in H_2SO_4 mit roter Farbe. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-3,4'-methylenedioxy-5-cinnamoylcumaron, $C_{20}H_{16}O_9$, aus Kellinon u. Piperonal, rote, bronzeglänzende Plättchen aus wss. Aceton, F. 153°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelrote Färbung; löst sich in H_2SO_4 mit roter Farbe. — 5,8-Dimethoxy-3''-4''-methylenedioxy-furano-[3',2':6,7]-flavanon, aus vorst. Verb. beim Kochen mit H_3PO_4 in A., blaßgelbe Prismen aus wss. Aceton, F. 181°; löst sich in H_2SO_4 mit roter Farbe. — Kellinonbenzoat, $C_{19}H_{16}O_8$, beim Erwärmen von Kellinon mit Benzoylchlorid in Pyridin, Plättchen aus Methanol, F. 97°. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-[phenacylformyl]-cumaron (II; $R = H$, $R_1 = CO \cdot C_6H_5$), $C_{19}H_{16}O_8$, aus vorst. Ester beim Erhitzen mit $NaNH_2$ in Toluol, rote Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 103°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelrote Färbung. — 5,8-Dimethoxyfurano-[3',2':6,7]-flavanon (VIII; $R = R_1 = H$), $C_{18}H_{14}O_5$, beim Kochen von vorst. Verb. mit Essigsäure + wenig konz. HCl, gelbe Prismen, sintert bei 177° u. schm. bei 180°; löst sich in H_2SO_4 mit roter Farbe. — Kellinon-p-methoxybenzoat, $C_{20}H_{16}O_8$, Plättchen aus Methanol, F. 117°. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-[4'-methoxyphenacylformyl]-cumaron, $C_{20}H_{18}O_9$, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit $NaNH_2$ in Toluol auf dem Wasserbad, gelbe

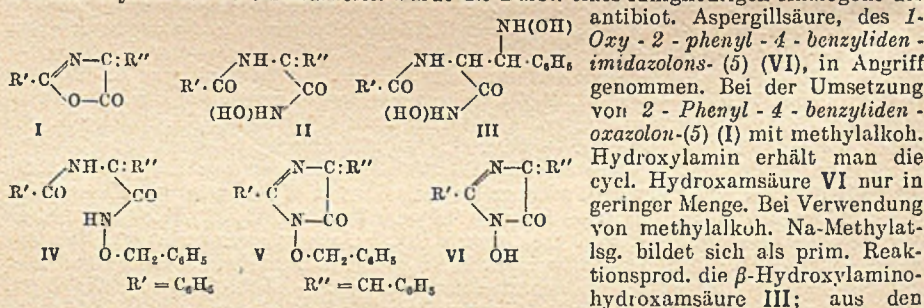
Prismen aus Bzl. + PAc., F. 169°; gibt mit FeCl₃ in A. eine grünlichgelbe Färbung, die rasch in Dunkelrot übergeht. — 5.3.4'-Trimethoxyfurano-[3'.2':6.7]-flavon (VIII; R = H, R₁ = O·CH₃), C₂₀H₁₆O₆, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Essigsäure + wenig HCl, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 184°. — Kellinonveratrat, C₂₁H₂₀O₈, Plättchen aus Methanol, F. 130°. — 6-Oxy-4.7-dimethoxy-5-[3'.4'-dimethoxyphenacylformyl]-cumaron, C₂₁H₂₀O₈, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit NaNH₂ in Toluol auf dem Wasserbad, rote Prismen aus Bzl. + PAc., F. 125°; gibt mit FeCl₃ in A. eine olivgrüne Färbung, die rasch in Dunkelrot übergeht. — 5.8.3'.4'-Tetramethoxyfurano-[3'.2':6.7]-flavon (VIII; R=R₁=O·CH₃), C₂₁H₁₈O₇, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Essigsäure + wenig konz. HCl, gelbe Prismen aus Methanol, F. 182°. (J. chem. Soc. [London] 1949, 302—07. Febr.) HILLGER. 3051

Walter Theilacker, *Notiz zur Bildung N-substituierter Phthalimide*. (Vgl. WANAG, C. 1942. II. 2581; 1944. I. 1075.) Phthalsäureanhydrid (I) kondensiert sich mit *p*-Aminozobenzol (II) in Eisessig (III) in der Kälte zu *N*-(*p*-Azophenyl)-phthalamidsäure (IV) u. beim Sieden zu *p*-Phthalamidazobenzol (V).

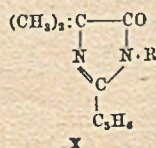
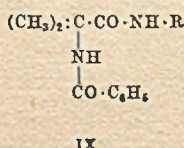
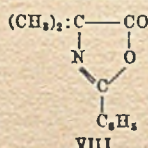
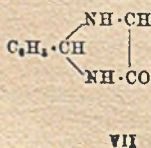
Versuche: IV, C₂₀H₁₅O₃N₃, 15 g I u. 10 g II in 100 g III über Nacht stehen gelassen u. dann in 300—400 cm³ W. gegossen gaben 18 g rohe IV, die durch öfteres Lösen in 2nNa₂CO₃ u. Fällen mit HCl gereinigt wurde, gelbe Substanz, F. 252°. — V, C₂₀H₁₅O₂N₃, durch Kochen von IV in III, blaßbrüchlicher Nd., F. 257°. — Durch 3std. Kochen von 3,8 g I u. 5 g II in 50 cm³ Dioxan 2,65 g IV u. 4,3 g V. (Chem. Ber. 82. 191—92. März 1949. Tübingen.) LEHMSTEDT. 3091

H. Hellmann, *Die Synthesen des Tryptophans*. Zusammenfassende Darst. aller bisher beschriebener Synthesen für *dl*-Tryptophan, einschließlich der durch Methyl- u. Hydroxygruppen substituierten Tryptophane u. der mit ihm isosteren Verb. sowie der Racematspaltung. (Angew. Chem. 61. 352—57. Sept. 1949. Tübingen, KWI für Biochemie.) HELLMANN. 3091

Elliott Shaw und Jean McDowell, *Analoga der Aspergillsäure*. 3. Mitt. *Eine Synthese von cyclischen Hydroxamsäuren mit fünfgliedrigem Ring*. (2. vgl. J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 70.) In Anlehnung an die von ERLÉNMEYER (Ber. dtsh. chem. Ges. 33. [1900.] 2036) u. MOHR u. GEIS (Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 798) beschriebene Cyclisierung von α -Aminoacylamiden zu 5-Imidazolen wurde die Darst. eines fünfgliedrigen Analogons der



Mutterlauge konnte die Hydroxamsäure II isoliert werden. Verss. zur Darst. von VI durch Cyclisierung der offenen Hydroxamsäure II mit wss. Alkalilauge ergaben nur geringe Mengen von VI neben undefinierbaren Produkten. Mit sd. verd. HCl gelang der Ringschluß zu ca. 50%. Ein Deriv. von VI mit einem *p*-Äthoxy-Substituent in der 4-Benzylidengruppe wurde durch saure Cyclisierung der intermediären offenen Hydroxamsäure u. Aufbewahren des entstandenen Azlactons mit methylalkoh. Hydroxylamin gewonnen. Durch Red. von VI mit Na-Amalgam entsteht das von GRANACHER u. GULBAS (Helv. chim. Acta 10. [1927.] 819) beschriebene 2-Phenyl-4-benzylimidazolidon-(5) (VII). Aus dem Na-Salz der cycl. Hydroxamsäure VI u. Benzylchlorid wurde der Benzyläther V dargestellt, der auch aus *O*-Benzylhydroxylamin synthetisiert werden konnte. Aus letztgenannter Base u. dem Oxazolons I entsteht unter Ringöffnung eine *O*-Benzylhydroxamsäure IV, die durch Erwärmen mit verd. HCl zu dem Imidazolons V cyclisiert werden konnte; ein Teil von IV wird dabei zu dem Azlacton I zurückverwandelt unter Eliminierung von *O*-Benzylhydroxylamin. — In ähnlicher Weise wie die beschriebenen Zimtsäureamide



läßt sich auch α -Benzamidoisobuttersäureamid (IX; R = H) durch Behandeln mit heißer wss. Alkalilauge zu X (R = H) cyclisieren. Zum Vgl. wurde die entsprechende Hydroxamsäure (IX; R = OH) u. O-Benzylhydroxamsäure (IX; R = O·CH₂·C₆H₅) aus dem Oxazolone VIII durch Einw. von Hydroxylamin bzw. O-Benzylhydroxylamin gewonnen; jedoch war es nicht möglich, aus denselben zu cycl. Hydroxamsäuren zu gelangen.

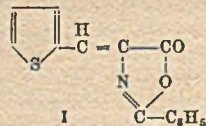
Versuche: α -Benzamido- β -hydroxylaminohydrozimthydroxamsäure (III), C₁₆H₁₇·O₄N₃, bei der Umsetzung von I mit Hydroxylamin in methyllalkoh. Na-Methylatlg. bei Zimmertemp., F. 129—130°; red. FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. — α -Benzamidozimthydroxamsäure (II), C₁₆H₁₄O₃N₃, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kristalle aus Essigester, F. 130° (Zers.). Der F. ist abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. — *N*-Oxy-2-phenyl-4-benzylidenimidazolone-(5) (VI), C₁₆H₁₂O₂N₂, aus I beim Behandeln mit Hydroxylamin (aus Hydroxylaminhydrochlorid u. methyllalkoh. KOH) bei Zimmertemp., gelbe Nadeln aus A., F. 206—207°; Ausbeute 15%. Gibt mit FeCl₃ eine weinrote Färbung u. liefert ein rotes, wasserlösl. Na-Salz. VI entsteht auch aus II beim Kochen mit 3nHCl oder neben einer Verb. vom F. 214° (gelbe Kristalle aus A.), mit 1nNaOH. — 2-Phenyl-4-benzylimidazolone-(5) (VII), bei der Red. von VI mit Na-Amalgam in heißem A., F. 145 bis 146°; Ausbeute 25%. — *N*-Oxy-2-phenyl-4-[*p*-äthoxybenzyliden]-imidazolone-(5), C₁₈H₁₆·O₃N₃, aus 2-Phenyl-4-[*p*-äthoxybenzyliden]-oxazolone-(5) (BUCH, BALTZLY u. IDE, J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 1789) u. Hydroxylamin in methyllalkoh. Na-Methylatlg. u. Kochen der entstandenen α -Benzamido-*p*-äthoxyzimthydroxamsäure (F. 195°) mit 3nHCl, gelbe Kristalle aus A., F. 231°. — α -Benzamido-O-benzylzimthydroxamsäure (IV), C₂₃H₂₀·O₃N₂, aus I beim Kochen mit O-Benzylhydroxylamin in Ae. + Chlf., F. 164—165°; Ausbeute 78%; löst sich in Alkalilauge u. wird durch CO₂ wieder ausgefällt. — 1-Benzyl-oxy-2-phenyl-4-benzylidenimidazolone-(5) (V), C₂₃H₁₈O₂N₂, aus vorst. Verb. beim Erhitzen im Ölbad unter 12 mm Druck auf 190° (Ausbeute 10%) oder beim Kochen mit 3nHCl (Ausbeute 26%); gelbe Nadeln aus A. oder Methanol, F. 122°; unlösl. in Alkalilauge. Dieselbe Verb. entsteht auch beim Kochen des roten Na-Salzes von VI mit Benzylchlorid in A.; Ausbeute 60%. — α -Benzamido-*N*-benzyl-oxyisobutyramid (IX; R = O·CH₂·C₆H₅), C₁₈H₂₀O₃N₂, aus 4,4-Dimethyl-2-phenyloxazolone-(5) (VIII) (MOHR u. GEIS, l. c.) u. O-Benzylhydroxylamin in absol. Ae., Kristalle aus Chlf., F. 203—204°; lösl. in verd. NaOH, wird durch CO₂ wieder ausgefällt. — α -Benzamidoisobutyrohydroxamsäure (IX; R = OH), C₁₁H₁₄O₃N₂, aus vorst. Benzyläther beim Schütteln mit H₂ bei Ggw. von Pd-Kohle in A. unter Druck (Ausbeute 75%) oder aus 4,4-Dimethyl-2-phenyloxazolone-(5) u. methyllalkoh. Hydroxylaminlg., Kristalle aus Methanol, F. 163° (Zers.). Weder die vorst. Säure noch der O-Benzyläther lassen sich beim Kochen mit NaOH cyclisieren; mit wss. HCl erfolgt Hydrolyse zu α -Benzamidoisobuttersäure, F. 196—197° (J. Amer. chem. Soc. 71. 1691—94. Mai 1949. New Brunswick, N. J., Div. of Med. Chem., Squibb Inst. for Med. Res.)

HILLGER. 3102

Bernard F. Crowe und F. F. Nord, *Synthesen neuer Azlactone aus Thiophenaldehyden*. Durch Kondensation von Thiophen-2-aldehyden mit Hippursäure in Ggw. von Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid wurden nach dem Verf. von KROPP u. DECKER (Ber. dtsch. chem. Ges. 42. [1909.] 1184) folgende Azlactone hergestellt: 2-Phenyl-4-(2'-thenal)-5-oxazolone (I) (Ausbeute 63%), F. 174,5—175,5°. — 2-Phenyl-4-(3'-methyl-2'-thenal)-5-oxazolone (60%), F. 151—152°. — 2-Phenyl-4-(5'-methyl-2'-thenal)-5-oxazolone (58%), F. 152—153°. — 2-Phenyl-4-(5'-propyl-2'-thenal)-5-oxazolone (60%), F. 97—98,5°. — 2-Phenyl-4-(5'-äthyl-2'-thenal)-5-oxazolone (60%), F. 107,5—109°. — 2-Phenyl-4-(5'-chlor-2'-thenal)-5-oxazolone (61%), F. 182,5—183,5°. (Nature [London] 163. 876. 4/6. 1949. New York, Fordham Univ.)

LEHMSTEDT. 3122

K. E. Hamlin, Arthur W. Weston, Francis E. Fischer und R. J. Michaels jr., *Histaminantagonisten*. 2. Mitt. *Unsymmetrische 1,4-disubstituierte Piperazine*. (1. vgl. WESTON, C. 1947. 1756.) Vff. synthetisieren unsymm. 1,4-disubstituierte Piperazine, in denen die in 1-Stellung substituierte Gruppe einen oder mehrere arom. Kerne enthält u. der Substituent in 4-Stellung aus einer Alkylgruppe oder substituierten Alkylgruppe von ziemlich niederem Mol.-Gew. besteht. Wegen der stark bas. Figg. der beiden N-Atome des Piperazins war es nötig, das eine N-Atom durch eine geeignete Gruppe zu blockieren, die im weiteren Verlauf der Synth. zwecks Einführung der gewünschten Alkylgruppe wieder entfernt wurde. Es erwies sich als zweckmäßig, die Gruppe von niederem Mol.-Gew. in 1-Carbäthoxy-piperazin einzuführen, die Estergruppe aus dem 1-Alkyl-4-carbäthoxy-piperazin mit konz. HCl zu entfernen u. das so erhaltene 1-Alkylpiperazin mit dem geeigneten Halogenid in Ggw. von Na₂CO₃ zu alkylieren (Meth. A) bzw. mit einem zweiten Äquivalent eines 1-substituierten Piperazins umzusetzen (Meth. B). Die Ausbeuten betragen bei den Rkk. zwischen 1-Methylpiperazin u. den Benzhydrylchloriden 70—95% u. wurden bei steigendem Mol.-Gew. von R' geringer. In den Fällen, in denen R' = H,



Methylol, Guanyl oder β -Dimethylaminoäthyl ist, wurde zunächst die Alkylierung des 1-Carbäthoxy-piperazins mit der substituierten Benzhydrylgruppe vorgenommen, danach die Carbäthoxygruppe hydrolysiert u. durch die Gruppe mit kleinerem Mol.-Gew. ersetzt (Meth. C). Die dargestellten unsymm. 1,4-disubstituierten Piperazine antagonisieren die Wrkg. des Histamins; am stärksten wirkt 1-[*p*-Chlorbenzhydryl]-4-methylpiperazin.

Versuche: *p*-Fluorbenzaldehyd, Bldg. analog *p*-Chlorbenzaldehyd, Kp._{5,7} 96 bis 97°; $n_D^{24,6} = 1,5180$. Die benötigten *p*- u. *m*-Halogenalkohole sowie *p*-Methylbenzhydre wurden aus den entsprechenden halogenierten Benzaldehyden mit C_6H_5MgBr synthetisiert. *p,p'*-Dichlorbenzhydrol wurde aus *p*-Chlorbenzaldehyd u. *p*-Chlorphenyl-MgBr erhalten. Durch Kondensation von Thiophenaldehyd-(2) mit überschüssigem C_6H_5MgBr konnte α -[Thienyl-(2)]-benzylalkohol in 80–95%ig. Ausbeute gewonnen werden. *p*-Chlorbenzhydrol wurde in sehr guter Ausbeute auch durch Red. von *p*-Chlorbenzophenon mit Zn u. Alkalilauge dargestellt. In ähnlicher Weise ergab die Red. von *p*-Methoxybenzophenon *p*-Methoxybenzhydrol, $C_{11}H_{14}O_2$, F. 66–68° — α -[Pyridyl-(2)]-benzylalkohol wurde nach der Meth. von ASHWORTH u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] 1939. 809) aus Picolinsäure u. Benzaldehyd synthetisiert. — α -Propyl-*p*-chlorbenzylalkohol, $C_{10}H_{13}OCl$, aus *p*-Chlorbenzaldehyd u. C_3H_7MgBr , in sd. Ac., Kp._{11,3} 113–114°; $n_D^{27} = 1,5270$; 76% (Ausbeute). — α -Cyclohexyl-*p*-chlorbenzylalkohol, $C_{13}H_{17}OCl$, aus *p*-Chlorbenzaldehyd u. Cyclohexyl-MgBr, Kristalle aus Skellysolve B, f. 70–71°, Kp._{0,7} 122 bis 125° — α -[Thienyl-(2)]-*p*-chlorbenzylalkohol, $C_{11}H_9OClS$, aus Thiophen-(2)-aldehyd u. *p*-Chlorphenyl-MgBr, Kristalle aus Skellysolve B, f. 59,5–60°, Kp._{0,3} 157–158° — Die Alkohole wurden in die entsprechenden Chloride übergeführt durch Einleiten von HCl in die Lsg. in Bzl. + Skellysolve B bei Ggw. von wasserfreiem $CaCl_2$; *p*-Chlorbenzhydrylchlorid, Kp.₂ 159–160°; $n_D^{25} = 1,6007$; 93% (Ausbeute). — *p*-Brom-, Kp._{0,5} 134–135°; $n_D^{25,5} = 1,6186$; 83%. — *p*-Fluor-, $C_{13}H_{10}ClF$, Kp.₁ 125–127°; $n_D^{27} = 1,5726$; 92%. — *p*-Jod-, $C_{15}H_{10}ClJ$, Kp._{0,6} 148–149°; $n_D^{28} = 1,6470$; 59%. — *m*-Chlor-, Kp._{1,8} 157–160°; $n_D^{28} = 1,5997$; 54%. — *o*-Chlor-, Kp._{1,5} 142–145°; $n_D^{21,6} = 1,6028$; 53%. — 4-Methyl-, Kp._{2,6} 141–142°; $n_D^{25} = 1,5861$; 83%. — 4,4'-Dichlor-, F. 63°, Kp._{1,3} 159–160°; 90%. — Propyl-*p*-chlorphenylcarbinol, Kp.₁ 101–103°; $n_D^{25} = 1,5296$; 68%. — *p*-Chlorphenylcyclohexylcarbinol, Kp._{1,6} 134–136°; $n_D^{25,6} = 1,5514$; 91%. — Phenyl-[pyridyl-(2)]-carbinol, Kp._{0,3} 126 bis 131°; $n_D^{26,5} = 1,5927$; 92%. — 1-Carbäthoxy-4-methylpiperazin, durch Methylierung von 1-Carbäthoxy-piperazin (I) mit Formaldehyd u. HCO_2H nach CLARKE u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 4571), Kp.₁₀ 116–119°; $n_D^{25} = 1,4633$; 96%. — 1-Carbäthoxy-4-*n*-butylpiperazin, Bldg. nach STEWART u. Mitarbeitern (J. org. Chemistry 13. [1948.] 134), Kp._{0,5} 140°. — 1-Benzhydryl-4-carbäthoxy-piperazin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, aus I u. Benzhydrylbromid in Ggw. von Na_2CO_3 , Kristalle aus A., F. 114–115°; 60%. — 1-Carbäthoxy-4-[δ -oxybutyl]-piperazin, $C_{11}H_{22}O_2N_2$, aus I u. Tetramethylenchlorhydrin bei Ggw. von Na_2CO_3 , Kp._{0,1} 165 bis 170°; $n_D^{25} = 1,4838$; 60%. Hydrochlorid, Kristalle aus Methanol + Ae., F. 118–119°. — 1-Carbäthoxy-4-*n*-decylpiperazin, $C_{17}H_{34}O_2N_2$, aus I u. *n*-Decylbromid, Kp._{0,4} 168–169°; $n_D^{29} = 1,4628$; 85%. — Mit Ausnahme des 1-[β -Oxyäthyl]-piperazins, das nach der Meth. von BALZLY u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 263) synthetisiert wurde, erfolgte die Darst. der 1-substituierten Piperazine durch Hydrolyse der entsprechenden 4-substituierten 1-Carbäthoxy-piperazine nach den Angaben von MOORE, BOYLE u. THORN (J. chem. Soc. [London] 1929. 39). 4-Substituenten von niederem Mol.-Gew. werden in befriedigender Weise durch konz. HCl hydrolysiert, bei Verbb. mit Benzhydrylgruppen wurde alkoh. KOH angewandt. 1-Benzhydrylpiperazin, F. 70–72°, Kp.₁ 189–190°; 75%; *d*-Tartrat, $C_{11}H_{20}N_2 \cdot C_4H_6O_6$, aus A., F. 194,5–195°. — 1-*n*-Butylpiperazin, $C_9H_{18}N_2$, Kp._{7,7} 186–192°; $n_D^{25} = 1,4630$; 81%. — 1-[δ -Oxybutyl]-piperazin, $C_8H_{18}ON_2$, Kp.₆ 142°; $n_D^{21} = 1,4985$; 20%. — 1-*n*-Decylpiperazin, $C_{14}H_{30}N_2$, Kp._{0,4} 115 bis 120°; $n_D^{23} = 1,4660$; 77%. Dihydrochlorid, Kristalle aus A. + Ae., f. 271–274°. — 1-Methyl-4-[*p*-chlorbenzhydryl]-piperazin, $C_{18}H_{21}N_2Cl$, aus *p*-Chlorbenzhydrylchlorid u. 1-Methylpiperazin bei Ggw. von wasserfreiem Na_2CO_3 in sd. Xylol (60 Stdn.), Kp._{0,5} 160 bis 161°; $n_D^{28} = 1,5777$; 80%. Hydrochlorid, Kristalle aus A., F. 223–224°. Dihydrochlorid, F. 220–221°. Monomethojodid, $C_{17}H_{24}N_2ClJ$, Kristalle aus absol. A., F. 119 bis 121° (Zers.). — 1-Methyl-4-benzhydrylpiperazin, $C_{18}H_{22}N_2$, Bldg. dieser u. der folgenden Verbb. analog vorst. Verb., F. 105–108°. Dihydrochlorid, F. 258–260°. — 1-Äthyl-4-benzhydrylpiperazindihydrochlorid, $C_{19}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$, F. 241–242°. — 1-[β -Oxyäthyl]-4-benzhydrylpiperazindihydrochlorid, $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 229° (Zers.). — 1-*n*-Butyl-4-benzhydrylpiperazindihydrochlorid, $C_{23}H_{28}N_2 \cdot 2HCl$, F. 248° (Zers.). — 1-Methyl-4-[*p*-fluorbenzhydryl]-piperazin, $C_{18}H_{21}N_2F$, F. 62–64°, Kp._{0,6} 140–141°; $n_D^{27} = 1,5556$. Dihydrochlorid, F. 230–231°. — 1-Methyl-4-[*p*-brombenzhydryl]-piperazin, $C_{18}H_{21}N_2Br$, Kp._{0,8} 175–176°; $n_D^{25} = 1,5906$. Hydrochlorid, F. 249–250°. — 1-Methyl-4-[*p*-jodbenzhydryl]-piperazin, $C_{18}H_{21}N_2J$, F. 80–81°. Hydrochlorid, F. 260–261°. — 1-Methyl-4-[*o*-chlorbenzhydryl]-piperazin, $C_{18}H_{21}N_2Cl$, Kp.₁ 179–180°; $n_D^{25} = 1,5803$;

Hydrochlorid, F. 272—273°. — *1-Methyl-4-[m-chlorbenzhydryl]-piperazin*, C₁₈H₂₁N₂Cl, Kp._{1,5} 177°; n_D²⁰ = 1,5235. *Hydrochlorid*, F. 249—250°. — *1-Methyl-4-[p-methylbenzhydryl]-piperazin*, C₁₉H₂₄N₂, Kp.₁ 159—160°; n_D^{24,6} = 1,5665. *Hydrochlorid*, F. 228 bis 229°. — *1-Methyl-4-[p-methoxybenzhydryl]-piperazin*, C₁₉H₂₄ON₂, Kp._{0,7} 168—169°. *Dihydrochlorid*, F. 194—195°. — *1-Methyl-4-[p-chlorphenyl]-cyclohexylmethyl]-piperazindihydrochlorid*, C₁₈H₂₇N₂Cl · 2 HCl, F. 278—279°. — *1-Methyl-4-[α-(p-chlorphenyl)-n-butyl]-piperazin*, C₁₈H₂₃N₂Cl, Kp._{1,7} 142—143°; n_D²⁰ = 1,5283. *Hydrochlorid*, F. 176—177°. *Dihydrochlorid*, F. 256—257° (Zers.). — *1-Methyl-4-[p-p'-dichlorbenzhydryl]-piperazin*, C₁₅H₂₀N₂Cl₂, Kp._{0,3} 168°. *Dihydrochlorid*, F. 245—246°. — *1-Äthyl-4-[p-chlorbenzhydryl]-piperazindihydrochlorid*, C₁₈H₂₃N₂Cl · 2 HCl, F. 227—228°. — *1-n-Butyl-4-[p-chlorbenzhydryl]-piperazindihydrochlorid*, C₂₁H₂₇N₂Cl · 2 HBr, F. 254—255°. — *1-[δ-Oxybutyl]-4-[p-chlorbenzhydryl]-piperazindihydrochlorid*, C₂₁H₂₇ON₂Cl · 2 HCl, F. 211—212°. — *1-n-Decyl-4-[p-chlorbenzhydryl]-piperazin*, C₂₇H₃₉N₂Cl, Kp._{0,4} 245—250°; n_D³¹ = 1,5372. — *1-Methyl-4-[α-pyridyl-(2)-benzyl]-piperazin*, C₁₇H₂₁N₃, Bldg. analog nachst. Verb., F. 95 bis 97°. — *1-Methyl-4-[α-thienyl-(2)-benzyl]-piperazindihydrochlorid*, C₁₆H₂₀N₂S · 2 HCl, Bldg. aus α-[Thienyl-(2)-benzyl]chlorid u. 1-Methylpiperazin in Ae. bei Zimmertemp., Kristalle aus A. + Pentan, F. 202° (Zers.); 35%. — *1-Methyl-4-[α-thienyl-(2)-p-chlorbenzyl]-piperazin*, C₁₆H₁₉N₂ClS, analog vorst. Verbindung. *Oxalat*, F. 216° (Zers.). — *1-Benzhydryl-4-guanylpiperazinsulfat*, C₁₈H₂₂N₄ · 0,5 H₂SO₄, Bldg. aus 1-Benzhydrylpiperazin u. S-Methylisothioharnstoffsulfat in sd. verd. A., Kristalle aus verd. A., F. 294 bis 295° (Zers.). — *1-Oxymethyl-4-benzhydrylpiperazindihydrochlorid*, C₁₈H₂₂ON₂ · 2 HCl, aus Benzhydrylpiperazin u. Formalin in 50% ig. Methanol auf dem Wasserbad u. nachfolgendem Behandeln mit alkoh. HCl, F. 189—190°; 41%. — *1-β-Dimethylaminoäthyl]-4-benzhydrylpiperazin*, C₂₁H₂₉N₃, beim Kochen der N-Lithiumverb. des 1-Benzhydrylpiperazins mit β-Dimethylaminoäthylchlorid in Ae., Kp._{0,7} 162—164°; n_D^{20,6} = 1,5613. *Dihydrochlorid*, aus Isopropylalkohol + Ae., F. 255—257° (J. Amer. chem. Soc. 71. 2731—34. Aug. 1949. North Chicago, Ill., Abbott Res. Laborr.) HILGER. 3252

K. E. Hamlin, Arthur W. Weston, Francis E. Fischer und R. J. Michaels jr., *Histaminantagonisten*. 3. Mitt. 1- und 1,4-substituierte Piperazinderivate. (2. vgl. vorst. Ref.) Mit Ausnahme von 1-[Fluorenyl-(9)]-piperazin wurden 1-substituierte u. symm. 1,4-disubstituierte Piperazine nach der im vorst. Ref. genannten Meth. von BALTZLY u. Mitarbeitern dargestellt (Meth. A). Mit dem reaktionsfähigeren 9-Bromfluoren u. 9-Chlormethylphenanthren entstanden nur die Disubstitutionsprodd. in quantitativer Ausbeute. 2-Brompyridin liefert beim Erhitzen im Autoklaven 1- u. 1,4-substituierte Piperazine. Einige 1-substituierte Piperazine konnten nach der Meth. von CLARKE u. Mitarbeitern (vgl. vorst. Ref.) mit Formaldehyd u. Ameisensäure (Meth. B) methyliert werden. Durch Alkylierung von 1-Methylpiperazin oder 1-(β-Oxyäthyl)-piperazin mit Aralkylhalogeniden in Ggw. von Na₂CO₃ (Meth. C) ließen sich die asymm. 1,4-disubstituierten Piperazine in befriedigenden Mengen gewinnen. Für die Synth. von 1-[Fluorenyl-(9)]-piperazin wurde zunächst 1-[Fluorenyl-(9)]-4-carbäthoxy-piperazin dargestellt u. danach die Estergruppe mit konz. HCl entfernt. Über die pharmakol. Eig. dieser Verbb. wird an anderer Stelle berichtet.

Versuche: β,β-Diphenyläthanol, C₁₄H₁₄O, bei der Red. von Diphenylessigsäure mit LiAlH₄, Kristalle, F. 54—55°, Kp.₁ 144—145°; 93% (Ausbeute); Benzol, F. 90 bis 92°. — β,β-Diphenyläthylchlorid, aus vorst. Alkohol u. SOCl₂ bei Ggw. von Pyridin, Kp._{2,8} 136—137°. — 1-[Naphthyl-(1)-methyl]-piperazin, C₁₅H₁₈N₂, aus Piperazin u. 1-Chlormethylnaphthalin in absol. A., gelber, halbfester Körper, Kp.₁ 154—156°; 37%. *Hydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 227—228°. — 1,4-Bis-[naphthyl-(1)-methyl]-piperazin, C₂₀H₂₆N₂, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kristalle aus A., F. 163—164,5°; 27%. — 1-[Naphthyl-(2)-methyl]-piperazin, Kp.₁ 155—160°; n_D²⁵ = 1,6101; 33%. *Hydrochlorid*, F. 193—195°. — 1,4-Bis-[naphthyl-(2)-methyl]-piperazin, C₂₂H₂₈N₂, F. 143—144°; 23%. — 1,4-Di-[fluorenyl-(9)]-piperazin, C₃₀H₂₆N₂, F. 291—292° (Zers.); 100%. — 1,4-Bis-[phenanthryl-(9)-methyl]-piperazin, C₃₄H₃₀N₂, F. 253—254°; Ausbeute quantitativ. *Dihydrochlorid*, F. 283—286°. — 1-[Pyridyl-(2)]-piperazin, C₉H₁₃N₃, beim Erhitzen von 2-Brompyridin mit Piperazin u. Pyridin im Autoklaven auf 155°, Kp._{1,4} 114—116°; n_D²⁷ = 1,5888; 40%. *Hydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 232—233°. *Dihydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 275—276°. — 1,4-Di-[pyridyl-(2)]-piperazin, C₁₄H₁₆N₄, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kristalle aus A., F. 124—126°, Kp._{1,4} 135—140°. *Dihydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 281 bis 283°. — 1-Methyl-4-[p-brombenzyl]-piperazindihydrochlorid, C₁₂H₁₇N₂Br · 2 HCl, beim Kochen von 1-[p-Brombenzyl]-piperazin mit Ameisensäure u. Formalin (4 Stdn.) u. Behandeln des Reaktionsprod. mit HCl in Ae., Kristalle aus A., F. 292—294°; 86%. — 1-Methyl-4-[naphthyl-(1)-methyl]-piperazindihydrochlorid, C₁₆H₂₀N₂ · 2 HCl, F. 241° (Zers.); 100%. — 1-Methyl-4-[naphthyl-(2)-methyl]-piperazindihydrochlorid, C₁₆H₂₀N₂ · 2 HCl,

F. 281° (Zers.); 82%. — *1-Methyl-4-[pyridyl-(2)]-piperazin*, C₁₀H₁₅N₃, Kp.₂, 106—107°; n_D²⁰ = 1,5625; 82%. *Dihydrochlorid*, F. 258—259°. — *1-[β-Oxyäthyl]-4-[naphthyl-(1)-methyl]-piperazin*, C₁₇H₂₂ON₂, beim Kochen von 1-[β-Oxyäthyl]-piperazin mit 1-Chlormethylnaphthalin bei Ggw. von Na₂CO₃ in Xylol; 81% Öl. *Dihydrochlorid*, Kristalle aus A. + Ae., F. 206—206,5° (Zers.). — *1-[β-Oxyäthyl]-4-[naphthyl-(2)-methyl]-piperazindihydrochlorid*, C₁₇H₂₂ON₂ · 2 HCl, F. 241°; 33%. — *1-Methyl-4-[phenanthryl-(9)-methyl]-piperazindihydrochlorid*, C₂₀H₂₂N₂ · 2 HCl, F. 254—255° (Zers.); 43%. — *1-Methyl-4-benzhydrylmethylpiperazindihydrochlorid*, C₁₉H₂₄N₂ · 2 HCl, F. 278—279°; 40%. — *1-Methyl-4-[γ-y-diphenylpropen-(2)-yl-(1)]-piperazin*, Kp._{0,6} 167—170°; n_D^{30,6} = 1,5807; 71%; C₂₀H₂₄N₂ · HCl · H₂O, aus Isopropylalkohol, F. 86—87°; C₂₀H₂₄N₂ · HCl, F. 139—140°. — *1-[Fluorenyl-(9)]-4-carbäthoxypiperazin*, C₂₀H₂₂O₂N₂, aus 1-Carbäthoxypiperazin u. 9-Bromfluoren bei Ggw. von Na₂CO₃ in Butanol auf dem Wasserbad, Kristalle aus Essigester, F. 152—153°; 70%. *Hydrochlorid*, Kristalle aus A. + Ae., F. 219—220° (Zers.). — *1-[Fluorenyl-(9)]-piperazindihydrochlorid*, C₁₇H₁₆N₂ · 2 HCl, aus vorst. Verb. beim Kochen mit konz. HCl (60 Stdn.), Kristalle aus A., F. 233—235° (Zers.). — *1-Methyl-4-[fluorenyl-(9)]-piperazindihydrochlorid*, C₁₈H₂₀N₂ · 2 HBr, F. 265—268° (Zers.); 57%. — *1-[β-Oxyäthyl]-4-[fluorenyl-(9)]-piperazindihydrochlorid*, C₁₉H₂₂ON₂ · 2 HCl, F. 243—244° (Zers.); 68%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2734—36. Aug. 1949.) HILLGER. 3252

Wadie Tadros, Kasem Farahat und J. M. Robson, *Synthetische Östrogene des Triphenyläthylens*. 1. Mitt. Eine Reihe von p-Halogen- u. p-Alkoxytriphenylbromäthylenen wurde hergestellt u. nach subcutaner u. oraler Applikation als Östrogene bes. auf protrahierte Wrkg. geprüft. Die Zeit, in der die östrogene Wrkg. auf die Hälfte absinkt, beträgt beim *1.1-Diphenyl-2-p-bromphenyl-äthylen* (I) 2 Tage (Dosis subcutan 1 mg), beim *1.1-Diphenyl-2-p-bromphenyl-2-bromäthylen* (II) 56 Tage (1 mg); *1.1-Diphenyl-2-p-chlorphenyl-2-bromäthylen* (III) 11 Tage (100 γ); *Tri-[p-chlorphenyl]-bromäthylen* (IV) 5 Tage (5 mg); *1.1-Di-p-bromphenyl-2-p-chlorphenyl-2-bromäthylen* (V) 10 Tage (5 mg); *1.1-Di-p-methoxyphenyl-2-p-chlorphenyl-äthylen* (VI) 3 Tage (1 mg); *1.1-Di-p-methoxyphenyl-2-p-chlorphenyl-2-bromäthylen* (VII) 5 Tage (100 γ) bzw. 12 Tage (10 γ peroral); *1.1-Di-p-äthoxyphenyl-2-phenyl-2-bromäthylen* (VIII) 7 Tage (10 γ peroral). Es zeigt sich derselbe Anstieg der Wirksamkeit bei der Einführung eines Halogenatoms in die Äthylendoppelbindung wie beim Übergang von Triphenyläthylen zu Triphenylchloräthylen, Triphenylbromäthylen u. Triphenyljodäthylen (unveröffentlicht).

Versuche: *Diphenyl-p-chlorbenzyl-carbinol* (IX), C₂₀H₁₇OCl. Aus der GRIGNARD-Verb. aus 2,85 g Mg u. 20 g p-Chlorbenzylchlorid in 100 cm³ Ae. u. 12 g Benzophenon, nach 15 Stdn. Zers. mit NH₄Cl-Isg. aus PAc., F. 116°. — *Di-p-chlorphenyl-p-chlorbenzyl-carbinol* (X), C₂₀H₁₅OCl₂, Darst. analog, F. 100—102°. — *Di-p-bromphenyl-p-chlorbenzyl-carbinol* (XI), C₂₀H₁₅OClBr, F. 126—128°. — *Di-p-jodphenyl-p-chlorbenzyl-carbinol*, C₂₀H₁₅OClJ₂, F. 164° (Sintern bei 155°). — *Di-p-methoxyphenyl-p-chlorbenzyl-carbinol* (XII), C₂₂H₂₁O₃Cl, F. 116—117°. — *Di-p-äthoxyphenyl-p-chlorbenzyl-carbinol*, C₂H₅O₃Cl, F. 108°. — *1.1-Diphenyl-2-p-chlorphenyläthylen* (XIII), C₂₀H₁₅Cl, durch Vakuumdest. von IX in Ggw. eines Tropfens 20%ig. H₂SO₄, aus A., F. 76—77°. — *Tri-p-chlorphenyl-äthylen*, C₂₀H₁₃Cl₃, 3 g X in 20 g Eisessig u. 1 ml H₂SO₄ 1 Std. gekocht u. auf Eis, gegossen, F. 90—91° (A.). — *1.1-Di-p-bromphenyl-2-p-chlorphenyläthylen*, C₂₀H₁₃ClBr₂, aus XI wie vorst., F. 84°. — *1.1-Di-p-jodphenyl-2-p-chlorphenyläthylen*, C₂₀H₁₃ClJ₂, aus Eisessig oder PAc., F. 102—103°. — I, C₂₀H₁₃Br, analog aus Diphenyl-p-brombenzyl-carbinol, F. 77°. — VI, C₂₀H₁₉O₂Cl, aus XII durch Eisessig-Schwefelsäure oder Vakuumdest. wie bei XIII (Grün-blau-Färbung bei allen Carbinolen auf Zusatz von H₂SO₄ bzw. beim Erhitzen), F. 91° (A.). — *1.1-Di-p-äthoxyphenyl-2-p-chlorphenyläthylen*, C₂₄H₂₅O₂Cl, wie bei XIII, F. 76°. — III, C₂₀H₁₄ClBr, 0,6 g Brom in Eisessig zu 1,1 g XIII in Eisessig, 1 Std. kochen, abkühlen, strohgelber Nd. aus A., F. 114—115°. — IV, C₂₀H₁₂Cl₃Br, analog, farblos, F. 166°. — V, C₂₀H₁₂ClBr₂, F. 168°. — *1.1-Di-p-jodphenyl-2-p-chlorphenyl-2-bromäthylen*, C₂₀H₁₂ClBrJ₂, aus Essigsäure strohgelbe Kristalle, F. 158—160°. — VII, C₂₂H₁₈O₂ClBr, F. 112° (A.). — *1.1-Di-p-äthoxyphenyl-2-p-chlorphenyl-2-bromäthylen*, C₂₄H₂₂O₂ClBr, F. 98°. — II, C₂₀H₁₄Br₂, schwach gelbliche Kristalle, F. 114—115°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 439—41. Febr. Cairo, Univ., u. London, Guy's Hospital Med. School.)

WUNDERLICH. 3750

Wadie Tadros, *Synthetische Östrogene des Triphenyläthylens*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. neuer Triphenylchloräthylene u. des östrogen hochwirksamen *1.1-Di-p-äthoxyphenyl-2-phenyl-2-bromäthylens* (I) (C. 1947. 1202) wird beschrieben. Bei der Darst. erhält man aus p,p'-disubstituierten Benzophenonen u. Benzyl-MgCl nach Zers. mit NH₄Cl-Isg. die erwarteten Carbinole, wenn die Substituenten Methoxyl-, Äthoxyl-, Benzyloxy-, Äthylthio- oder n-Propylthio-Gruppen sind; mit n-Propoxy-, Isopropoxy- oder Allyloxy- als Substituenten entstehen unter spontaner Dehydratisierung die entsprechenden Triphenyläthylene.

Versuche: *p,p'*-Diallyloxybenzophenon, C₁₈H₁₈O₃, aus 30 g *p,p'*-Dioxybenzophenon, 60 g Allyljodid u. Na-Alkoholat, F. 128–130° (A.). — *p,p'*-Dibenzylloxybenzophenon (II), C₂₇H₂₂O₃, F. 186–188°. — *p,p'*-Diäthoxybenzophenon, aus *p*-Äthoxybenzoylchlorid u. Phenetol mit AlCl₃, F. 130–131°. — *p,p'*-Diäthylthiobenzophenon, C₁₇H₁₈OS₂, aus *p*-Äthylthiobenzoylchlorid u. Thiophenetol oder aus Thiophenetol u. Oxalylochlorid mit AlCl₃, mit Eis zersetzen. Aus A. schwach grünliche Kristalle, F. 117–118° (Sintern bei 113°). — *p,p'*-Di-*n*-propylthiobenzophenon, C₁₉H₂₂OS₂, aus *n*-Propylphenylsulfid u. Oxalylochlorid, F. 65–66° (Sintern bei 62°). — Di-[*p*-benzylloxyphenyl]-benzylcarbinol (III), C₃₄H₃₀O₃, aus II u. Benzylchlorid + Mg in Ae., F. 136°. — Di-[*p*-äthylthiophenyl]-benzylcarbinol, C₂₄H₂₆OS₂, F. 94–96°. — Di-[*p*-*n*-propylthiophenyl]-benzylcarbinol, C₂₆H₃₀OS₂, F. 90–92°. — 1.1-Di-*p*-allyloxyphenyl-2-phenyläthylen, C₂₆H₂₄O₂, F. 71–73° (A.). — 1.1-Di-*p*-*n*-propoxyphenyl-2-phenyläthylen, C₂₆H₂₆O₂, F. 76–77°. — 1.1-Di-*p*-isopropoxyphenyl-2-phenyläthylen (IV), C₂₆H₂₈O₂, F. 83–84°. — 1.1-Di-*p*-benzylloxyphenyl-2-phenyläthylen, C₃₄H₂₈O₂, durch Erhitzen von III allein oder mit 1 Tropfen 10%ig. H₂SO₄ im Vakuum 10 Min. auf 170–175°, aus A., F. 94° (Sintern bei 88°). — 1.1-Di-*p*-oxyphenyl-2-phenyläthylen (V), C₂₀H₁₆O₂, durch Erhitzen von III wie vorst. auf 190° u. Extraktion mit 1%ig. NaOH oder aus III durch 1 Std. Kochen mit Eisessig-HBr, oder aus IV durch 3 Stdn. Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure oder durch 5 Min. Erhitzen im Vakuum auf 220–230° mit 1 Tropfen 20%ig. H₂SO₄, F. 170°. — 1.1-Di-*p*-acetoxyphenyl-2-phenyläthylen (VI), C₂₄H₂₀O₄, aus V u. Essigsäureanhydrid, F. 84° (Methanol). — 1.1-Di-*p*-propionyloxyphenyl-2-phenyläthylen, C₂₆H₂₄O₄, aus PAe., F. 65–66° (Sintern bei 62°). — 4-Isopropoxystilben, C₁₇H₁₆O, aus *p*-Isopropoxybenzaldehyd u. Benzyl-MgCl unter spontaner Wasserabspaltung, F. 115–116° (A.). — 1.1-Di-*p*-äthoxyphenyl-2-phenyl-2-chloräthylen, C₂₄H₂₃O₂Cl, aus 1.1-Di-*p*-äthoxyphenyl-2-phenyläthylen in Eisessig mit SO₂Cl₂ u. einer Spur Benzoylperoxyd oder durch 2 Stdn. Kochen mit Cl₂ in Eisessig, unlösl. in W., F. 86–88° (A.). — 1.1-Di-*p*-*n*-propoxyphenyl-2-phenyl-2-chloräthylen, C₂₆H₂₇O₂Cl, aus dem entsprechenden Äthylen in Essigsäure mit etwas weniger als der entsprechenden Menge Halogen u. Verdünnen mit W.; Nd. 1 Std. in A. gekocht, F. 102°. — 1.1-Di-*p*-isopropoxyphenyl-2-phenyl-2-chloräthylen, C₂₆H₂₇O₂Cl, F. 102–106°. — 1.1-Di-*p*-*n*-propoxyphenyl-2-phenyl-2-bromäthylen, C₂₆H₂₇O₂Br, F. 101°. — 1.1-Di-*p*-isopropoxyphenyl-2-phenyl-2-bromäthylen (VII), F. 119–120°. — 1.1-Di-*p*-acetoxyphenyl-2-phenyl-2-bromäthylen, C₂₄H₁₉O₄Br, aus VI (1 g) in 15 ml Essigsäure mit 0,43 g Brom in 5 ml Essigsäure u. 5 ml Essigsäureanhydrid während 45 Min., mit Eiswasser Nd., F. 157–159° (Methanol). — I, C₂₀H₁₅O₂Br, aus 2 g VII in 20 ml 98%ig. Essigsäure durch 1 Std. Kochen mit 0,8 ml H₂SO₄, Verdünnen mit W. u. schwach Alkalisieren, Filtrieren (oder Ausziehen mit Ae.-Bzl.) u. Fällern der alkal. Lösung. Aus Bzl. schwach gelbliche Kristalle, F. 205 bis 207°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 442–44. Febr.) WUNDERLICH. 3750

Warren R. Biggerstaff und A. L. Wilds, *Desoxycorticosteron- und progesteronanaloge Stilböstrolsterinderivate*. Vff. stellen das von JAEGER u. ROBINSON (C. 1942. II. 1239) nur als Öl erhaltene α,α' -Diäthyl-4-oxo-4'-acetylstilben (I) krist. dar. Das aus α -[*p*-Cyanphenyl]-buttersäure (II) hergestellte 1-[*p*-Anisyl]-2-[*p*-cyanphenyl]-butanon-(I) (III) wurde zunächst in die krist. α,α' -Diäthyl-4-oxystilben-4'-carbonsäure (IV) übergeführt u. über das Säurechlorid der α,α' -Diäthyl-4-acetoxystilben-4'-carbonsäure (V) mit Dimethylcadmium oder Malonester zu I umgesetzt. Über das Diazoketon wurden aus V α,α' -Diäthyl-4-acetoxy-4'-acetoxyacetylstilben (VI) u. aus IV über das 3-[*p*-Carboxyphenyl]-4-[*p*-oxyphenyl]-hexan (VII) 3-[*p*-Acetylphenyl]-4-[*p*-oxyphenyl]-hexan (VIII) u. 3-[*p*-Acetoxyacetylphenyl]-4-[*p*-acetoxyphenyl]-hexan (IX) erhalten. Aus dem öligen Anteil von IV wurde ein Isomeres von VII erhalten, das sich über das Urethan u. 3-[*p*-Aminophenyl]-4-[*p*-oxyphenyl]-hexan (X) in *meso*-Hexöstrol überführen ließ. X wirkt erst mit 20 γ östrogen, VI u. VIII mit 100 γ , während 200 γ von I bzw. IX unwirksam sind. VI u. IX sind mit Tagesdosen von 2 mg an nebnierenlosen Ratten unwirksam. I u. VIII wurden auf Progesteronwrkg. im Befruchtungstest an Meerschweinchen geprüft, um hemmende Einflüsse von Östrogenen auszuschalten; 2 mg Dosen waren unwirksam.

Versuche: II, C₁₁H₁₁O₂N, durch Diazotieren von α -[*p*-Aminophenyl]-buttersäureester u. Umsetzen mit CuCN·KCN, Ansäuern u. Ausäthern, aus Bzl., F. 86,5–87,5°. — α -[*p*-Carboxyphenyl]-buttersäure, C₁₁H₁₂O₄, aus vorst. Verb. durch Hydrolyse, aus Aceton, F. 186–187,5°. — III, C₁₆H₁₇O₂N. Das Säurechlorid aus II wird mit Anisol in Ggw. von SnCl₄ kondensiert, 2 Modifikationen, F. (aus der doppelten Menge A.) 61–63° u. die stabilere, F. 70–74°. — 1-[*p*-Anisyl]-2-[*p*-carboxyphenyl]-butanon-(I), C₁₈H₁₈O₄, durch alkal. Verseifung von III, aus Bzl.-PAe., F. 130,5–131,5°. — IV, C₁₉H₂₀O₃, aus III mit 1,25 Mol Äthyl-MgBr nach JAEGER u. ROBINSON (l. c.); das ölige Carbinol wird mit *p*-Toluolsulfosäure bei 130° im Vakuum dehydratisiert, sofort mit 40%ig. methanol. KOH 15 Stdn. bei 220° geschüttelt u. nach NEHER u. MIESCHER (C. 1946. I. 748) auf-

gearbeitet über das Na-Salzgemisch. Freie Säure IV, aus Bzl.-PAe, F. 143—146°. Die lösl. Na-Salze ergaben ölige Säuren, die sich mit p-Toluolsulfosäure zu IV isomerisieren ließen. *Methylester*, C₂₀H₂₂O₃, mit Diazomethan, aus Bzl.-PAe., F. 116—117°. — Wird III nur mit 1 Mol Äthyl-MgBr umgesetzt u. weiter mit methanol. KOH bei 220° behandelt, so entsteht prakt. nur *p-n-Propylbenzoesäure*, F. 141,5—143°, die sich auch bei direkter Behandlung von III mit KOH bei 220° bildet. — V, C₂₁H₂₂O₄, aus IV mit Acetylchlorid, Kristalle aus Bzl.-PAe., F. 181—182,5° — VII, C₁₉H₂₂O₃, aus dem öligen Anteil von IV durch Hydrieren in Eisessig an Pd-Kohle bis zur theoret. H₂-Aufnahme in 12 Stdn., gereinigt über das schwer lösl. Na-Salz, F. 171,5—172,5° (Bzl.) bzw. 181—182,5°. — *Methylester*, C₂₀H₂₄O₃, F. 143—146° (nach Wiederverfestigung F. 155—157°). *Methyläther*, C₂₀H₂₄O₃, nach Vakuumsublimation, F. 170,5—172,5°. — 3-[*p*-Carloxyphenyl]-4-[*p*-acetoxyphenyl]-hexan (XI), C₂₁H₂₄O₄, aus Bzl., F. 176,5—178,5°. *Methylester*, C₂₂H₂₆O₄, aus Methanol, F. 126,5—128°. — Aus dem krist. IV wurde durch Hydrieren neben etwas VII vom F. 172° als leicht lösl. Na-Salz ein isomeres VII erhalten, aus Bzl., F. 126—128°; *Acetal*, C₂₁H₂₄O₄, F. 132—134°. — Die höher schm. Säure wurde über den Methyläther, dessen Säurechlorid u. das Azid, F. 94—96° (Zers.), in das *Methylurethan*, C₂₁H₂₇O₃N, aus Bzl., F. 145,5—146,5°, übergeführt. Dessen Hydrolyse gab X-Methyläther, C₁₉H₂₅ON, F. 103—105° (Methanol), daraus durch Diazotieren u. Verkochen *meso-Hexöstrolmonomethyläther*, F. 117—119°. — X, C₁₈H₂₃ON, F. 186—188° (nach Sublimieren bei 125° u. 0,1 mm). — I, C₂₀H₂₂O₂, aus V-Chlorid mit Na-Malonester u. Decarboxylieren durch 2 std. Kochen mit Eisessig-HCl, aus Aceton-PAe., F. 144,5—146,5°, oder in besserer Ausbeute (63%) mit Dimethylcadmium in Bzl. u. dem Säurechlorid, nach Verseifen mit methanol. KOH, Ausäthern u. Dest. bei 0,1 mm. *Methyläther*, C₂₁H₂₄O₂, aus PAe., F. 104—105,5°. — VIII, C₂₀H₂₄O₂, aus dem höher schm. Isomeren von VII wie vorst., aus A., F. 159—160°. *Methyläther*, C₂₁H₂₆O₂, aus Aceton-PAe., F. 135,5—137°. — VI, C₂₄H₂₆O₅, aus dem Säurechlorid von V in Bzl. mit Diazomethan in Ae. bei 0—5° u. 19 Stdn. bei 20°; das *Diazoketon*, aus Bzl.-PAe., F. 152—154° (Zers.), wurde mit sd. Essigsäure zers., aus Aceton-PAe., F. 133,2 bis 134° u. 138—140°. — IX, C₂₄H₂₆O₅, wie vorst., aus XI, aus Aceton-PAe., F. 152 bis 153,5°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2132—37. Juni 1949. Wisconsin, Univ.)

WUNDERLICH. 3750

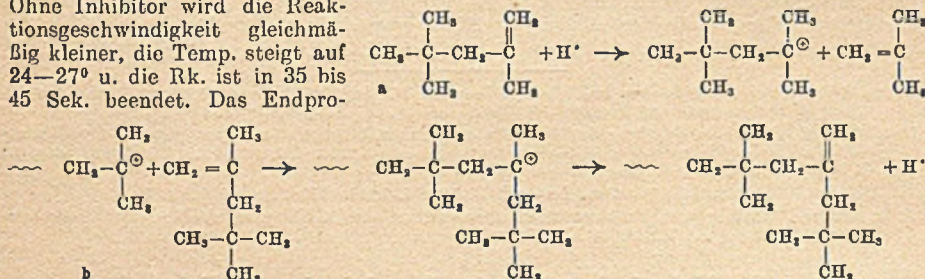
Léon Velluz, Gaston Amiard und André Petit, *Das Präcalciferol. Seine Gleichgewichtsbeziehungen zum Calciferol*. Bei früheren Beobachtungen stellten Vff. fest, daß frische Lsgg. von bestrahltem *Ergosterin* (IV) auch im Dunkeln, bei Stehenlassen, reicher an Vitamin D₂ (*Calciferol* 2) (III) werden. Sie schlossen daraus auf das Vorhandensein einer Substanz, *Präcalciferol* 2 (I), die durch bloßes Erhitzen in III übergeht, u. konnten I als *Dinitrobenzoat* (II) isolieren. Lsgg. dieses, in blaßgelben Nadeln kristallisierenden II sind instabil u. gehen in Lsgg. von III über, das gelb u. grobkrist. ist. Lsgg. von freiem I wandeln sich durch schwaches Erwärmen ebenfalls in solche von III um. Aus I entsteht somit ohne Photoneninw. durch Umlagerung III. Aus dem gemessenen Drehvermögen geht hervor, daß die Umlagerung von I in III nicht quantitativ verläuft, sondern bei $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$ (in Bzl.) Halt macht. Substanzen mit diesem Drehvermögen erhält man gleichfalls durch mehrstd. Erhitzen von III. Somit existiert ein Gleichgewicht zwischen I u. III. Gleiche Verhältnisse gelten für das Vitamin D₃ (*Calciferol* 3).

Versuche: *Darst. von II*. Eine Lsg. von 50 g IV in 400 cm³ Ae. wird mit Mg-Licht bestrahlt. Die Hälfte des Ae. wird unterhalb -10° abdest. u. das überschüssige IV entfernt. Im Vakuum wird der Ae. entfernt u. der trockene Rückstand mit 300 cm³ CH₃OH aufgenommen. Kühlen in Eis + NaCl u. weiteres IV entfernen. CH₃OH im Vakuum bei 30° abdest., Rückstand mit Bzl. aufnehmen u. im Vakuum bei 20° trocknen. Das Harz (19,4 g) in 60 cm³ Bzl. u. 20 cm³ Pyridin lösen, in Eis kühlen u. nach u. nach 30 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, gelöst in 45 cm³ Bzl., zugeben. 1 Std. bei 15—20° stehen lassen. waschen u. das Lösungsm. im Vakuum bei 20° entfernen. Das rohe II (30,4 g) mit 400 cm³ PAe. u. 40 cm³ Bzl. aufnehmen, filtrieren u. über 300 g Al₂O₃ chromatographieren. Entwickeln mit PAe. + 10% Bzl., bis die blaßgelbe Farbe am unteren Ende erscheint. Al₂O₃ nach Farbzonen zerlegen. Das Ae.-Eluat der unteren Zone liefert 13,1 g Rückstand, aus dem nach dem Aufnehmen mit 40 cm³ Methyläthylketon u. 120 cm³ absol. A. 8,5 g krist. II erhalten werden, C₁₅H₁₆O₂N₂, hellgelbe Nadeln, F. 103—104°; $[\alpha]_D^{18} + 30^\circ$ (Bzl.), + 45° (CHCl₃) bei c = 1%. Wenig lösl. in A., CH₃OH u. Essigsäure, aber löslicher als III (Trennung). Farb-Rkk. analog III. — *Darst. von I*. Durch Verseifen von II bei Zimmertemp. wird I als farbloses Öl erhalten, $[\alpha]_D^{20} + 43^\circ \pm 1^\circ$ (Bzl., c = 1%), unlösl. in Ligroin, lösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Durch Digitonin (V) keine Fällung. Hydrierung über Pt nach ADAMS läßt für I auf 3,7, für III auf 4,0 Doppelbindungen schließen. — *Präcalciferol 3-Dinitrobenzoat* (VI), C₃₃H₄₆O₆N₂, gelbweiße Nadeln, F. 110 bis 111°; $[\alpha]_D^{18} + 38^\circ \pm 1^\circ$ (Bzl., c = 1%); $[\alpha]_D^{18} + 52^\circ \pm 1^\circ$ (CHCl₃); lösl. in organ. Lösungsmitteln, außer in kaltem A. u. CH₃OH. Lsgg. von VI oder *Calciferol 3-Dinitro-*

benzoat (VII) in Bzl. bilden nach 20std. Erhitzen auf 60° ein Gleichgewicht mit ca. 80% VII u. 10% VI. Präcalciferol 3, farbloses Öl, $[\alpha]_D^{18} + 40^\circ \pm 1^\circ$ (Bzl.). Durch V keine Fällung. Hydrierung läßt bei Präcalciferol 3 auf 2, 7, bei Calciferol 3 auf 2, 9 Doppelbindungen schließen. Das Verh. von I, III, IV u. Cholesterin bei der Oxydation mit Benzopersäure wird an Kurven veranschaulicht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 501—07. Mai/Juni 1949. Paris, Services scientifiques Roussel-Uclaf.) FREE. 3800

D₃. Makromolekulare Chemie.

C. Horrex und F. T. Perkins, *Hemmung der Tieftemperaturpolymerisation von Isobuten*. Vff. untersuchten den Inhibitoreffekt bei der Tieftemperaturpolymerisation von Isobuten durch BF₃. Die Rk. wird in einem geschlossenem Gefäß durchgeführt. Bei -65° begann die Rk., indem eine bestimmte Menge eines BF₃-N₂-Gemisches durch das Gefäß gepumpt wurde. Das durchschnittliche Mol.-Gew. wurde nach der Meth. von HOUWINK (C. 1942. I. 471) durch Viscositätsmessungen bestimmt. Die Ausbeute wurde durch den Br-Verbrauch des Restes, sowie durch Wägung des mit A. ausgefällten Polymerisats ermittelt. Ohne Inhibitor wird die Reaktionsgeschwindigkeit gleichmäßig kleiner, die Temp. steigt auf 24—27° u. die Rk. ist in 35 bis 45 Sek. beendet. Das Endpro-



dukt hat ein Mol.-Gew. von 40500—55000. Bei Anwesenheit von $3 \cdot 10^{-3}$ Mol Ae. oder tert.-Butanol als Inhibitor wächst die Reaktionszeit auf 160—200 Sek. u. das Polymerisat zeigt ein Mol.-Gew. von 11000—13000. Diisobutan (I) dagegen ändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, vermindert aber das Mol.-Gew. des Polymerisats auf 5600. Vff. diskutieren diesen merkwürdigen Effekt u. vermuten, daß ein aktiviertes I-Mol. eine Kette beginnt (a). Die Verb. mit I aber verhindert ein weiteres Wachsen der Kette durch ster. Hinderung. Durch einen Protonenübergang kann die Kette (b) eine neue Rk. starten u. so die völlige Polymerisation bewirken, das Mol.-Gew. ist aber in diesem Falle bedeutend geringer. (Nature [London] 163, 486—87. 26/3. 1949. St. Andrews, Univ., Dep. of Chem., and Manchester, Univ., Dep. of Chem.) ZIMMER. 4010

Chapiro, Landler und Magat, *Durch Strahlung bewirkte Polymerisation*. Die Polymerisation des Styrols kann durch langsame Neutronen mit Hilfe des SZILLARD-CHALMERS-Effektes auf H₂ angeregt werden; dabei entstehen mit großer kinet. Energie ausgerüstete D-Atome u. freie C₆H₅-Radikale. Die Menge des gebildeten Polymeren ist proportional der Zeit u. dem Neutronendurchsatz. C₂H₅Br beschleunigt die Polymerisation. Die radioakt. Br-Atome treten in die Ketten des Polymeren, vermutlich als Katalysator, ein. Ausgehend von der Radioaktivität des Polymeren u. den Strahlungsbedingungen kann man die Zahl der durch den SZILLARD-CHALMERS-Effekt gebildeten freien Radikale u. D- u. Br-Atome bestimmen. Die Zahl stimmt mit der rechner. aus den geometr. Bedingungen der Strahlung u. den wirksamen Sektionen ermittelten Menge überein. Die Polymerisation des Styrols durch γ -Strahlen verläuft sehr langsam; sie wird durch Zugabe von Alkoholen, prim. Aminen, Ae., Cyclohexan, C₇H₁₆ u. Bzl. beschleunigt. Andere Monomere wie Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester u. Essigsäurevinylester werden ebenfalls durch γ -Strahlen polymerisiert. Die beschleunigende Wrkg. des CH₃OH nimmt mit steigender Polymerisationsgeschwindigkeit des reinen Stoffes ab. Die Wrkg. der Röntgen- ist der der γ -Strahlen ungefähr gleich. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 317. Juli/Aug. 1949.) WESLY. 4010

P. I. Subow, S. N. Shurkina und W. A. Kargin, *Struktur von Gallerten. Gewinnung von globulärer Gelatine*. Die Erwartung, daß in stark verd. Lsg. bei entsprechenden Bedingungen in kaltem W. lösl. Globularstruktur gebildet werden, wird experimentell an 0,2%ig. Gelatine (I) nachgeprüft. Nach Abkühlung auf 5° wird sie bis zur völligen Entwässerung vakuumverdampft. Zum Unterschied von der gewöhnlichen I ist die so erhaltene Globulargelatine (II) bei 10—15° in W. löslich. Die 2—3%ig. Lsg. geht bei Erwärmung auf 20—22° rasch in eine Gallerte über. Dies zeigt die geringe Stabilität u. die schwache innermol. Wechselwirkungsenergie. Bei niedriger Temp. verläuft die Gallertbildg. sehr

langsam. Aus dem in allen Fällen beobachteten negativen Temperaturkoeff. der Viscosität folgt, daß II nicht aus Einzelmoll., sondern aus wenig stabilen Molekülaggregaten besteht, die bei Temperaturanstieg zerstört werden. Die chem. Empfindlichkeit der bei niedriger Temp. am stabilsten II ergibt sich aus der Identität der elektrochem. I- u. II-Titrationskurven. Die II-Stabilität wird durch Behandlung mit 5%ig. Chinon (in A.) erhöht. Die Ergebnisse widersprechen dem Hinweis von LIPATOW u. TALMUD, wonach Inter- u. Intra-ketten-Rk. von den hydrophoben Bezirken bestimmt werden. In diesem Fall müßte die Viscosität der gegebenen Lsg. nicht fallen, sondern ansteigen, da die Gerbung eine Blockierung der polaren Gruppen u. eine Verstärkung der hydrophoben Bezirke der Kettenmoll. bewirken. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] [N. S.] 67. 659—61. 1/8. 1949. Physikal.-chem. Karpow-Inst.) LEBTAG. 4070

C. Wolpers, *Elektronenmikroskopische Kollagenbefunde*. Die bei elektronenmkr. Unters. über die Feinstruktur der Kollagenfibrillen erhaltenen Befunde über Breite u. Form der Fibrillen, die Kollagenquerstreifung (H- u. D-Teil der Kollagenperiode) u. die reversible Veränderung der Querstreifung werden dargelegt. Besonders wird die irreversible Veränderung der Kollagenquerstreifung bei der Säurequellung, die Lamellierung der Querstreifung u. die Veränderung der Kollagenperiode an Hand vieler Abbildungen gezeigt u. besprochen. (Leder [Darmsfadt] 1. 3—12. 15/1. 1950.) GIERTH. 4070

Klaus Wilhelm Ferdinand Böckmann, *Die Synthese der Methylreduktinsäure*. (80 gez. Bl. m. eingekl. Abb.) 4^o (Maschinenschr.) Freiburg, Naturwiss.-math. F., Diss. v. 28/10. 1948.

Hans Galster, *Über die Synthese des östrogen wirksamen 1-Aethyl-2-cyclopentyl-6-oxy-3,4-dihydronaphthalins und verwandter 3,4-Dihydronaphthalinderivate*. (20 gez. Bl.) 4^o (Maschinenschr.) Erlangen, Naturwiss. F., Diss. v. 1/6. 1949.

H. Middleton, *Simple organic practice*, London: E. Arnold, 1949. (172 S. m. Abb.) s. 7 d. 6.

A. D. Petrow, *Synthese und Antidetonationseigenschaften von Kohlenwasserstoffen*. Gorki, Gebietsverlag. 1949. (96 S.) 2 Rbl. 45 Kop. [russ.].

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Henry Brusset und Boris Imelik, *Streuung von Röntgenstrahlen durch Bakterien*. Gewaschene u. bei 37^o getrocknete Bakterien (*Pseudomonas aeruginosa* u. *Mycobacterium Phlei*) wurden mit K_α-Kupferstrahlung (10 mA, 30 kV), monochromatisiert durch Quarz, durchstrahlt u. eine Streuung der Röntgenstrahlen beobachtet. Die gestreute Strahlung wurde für Winkel > 26' gemessen u. die Abnahme ihrer Intensität mit der Größe des Winkels dargestellt. An nicht getrockneten Bakterienpräpp. wurde eine Streuung nicht beobachtet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 955—56. 14/3. 1949.) KIESE. 4102

W. G. P. Lamb, *Chromatinfäden aus Zellkernen*. Die mechan. Zerstörung von Kalbshymnuszewebe u. Hühner-Erythrocyten wurde in ihren einzelnen Phasen mkr. u. histochem. verfolgt. Es bildeten sich zunächst breite Fäden, die bei weiterer mechan. Behandlung in isolierte schmale Fäden zerbrochen wurden. Vf. kommt zu dem Schluß, daß es sich bei ihnen nicht, wie von einer Reihe von Autoren angenommen wird, um isolierte Chromosomen handelt, sondern um komplexe Fragmente zertrümmerter Zellkerne. (Nature [London] 164. 109. 16/7. 1949. London WC. 2, Kings Coll., Wheatstone Physics Labor.) BRANDT. 4150

R. Jeener, *Die Verteilung der Ribonucleinsäure im Cytoplasma wachsender Zellen, untersucht mit ³²P*. Vf. injizierte ³²P als Phosphat in gravide Mäuse, Hühnereier u. Tauben, deren Kropfdrüsen zuvor durch *Prolactin* zur Proliferation angeregt waren. 2 Stdn. darauf wurden die Embryonen bzw. die Kropfdrüsen entfernt, das Gewebe mit Pufferlsg. verrieben u. aufgearbeitet. Durch Zentrifugieren mit verschied. Geschwindigkeit wurden 3 Fraktionen erhalten, deren *Ribonucleinsäure* (I) im ³²P-Geh. stark differierte. Wenn auch aus den Veiss. kein Schluß auf die Bedeutung der I-Bldg. für das Zellwachstum gezogen werden kann, so steht doch fest, daß die I nicht nur frei in den wachsenden Zellen vorkommt, sondern an mindestens 2 verschied. Partikel des Cytoplasmas gebunden ist. (Nature [London] 163. 837. 28/5. 1949. Brüssel, Univ., Dep. of Animal Physiol.) ERXLBBEN. 4150

Fritz Koch, *Über die Carcinom- und Sarkombildung am Genitale nach Kastrationsbestrahlung*. Ein Vgl. von 144 Fällen, bei denen nach Kastrationsbestrahlung später ein gynäkolog. Carcinom auftrat, mit der allg. Carcinomstatistik zeigt, daß die Häufigkeit der Krebsbldg. nicht von der vorherigen Bestrahlung der Ovarien abhängt. Uterus-, Ovarial- u. Vulvacarcinom kommen nach Kastrationsbehandlung gleich häufig vor, übertreffen jedoch das Mammacarcinom an Zahl um das 4fache, so daß Ausschaltung der Ovarientätigkeit einen gewissen Schutz gegenüber dem Mammacarcinom zu bedeuten

scheint. 11,1% der geschilderten Fälle hatten nach der Kastration weitere (gutartige) Blutungen u. nur 0,9% davon blieben ohne spätere Carcinomentwicklung. Vermutlich bedingen hormonale, ovarielle Störungen, bei denen selbst nach Röntgenkastration noch keine Daueramenorrhoe erreicht wird, eine größere Carcinomgefährdung. (Z. Geburtshilfe 131. 195—212. 1949. Erlangen, Univ., Frauenklin.) U. JAHN. 4160

Hans-Jochen v. Kusserow, *Die Chemotherapie des Krebses*. Kurzer Überblick über die derzeitige Krebsbehandlung, speziell von Mamma- u. Prostatacarcinom mit den gegen geschlechtlichen Hormonen, von Retothel- u. Osteosarkom, von Lymphogranulomatose (I) u. chron. Leukämie mit *Urethan*, von I u. Bronchialcarcinom mit *Losl.* (Dtsch. med. Rdscr. 3. 495—96. 18/6. 1949. Düsseldorf, Chirurg. Klin. Derra.) GIBIAN. 4160

Edwin T. Mertz and John W. Porter, *Plant and Animal Biochemistry*. Minneapolis, Minn.: Burgess Publishing Co. 1949. (V + 198 S.) § 3,25.

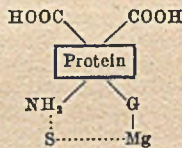
Kurt Noack, *Die Ausgestaltung der Organismen, ein chemisches Problem*. Berlin: Akademie-Verl. 1949. (38 S. m. 11 Abb.) 8° = Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Vorträge und Schriften. H. 30. DM 2,50.

Arthur K. Parpart, *The chemistry and physiology of growth*. Princeton, New Jersey: Princeton Univ. Press. 1949. (VI + 293 S. m. 15 Fig. u. 37 Taf.) § 4,50.

E₂. Enzymologie. Gärung.

M. B. Thorn, *Eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der Michaelis-Konstanten eines Enzyms in bezug auf zwei Substrate*. Vf. entwickelt folgende Formel: $v_t = V \cdot x / [x + k_m(1 + x'/k_m')] + V' \cdot x' / [x' + k_m'(1 + x/k_m)]$. Hierin bedeuten: $v_t = v + v' =$ Geschwindigkeit des Verschwindens der Substrate; x u. x' die Konz. der beiden Substrate; V u. V' die „maximalen Geschwindigkeiten“ der Rkk. der Substrate S und S' ; k_m u. k_m' die MICHAELIS-Konstanten des Enzyms in bezug auf die Substrate S u. S' . (Nature [London] 164. 27—29. 2/7. 1949. London, Univ. Coll., Dept. of Biochemistry.) HESSE. 4210.

H. Aebi, *Vergleichende Untersuchungen über die Aktivität, Magnesium-Aktivierung und Stabilität der alkalischen Nierenphosphatase*. 3. Mitt. über Phosphatasen. (2. vgl. Helv. chim. Acta 31. [1948.] 1761) Vf. studiert sehr eingehend die Zeit-Umsatz-Kurve der Phosphomonoesterase der Niere unter variablen Versuchsbedingungen u. mit verschied. Puffergemischen, die zu Abweichungen vom monomol. Verlauf führen. — Die mit der Versuchsdauer zunehmende Steigerung der Spaltung von Glycerophosphat durch Zusatz von Mg^{++} ist nicht als Aktivierung, sondern als Stabilisierung der zu Versuchsbeginn vorhandenen Aktivität zu betrachten. Dies gilt zunächst nur für die Unters. von frischem, ungereinigtem Gewebehomogenat. — Die Best. der Dissoziationskonstante $K_S = 0,0018$ (ohne Zusatz von Mg) bzw. $0,0025$ ($q_{Mg} = 2,3$) führt zu Werten, die mit denen der Literatur übereinstimmen. — Das im Vers. abgespaltene Phosphat sowie das Carbonat-Bicarbonat des Puffers hemmen. Hierbei handelt es sich größtenteils um eine Verdrängungshemmung, indem Phosphat u. Carbonat mit dem Substrat um die substratbindende Gruppe konkurrieren. Infolgedessen ergibt die Best. von K_S in carbonathaltigen Puffern u. auch bei zu weitgehender Spaltung des Substrats zu hohe Werte. Die Hemmung durch NH_4^+ verläuft nach dem Typus der gewöhnlichen „non-competitive inhibition“. — Im Anschluß an CLOETENS (C. 1942. I. 3004) wird obent. Schema für den Bau der Phosphomonoesterase gegeben. (G bedeutet eine metallbindende Gruppe [= NH_2 ?]). (Helv. chim. Acta 32. 464—84. 15/3. 1949. Bern, Univ.) HESSE. 4210



B. Ingelman und H. Malmgren, *Enzymatischer Abbau von Polymetaphosphat*. 3. Mitt. Die bisherigen Unters. (Acta Chem. Scand. 1. [1947.] 422; 2. [1948.] 365) über den enzymat. Abbau von Polymetaphosphaten durch Schimmelpilze werden auf weitere Mikroorganismen ausgedehnt. Als Substrat diente ein hochmol. *Polymetaphosphat* (KPO_3)_n vom Mol.-Gew. 1200000. Die Mikroorganismen wurden zur Darst. der Enzymextrakte in W. oder Pufferlsg. zerrieben, die Extrakte einige Tage lang in Cellophanhüllen gegen kaltes W. dialysiert, vor Verwendung zentrifugiert u. filtriert. Geprüft wurden jeweils Gemische von 1 cm³ Enzymlsg. + 5 cm³ einer 0,5%ig. Polymetaphosphatlsg. in einem geeigneten Puffer. Als Maß für den Abbau des anorgan. Phosphates diente die Abnahme der Viscosität (gemessen im OSTWALDSchen Capillarviscosimeter). Von den geprüften Ascomyceten lieferten akt. Extrakte (in Klammern pH -Optimum): *Penicillium expansum* (4,5), *P. chrysogenum* (4,8), *P. funiculosum* (4,5), *Aspergillus niger* (5,7), *A. oryzae* (6,6?), *Saccharomyces cerevisiae* (7,2). Aus Basidiomyceten u. Phycomyceten konnten keine phosphatabbauenden Enzyme erhalten werden. In gleicher Weise wurden verschied. Bakterien untersucht; wirksame Extrakte wurden nur aus *Proteus vulgaris* erhalten. (Acta chem. scand. 3. 157—62. 1949.) A. HEUSNER. 4210

G. Viollier und H. Süllmann, *Über die Oxydation von 3-Oxyanthranilsäure durch Leberhomogenat*. Die Autoxydation von 3-Oxyanthranilsäure wird durch Rattenleberhomogenat beschleunigt. Wirksam sind das vollständige Homogenat u. der nach Zentrifugieren gewonnene u. in physiol. NaCl-Lsg. suspendierte Rückstand, nicht dagegen die überstehende Lösung, 20 Min. langes Erhitzen auf 80° zerstört die Aktivität der Suspension. 0,002 mol. Cyanid bewirkt eine prakt. vollständige Hemmung der Enzymwirkung. Die in Ggw. des Leberenzymns erfolgende Oxydation geht über die Aufnahme von 1 O pro Mol. Oxyanthranilsäure hinaus. Nicotinsäure wird dabei nicht gebildet, auch nicht CO₂ u. NH₃. Die Lsgg. sind nach Abschluß des Vers. tiefrot. Der Farbstoff läßt sich nach Ausfällung der Proteine durch Trichloressigsäure mit Ae. extrahieren. 3- u. 4-Aminosalicylsäure werden unter gleichen Bedingungen durch Leberhomogenat nicht oxydiert. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C. 61—62. Dez. 1949. Basel, Univ., Chirurg. Klin. u. Med. Klin., Eiweißlabor.) HELLMANN. 4210

F. Leuthardt und A. F. Müller, *Über die Wirkung eines Cozymasepräparates auf die oxydative Phosphorylierung*. Bei der Unters. der Arginin (I)-Bldg. aus Citrullin im Rattenleberhomogenat wurde eine deutliche Hemmung der Synth. durch hohe Konz. eines Cozymasepräp. beobachtet. Der Ansatz enthielt Citrullin, Adenosintriphosphat (II), Mg⁺⁺, Phosphatpuffer u. KCl bis zur Isotonie; Inkubation 40 Min. bei 38°; im Homogenat soviel Arginase, daß das entstandene I sofort gespalten wurde. Wurde nur Glutaminsäure (III) zugesetzt, so bedurfte es hoher Cozymasekonz. (4 mg pro Ansatz) zur Hemmung. Wurde außer III noch α -Ketoglutarinsäure (IV) zugegeben, so wurde die I-Synth. stark gehemmt; der Einfl. der Cozymase ist wieder nur bei hohen Konz. ersichtlich. Enthielt der Ansatz III, IV u. NH₃, so wurde die Hemmung durch IV weitgehend aufgehoben, aber es wirkten schon kleine Mengen Cozymase (0,2 mg im 3 cm³-Ansatz) hemmend. Weiterhin wurde die Pyruvatoxydation durch Mitochondrien unter Einw. der Cozymase verfolgt. Brenztraubensäure wurde im Homogenat u. von Mitochondrien nur bei Ggw. von II oxydiert. Der Hemmungseffekt nahm mit der Zeit rasch zu; die O₂-Aufnahme kam bei hohen u. mittleren Cozymasekonz. nach 30—50 Min. fast ganz zum Stillstand, bei kleinen wurde erst nach 2 Stdn. ein Effekt sichtbar; ohne Cozymase linearer O₂-Verbrauch. Die Befunde legen die Vermutung nahe, daß die Wrkg. der Cozymase irgendwie die oxydative Phosphorylierung betrifft. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 48—50. Dez. 1949. Zürich, Univ., Physiol. chem. Inst.) HELLMANN. 4210

H. Nielsen und F. Leuthardt, *Biologische Synthese der Hippursäure*. Bei der Unters. der Hippursäure-Synth. aus Benzoat u. Glycin in Ggw. von Adenosintriphosphat, Mg⁺⁺, Fumarat u. Cytochrom c stellten Vff. fest, daß das synthetisierende Syst. in den Mitochondrien (Präparation aus Meerschweinchen- oder Rattenleber, vgl. LEUTHARDT u. MÜLLER, Experientia [Basel] 4. [1948.] 478) lokalisiert ist. Die für die Synth. notwendigen Fermente sind weder in den lösl. Teilen der Zelle (Überstand nach Zentrifugieren von Kernen u. Mitochondrien) noch in den Kernen enthalten. Der Überstand enthält eine kochbeständige Substanz, die mit Benzoat Hippursäure bildet, allerdings langsamer als Glycin. Aus der Dialysierbarkeit dieser Substanz schließen Vff. auf niedere Peptide, zumal Ersatz von Glycin durch einige glycinhaltige Di- u. Tripeptide sowohl im vollständigen Homogenat wie in Mitochondrien zur Hippursäurebldg. führt. In den Mitochondrien erfolgt die Synth. aus l-Leucylglycylglycin langsamer als aus Glycyl-l-leucin; Zusatz von Überstand zur Mitochondriensuspension beschleunigt die Synth. aus Tripeptiden. Es wird hieraus geschlossen, daß die Di- u. Tripeptidasen zwischen Protoplasma u. Mitochondrien verschied. verteilt sind. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 53—55. Dez. 1949. Zürich, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HELLMANN. 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Georg Tartler, *Gewinnung eines für Bakteriennährböden geeigneten Fleischextraktes aus derzeitigen Schlachthof-Abfall- und Nebenprodukten. Ein Beitrag zum Zweijahrplan*. Auf Freibänken anfallende Sterilisierbrühe kann durch Eindampfen zu einem Extrakt verarbeitet werden, der das Frischfleisch zur Herst. von Fleischwassernährböden ersetzen kann. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 154. 146—51. 20/7. 1949. Schwerin, Zentralstelle für Hyg.ene.) CARLS. 4310

S. Burrows, *Ein aerobes Medium für Wachstumsstudien bei Pilzen*. Als Medium für Pilzkulturen hat sich an Stelle von Filterpapier ein transparenter Cellulosefilm bewährt, der zur Schwarzfärbung in einer 0,5%ig. Lsg. von „carbide black E“ (CLAYTON ANILINE CO.) 1—2 Stdn. gekocht wurde. Nach zweimaligem Waschen werden die Celluloseabfälle in 0,5n HCl für 1 Stde. eingeweicht. Nach der Waschung erfolgt Trocknung bei 50—70°. Sodann wird die M. gemahlen u. gewöhnlich durch ein 1 mm-Sieb gesiebt u. mit einer Nährlsg. versetzt (100 cm³ auf 100 g Medium). (Nature [London] 164. 30. 2/7. 1949. Peterborough, Yaxley, Mushroom Res. Assoc., Ltd.) RABIUS. 4310

Br. Hennig, *Pilzwirkstoffe. Vom Penicillin zum Clitocybin*. Gemeinverständliche Einführung in das Wesen u. die Gewinnung antibiot. Substanzen, *Penicillin, Streptomycin*, unter besonderer Würdigung des aus *Clitocybe candida* oder *gigantea* gewonnenen *Clitocybins*, das sich gegenüber Tuberkelbacillen als wirksam erwies. *Clitocybin* scheint ein Gemisch aus *Clitocybin A* u. *B* zu sein, wobei *B* vor allem auf den Tuberkelbacillus u. sehr wenig auf Staphylokokken, *A* dagegen umgekehrt vor allem auf Staphylokokken u. kaum auf Tuberkelbacillen wirkt. (Natur u. Nahrung 2. 9—11. Juni 1949.)

LAUBSCHAT. 4340

Raoul Lecoq und Jean Solomidès, *Über die bakteriostatische Wirkung der Paraaminobenzoensäure und deren Potenzierungsvermögen auf die Wirkung des Penicillins und Streptomycins*. Einzelwrkg. des Na-Salzes der Paraaminobenzoensäure (I): Unter den beschriebenen Bedingungen betrug die bakteriostat. Konz. für die gramnegativen Organismen für *Esch. coli* u. *Cholerae* $1/130$, für *Shigabacillen* $1/150$ u. für *Typhusbacillen* $1/250$. Alle grampositiven Organismen waren selbst gegenüber I-Konz. von $1/100$ unempfindlich. Virulente Tuberkelbacillen (*Typus humanus* u. *bovinus*) wurden sowohl in Glycerin-Bouillon als auch in Medien nach BESREDKA u. DUBOS durch eine I-Konz. von $1/1000$ avirulente Tuberkelbacillen (*Typus Arloing-Courmont*; Medium nach SAUTON) durch eine I-Konz. von $1/250$ gehemmt. *Aktinomyces griseus* wurde durch eine I-Konz. von $1/250$, *Aspergillus niger* überhaupt nicht gehemmt. — Die potenziierende Wrkg. von I auf die des *Penicillins* (II) war bes. ausgeprägt bei *Esch. coli*, wo bei einer gegebenen I-Menge die hemmende II-Dosis auf den 5. Teil red. werden konnte. Ähnlich lagen die Verhältnisse bei den virulenten u. avirulenten Tuberkelbacillen. Gegenüber den I-empfindlichen Shiga- u. Typhusbacillen u. Cholerae *vibrionen* war dagegen keine potenziierende Wrkg. festzustellen; desgleichen nicht, wie zu erwarten, gegenüber den I-unempfindlichen grampositiven *Strepto-* u. *Staphylokokken*. — Die Wrkg. des *Streptomycins* wurde nur gegenüber den *Coli-*, nicht aber gegenüber den Tuberkelbacillen durch I potenziert. — Wie aus den Beispielen zu ersehen ist, ist der potenziierende Effekt eines antibiot. Wirkstoffgemisches nicht nur von der Einzelwrkg. der Komponenten, sondern auch von der Natur, ja sogar von der Spezies der betreffenden Keime abhängig. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 399—409. 1949. Paris, Inst. Pasteur.)

LAUBSCHAT. 4340

Andrew E. O'Keefe, Morris A. Dolliver und Eric T. Stiller, *Trennung der Streptomycine*. Zur Best. von *Streptomycin* (I) wird häufig die Meth. von SCHENCK u. SPIELMAN (J. Amer. chem. Soc. 67. [1947.] 2276) verwendet, die im alkal. Abbau zu Maltol besteht, das leicht durch das charakterist. Absorptionsspektr. oder durch die Bldg. gefärbter Komplexe mit Fe bestimmt werden kann. Bei Best. an festem I verschied. Reinheit ergaben sich Abweichungen vom BEERSchen Gesetz, die aber nur scheinbar waren, da sie beim Verdünnen der Lsg. einer Probe nicht auftraten. Das legte die Vermutung nahe, daß als Verunreinigung des I eine Maltol-liefernde Substanz zugegen ist. Als diese wurde *Streptomycin B*, *Mannosidostreptomycin* erkannt. — Die Trennung der beiden Substanzen gelingt durch Gegenstromextraktion (CRAIG, HOGEBOM, CARPENTER, DU VIGNEAUD, J. Biol. Chem. 168. [1947.] 665.) Wegen der erforderlichen Apparategrößen ist diese Meth. für präparativen Arbeiten nicht geeignet. — Vff. untersuchten die Erscheinung, daß das stark hydrophile I durch „Träger“ in organ. Lösungsmitteln bevorzugt lösl. gemacht werden kann (A.P.-Anmeldungen). Als Träger werden definiert: organ. Verb., die erstens mit einer funktionellen Gruppe des Substrats reversibel zu reagieren vermögen (im Falle des I eine organ. Säure, die mit den Guanidgruppen des Mol. reagieren kann) u. zweitens von solcher Kettenlänge, daß die Addukte von Träger u. Substanz in organ. Lösungsmitteln besser lösl. sind als in wss. Medium. Diese Kriterien stimmen sehr nahe mit der Definition der „Netzmittel“ überein, u. es wurde gefunden, daß die üblichen anion. Netzmittel als Träger für I verwendet werden können, z. B. Fettsäuren C₂ bis C₁₂, Alkylsulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren u. Aryl- oder Aralkylsulfonsäuren. Als organ. Lösungsm. dient Pentasol (Gemisch synthet. Amylalkohole der Fa. SHARPLES CHEMICAL Co.); als Träger wird techn. Laurinsäure von 85% Reinheit verwendet (Rest hauptsächlich Myristinsäure). Wird eine wss. Lsg. von I-HCl mit einer Lsg. von Laurinsäure in Amylalkohol geschüttelt, dann erfolgt prakt. kein Übergang von I in die nichtwss. Phase. Gibt man nun allmählich NaOH zu dem Gemisch, dann steigt der Verteilungskoeff. V allmählich immer stärker an, ab pH 6.25 (V = 1) zu sehr hohen Werten (V über 600): ab pH 6,8 fällt V wieder unter 600 u. erreicht bei pH 9 ca. den Wert 1 (die Bestimmungen sind im alkal. Medium infolge Emulgierung nicht sehr genau). Zur Trennung durch Gegenstromverteilung wäre eine Lsg. mit pH 6,25 zweckmäßig. Infolge der hohen Empfindlichkeit des Syst. gegenüber pH-Änderungen muß jedoch gepuffert werden (0,375 mol. Borat u. 0,125 mol. Phosphat). Die Pufferlsg. drückt den Verteilungskoeff. sehr stark herunter. Die Temp. ist nur von geringem Einfl. auf V., die Konz. an I in bestimmtem Bereich von größerem Einfl. Die Trennung wird durchgeführt in einer App. aus

elf 1-Liter-Scheidetrichtern, die aus der Meth. von CRAIG (l. c.) zur kontinuierlichen Gegenstromverteilung entwickelt ist. Bei der Erprobung gibt die App. Fraktionen mit weniger als 1% Streptomycin B, wenn von Gemischen von I mit 30—60% B ausgegangen wird. Die Materialbilanz schwankt zwischen 95 u. 105%. Zur Gewinnung von I aus dem organ. Lösungsm. muß I von Amylalkohol, Laurinsäure, W. u. Na (das ebenfalls der Trägerextraktion unterliegt u. in gewissem Ausmaß I folgt) getrennt werden. Das Na-Ion wird im Gegenstrom durch dest. W. extrahiert. Von Amylalkohol u. Laurinsäure wird I durch eine umgekehrte Extraktion mit Mineralsäure bei pH 5 getrennt (zwischen pH 5 u. 6,5 bestehen unbehandelbare Emulsionen). W. wird schließlich durch Tieftemperaturtrocknung entfernt. Es wird ein aschefreies Streptomycin erhalten; der Aktivitätsverlust bei der Reinigung liegt meist unter 10%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2452—57. Juli 1949. Squibbs & Sons, Divis. of Chem. Development.) L. LORENZ. 4340

L. M. Charmatz, *Über die Möglichkeit einer Anwendung diagnostischer Laboratoriumsreaktionen bei Entscheidung einiger epidemiologischer Probleme bei Grippe.* 271 Kranke mit der klin. Diagnose Grippe wurden mit HIRST-Test (Hämagglutination) geprüft. Das Test war in 177 Fällen (65,3%) negativ. Unter 24 Kranken mit akuter kruppöser Laryngotracheitis gaben nur 3 einen positiven Reaktionsausfall. 136 Pneumonie- bzw. Bronchopneumonie-, Bauchtyphus-, Fleckfieber-, Rückfallfieber-, Angina-, Pleuritis-, Erysipelkranke reagierten negativ. Anlässlich einer Grippeepidemie in Odessa 1946/47 wurde das Grippe-Virus-A isoliert; die Zahl der positiven Rkk. nach HIRST stieg u. fiel mit der Kurve der Grippemorbidity. Testung des Serums von 90 Gesunden vor u. nach Ausbruch der Epidemie ergab starken Anstieg der Zahl der positiven Rkk. u. des Titers bei früher bereits positiven Seren. Der Titer der das Grippevirus neutralisierenden Antikörper im Blut von 121 gesunden Blutspendern war niedrig bzw. nur mittelmäßig. Vf. verspricht sich daher wenig von einer Seroprophylaxe der Grippe. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1949. Nr. 1. 22—25. Jan. Odessa, Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol. u. Med. Inst., Lehrstuhl für Mikrobiol.) DU MANS. 4371

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Lore Steubing, *Beiträge zur Tauwasseraufnahme höherer Pflanzen.* Vf. untersuchte die Aufnahme von Tauwasser bei zahlreichen Vertretern der Meso-, Halo- u. Xerophyten. Durch Zusatz von *Berberinsulfat* ließ sich das Eindringen des W. u. sein Transport bis in die Gefäße mit dem Fluoreszenzmikroskop verfolgen. Bei den Xerophyten war der Inversionsstrom am langsamsten. (Biol. Zbl. 68. 252—59. 1949. Hiddensee, Biol. Forsch.-Anstalt.) ERXLBEN. 4400

Gertrud Behrens, *Blüten- und Gestaltsbildung bei Chrysanthemum und Sempervivum unter photoperiodischen Einflüssen.* Durch photoperiod. Einww. konnten bei *Chrysanthemum* u. *Sempervivum* Verlaubung der Blütenstände u. Umformung vegetativer Organe erzielt werden. Normale Pflanzen von *Sempervivum* blühen erst nach Überwindung des „Jugendstadiums“ (3.—4. Lebensjahr, nach erfolgter Bldg. von Ausläufern u. Produktion von Blühhormon in den Blättern). Zusatz von Blühhormon aus blühenden Pflanzen bewirkte jedoch vorzeitiges Blühen der jungen Exemplare. (Biol. Zbl. 68. 1—32. 1949. Göttingen, Univ., Botan. Anstalten.) ERXLBEN. 4400

B. A. Rubin, W. Je. Ssokolowa und O. N. Ssaweljewa, *Besonderheiten des Kohlenhydratstoffwechsels in zuckerrübenartigen Pflanzen und ihre Beziehung zur Temperatur.* Die allg. Produktivität der Zuckerrübe u. die Höhe des Zuckergeh. der Wurzel sind in erster Linie mit Prozessen des Saccharosezerfalls in den Blättern verknüpft. Dafür spricht die im Verlauf der Vegetation immer stärker ausgesprochene Anpassung des Zerfalls der Saccharose in den Blättern im Verhältnis zu ihrer Synthese. Dies steht damit in Verb., daß der Überschub der Assimilate in den Blättern der Zuckerrübe nicht in Form der osmot. inerten Stärke, sondern in Form von lösl. Zuckerarten abgelagert wird. Die unterschiedliche Richtung der Veränderungen der Assimilate ergibt einen anderen Rhythmus der fermentativen Prozesse u. eine andere Form ihrer Anpassung an die Temperatur. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 893—96. 11/8. 1949.) JACOB. 4460

James Bonner, *Synthese isoprenartiger Verbindungen in Pflanzen.* Die Verss. erfolgten mit der Staude *Parthenium argentatum*, die in Stamm u. Wurzeln viel Gummi speichern kann, u. hatten das Ziel, die Biosynth. des Gummis zu erforschen. Stammgewebe war zu dieser Synth. nur imstande mit Hilfe eines von den Blättern gelieferten Stoffes. Ebenso erfolgte die Gummibldg. bei Keimlingsverss. nur, wenn den Nährlsgg. Blattextrakt zugesetzt wurde. Mit ¹⁴C wurde nachgewiesen, daß *Essigsäure* (auch *Aceton*) als Vorstufe für die Synth. dient, vielleicht zunächst zur Bldg. von β -Methylcrotonsäure, deren Zusatz

ebenfalls die Gummispeicherung förderte. (J. chem. Educat. 26. 623—31. Dez. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) ERXLIEBEN. 4465

Franz Moewus, *Die Wirkung von Wuchs- und Hemmstoffen auf die Kressewurzel*. Vf. untersuchte die Wuchsstoffwrkg. von Pflanzenextrakten mit Hilfe des früher beschriebenen Testverf. an Kressewurzeln. Verwendet wurden Extrakte aus Avenakoleoptilspitzen, Vogelbeeren verschied. Reifestadien u. Steinkleeblätter. Beim Vgl. mit der Standardwirkungskurve für β -Indolylessigsäure (I) zeigten sich Unterschiede im Verh. der Pflanzenextrakte, u. zwar im hemmenden Gebiet. Diese werden durch die Pflanzenhemmstoffe verursacht. Es besteht somit eine Möglichkeit zur quantitativen Best. solcher Hemmstoffe. — *Cumarin* wirkt bei allen beobachteten Verdünnungen hemmend, verringert also die wachstumsfördernde Wrkg. von I u. steigert seinen hemmenden Einfluß. Dagegen zeigten hydrierte *Parasorbinsäure* u. *Cumarin glykoside* nur wachstumsfördernde Wirkung. (Biol. Zbl. 68. 58—72. 1949. Heidelberg, KWI für Med. Forsch.) ERXLIEBEN. 4485

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Wilhelm Dirscherl, Friedrich Zilliken und Karl Kropp, *Colchicin-Mitosen-Test an den Vesiculardrüsen der kastrierten Maus*. 2. Mitt. *Die Spezifität des Testes*. 19. Mitt. *über Sexualhormone und Sterine*. (18. vgl. Vitamine u. Hormone 5. [1944.] 280.) Die mitogenet. Wrkg. von Keimdrüsenhormonen auf das Epithel der Vesiculardrüsen der männlichen kastrierten Maus wird durch Auszählen der Mitosen nach Colchicinfixierung gemessen. Die Substanzen werden in Oliven- bzw. Erdnußöl subcutan injiziert (2–0,1 cm³ in 15std. Abstand). 24 Stdn. nach der 2. Injektion wird den Tieren Colchicin (40 γ in 0,1 cm³ W.) verabreicht; 9 Stdn. später werden sie getötet. Auszählung mit Okularnetzmikrometer bei 710facher Vergrößerung. Als Vergleichswert wird die Mitosenzahl von 10 Gesichtsfeldern gewählt. Sie beträgt für 10 γ Testosteronpropionat (I) 32,6 (= 1 Mitoseninheit). Der Vgl. der Dosiswirkungskurven ergibt für Testosteron ca. die gleiche Wirksamkeit wie für I. Androstendion u. Dihydroandrosteron wirken schwächer. Androsteron u. trans-Dehydroandrosteron ergeben in Dosen von 10–100 γ nur wenige, in Dosen von 1–2 mg ca. 20–30 Mitosen. — Auch die Östrogene (Östron, sein Acetat u. Benzoat, α -Östradiol u. seine Monobenzoate, Equilin; Diäthylstilböstrol u. sein Dipropionat) wirken überraschenderweise auf das Epithel der Vesiculardrüsen ein, jedoch im Unterschied zu den Androgenen gleichbleibend innerhalb weiter Dosisbereiche (ca. 10–20 Mitosen bei 10–2000 γ). Von weiteren im Mitosentest untersuchten Stoffen zeigen in Dosen bis zu 2 mg Progesteron schwache, Cortiron, Cholesterin u. Yohimbin keine Wirksamkeit. (Biochem. Z. 318. 454–61. 1948. Bonn, Univ., Physiol.-chem. Inst.) SCHLOTTMANN. 4559

Otto Walter, *Über transcutane Hormonbehandlung mit Placentol*. Die Hormonsalbe Placentol (Ungt. extr. plac. univ. 100% gland. rec.), die bes. gut transectan resorbierbar u. prakt. unbegrenzt haltbar sein soll, wurde experimentell u. klin. erprobt. Da transcutan nur ca. 1/7 der in der Salbe ohnehin schon in geringer Dosierung vorhandenen Hormone aufgenommen wird, ist diese nicht bei Indikationen mit hoher Dosierung anwendbar. Jedoch wurde eine lokale Wirksamkeit bei Prozessen, die von der Haut aus beeinflußt werden können, festgestellt. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 44–46. 12/1. 1950. Rostock, Med. Univ.-Klinik.) HORST BAGANZ. 4559

Irmgard Geiger, *Der Einfluß erhöhter Temperatur auf die X-Zone der Mäusebnenniere*. Die X-Zone in der Nebenniere der Maus (innere Rindenzone) baut sich beim n. Tier allmählich ab. Die Rückbildg. wurde beschleunigt durch höhere Temp. (37°) u. nahm zu mit der Dauer der Hitzewirkung. Weibchen wurden weniger betroffen. (Roux' Arch. Entwicklunsmechan. Organismen 143. 593–614. 1949. München, Univ., Inst. für Histol. u. exper. Biol.) ERXLIEBEN. 4561

R. Meier und H. J. Bein, *Der Einfluß der Nebennieren auf die Wirkung kreislaufaktiver Substanzen*. 2. Mitt. (1. vgl. MEIER u. BEIN, Experientia [Basel] 4. [1948.] 358.) In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus früheren Verss. am Hund kann nach beidseitiger Nebennierenentfernung bei der mit Dial narkotisierten Katze u. bei der Spinalkatze auf bestimmte Dosen *Adrenalin* (I) intravenös an Stelle einer Durchflußzunahme in Arteria u. Vena femoralis eine Abnahme des Durchstromes beobachtet werden (Messen des Stromvol. in situ am uneröffneten Gefäß mit der REINschen Stromuhr). *Desoxycorticosteron* (II) oder Infusion von I können die I-Gefäß-Rk. beim adrenaletomierten Tier nicht normalisieren, im Gegensatz zur intravenösen Infusion von *Noradrenalin* (III) in einer Konz. von 10⁻⁹ bis 10⁻⁸/Minute. Die nach 0,1–1 γ /kg Histamin intravenös auftretende Vermehrung der Strommenge in der Arteria u. Vena femoralis der n. Katze u. der Spinalkatze scheint in ähnlicher Weise durch aus der Nebenniere freigesetzte Stoffe mitbestimmt zu werden. Durchschnittlich 2 Stdn. nach beidseitiger Adrenaletomie wird auch bei den mit II vorbehandelten Tieren eine Verminderung des

Stromvol. beobachtet. Während u. nach einer intravenösen Infusion von III in einer Konz. von 10^{-9} bis 10^{-8} /Min. u. von I zu 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-7}$ /Min. wird die Durchblutungs-Rk. der Arteria u. Vena femoralis wieder gleich der vor der Adrenalektomie gefunden. Sympatol bis zu Konz. von 10^{-4} /Min. u. Privin bis zu 10^{-5} /Min. waren unwirksam. Bei der Spinalkatze wird die sek. Blutdrucksteigerung nach Histamin intravenös, die nach Adrenalektomie verschwindet, durch eine Infusion von III bei den nebenierenlosen Tieren wiederhergestellt. Die untersuchte I-Durchblutungs-Rk. wurde bei männlichen Spinalkatzen durch die Adrenalektomie an 13 von 21 Tieren, u. die Histamingefäß-Rk. an 12 von 15 Tieren im beschriebenen Sinne beeinflusst. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 50—51. Dez. 1949. Basel, Ciba AG, Wiss. Labor.) HELLMANN. 4561

F. Gross, *Periphere Gefäßwirkung von Adrenalin und Noradrenalin*. Bei intraarterieller Injektion kreislaufakt. Stoffe können regulator. Durchblutungsänderungen in den injizierten Bezirken am Ganztier mit der REINschen Stromuhr qualitativ erfaßt werden. Die bei intravenöser Injektion von $2 \gamma/\text{kg}$ Adrenalin (I) an der Katze beobachtete Durchblutungszunahme der Arteria femoralis (vgl. MEIER, GROSS u. EICHENBERGER, C. 1949. II. 895) läßt sich auch bei intraarterieller Injektion mit Dosen von 0,01—0,1 γ/kg erzielen. Bei Steigerung der Dosis (oft schon bei $2 \gamma/\text{kg}$ i. a.) kommt es zu diphas. Rk. bzw. Durchblutungseinschränkung, die bis zum vorübergehenden Strömungsstillstand führen kann. Die gleichzeitig registrierte Durchblutung der Vena femoralis zeigt nicht nur bei niedrigen Dosen eine Zunahme entsprechend dem Verhältnis der Arterie, sondern manchmal auch noch bei Dosen, bei denen in der Arterie bereits eine Durchblutungsverminderung auftritt. Bei intravenöser u. intraarterieller Injektion von I findet sich somit ein qualitativ gleiches Verhältnis im Gebiet der Arteria femoralis. Nach intravenöser Injektion von $2 \gamma/\text{kg}$ Noradrenalin (II) tritt ebenfalls eine Mehrdurchblutung in Arteria u. Vena femoralis auf. Bei intraarterieller Injektion läßt sich dagegen auch mit 0,01—0,5 γ/kg keine Zunahme der Durchblutung in der Arterie erzielen, sondern es kommt bei wirksamen Dosen fast immer zu einer Verminderung der Durchblutung. Bei Steigerung der Dosis bis zu $2 \gamma/\text{kg}$ intraarteriell nimmt die Durchblutungseinschränkung in der Arterie weiter zu, während im venösen Anteil noch eine Mehrdurchblutung nachweisbar sein kann. Es findet sich somit für II im Gegensatz zu I eine Durchblutungseinschränkung auch bei intraarterieller Injektion kleinster Dosen sowie ein unterschiedliches Verhältnis bei intravenöser u. intraarterieller Injektion. II kann außerdem zu einer Verstärkung der Durchblutungszunahme bzw. zu einer Abschwächung der Durchblutungseinschränkung nach I führen. Es ließ sich die durch 0,05 γ/kg I eintretende Mehrdurchblutung in der Arteria u. Vena femoralis verstärken, während die Verminderung nach 0,5 γ/kg in eine Durchblutungszunahme umgekehrt wurde. Die durchblutungshemmende Wrkg. von I u. II wird durch vorhergehende intraarterielle Injektion sympathicolyt. wirkender Substanzen aufgehoben bzw. abgeschwächt; die durch I hervorgerufene Durchblutungszunahme wird dagegen nicht beeinflusst. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 43—44. Dez. 1949. Basel, Ciba AG.) HELLMANN. 4561

K. Saller, *Über den Einfluß einseitiger Ernährung (Thymusfütterung) auf Skelettmerekmale der Ratte*. Bei wachsenden Ratten führte Thymuskost u. Wechselkost mit Thymus (I) zur Hemmung des allg. u. des Skelettwachstums; Fütterung erwachsener Tiere mit I ergab starke Gewichtsabnahme, aber keine Skelettveränderungen. Vf. nimmt an, daß in I ein lebensnotwendiger Stoff fehlt, dessen chem. Natur nicht bekannt ist. (Roux' Arch. Entwicklungsmech. Organismen 143. 488—514. 1949. München, Univ., Inst. für Histol. u. exper. Biol., Stuttgart, R.-Bosch-Krankenh.) ERXLBEN. 4566

W. Heinen, H. Roeb und K. Karrasch, *Über die Plasmatherapie*. 2. Mitt. (1. vgl. Aertzl. Wschr. 3. [1948.] 641.) Die Herst. fermentakt. Frischplasmas für Infusionszwecke wird beschrieben (Zusatz von je 25 cm^3 einer Lsg. von 12% Kollidon + 3% Na-Citrat auf 100 cm^3 Blut während der Entnahme). Mit den bisher vorgenommenen Plasmainfusionen (100—400 cm^3) an ca. 500 Fällen wurden hefriedigende Erfolge erzielt. Ob bei der Plasmatherapie die Blutgruppenzugehörigkeit unberücksichtigt bleiben darf, ist noch nicht einwandfrei geklärt. Kleinere Infusionen blutungeleichen Plasmas zeigten bisher keine wesentlichen Reaktionen. (Aertzl. Wschr. 4. 420—22. 30/7. 1949. Köln, Univ., Med. Klinik.) SCHLOTTMANN. 4572

A. Sols, *Durch Saponine verursachter Hämolysegrad*. Meth. zur Best. der hämolyt. Aktivität von Saponin. Im Reagensglas (15 mm Durchmesser) werden 5 cm^3 Saponinlsg. (D. 1,020) vorsichtig mit 5 cm^3 Erythrocytensuspension (3% ig in 3% ig. NaCl-Lsg. mit Zusatz von $1/15$ Vol. 0,2 mol. Phosphatpuffer pH 7—2 cm^3 Formalin/Liter) überschichtet. Wenn sich beide Schichten von selbst durchmisch haben (nach ca. 2 Stdn.), wird umgerührt u. durch 2 Lagen gehärtetes Filterpapier filtriert; im Filtrat wird das Hämoglobin colorimetr. bestimmt. Die Rk. ist zwischen 17 u. 37° temperaturunabhängig.

(Nature [London] 164. 111—12. 16/7. 1949. Barcelona, Facultad de Medicina, Inst. de Fisiologia.) BRANDT. 4573

Paul Matis, *Eine Methode zur Bestimmung der Retraktionszeit*. Vf. fand, daß die Retraktionszeit (I) im Verlaufe eines Tages entsprechend den Schwankungen der Zahl der Thrombocyten (II) variiert, mit geringsten Werten in den frühen Nachmittagsstunden. I ist weiter abhängig von der Menge an II, dem Hämatokritwert, vom Fibrin- bzw. Fibrinogenanteil, von der Viscosität, von Oberflächenkräften u. anderen noch unbekanntem Faktoren. Die Durchschnittswerte liegen bei gesunden Personen (Männern) um 30 Min., bei Frauen etwas höher. (Dtsch. med. Wschr. 74. 618—19. 13/5. 1949. Tübingen, Univ., Chirurg. u. Poliklinik.) BAERTICH. 4573

F. Koller und P. Frick, *Der Einfluß von Faktor V auf die Prothrombinbestimmung*. Eine Verminderung an Gerinnungsfaktor V kann bei Verwendung der Einphasenmeth. nach QUICK eine Reduktion des Prothrombins (I) vortäuschen. Die Meth. muß daher unter Zusatz von I-freiem, Faktor V enthaltendem Plasma durchgeführt werden. Die Angabe der Konz. an I in % der Norm bedarf einer Revision, wobei die krit. Konz. nicht wie bisher angenommen, bei 20%, sondern bei 5% I liegt. Der Faktor V ist wohl ident. mit dem „labilen Faktor“ nach QUICK, sowie mit dem „Accelerator Factor“ nach FANTL u. NANCE (Nature [London] 158. [1946.] 708). (Helv. chim. Acta 32. 717—22. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Med. Klinik.) BAERTICH. 4573

Fritz Knorr, *Über Möglichkeiten mikrobiologischer Vitaminbestimmungen*. Da die Wachstumsfaktoren zum Teil ident. sind mit Vitaminen, u. da viele Bakterien, Hefen, Pilze u. Algen auf die Zufuhr kleinster Mengen sogenannter Wachstoffsstoffe angewiesen sind, treten neuerdings neben die chem. u. biol. die mikrobiol. Bestimmungsmethoden der Vitamine. Sie stützen sich meist auf Trübungs- u. Wachstumsmessungen des Bakterienwachstums oder auf die Best. stoffwechselfysiolog. Produkte. Es werden einige mikrobiol. Bestimmungsmethoden für Vitamine angegeben. (Brauwissenschaft 1949. 86—88 Juni. Nürnberg, Vers.-Anst. für Bierbrauerei.) WALCKER. 4587

B. Ellis, V. Petrow und G. F. Snook, *Die Isolierung von kristallinem Antiperniciosafaktor aus Leber*. Es wird die Isolierung eines Kristallisates beschrieben, das aus Leber gewonnen wird u. ident. sein soll mit Vitamin B₁₂ u. mit dem kristallinen Antiperniciosafaktor von SMITH u. PARKER (C. 1949. II. 438). Der Antiperniciosafaktor wurde mit n-Butanol in Ggw. stärkerer Konz. von (NH₄)₂SO₄ aus wss. Lsg. extrahiert, chromatographiert (Bentonit bzw. Al-Silicat), die scharf begrenzten roten Zonen wurden herauspräpariert u. lieferten nach Elution u. Umkristallisation aus wss. Aceton rote Nadeln. Das Kristallinat enthielt 4% Kobalt. In wss. Lsg. zeigten sich charakterist. Absorptionsstreifen (Maxima bei 278, 361, 500 u. 520 m μ). Selbst durch achtstd. Kochen mit 20% ig. HCl gelingt es nicht, den Kobaltkomplex zu spalten; dies Verh. der Substanz erinnert an die Beständigkeit mancher Metallporphyrine. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 60—61. Jan. 1949. London N 1, Brit. Drug Houses, Ltd.) KRONEBERG. 4587

Giovanni Astaldi und Mario Baldini, *Eine neue biologische Methode zur Bestimmung des antianämisch-antiperniciosen Faktors*. Die von den Vff. angegebene Meth. beruht auf der Feststellung der kleinsten Menge des zu prüfenden Präp., die erforderlich ist, um eine cytometr. erfaßbare Verkleinerung der Erythroblasten bei pernicioser Anämie hervorzurufen. (Schweiz. med. Wschr. 79. 56—61. 22/1. 1949. Pavia, Univ., Inst. di Clinica Med.) BAERTICH. 4587

—, *Identifizierung und Eigenschaften von Vitamin B₁₂*. Dem Vitamin B₁₂ wird neuerdings ein ausschlaggebender Wert für die Ernährung von Menschen u. Säugetieren zugesprochen; es soll vor allem die Proteinausnutzung beeinflussen. Es wird beschrieben als hitzebeständiger Kobaltkomplex, der P u. N enthält. Man findet es vor allem in der Milch. Techn. hat man es isoliert aus der Leber u. aus gewissen Streptomycesarten. Die Folgen des Mangels an Vitamin B₁₂ werden aufgezeigt. Hervorragend wirkt es auf die Ausnutzung der Lactose. (Food Manufact. 24. 549—51. 1/12. 1949.) GRIMME. 4587

Sachchidananda Banerjee und Naresh Chandra Ghosh, *Einwirkung von Nicotinsäureamid auf Blutzucker und Acetonkörper bei Diabetikern und normalen Personen*. Nach intravenösen Injektion von 500 mg Nicotinsäureamid zeigen sich bei Diabetikern u. bei n. Versuchspersonen keinerlei Änderungen des Blutzucker- u. Acetonkörpergehaltes. (J. biol. Chemistry 177. 789—92. Febr. 1949. Calcutta, India, School of Trop. Med., Dep. of Mitra Res. in Diabetics.) BAERTICH. 4587

Maurice Pesez, *Farbreaktionen in der Steroidreihe*. 2. Mitt. *Calciferol und Präcalciferol*. (1. vgl. C. 1949. II. 217.) Benzol-Lsgg. von Vitamin D₂ (I) oder D₃ (II), von Präcalciferol u. von ihren Dinitrobenzoaten geben mit Furfural (III) in Ggw. von Trichloressigsäure (IV) rotviolette Färbungen, deren Tönung durch Konzentrationsänderung wenig

beeinflußt wird, u. die eine Absorptionsbande zwischen 5000 u. 5500 Å haben. 5 g I bzw. II sind noch nachweisbar. Ausführung: Zu 1 cm³ einer Lsg. von I in Bzl. setzt man 1 cm³ III (als 2% ig. Lsg. von III in Bzl.) u. 5 cm³ IV-gesätt. Bzl. (als Lsg. von 85 g IV in C₆H₆ zu 100 cm³ aufgefüllt). 1 Min. auf kochendem Wasserbad unter Rückfluß erhitzen u. schnell abkühlen. Die Färbung bleibt mehrere Stdn. stabil. Gehaltsbest. durch Photometrieren. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 507—08. Mai/Juni 1949. Paris, Services scientifiques Roussel-Uclaf.)

FREE. 4587

J. R. Marrack, Mangelhafte Ernährung und Widerstandskraft gegen Infektionen. Es gibt Krankheiten, deren häufiges Auftreten mit dem Wechsel der Ernährung einhergeht. Man weiß, daß z. B. bei Vitamin-A-Mangel, die Zellen der Atmungsorgane sich verändern. Die veränderten Zellen haben nicht mehr die Fähigkeit, Bakterien abzuwehren. So kann vermutlich Vitamin-A-Mangel eine Anfälligkeit für Tuberkulose herbeiführen. Auch die Fähigkeit des Organismus zur Antikörperbildung kann von der Ernährung abhängig sein. — Andererseits zeigte es sich, daß bei Vitamin-B₁-Mangel das Einsetzen gewisser Infektionskrankheiten verzögert wurde. Ebenso war die Anzahl der in die Zellen eingedrungenen Parasiten kleiner bei riboflavinarm ernährten Tieren, als bei solchen mit n. Nahrung. Möglicherweise bieten die durch Vitaminmangel veränderten Wirtszellen der empfindlichen Mikroorganismen keine ausreichenden Lebensbedingungen mehr. (Advancement of Sci. 6. 151—52. Juli 1949.)

DÜRNER. 4589

J. Larner, B. J. Jandorf und W. H. Summerson, Über den Bedarf an Diphosphopyridinnucleotid beim aeroben Umsatz von Pyruvat durch Hirngewebe. An Homogenaten von Mäusehirn (Gewebe : W. = 1:4) wurde der Abbau der Brenztraubensäure (I) durch Best. des O₂-Verbrauchs u. der noch vorhandenen I (colorimetr. mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin) bei 38° verfolgt. Vollständige Ansätze (3,0 cm³) enthielten 10% des obigen Homogenats, 0,05 mol. K-Pyruvat, 0,001 mol. Diphosphopyridinnucleotid (DPN), 0,0009 mol. K-Adenosintriphosphat (ATP), 0,0007 mol. Cytochrom c, 0,0016 mol. K-Fumarat, 0,04 mol. Nicotinsäureamid (II), 0,008 mol. MgCl₂, 0,04 mol. K-Phosphatpuffer p_H 7,4. Versuchsdauer meist 30 Minuten. In Klärung widersprechender Literaturangaben ergab sich, daß DPN zu den notwendigen Cofaktoren der I-Oxydation durch Hirnhomogenate gehört. Doch tritt der Aktivierungseffekt des DPN nur bei weitgehend homogenisiertem Gewehematerial deutlich in Erscheinung. „Grobe“ Homogenate bewirken schon ohne DPN-Zusatz optimale I-Oxydation. Auch „feine“ Homogenate benötigen keinen weiteren DPN-Zusatz, wenn sie statt mit W. mit 1—3% ig. II-Lsg. hergestellt worden sind. Da II in Konz. von ca. 0,01 Mol. die Diphosphopyridinnucleotidase (III) hemmt, ist dieses Ferment beim Nachw. der Rolle des DPN im I-Stoffwechsel anscheinend von Bedeutung. Da der Schwund endogener DPN in „feinen“ Homogenaten ca. doppelt so rasch erfolgte als in „grogen“, so ist die III-Aktivität der ersteren erheblich größer als die der letzteren. Unterschiede in der Herst. der Homogenate erklären die Widersprüche in der Literatur. (J. biol. Chemistry 178. 373—82. März 1949. Maryland, Army Chemical Center, Med. Div., Biochem. Sect.)

FRANKE. 4596

Kurt I. Altman, Einbau des Methylen-Kohlenstoffatoms von Glycin in das Knochenmarkfett des Kaninchens in vitro. Das Knochenmarkfett des Kaninchens wird bei 38° über verschied. Zeiträume in einer Atmosphäre von 95% O₂ + 5% CO₂ mit Glycin (Methylen-¹⁴C) behandelt. Durch Zentrifugieren isoliert man die Fette u. trennt die ungesätt. u. gesätt. Fettsäuren ab. Es wird Zunahme an gesätt. (I) u. ungesätt. Fettsäuren festgestellt. ¹⁴C findet sich zum größten Teil in I vor. (J. biol. Chemistry 177. 985—86. Febr. 1949. New York, Univ. of Rochester.)

HEERDT. 4596

Klaus Franke, N-Stoffwechselfilanzen und ihre Beeinflussung durch therapeutische Maßnahmen. 1. Mitt. Die negative N-Bilanz bei Patienten mit lipophiler Dystrophie im Stadium der Auffütterung nach Inanitionsschäden konnte durch verschied. medikamentöse Einflüsse, allerdings nicht mit Regelmäßigkeit behoben werden. Es wurden angewendet: Testoviron, täglich 25 mg, Präphyson, täglich 2 cm³, auch 1 cm³ in Kombination mit Orchibion-Tropfen, Leberextrakt NORDMARK, ferner Aminosäurepräpp., wie Aminotrat NORDMARK, Eiweißpräpp., wie Rubotan u. Plasmon (PLASMONWERKE Hamburg). — Als wirksam erwies sich auch bes. Bluttransfusion. Bei Subaciden war auch Pepsin-HCl ins Nützen. Die Wirksamkeit der einzelnen Maßnahmen wird auf einen unspezif. „Stoß ins Syst.“ bezogen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 194. 319—29. 1949. Hamburg, Allg. Krankenh. St. Georg.)

JUNKMANN. 4596

L. Herold, Tyrosinbelastung und Leberfunktion in der Schwangerschaft und nach der Geburt. Vf. arbeitete mit der von FELIX u. TESKE (Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. 173. [1941.] 267) beschriebenen Meth. der Tyrosin (I)-belastung der Leber (orale Verabreichung von 2—5 g I, Analyse des Harns mit der Rk. nach MILLON). Während der Schwangerschaft trat nach Belastung mit I gesteigerte prozentuale Ausscheidung u. stark verzögerter Abbau

von I auf. Diese abweichende Funktion der Leber ist als Angleichung, nicht als patholog. Zustand aufzufassen. Vorläufige Verss. mit I-Belastung bei *Hyperemesis gravidarum* mit *Icterus* u. weiteren Zeichen von Leberschädigung erwiesen den Wert dieser Meth. für die Diagnostik der Leberfunktion. (Z. Geburtshülfe 130. 194—200. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklinik.) ERXLBEN. 4597

Günther Vogel, *Der Mechanismus der Glucoseausscheidung durch die Amphibienniere*. Bei Durchströmungs-Verss. am Froschnierenpräp. wird Urinsekretion festgestellt: bei doppelter Durchströmung, bei Durchfluß von der Aorta aus, bei rückläufiger Durchströmung (Einfl. Vena abdominalis, Ausfluß Aorta), bei Einströmen aus der Aorta u. Ausfluß aus der Vena renoportalis. Bei Durchströmung nur von der Vena renoportalis aus wird kein Urin sezerniert. — Als Maß für die Ausscheidung von *Glucose* (I) dient die Zuckerdifferenz (= I-Geh. der arteriellen Durchströmungs-Fl. minus Harnzucker-Geh.); sie liegt bei doppelter Durchströmung für Winterfrösche bei 49,3 mg%, für Sommerfrösche bei 32,2 mg%; bei rein arterieller Durchströmung beträgt sie ca. 36,8 mg%. Auch bei „Druckdiurese“ wird hinsichtlich I Äquimolekularität zwischen Durchströmungs-Fl. u. Glomerulusfiltrat nur bei extrem hohen Drucken (70 cm³ W.) erreicht. Es wird also bereits im Glomerulus I zurückgehalten. Die Reabsorptionskapazität der Froschniere für W. u. I erweist sich (in Durchströmungs-Verss. mit einseitiger Ligatur der V. renoportalis) als außerordentlich gering. — Die Ergebnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse beim Warmblüter übertragen. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 251. 293—312. 1949. Greifswald, Univ., Physiol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4597

Günther Vogel, *Die Resorptionskapazität der isolierten, künstlich durchströmten Amphibienniere für Wasser und Glucose*. (Vgl. vorst. Ref.) An der isolierten, künstlich durchströmten Froschniere ist bei einseitiger Ligatur der V. renoportalis in 8 von 10 Fällen die Harnsekretion auf der ligierten Seite (= „Vorharn“) gegenüber der auf der nicht-ligierten Seite (= „endgültiger Harn“) vermehrt; die tubuläre Resorption ist ausgeschaltet. Mit dieser Meth. wird die Resorptionskapazität der Froschniere je g Niere/Min. bei Winterfröschen zu 0,0163 cm³, bei Sommerfröschen zu 0,04 cm³ ermittelt (= ca. $\frac{1}{10}$ der der Hundenniere). Die direkte Messung der resorbierten Flüssigkeitsmenge mittels retrograder Füllung der Tubuli vom Ureter her, ergibt für die Resorptionskapazität der Winterniere 0,0166 cm³. An *Glucose* resorbiert 1 g Winterniere pro Min. 0,0113 mg, 1 g Sommerniere 0,025 mg. In der Zeiteinheit wird von der im Vorharn enthaltenen *Glucose* prozentual mehr resorbiert als von der Vorharnflüssigkeit. — Es ist nicht möglich, die tubuläre Resorption mittels „Tubulusnarkose“ durch 0,01% *Äthylurethan* isoliert auszuschalten, da anscheinend auch die Glomeruli dabei betroffen werden. Die Harnmenge der narkotisierten Niere ist vermehrt gegenüber der der nichtnarkotisierten; dies dürfte auf Resorptionshemmung hindeuten. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere. 251. 313—34. 1949.) SCHLOTTMANN. 4597

Günther Vogel, *Zur Frage eines renalen Angriffspunktes des Insulins*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. vorst. Ref.) wird mit der gleichen Meth. festgestellt, daß die Durchlässigkeit der Niere pankreatektomierter diabet. Frösche keine Unterschiede gegenüber der Nierenpermeabilität unvorbehandelter Tiere aufweist u. durch Zusatz von *Insulin* (I) zur Durchströmungs-Fl. nicht verändert wird. Vorbehandlung von Fröschen mit physiol. bzw. tox. I-Dosen beeinflusst die Zuckerdurchlässigkeit der Niere ebenfalls nicht. Auch die Zuckerdifferenz wird durch I-Zusatz zur venösen bzw. zur aortalen Durchströmungs-Fl. bei keiner der möglichen Durchströmungsmethoden wesentlich geändert. Die Existenz eines renalen Angriffspunktes des I konnte somit durch diese Verss. nicht erwiesen werden. — Die I-Behandlung der Nieren führte in allen Fällen zu ausgesprochener Oligurie, die auf allg. Vasokonstriktion oder auf Quellung der Nierenzellen zurückgeführt werden könnte, jedenfalls aber mit der physiol. I-Wrkg. nicht in Zusammenhang steht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 647—59. 1949. Greifswald, Univ., Physiol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4597

S. Shapiro and M. Welner, *Coagulation, Thrombosis, and Dicumarol*. Vol. 2. New York: Brooklyn Medical Press. 1949. (131 S.) § 5,50.

W. O. Thompson and T. D. Spies, *The 1947 Yearbook of Endocrinology, Metabolism and Nutrition*. Chicago: The Yearbook Publishers. 1948. (575 S. m. Abb.) § 3,75.

George W. Thorn, Peter H. Forsham and Kendall Emerson Jr., *The Diagnosis and Treatment of Adrenal Insufficiency*. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 1949. (VII + 171 S. m. 32 Fig.) s. 40,—

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Manfred Kiese und Gesche Siems, *Pharmakologische Untersuchungen über m-Dinitrobenzol*. 4. Mitt. *Leberfunktionsprüfungen durch Bestimmung des Abbaus von p-Oxyphenylbrenztraubensäure*. (3. vgl. C. 1950. I. 1253) Mit dem Ziel, die Leberfunktionsstörungen nach *m-Dinitrobenzol*-(I)-Vergiftung näher zu untersuchen, wurde der Abbau von *p-Oxy-*

phenylbrenztraubensäure (II) als Leberfunktionsprüfung an Ratten u. Hunden benutzt. Nach Feststellung der „Normalen Millon-Stoffe“ im Harn erhielten die Ratten mehrmals 0,15–0,2 g, die Hunde 2,0 g II in Mehlbrei durch Schlundsonde. Die Differenz der so ermittelten n. II-Ausscheidung gegenüber derjenigen nach akuter bzw. chron. I-Vergiftung ergab jedoch kein brauchbares Maß für die Leberfunktion. Auch nach der zum Vgl. herangezogenen P-Vergiftung ließ sich mittels dieser Meth. ein sicherer Nachw. der starken Leberschädigung nicht führen. Nur ausnahmsweise wurde die erwartete Zunahme der II-Ausscheidung, häufiger dagegen Abnahme auf unternormale Werte beobachtet. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 528–45. 1949. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4608

Diétrich Gaede und Manfred Kiese, Pharmakologische Untersuchungen über m-Dinitrobenzol. 5. Mitt. *m-Dinitrobenzol und Alkohol.* (4. vgl. vorst. Ref.) An 22 Hunden u. 137 Ratten wurde die Wrkg. von *m-Dinitrobenzol* (I) (subcutan) bei chron. *Athanol*-(II)-Vergiftung (peroral) u. die II-Wrkg. bei chron. Vergiftung mit I untersucht. Nur bei den Ratten wurden Erscheinungen beobachtet, die über eine rein additive Wrkg. beider Pharmaca hinausgehen u. auf eine gegenseitige „Sensibilisierung“ von I u. II in ihrer Wrkg. auf das Zentralnervensyst. hindeuten. So war der narkot. Effekt von II stärker u. von längerer Dauer nach 6-wöchiger Vorbehandlung mit 5 mg I/kg/Tag subcutan, u. kurz- bzw. langfristige Vorbehandlung mit II steigerte die Toxizität von (40 mg/kg) I ganz erheblich (Mortalitätsanstieg von ca. 20 bis auf 60%). — Ähnlich wie II verhielten sich *Propanol*, *Isopropanol* u. *Acetaldehyd*, während *n-Butanol* zwar an sich stärkere narkot., doch keine „sensibilisierende“ Wrkg. gegen I zeigte. — Der Anteil der Hundebulterthrocyten mit HEINZ-Körpern (nach I) wird scheinbar durch II-Applikation (1 ml/kg) erheblich vermindert. Dies wird jedoch lediglich als Minderung der Färbbarkeit (Nilblau, Kresylblau) gedeutet. — Blutbild- u. Blutfarbstoffveränderungen, tox. Erscheinungen usw. werden näher beschrieben. Auf die Bedeutung der Wechselwrkg. I–II für die Gewerhetoxikologie wird hingewiesen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 569–83. 1949.) SCHLOTTMANN. 4608

D. M. Dunlop, Die Antihistamin-Präparate. Wrkg. u. Anwendung der verschied. Präpp. mit *Antihistamin*-Wrkg. werden besprochen. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 1–10. Jan. 1949. Edinburgh, Univ.) EBERLE. 4608

E. Pimps, Erfahrungen über die Indikationen zur intravenösen Pyramidontherapie. Folgende Krankheiten wurden mit 20%ig. *Pyramidon*-Lsg., als *Aneuraxol* in den Handel gebracht, behandelt u. geheilt: Polyarthrit, Arthrosis deformans, Ischias, Migräne, Stirnhöhlenentzündung, Hyperthyreosen, Grippe, Comotio cerebri u. Herpes. Die gesteigerte Wrkg. gegenüber der peroralen Anwendung beruht wahrscheinlich auf der Beeinflussung der vegetativen Zentren des Stammhirns. Die Injektionstechnik sowie mögliche Nebenerscheinungen werden besprochen. (Med. Klin. 44. 1467–69. 18/11. 1949. Feldkirchen b. Westerham.) HILDEGARD BAGANZ. 4615

J. Klosa, Antibiotische Substanzen in der Veterinärmedizin. Ebenso wie mit *Penicillin* wurden auch mit dem aus Flechten isolierten Antibioticum *Evoxin* (I) gute Erfolge bei Rindermastitis erzielt. Die Behandlung erfolgte durch Spülung mit einer wss.-alkoh. I-Lösung. I gehört chem. zur aromat. Körperklasse u. ist sehr stabil. (Berliner u. Münchener tierärztl. Wschr. 1949. 89–90. Juli. Udersleben [Kyffh.]) EBERLE. 4619

H. J. Berringer, Beitrag zur Anwendung von Penicillin (Göttingen) in der Hundepreaxis. *Penicillin* (I) (Göttingen) erwies sich als das Mittel der Wahl gegen die Leptospirose des Hundes, vornehmlich bei *L. canicola* in allen Stadien mit einer Restitutio innerhalb von 12–24 Stunden. Im Anfangsstadium der *L. icterohaemorrhagica* sind gleiche Resultate zu erwarten. Mit angezeigter symptomat. Unterstützungstherapie läßt sich auch im ikter. Stadium noch ein (gegenüber früheren Therapeutica) günstiger Heileffekt erzielen, wobei dem I in jedem Falle eine günstige Wrkg. im Sinne einer Allgemeinwrkg. zugesprochen werden muß. — I in seiner Anwendung als Therapeuticum bei febrilen katarrhal. u. nervösen Infektionen der Hunde sollte in jedem Falle, bes. bei Versagen der *Sulfonamide*, sowie bei dem neuen Seuchengang Anwendung finden, da die bisherigen Verss. ein wesentliches Absinken der Letalitätsziffer bei I-Behandlung zeigen. Ein Mittel der Wahl dürfte es bei solchen Infektionen nicht sein, wobei außerdem zu beachten ist, daß seine Anwendungsbreite gegenüber *Sulfonamiden* beschränkt ist. (Tierärztl. Umschau 4. 62 bis 72. März 1949. Göttingen.) LAUBSCHAT. 4619

L. Hantschmann, Zur Penicillinbehandlung des postpneumonischen Empyems. Durch *Penicillin* konnten 16 von 17 Fällen von postpneumon. Empyem geheilt werden. Die Injektion erfolgte intrapleurale oder subcutan u. in manchen Fällen auf beiden Wegen. Die Behandlungszeit betrug etwa 8 Wochen. (Med. Klin. 44. 1256–58. 30/9. 1949. Remscheid, Städt. Krankenhaus.) EBERLE. 4619

Karl Grote, *Penicillinbehandlung eines mischinfizierten Pleuraempyems bei schwerer Lungentuberkulose* Obwohl *Penicillin* (I) auf Tb-Bacillen keine wesentliche Wrkg. ausübt, kann es beim Auftreten einer Mischinfektion bei schwerer Lungentuberkulose eine wichtige Rolle spielen. Im beobachteten Fall trat nach der I-Behandlung eine sofortige Besserung der Streptokokkeninfektion auf, unter Verschwinden der tox. Erscheinungen. (Med. Klin. 44. 1381. 23/10. 1949. Lübecke i. W., Kreiskrankenhaus.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

Karl Blanke, *Zur Penicillinbehandlung des Reiterschen Syndroms*. Über die Ursache der REITERSchen Krankheit bestehen heute noch große Meinungsverschiedenheiten. Sie beginnt im allg. mit einer Urethritis, gefolgt von einer Keratoconjunctivitis u. Arthritis. Therapeut. konnten mit *Urotropin*, *Salvarsan*, *Salicylaten* u. *Sulfonamiden* keine Erfolge erzielt werden. Dagegen gelang es neuerdings, durch intramuskuläre Verabreichung von täglich 200000 O.E. *Penicillin* Heilung zu erreichen. (Med. Klin. 44. 1116—18. 2/9. 1949. Marburg/Lahn, Chirurg. Univ. Klin.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

B. Kessler, *Die Behandlung der ulcerösen Gingivitis und Stomatitis mit Penicillin*. Lokalbehandlung 2mal täglich mit 2 cm³ einer Lsg. von 5000 O.E. des Ca-Salzes des „*Penicillan*“ LESSING nach vorangegangener Spülung mit H₂O₂-Lsg. u. Wasser. Die *Penicillan*-Lsg. wird 7—8 Min. am Wirkungsort belassen. In zwei beschriebenen Fällen gingen die Schmerzen in 1—2 Tagen, die Erscheinungen einschließlich des *Spirillen*-befundes in 3—4 Tagen zurück. Die Anwendung von *Penicillin*-Pulver war wirkungslos. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1143—45. 3/11. 1949. Halle, Univ., Zahn- u. Kieferklinik.)

LAUBSCHAT. 4619

F. J. Misgeld, *Über Penicillinanwendung in der Zahnheilkunde*. Die Empfindlichkeit der Erreger vorausgesetzt, erscheint *Penicillin* bei Abscessen u. Phlegmonen des Ober- u. Unterkiefers, möglicherweise auch bei gleichzeitig vorhandener Parodontose, prophylakt. zur Versorgung von Verletzungen des Gesichts- u. Zahnsyst. u. zur Durchführung asept. Operationen indiziert. (Dtsch. zahnärztl. Z. 4. 390—92. 15/3. 1949. Berlin-Schöneberg.)

LAUBSCHAT. 4619

Walter Jorde, *Über die Anwendung von Penicillin in der chirurgischen Ambulanz*. *Penicillin* wurde bei verschied. lokalen Infektionen wie Karbunkeln, multiplen Eiterherden usw. mit gutem Erfolg in den Herd u. dessen Umgebung injiziert. In vielen Fällen kam es zusammen mit *Novocain* zur Anwendung. Das Gemisch ist an kühlem Ort aufbewahrt 3 Tage nahezu unverändert haltbar. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 15—16. 5/1. 1950. Löbtau, Poliklin., Chirurg. Abt.)

HORST BAGANZ. 4619

Ludwig von Varga, *Beitrag zur Reaktion des peripheren Blutbildes auf Penicillin*. Die verschied. Beurteilung der *Penicillin* (I)-Wrkg. auf das periphere Blutbild im Schrifttum veranlaßte Vf. zu Unters. über diese Frage. 3 Stdn. nach intramuskulärer Injektion wurden bei 75 Patienten rotes u. weißes Blutbild sowie Blutsenkung untersucht. Dabei wurde nie Leukopenie, in fast allen Fällen dagegen eine Leukocytose festgestellt: Rechtsverschiebung wurde nicht beobachtet. Monocyten waren stets vermehrt, Eosinophile eher vermindert, Thrombocyten stiegen etwas an. Das Verh. der Reticuloocyten läßt nicht auf Reizung des Knochenmarks schließen; Sternalpunktionen wurden nicht durchgeführt. Tox. Granulationen der Leukocyten waren nur in feiner, staubähnlicher Form nachzuweisen; das Fehlen größerer plasmat. Veränderungen wird mit der baktericiden Wrkg. des I in Zusammenhang gebracht. Die Blutsenkung zeigte keinen charakterist. Ausfall. (Aerztl. Forsch. 3. Arbeits- u. Problemler. 37—38. 10/2. 1949. Siegen/W., Stadtkrankenh., Innere Abt.)

STEGEMANN. 4619

Friederich Karl Friederiszick, *Embolien während intramuskulärer Penicillinbehandlung*. Bericht über 2 Fälle von Embolie der Arteria femoralis dextra im Verlauf schwerer Pneumonien unter *Penicillin*(I)-Behandlung. Die Möglichkeit einer direkten oder indirekten Schädigung (lokalen Gefäßwandschädigung mit anschließender Thrombenbildg. auf Grund der örtlichen Nähe von I-Applikationsstelle u. Gefäßnervenstrang am Oberschenkel, gegebenenfalls Verletzung eines Seitenastes der Oberschenkelarterie) durch die I-Applikation wird erörtert u. auf die Notwendigkeit hingewiesen, das I ausschließlich streng intraglutäal zu injizieren. (Klin. Wschr. 27. 173—74. 1/3. 1949. Würzburg, Univ., Kinderklinik.)

MARSSON. 4619

Volkmar Böhlau, *Provozierende Wirkung von Penicillin-Kulturfiltraten*. Parenterale Gonorrhöbehandlung mit total 20—200 cm³ *Penicillin*-Kulturfiltrat mit einem Geh. von ca. 40 O.E./cm³ verlief nicht nur ergebnislos, sondern löste in einigen Fällen Stimulierung des Gonokokkenwachstums aus. (Dtsch. med. Wschr. 74. 681. 27/5. 1949. Schkeuditz, Sachs.-Anh., Krankenh.)

LAUBSCHAT. 4619

Gertrud Kinkel-Diercks und Hans Kinkel, *Erythrodermia desquamativa Leiner nach Penicillin*. Im Sommer 1947 konnten kurz nacheinander zwei Säuglinge mit schweren,

durch eitrige Hautprozesse komplizierten Ernährungsstörungen beobachtet werden, bei denen sich einige Zeit nach der Verabreichung von *Penicillin* (I) das typ. Bild der Erythrodermia desquamativa LEINER entwickelte. Die I-Nebenwrkkg. in ihrer Gesamtheit könnte offenbar eine Auslsg. oder Steigerung serös-entzündlicher Symptome bewirken. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 272—79. 1/10. 1949. Bamberg, Städt. Krankenh., Innere Abt.)
LAUBSCHAT. 4619

Bertold Zenner, *Vergleich von Penicillin und Sulfonamiden bei Lokalbehandlung bakterieller Hautkrankheiten*. Lokalbehandlung mehrerer Hautkrankheiten, bes. Acne conglobata u. Syccosis non parasitaria, mit *Penicillin* (wss. Lsgg., 10000 O.E./cm²) zeigte hervorragende, mit Sulfonamiden nur geringe oder keine Erfolge. (Dermatol. Wschr. 120. 345—48. 1949. Tübingen, Univ.-Hautklinik.)
MARSSON. 4619

Karl Hermann Spitzky, *Über die Wirkung des Veratrin beim Menschen*. Veratrin (I) verursacht in Form von Tinktur, Pillen oder intravenös verabreicht, eine Besserung der peripheren Durchblutung u. läßt seine Anwendung bei peripheren Gefäßspasmen erfolgreich erscheinen. Weiter zeigt sich eine peripher anästhesierende u. blutdrucksenkende Wirkung. Geringe Pulsverlangsamung wurde nur bei peroraler Applikation beobachtet, während nach intravenöser Injektion (1—3 mg Veratrin puriss. MERCK; sehr langsam injiziert) eine Pulsbeschleunigung eintrat. Dieser Gegensatz ist wahrscheinlich kein grundsätzlicher, sondern es handelt sich wohl um die Auslsg. zweier konkurrierender Mechanismen wie es für *Apomorphin* angenommen wird. Es wird auf die Nebenwrkkg. hingewiesen, die sich bes. bei peroraler Darreichung in lokalen Reizerscheinungen äußern (starkes Brennen im Magen, Brechreiz u. Erbrechen); auch Schweißausbrüche, motor. Unruhe u. Atemrhythmusstörungen wurden beobachtet, so daß vorsichtig dosiert werden muß. Vf. vermutet, daß durch I der vagale Herz- u. Gefäßreflex (nach BEZOLD u. JARISCH) ausgelöst wird. (Dtsch. Arch. klin. Med. 196. 37—42. 1949. Wien, Univ., I. Med. Klinik.)
SCHÜMANN. 4623

Karl Kerckhoff und Egon Stürmer, *Über die Hungerbradycardie und ihre Beeinflussung durch Atropin*. Verschied. Personen, die an Hungerbradycardie litten, unterzogen sich einer Kreislaufregulationsprüfung. Nachdem intravenös *Atropin* verabreicht worden war, konnte eine erhebliche Steigerung der Pulsfrequenz festgestellt werden. Außerdem wurden diastol. u. systol. Blutdruck gemessen u. mit dem gesunder Personen verglichen. Die Unters. führten zu dem Resultat, daß die Hungerbradycardie auf erhöhtem Vagus- u. Sympathicustonus beruht. (Med. Klin. 44. 1119—21. 2/9. 1949. Köln-Hohenlind, St. Elisabeth-Krankenh.)
HILDEGARD BAGANZ. 4623

H. Konzett und E. Rothlin, *Beeinflussung der nicotinartigen Wirkung von Acetylcholin durch Atropin*. Das oberste sympath. Halsganglion der durch Chloralose (0,1 g/kg) narkotisierten Katze wurde mit O₂-durchperleter, körperwarmer LOCHE-Lsg. durchströmt, u. *Acetylcholin* (I) wurde ganglionnah injiziert. Die dadurch ausgelöste Erregung der Ganglienzellen pflanzt sich in den intakt gelassenen postganglionären Nervfasern zur Nickhaut fort, deren Kontraktion isoton. gemessen wurde. I wurde alle 3 Min. in Dosen von 0,5—20 γ verabreicht. Wenn gleiche I-Mengen mehrmals hintereinander gleiche Nickhauteffekte ausgelöst hatten, wurde *Atropin* (II) (0,1—5 γ des Sulfats) 30 Min. vor der nächsten I-Gabe injiziert. II zeigte keine Eigenwrk., schwächte aber den Effekt der nachfolgenden I-Gaben deutlich ab. Dieser Hemmungseffekt war reversibel; die Wirkungsdauer war von der Dosis abhängig. Am denervierten Ganglion (Durchschneidung der präganglionären Fasern 1—6 Wochen vorher) war II qualitativ gleich wirksam. II vermag somit am isoliert durchströmten Ganglion cervicale superius der Katze schon in sehr kleinen Dosen die nicotinartige Wrkg. von I zu hemmen. II ist an diesem Testobjekt anderen I-hemmenden Wirkstoffen wie Tetraäthylammoniumbromid, Dolantin, Novocain u. Chinin sowie synthet. curareähnlichen Stoffen überlegen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 46—47. Dez. 1949. Basel, Sandoz AG.)
HELLMANN. 4623

H. Sniehotta, *Erfahrungen in der Behandlung vegetativer Dystonien (vorwiegend Magenulcera, Herzbeschwerden und klimakterische Psychosen)*. Auf Grund der neurogen-spasmogenen Ulcusentstehung, die an Hand eines Krankheitsfalles erläutert wird (Hirnverletzung u. Magengeschwür), wurde ein Präp. gesucht, das an beiden Ästen des vegetativen Nervensystems angreift. *Vegomed* (Extrakt des Samen *Silybi mariani*, die Gesamtalkaloide der *Atropa Belladonna*, *Papaverinum hydrochloricum* u. etwas Phenyläthylbarbitursäure enthaltend) bewährte sich bei 32 *Ulceras ventriculi* bzw. *duodeni* u. zeigte keine tox. Nebenerscheinungen. Weiter wurden 4 Herzinsuffizienzen u. 2 schwere klimakter. Psychosen erfolgreich mit guter sedativer Wrkg. behandelt. *Vegomed* wird als den bisherigen Mitteln überlegen bei vegetativen Dystonien empfohlen. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 714—17. 13/8. 1949. Frankfurt/Main, Marienkrankenhaus, Med. Klinik.)
NECKEL. 4628

Joh. Hopp, *Die Behandlung der Brachialgia paraesthetica nocturna*. 10 weibliche Patienten mit Brachialgia paraesthetica nocturna wurden erfolgreich mit dem Schlängengift-Präp. *Viprasid* behandelt; 4 Fälle sind seit 7—8 Monaten symptomfrei. Die Dosierung der subcutanen Viprasidinjektionen wurden mit 0,1 cm³ begonnen u. alle 2 Tage wurde die Dosis um je 0,1 cm³ bis maximal 0,7—0,8 cm³ pro Einzelinjektion erhöht. Da oft schon nach der 2. oder 3. Injektion Schmerzfreiheit erzielt wurde, hält Vf. einen bes. Wirkungsmechanismus u. nicht nur einen unspezif. Reiz für wahrscheinlich. Da die Brachialgia paraesthetica nocturna sonst schwierig zu beeinflussen ist u. das Präp. gut vertragen wurde, dürfte diese Therapie einen wesentlichen Fortschritt in der Behandlung des Leidens darstellen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 118. 20/1. 1950. Nußbach/Pfalz bei Bockenhausen.) U. JAHN. 4628

K. Hohenner, *Ein Behandlungsversuch der Lepra mit dem Thiosemicarbazon TBI/698*. Die Wrkg. des *Thiosemicarbazons TB 1/698* auf den Lepraerreger wurde an einem seit 6 Jahren erkrankten Patienten erprobt. Nach einer 1/2-jährigen Behandlung konnte in verschied. Hinsicht eine günstige Beeinflussung wahrscheinlich gemacht werden. Jedoch konnte ein erneutes Auftreten der Krankheit an bisher gesunden Hautstellen nicht verhindert werden. (Med. Klin. 44. 1378—81. 28/10. 1949. Erlangen. Univ., Med. Klinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4628

Otto Wieland, *Über die therapeutische Wirksamkeit von Salicylamid*. Das leicht zugängliche *Salicylamid* war bisher noch nicht pharmakolog. zur Anwendung gekommen. Es ist bedeutend weniger tox. als andere Salicilsäurepräparate. Seine therapeut. Wirksamkeit wurde an verschied. Krankheiten erprobt. In keinem Falle waren unerwünschte Nebenerscheinungen zu verzeichnen. Bei akutem u. chron. Gelenkrheumatismus zeigte das Präp. eine gute antirheumat., analget. u. antipyret. Wirkung. Bei rheumat. Endocarditis konnte kein entscheidender Einfl. festgestellt werden. Ebenso versagte bei bakterieller Endocarditis die antipyret. Wirksamkeit. Gute analget. Effekte wurden bei Pleuritis exsudativa u. Neuritis erzielt. In einigen Fällen konnte eine gewisse narkot. Wrkg. beobachtet werden. (Med. Klin. 44. 1530—32. 2/12. 1949. München. Univ., Med. Klin.) HILDEGARD BAGANZ. 4628

Emil Abderhalden, *Die medikamentöse Behandlung des Alkoholismus (oder neue Wege zur Behandlung des Alkoholismus)*. Durch Behandlung von Alkoholikern mit A. peroral + Apomorphin-Injektionen (über 2 Tage) werden Reflexbahnen derart ausgebildet, daß Erbrechen eintritt, sobald der Betreffende A. zu sich nimmt. Kontrollierte Fälle von Dauerheilungen liegen vor. Ein weiteres Verf. geht davon aus, daß ein — in der Abhandlung nicht genannter — bestimmter Stoff bei späterem Alkoholgenuß Übelkeit hervorruft. Der Vorgang beruht darauf, daß der A. nur bis zum Aldehyd abgebaut wird. Da nicht feststeht, ob der Aldehyd in größeren Mengen Schädigungen im Körper hervorruft u. die Wrkg. des Präp. nur kurze Zeit anhält, lehnt Vf. dieses Verf. ab. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 215—16. 20/4. 1949. Zürich.) BRAUKMANN. 4628

Hans-Erhard Bock und Rudolf Groß, *Ergebnisse zweijähriger Urethanbehandlung bei Leukosen (1946—1948)*. 1. Mitt. *Chronische Myelosen*. Die Vorteile (ubiquitäre Auswrkg. auf die leukot. Wucherungen) u. Nachteile (allg. Gefährdung der Cytopoiese) der Urethanbehandlung (4—6 g täglich; 90 g für eine Kur; bei Leukocytenrenzszahl 20000 abzusetzen) werden erörtert. (Dtsch. med. Wschr. 74. 953—58. 12/8. 1949. Tübingen. Univ., Med. Klin. u. Poliklin.) MARSSON. 4628

Hans-Erhard Bock und Rudolf Groß, *Ergebnisse zweijähriger Urethanbehandlung bei Leukosen (1946—1948)*. 2. Mitt. *Chronische Lymphadenosen (mit Sarkomatosen im lymphatischen System)*. (1. vgl. vorst. Ref.) Behandlung der lymphat. Leukämie mit *Äthylurethan* (bis 112 g für eine Kur) zeitigte meist gute Erfolge; auch starke Einengung des Myeloms durch lymphat. Wucherungen bildet keine Kontraindikation, wenn rechtzeitig *Penicillin* angewandt wird u. Bluttransfusionen vorgenommen werden. Die unangenehmen Nebenwrkkg. werden durch *Peremesin* u. a. Mittel bekämpft. (Dtsch. med. Wschr. 74. 995—1000. 26/8. 1949. Tübingen. Univ., Med. Klin. u. Poliklin.) MARSSON. 4628

D. Pullen, *Behandlung der lymphoblastischen Leukämie mit Urethan*. Kurzer klin. Bericht über den Fall eines 14 Monate alten Kindes mit akuter lymphoblast. Leukämie, das in fast sterbendem Zustand einer Urethanbehandlung (3mal 0,1 g täglich, Gesamtdosis 3,2 g in 34 Tagen) mit vollem klin. Erfolg unterworfen wurde. Trotz dieses vorübergehenden Erfolges starb das Kind einen Monat später. (Brit. med. J. 1949. I. 137—38. 22/1. 1949. Brighton, Royal Alexandra and New Sussex Hosp.) JUNKMANN. 4628

Walther Sperlich, *Ein Beitrag zur Behandlung der Polycythaemia vera mit Stickstofflost*. Übersicht über die mit *Lost* behandelten Krankheiten, wobei man sich die mitosehemmende Wrkg. zunutze machte. Weiter berichtet Vf. über einen Fall von Polycythaemia vera, eine Krankheit, die bisher nicht therapeut. beeinflusst werden konnte. Durch intravenöse Verabreichung von stark verd. *Stickstofflost*-Lsgg. gelang es, das Blutbild

vorübergehend zu normalisieren u. eine Besserung des Allgemeinbefindens hervorzu-
rufen. (Med. Klin. 44. 1533—34. 2/12. 1949. Eckernförde, Kreiskrankenh., Inn. Abt.)

HILDEGARD BAGANZ. 4628

R. Della Santa, *Ein neues synthetisches Antikoagulans: das Tromexan (G 11705)*.
1. Mitt. *Experimentelle Erprobung*. Tromexan = Di-(4-oxycumarinyl)-(3,3')-essigsäureäthyl-
ester (I) erweist sich in ausgedehnter klin., therapeut. u. experimenteller Erprobung als
Antithromboticum großen Wertes. Vergleichende Unters. von I u. Dicumarin [= Dicu-
marol = 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin)] (II) ergeben für I: 1. Bessere Löslichkeit,
damit schnellere Resorption u. Wirkungsmaximum innerhalb von 24 Stunden. 2. Schnel-
lere Ausscheidung, also keine langdauernde Nachwrkg. wie bei II. 3. Geringere Toxizität
(im Kaninchenvers. 1000 mg/kg ohne tox. Erscheinungen, während für II die letale
Dosis bei 750 mg/kg liegt). I zeigt im Tiervers. keine Beeinflussung des Blutbildes, des
Blutzuckerspiegels, der Leberfunktionen, der Senkungsgeschwindigkeit u. der Urinaus-
scheidungen. An Patienten (Thrombophlebitis, Phlebothrombose, Arteriosklerose u. a.)
wird Senkung des Prothrombinspiegels auf 25% innerhalb 48 Stdn. bei schneller Rückkehr
zur Norm nach Absetzen des Mittels festgestellt. Das Präp. zeigt auch in schweren Fällen
keinerlei unerwünschte Nebenwrkg., auch nicht in Kombination mit Penicillin u. Strepto-
mycin. Als Gegenindikationen gelten nur Kachexie, schwere tox. Infektionszustände,
Leberzellschäden, hämorrhag. Diathese. (Schweiz. med. Wschr. 79. 195—206. 5/3. 1949.
Genf, Univ., Therapeut. Klin.)

SCHLOTTMANN. 4628

Josef Konrads, *Ein Beitrag zu dem seltenen Krankheitsbild der Thrombophlebitis
migrans*. Beschreibung eines Falles, charakterisiert durch einen schubweise auftretenden
Entzündungszustand ausschließlich kleiner Venenbahnen in begrenzten Abschnitten.
Neben anderen therapeut. Maßnahmen wird bes. die Anwendung von Dicumarol empfohlen.
(Dtsch. med. Wschr. 74. 552—53. 29/4. 1949. Ratingen, St.-Marien-Krankenh.)

SCHÜMMANN. 4628

Ethel Browning, *Blutveränderungen bei Leuchtfarbenarbeitern bei Benutzung radio-
aktiven Materials*. Bericht über die gesundheitliche Kontrolle u. Nachkontrolle der in
den Jahren 1941—1948 in der Leuchtfarbenindustrie beschäftigten Arbeiter. Strahlen-
schäden, wie sie in Amerika beobachtet wurden, kamen nicht vor (bessere hygien. Bedin-
gungen, Glasscheibe zwischen Werkstück u. Arbeiter, gute Ventilation, Reinlichkeit).
Im Blutbild wurde gegenüber n. Vergleichspersonen nur eine geringe Lymphocytose u.
das gelegentliche Vork. jugendlicher Monocyten beobachtet. Die Veränderungen werden
als leichte Reizung des reticuloendothelialen Syst. aufgefaßt. Sie sind vorübergehend,
wie Nachunterss. zeigen. (Brit. med. J. 1949. I. 428—31. 12/3. 1949.) JUNKMANN. 4671

Symanski, *Über die zunehmende Bedeutung von Vergiftungen durch einige aliphatische
Halogenkohlenwasserstoffe (Methylchlorid, Methylbromid und Tetrachlorkohlenstoff)*. Die
gewerblichen Vergiftungen durch CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3Br haben in den letzten Jahren in
Europa erheblich zugenommen. Die Wrkg. des CCl_4 soll direkt, nicht durch Umwandlung
von CCl_4 in COCl_2 erfolgen. Die Symptome der CH_3Br - u. CH_2Cl_2 -Vergiftung sind denen
der CCl_4 -Vergiftung sehr ähnlich. Sie bestehen u. a. in: Kopfschmerzen, Schwindel,
Schläfrigkeit, Gehörsüberempfindlichkeit, Angstzuständen u. der Unmöglichkeit bei will-
kürlichen Bewegungen koordinierte Handgriffe auszuführen. Bes. charakterist. sollen
myoklon. Zuckungen der ersten 3 Finger der rechten Hand sein. Die Empfindlichkeit
gegen eine Halogenkohlenwasserstoff-Vergiftung ist individuell verschieden. Die Einw.
kann sowohl über die Lunge wie über die Haut erfolgen. Die Giftwrkg. soll zustandekom-
men durch Ausschaltung der oberen Kleinhirnschenkel in der Gegend des roten Kerns u.
des Nucleus dentatus. Im Körper setzt sich CH_3Br zu CH_3OH u. KBr um. Beschreibung
von 2 Fällen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 586—88. 6/5. 1949. Saarbrücken, Staatl. Gewerbe-
arzt d. Saarlandes.)

BRAUKMANN. 4671

Ernst Rodenwaldt, Hygiene. T. 1. Allgemeine Hygiene. 1.—5. Tsd. (191 S.) T. 2. Vorbeugende Hygiene.
1.—3. Tsd. (213 S.) T. 3. Vorbeugende Hygiene. 1—3 Tsd. (366 S.) Wiesbaden: Dieterich. 1948. 8° =
Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—46. Bd. 66—68. Je DM. 10.—.

Sydney Smith, Forensic Medicine. 9th ed. London: Churchill. 1949. (659 S. m. Abb.) s. 30.—.

Carl Voegtlin and Harold D. Hodge, Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds. 2 vols. New
York, London: McGraw-Hill. 1949. (1084 S.) s. 60.—.

Theodor Wagner-Jauregg, Therapeutische Chemie. Arznei- und Desinfektionsmittel zur Bekämpfung von
Infektionskrankheiten. Bern: Huber. 1949. (272 S.) 8° sfr. 37,50.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Felix Weltenberg, *Radix Malvae als Quellstift zur Fruchtabtreibung*. Einige Ergän-
zungen zur Arbeit von JABETZKY (vgl. C. 1949. I. 624). (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89.
157. 11/3. 1949.)

BRANDT. 4782

—, *Neue Arzneimittel. Frigusal-Frostbalsam* (Dr. A. WOLFF, Bielefeld): Enthält Cholesterin, Campher u. organ. Säuren. — *Hepagastrin* (Hersteller wie vorst.): Injizierbares Leberpräp., 1 cm³ = 500 g frische Leber. — *Hepagastrin forte* (Hersteller wie vorst.): 1 cm³ = 2500 g frische Leber. — *Hofa Blasen- u. Nierentee* (HOFA ARZNEIMITTEL JEHN & HOFFMANN, Gößnitz/Thür.): Enthält Folia Betulae, Fructus Juniperi, Folia Uvae ursi, Herba Equiseti, Fructus Phaseoli, Radix Levistici, Folia Urticae, Rhizoma Graminis, Folia Menthae piperitae, Cortex Salicis. — *Hofa Blutreinigungstee* (Hersteller wie vorst.): Zus.: Taraxacum, Urtica, Fumaria, Millefolium, Carex, Juniperus, Mentha, Viola tricolor, Equisetum, Frangula, Rubus fruticosus. — *Hydragon* (Hersteller wie vorst.): Fl. aus Sambucus ebuli, Spartium scoparium, Genista tinctorium, Levisticum, Juniperus, Convallaria, Crataegus, Taraxacum, Bulbus scillae, Kaliumcarbonat. — *Hydragon-Tee* (Hersteller wie vorst.): Folia Betulae, Folia Menthae piperitae, Flores Millefolii, Fructus Juniperi, Herba Equiseti, Flores Crataegi, Folia uvae ursi, Herba Genistae, Radix Taraxaci, Folia Rosmarini, Herba Solidaginis. — *Ingalit* (J. J. KÖPCKE, Hamburg 11): Stabilisiertes Digitalisinfus, 1 Tablette = 100 FD. — *Köpckes Hamburger Hustensaft* (Hersteller wie vorst.): Zus.: Thymus, Eucalyptus, Kieselsäure, Schleim-Drogen, Aromatica u. Zucker. — *Meathoform nach Dr. Bärner* (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meißen): Munddesinfiziens mit 0,5% Formaldehyd, 0,67% Menthol. — *Mesofaer* (MESOPHARMA, Meißen): Hefe-Eiweiß-Präp. mit Zusatz von Cystin, Vitamin B-Komplex, Vitamin D₂, Kalk, Phosphaten, Milcheiweiß, Ferro-Eisen u. Vitamin C. — *Nervacor* (HOFA-ARZNEIMITTEL JEHN & HOFFMANN, Gößnitz/Thür.): Fl. aus Convallaria, Crataegus, Melissa, Valeriana, Spartium scoparium, Equisetum, Kola, Angelica, Millefolium, Arnica, Calamus, Kreislauftonicum, Cardiacum. — *Novostom-Tabletten nach Dr. Bärner* (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meißen): Tabletten mit 0,05% Herba Absinthii, je 3% Herba Origani, Herba Thymi, Folia Salviae, 10% Magnesiumoxyd, 20% Magnesiumcarbonat u. 40% Natriumbicarbonat. — *Pankordin* (VOLLWERK, Bad Sachsa/Thür.): Extrakte aus Crataegus oxyacantha, Convallaria majalis, Calluna vulgaris, Achillea millefolium, Potentilla anserina, Urtica dioica. Anwendung bei Herz- u. Kreislaufschwäche, Thyreotoxikose. — *Pantylisin* (Hersteller wie vorst.): Extrakte aus Atropa Belladonna, Calluna vulgaris, Humulus lupulus, Potentilla anserina, Tanacetum vulgare. Spasmolyticum bei Gallenleiden u. Gastritis. — *Pecardin nach Dr. Bärner* (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meißen): Tabletten aus Digitalis purpurea 0,01, Herbae Convallariae majalis 0,025 g, Spartium scoparium 0,05 g, Herzmittel. — *Pectocor-Herzsalbe* (HOFA-ARZNEIMITTEL JEHN & HOFFMANN, Gößnitz/Thür.): Menthol, Campher, Senföl, Rosmarin, Terpentin, Äther aceticus, Extrakte aus Baldrian, Convallaria, Crataegus, Adonis, Oleander, Salbengrundlage. — *Penervin nach Dr. Bärner* (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meißen): Tabletten aus Artemisia vulgaris, Calluna vulgaris, Hypericum perforatum je 7 Teile, Humulus lupulus 2. Nervenmittel. — *Pesedan nach Dr. Bärner* (Hersteller wie vorst.): Tabletten aus Konzentraten von Artemisia vulgaris 10 (Teilen), Baldrian 10, Humulus lupulus 2. Anwendung bei Nervenschwäche, Migräne. — *Petussan Tabletten nach Dr. Bärner* (Hersteller wie vorst.): Tabletten aus Konzentraten von Tussilago Farfara, Equisetum je 10 (Teile), Plantago lanceolata 37, Thymus vulgaris 0,5. Hustenmittel. (Pharmazie 4. 48. Jan. 1949.)

HOTZEL 4800

M. Dombrow, *Die Prüfung von Quecksilbersalicylat*. Meth. zur *Hg-Best.* in Hg-Salicylat: 0,3 g Substanz in 10 cm³ n. Na₂CO₃ lösen, 2 g feingepulvertes KMnO₄ zusetzen. Nach 5 Min. vorsichtig 10 cm³ 50% ig. H₂SO₄ zugeben, 10 Min. kochen, abkühlen, 40 cm³ W. u. portionsweise 3% ig. H₂O₂ hinzufügen, bis der Nd. gelöst ist. 10% ig. KMnO₄-Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung zugeben, mit einem kleinen Kristall FeSO₄ entfärben, 5 cm³ HNO₃ hinzufügen u. mit 0,1 n NH₄CNS titrieren; Indicator FeNH₄(SO₄)₂. — Die Resultate stimmen gut mit denen der Sulfidmeth. überein. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 599—602. Sept. 1949. Chelsea School of Pharmacy.) SCHLOTTMANN. 4880

William H. Schechter, Lawrence, Kans., V. St. A., *Sauerstoffentwickelnde Chloratkerzen*, z. B. zum *Inholieren*. Die Chlorate u. /oder Peroxyde enthaltenden Grundmischungen wurden bisher angefeuchtet, unter möglichst hohem Druck gepreßt u. getrocknet, um eine möglichst dichte M. (D. = 1,7—2) zu erhalten, die (im Verhältnis zum eigenen Vol.) ein möglichst großes Vol. O₂ entwickelt. Erhitzen oder gar Schmelzen wurde vermieden, um nicht die Zers. oder Explosion einzuleiten. Es gelingt aber, diese Mischungen gefahrlos zu schm. u. in Formen zu gießen, wenn das Erhitzen nicht schneller als 10°/Min. erfolgt, durch sorgsames Rühren u. bes. durch dauerndes Entfernen der heißesten Schicht von der Retortenwand jede Überhitzung vermieden u. Temp. von mehr als 10—20° über dem F. nicht überschritten werden. Die Mischungen sollen zu 70—90 (Gew.-%) aus Alkalichlorat (bes. NaClO₂) u. zu 30—10 aus ca. gleichen Teilen C-freiem Eisenpulver u. inertem Füllstoff (z. B. Glas- oder Asbestfaser) bestehen. Ein geringer Teil (z. B. 3%) des Chlorats

kann durch Erdalkaliperoxyd (z. B. BaO_2) ersetzt sein. Das zur Aufrechterhaltung der Zers. nach dem Zünden erforderliche Fe soll C-frei sein, um die Entw. von gesundheitsschädlichem CO zu vermeiden. — Beispiel: Eine trockene Mischung aus 83 (Gewichtsanteilen) NaClO_2 , 3 BaO_2 , 7 C-freiem Fe u. 7 kurzfasriger Glaswolle wird langsam (höchstens $10^\circ/\text{Min.}$) unter vorsichtigem Umrühren u. Vermeiden jedes Überhitzens bis auf 255° (d. h. 3° über dem F.) erhitzt. Die dickfl. M. wird in Formen gegossen u. erkalten gelassen. Die so erhaltenen Kerzen zeigen D. = 2,4 u. entwickeln aus 100 Gewichtsteilen Eigen- gewicht 37 Gewichtsteile O_2 bzw. 1 cm^3 der M. entwickelt $600 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$. (A. P. 2 469 414 vom 12/7. 1948, ausg. 10/5. 1949.)

SCHREINER. 4771

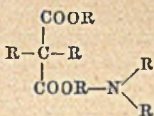
I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-[4'-(4''-Methoxyphenoxy)-phenyl]-2-methyl-3-methylaminopentan (I) erhält man durch Rk. von 1-[4'-(4''-Methoxyphenoxy)-phenyl]-2-methylpentanon-(3) (II) mit Methylformamid (III) u. Hydrolyse der entstandenen Formylaminoverbindung. Man kann z. B. 20 (Teile) II mit 31,4 III 8 Stdn. auf $165\text{--}170^\circ$ erhitzen, das Reaktionsprod. nach Abkühlen mit 100 konz. HCl durch 3std. Kochen am Rückflußkühler hydrolysieren, das Gemisch mit W. verdünnen, mit NaOH alkal. stellen, ausäthern, die freie Base nochmals über eine HCl-Lsg.-NaOH-Umfällung reinigen u. erhält I, Kp._{0,5} 172° , das als *Therapeuticum* dienen soll. (Schwz. P. 258 207 vom 8/5. 1945, ausg. 16/4. 1949. Zus. zu Schwz. P. 252 237.)

STARGARD. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-[4'-(4''-Methoxyphenoxy)-phenyl]-2-methyl-3-methylaminopentan (I), als *Arzneimittel* verwendbar, erhält man durch Rk. von CH_2O mit 1-[4'-(4''-Methoxyphenoxy)-phenyl]-2-methyl-3-aminopentan (II) unter Reduktion. Rührt man z. B. eine Lsg. von 28,5 (Teilen) II in 120 94%ig. A. nach Zusatz von 10 30%ig. CH_2O -Lsg. 4 Stdn. bei n. Temp., gibt dann 6 Al-Amalgam zu u. erwärmt 12 Stdn. auf $50\text{--}60^\circ$, filtriert vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ ab, wäscht mit A. nach, dest. A. aus dem Filtrat, löst den Rückstand in verd. HCl, macht die Base mit NaOH frei u. extrahiert sie mit Ae., so erhält man aus dem Äthylätherextrakt I, Kp._{0,5} 172° . (Schwz. P. 281 884 vom 8/5. 1945, ausg. 1/9. 1949. Zus. zu Schwz. P. 255 569.)

STARGARD. 4807

Dr. A. Wander Akt.-Ges., Bern, Schweiz, Di-n-butylmalonsäureäthyl-diäthylamino-äthylester (I) erhält man durch Rk. eines Alkalisalzes des Di-n-butylmalonsäuremonoäthylesters (II) mit β -Chloräthyl-diäthylamin (III). Allg. lassen sich solche Verbb. nebenst. Formel herstellen aus Dialkyl-, Arylalkyl- oder Diarylmalonsäuremonoesteralkalisalzen durch



(R = notfalls beliebig substituierte aliph., araliph., arom. oder heterocycl. Reste)

Rk. mit Halogenalkylaminen oder Aminoalkoholsulfonsäureestern (Dimethylamino-äthanol, Diäthylaminoäthanol, Piperidinoäthanol bzw. deren Halogenide oder Sulfonsäureester). — 38 (Teile) Di-n-butylcyanessigsäureäthylester werden in einem Gemisch aus 12 W. u. 98 konz. H_2SO_4 4 Stdn. auf 100° erwärmt, dann kühlt man ab, nimmt das abgeschiedene dicke Harz in Ae. auf, wäscht den Ae. mit W. u. verd. NH_3 , verjagt den Ae. u. krist. Di-n-butylmalonsäureäthylesteramid aus PAe., Nadeln, F. 76° . 20 davon werden in 180 konz. H_2SO_4 bei $5\text{--}10^\circ$ innerhalb von 2 Stdn. mit 20 NaNO_2 in 50 W. tropfenweise versetzt, dann erhitzt man 1 Stde. auf 45° u. $\frac{1}{2}$ Stde. auf 95° , wobei sich ein Öl abscheidet, nach dem Abkühlen wird in 300 W. gegossen, mit Ae. extrahiert, mit verd. NH_3 ausgezogen, durch Ansäuern, Extrahieren mit Ae. u. Verjagen des Ae. erhält man II als dickes Öl, das nach längerem Stehen erstarrt. 12 II werden mit 1,2 Na bzw. 2 K in 50 absol. A. mit 10 III 1 Stde. erhitzt, dann dest. man A. im Vakuum ab, gibt W. zu, nimmt in Ae. auf, extrahiert mit verd. Essigsäure, fällt mit NH_3 , nimmt in Ae. auf u. destilliert. I, Kp._{0,5} 143° , dünnes Öl, leicht lösl. in verd. Säuren. Weiter sind genannt: Di-n-propylmalonsäureäthyl-diäthylaminoäthylester, Kp._{0,5} 115° . — Diisobutylmalonsäure-äthyl-diäthylaminoäthylester, Kp._{0,5} 125° . — Di-n-amylmalonsäureäthyl-diäthylaminoäthylester, Kp._{0,5} 140° . — Diisoamylmalonsäureäthyl-diäthylaminoäthylester, Kp._{0,5} 135° . — Isopropyläthylmalonsäureäthyl-diäthylaminoäthylester, Kp.₁₆ 145° . — Isopropylbutylmalonsäureäthyl-diäthylaminoäthylester, Kp.₁₁ 160° . — Alle sind leicht lösl. in verd. Säuren. Ein Teil der Verbb. zeigt *spasmolyt.* u./oder *analget.* Wirkung. (Schwz. P. 261 218 vom 7/11. 1947, ausg. 16/8. 1949.)

KRAUSS. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, N¹-p-Chlorphenyl-N³-isopropylbiguanid (I). $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(=\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(=\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Man erhitzt p-Chlorphenylcyanamid (II), F. $107\text{--}108^\circ$, aus p-Chloranilin + Chlorcyan mit Isopropylguanidin (III), F. $275\text{--}276^\circ$, aus Isopropylamin + S-Methylisothioharnstoff-sulfat in einem hochsd., nicht OH-gruppenhaltigen Lösungsm. (Anisol, Xylol, Toluol) Butyläther) auf dessen Kp. Beispiel: Eine Lsg. aus 23 (g) Na in 300 cm^3 absol. Methanol u. 1500 cm^3 Anisol dest. man bis zu einer Dampftemp. von 150° , nach dem Abkühlen

gibt man 150 III-Sulfat u. 153 II zu u. erhitzt zum Sieden, wobei zuerst etwas Methanol abdest., dann erhitzt man 3 Stdn. unter Rückflußkühlung, kühlt ab, fügt 90 cm³ W. zu, dann 100 cm³ Eisessig, wobei das I-Acetat auskrist., das mit Ae. gewaschen u. bei 50° getrocknet wird; Ausbeute 70%; F 138°. Aus dem Chlorhydrat oder Acetat erhält man mit Alkali I, F. 109°. Weiteres Beispiel. *Therapeuticum*. (Schwz. P. 262 434 vom 27/3. 1947, ausg. 1/10. 1949. F. Prior. 28/5. 1946.)

KRAUSS. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Herstellung eines Biguanidderivate, nämlich N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-isopropylbiguanid (III) durch Rk. von N³-Isopropyl-dicyandiamid (I) mit p-Chloranilin (II). Ein Gemisch von 12,6 (Teilen) I u. 24,6 II in Form des Chlorhydrats in 225 W. wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert. Der feste Rückstand wird mit kaltem W. gewaschen u. aus W. kristallisiert. Man erhält III. Das Monohydrochlorid schm. bei 245°. Die freie Base hat F. 130—131°, das Acetat F. 183—189°. Es dient als *chemotherapeut. Mittel* (Antimalariamittel) oder als Zwischenprod. dafür. (Schwz. P. 254 800 vom 8/10. 1946. ausg. 3/1. 1949. E. Priorr. 8/10. 1945 u. 17/9. 1946.)

F. MÜLLER. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, Biguanidderivate. Man setzt N³-Methyl-N³-isopropyl-dicyandiamid (I) mit p-Chloranilin (II) oder dessen Salzen zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsm. (W., β -Äthoxyäthanol) u. bei erhöhter Temp. um. Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 14 (Teilen) I u. 18 II-Chlorhydrat in 150 W. 3 Stdn. unter Rückflußkühlung, zum Sieden, filtriert u. wäscht den Rückstand mit kaltem Äthylacetat u. krist. ihn aus W. um, so erhält man N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiguanid (III)-monohydrochlorid, F. 245—246°; freie Base, F. 174—175°; III-Acetat, F. 212°. Analog erhält man: N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-methyl-N⁵-n-propylbiguanid, farblose Platten, F. 125—126° (aus Toluol), aus II u. N³-Methyl-N³-n-propyl-dicyandiamid (IX); N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-n-propylbiguanid, F. 58,5—60°, aus II u. N³-n-Propyl-dicyandiamid (VII); N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-äthylbiguanid, F. 113—114°, Acetat, F. 160—161°, aus II u. N³-Äthyl-dicyandiamid (VIII); N¹-3,5-Dichlor-4-bromphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 251—252°, aus 3,5-Dichlor-4-bromanilinchlorhydrat u. N³-Isopropyl-dicyandiamid (IV); N¹-3-Chlor-4-methylphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 256°, aus IV u. 3-Chlor-4-methylanilinchlorhydrat; N¹-4-Chlor-3-methylphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 245°, aus IV u. 4-Chlor-3-methylanilinchlorhydrat; N¹-3,4,5-Trichlorphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 254—255°, aus IV u. 3,4,5-Trichloranilinchlorhydrat (V); N¹-3,4,5-Trichlorphenyl-N⁵-n-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 228—229°, aus N³-n-Propyl-dicyandiamid u. V; N¹-3,4,5-Trichlorphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 234—235°, aus I u. V; N¹-3,5-Dichlorphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 239—240°, aus 3,5-Dichloranilinchlorhydrat u. IV; N¹-3,4-Dijodphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 237°, aus 3,4-Dijodanilinchlorhydrat (VI) u. IV; N¹-3,4-Dijodphenyl-N⁵-n-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 226—227, aus VI u. VII; N¹-3,4-Dijodphenyl-N⁵-äthylbiguanidmonohydrochlorid, F. 212 bis 213°, aus VI u. VIII; N¹-3,4-Dijodphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 235°, aus VI u. I; N¹-3,4-Dijodphenyl-N⁵-methyl-N⁵-n-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 235°, aus VI u. IX; N¹-3,4-Dichlorphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 244—245°, aus 3,4-Dichloranilinchlorhydrat (X) u. IV; N¹-3,4-Dichlorphenyl-N⁵-n-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 237—238°, aus VII u. X; N¹-3,4-Dichlorphenyl-N⁵-äthylbiguanidmonohydrochlorid, F. 216°, aus X u. VIII; N¹-3,4-Dichlorphenyl-N⁵-sek.-butylbiguanidmonohydrochlorid, F. 250°, aus X u. N³-sek.-Butyl-dicyandiamid; N¹-3,4-Dichlorphenyl-N⁵-N⁵-diäthylbiguanidmonohydrochlorid, F. 231°, aus X u. N³-N³-Diäthyl-dicyandiamid; N¹-3,4-Dichlorphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 251—252°, aus X u. I; N¹-3,4-Dichlorphenyl-N⁵-methyl-N⁵-n-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 236°, aus X u. IX; N¹-p-Bromphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 246°, aus p-Bromanilinchlorhydrat (XI) u. IV; N¹-p-Bromphenyl-N⁵-n-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 221—222°, aus XI u. VII; N¹-p-Bromphenyl-N⁵-äthylbiguanidmonohydrochlorid, F. 233—234°, aus XI u. VIII; N¹-p-Bromphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 251°, aus XI u. I; N¹-p-Bromphenyl-N⁵-methyl-N⁵-n-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 251°, aus XI u. IX; N¹-p-Jodphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid; F. 239°, aus p-Jodanilinchlorhydrat (XII) u. IV; N¹-p-Jodphenyl-N⁵-n-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 222—224°, aus XII u. VII; N¹-p-Jodphenyl-N⁵-äthylbiguanidmonohydrochlorid, F. 239—240°, aus XII u. VIII; N¹-p-Jodphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 236—237°, aus XII u. I; N¹-p-Jodphenyl-N⁵-methyl-N⁵-propylbiguanidmonohydrochlorid, F. 238°, aus XII u. IX; N¹-m-Chlorphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 232°, aus m-Chloranilinchlorhydrat u. IV; N¹-m-Bromphenyl-N⁵-isopropylbiguanidmonohydrochlorid, F. 225°, aus m-Bromanilinchlorhydrat u. IV; N¹-4-Chlor-3-jodphenyl-N⁵-isopropyl-

biquanidmonohydrochlorid, F. 238°, aus 4-Chlor-3-jodanilinchlorhydrat (XIII) u. IV; N¹-4-Chlor-3-jodphenyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 198—199°, aus XIII u. VII; N¹-4-Chlor-3-jodphenyl-N⁵-äthylbiquanidmonohydrochlorid, F. 197—198°, aus XIII u. VIII; N¹-4-Chlor-3-jodphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 239—240°, aus XIII u. I; N¹-4-Chlor-3-bromphenyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 239°, aus 4-Chlor-3-bromanilinchlorhydrat (XIV) u. IV; N¹-4-Chlor-3-bromphenyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 197—198°, aus XIV u. VII; N¹-4-Chlor-3-bromphenyl-N⁵-äthylbiquanidmonohydrochlorid, F. 215—216°, aus XIV u. VIII; N¹-4-Chlor-3-bromphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 240—241°, aus XIV u. I; N¹-4-Chlor-3-bromphenyl-N⁵-methyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 232—232,5°, aus XIV u. IX; N¹-3,4-Dibromphenyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 240°, aus 3,5-Dibromanilinchlorhydrat (XV) u. IV; N¹-3,4-Dibromphenyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 217—218°, aus XV u. VII; N¹-3,4-Dibromphenyl-N⁵-äthylbiquanidmonohydrochlorid, F. 213—214°, aus XV u. VIII; N¹-3,4-Dibromphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 234—235°, aus XV u. I; N¹-3,4-Dibromphenyl-N⁵-methyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 234—235°, aus XV u. IX; N¹-3-Chlor-4-bromphenyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 237°, aus 4-Brom-3-chloranilinchlorhydrat (XVI) u. IV; N¹-3-Chlor-4-bromphenyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 217°, aus XVI u. VII; N¹-3-Chlor-4-bromphenyl-N⁵-äthylbiquanidmonohydrochlorid, F. 217°, aus XVI u. VIII; N¹-3-Chlor-4-bromphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 244°, aus XVI u. I; N¹-3-Chlor-4-bromphenyl-N⁵-methyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 234°, aus XVI u. IX; N¹-4-Brom-3-jodphenyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 239°, aus 4-Brom-3-jodanilinchlorhydrat (XVIII) u. IV; N¹-4-Brom-3-jodphenyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 232—233°, aus XVII u. VII; N¹-4-Brom-3-jodphenyl-N⁵-äthylbiquanidmonohydrochlorid, F. 200—201°, aus XVII u. VIII; N¹-4-Brom-3-jodphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 241—242°, aus XVII u. I; N¹-3-Chlor-4-jodphenyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 220—222°, aus 3-Chlor-4-jodanilinchlorhydrat (XVIII) u. IV; N¹-3-Chlor-4-jodphenyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 225°, aus XVIII u. VII; N¹-3-Chlor-4-jodphenyl-N⁵-äthylbiquanidmonohydrochlorid, F. 226—227°, aus XVIII u. VIII; N¹-3-Chlor-4-jodphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 231°, aus XVIII u. I; N¹-3-Brom-4-jodphenyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 236°, aus 3-Brom-4-jodanilinchlorhydrat (XIX) u. IV; N¹-3-Brom-4-jodphenyl-N⁵-n-propylbiquanidmonohydrochlorid, F. 227—228°, aus XIX u. VII; N¹-3-Brom-4-jodphenyl-N⁵-äthylbiquanidmonohydrochlorid, F. 220—221°, aus XIX u. VIII; N¹-3-Brom-4-jodphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylbiquanidmonohydrochlorid, F. 232—233°, aus XIX u. I. — Antimariamittel. (Schwz. PP. 259 648—259 677, sämtlich vom 8/10. 1946, ausg. 16/6. 1949. — 259 678—259 697, sämtlich vom 8/10. 1946, ausg. 1/7. 1949. — 259 698—259 705, sämtlich vom 8/10. 1949, ausg. 16/7. 1949. — 259 706—259 712, sämtlich vom 8/10. 1946, ausg. 1/7. 1949. — 259 713 u. 259 714, beide vom 8/10. 1946, ausg. 16/7. 1949. — Sämtlich E. Priorr. 8/10. 1945 u. 17/9. 1946. — Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 254 800.) STARGARD. 4807

H. Lundbeck & Co., Kemisk Pharmaceutisk Laboratorium A/S., Kopenhagen, Dänemark (Erfinder: H. O. Hübner), Herstellung von anästhetisch wirksamen Anisolen von Phenol- oder Thiophenolmonocarbonsäureamid. Man setzt Anisole von Phenol- oder Thiophenolmonocarbonsäureamid mit tert. aliph. Aminen um, die in einer Alkylgruppe durch Halogen substituiert sind. Man kann auch mit doppelt durch Halogen substituierten aliph. KW-stoffen umsetzen, wobei aber nur eine Halogengruppe mit dem Amid reagieren soll. Anschließend wird in diesem Falle weiter mit einem Dialkylamin kondensiert. Man kann auch von Anisolen der Phenol- oder Thiophenolmonocarbonsäureamide, -anhydride u. -ester ausgehen u. diese mit einem Trialkylamin umsetzen, die in einer Alkylgruppe durch eine Aminogruppe substituiert sind. — Z. B. wird β-Chlortriäthylaminhydrochlorid mit NaOH in Bzl. gelöst u. mit o-Methoxybenzoesäureamid zu N-Diäthyl-[o-methoxybenzamido]-äthylaminhydrochlorid umgesetzt. Weiter wird die Herst. von N-Diäthyl-[m-butoxybenzamido]-äthylaminhydrochlorid, farbloses Öl, N-Diäthyl-[m-butylmercaptoxybenzamido]-äthylaminhydrochlorid, Citrat, F. 74°, beschrieben. (Schwed. P. 125 284 vom 16/12. 1946, ausg. 28/6. 1949. Dän. Prior. 19/10. 1946.)

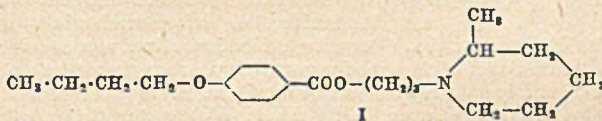
J. SCHMIDT. 4807

Richard Gubner, Brooklyn, N. Y., Beseitigung der schädlichen Nebenwirkungen salicylsäurehaltiger Heilmittel. Gegen Rheumatismus u. rheumat. Arthritis wirksame, salicylat-haltige Heilmittel, bes. Acetylsalicylsäure (I), die bei längere Zeit hindurch erfolgender, täglich mehrere g betragender Verabreichung Vergiftungserscheinungen hervorrufen würden, können trotzdem ohne schädliche Nebenwrgk. genommen werden, wenn sie (bes. als I) mit $\frac{1}{3}$ bis der 10fachen, bes. $\frac{3}{4}$, Menge [bes. als Ca-Succinat (II)] Bernstein-säure, bzw. deren NH₄-, Alkali- oder Erdalkalisalz, bes. II, vermischt werden, dabei aber

sonst keine bei längerer Verabreichung schädlichen Abführ- oder andere Mittel enthalten. — Wird eine Mischung aus 76 (Teilen) II u. 100 I in bekannter Weise zu Tabletten [jede mit 2,8 (grain) II u. 3,7 I] verarbeitet, so können täglich 8—15 Stück davon 2 Monate lang ohne eine der bei I sonst auftretenden schädlichen Wirkungen eingenommen werden. (A. P. 2 471 394 vom 30/9. 1946, ausg. 24/5. 1949.) **ASMUS. 4807**

Abbott Laboratories, North Chicago, Ill., V. St. A., Herstellung von 3-[β -Diäthylaminoäthyl]-3-phenylbenzofuran-2-on (I). Man behandelt 3-Phenylbenzofuran-2-on (II), das in 3-Stellung durch ein Alkaliatom substituiert ist, mit einer den β -Diäthylaminoäthylrest abgebenden Verb., z. B. in der Weise, daß man auf ein Reaktionsgemisch aus II u. einer Suspension von fein verteiltem Na in einem Toluol-Bzl.-Gemisch β -Diäthylaminoäthylchlorid (III) zur Einw. bringt. Man kann zu diesem Zweck z. B. eine Suspension von 34,5 g Na (oder die entsprechende Menge Na-Amid, -Alkoholat, -Hydrid) in 300 cm³ Toluol u. 2 Liter Bzl. unter Rühren u. Erhitzen allmählich mit 315 g II versetzen, zu dem Gemisch nach Abkühlen mit Eiswasser 227 g III zusetzen u. das Ganze 60 Stdn. bei n. Temp. rühren, das Reaktionsprod. mit HCl extrahieren, aus dem HCl-Extrakt mit überschüssigem Na₂CO₃ die Base freimachen u. mit Ae. extrahieren, den Ae. abstreifen u. den Rückstand fraktionieren u. erhält I, Kp., 195°, n_D²⁵ = 1,5312, das als *Spasmolyticum* geeignet ist. Optimale Dosis bei oraler u. parenteraler Zufuhr 0,05—0,15 g. Zur Erzielung rascher Wrkg. kann I zweckmäßig in Form wasserlösl. Salze, z. B. der H₂SO₄, H₃PO₄, Lävulin-, Schleim-, Wein-, Essigsäure, auch in Form quaternärer Ammoniumverbb., z. B. als *Brommethylat*, zur Anwendung kommen, das stärker wirksam als I selbst ist. (Schwz. P. 258 586 vom 8/3. 1946, ausg. 1/6. 1949. A. Prior. 9/3. 1945.) **STARGARD. 4807**

Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind., V. St. A. (Erfinder: S. M. McElvain und T. P. Carney), Herstellung von 3-[2'-Methylpiperidino]-propyl-p-n-butoxybenzoat (I) oder dessen Hydrohalogeniden. Man setzt p-n-Butoxybenzoesäure mit 3-(2'-Methylpiperidino)-propylalkohol oder dessen Chlorid, bes. in Ggw. von Lösungsmitteln, um u. setzt anschließend, gegebenenfalls das Chlorid mit Alkalicarbonat zum freien Ester um. Als Lösungsmittel sind für den Alkohol Bzl. u. für das Chlorid Isopropylalkohol bes. geeignet. I (*Hydrochlorid*, F. 147 bis 149°) wird von den Schleimhäuten schnell resorbiert u. wirkt als *Anätheticum*. Es zeichnet sich durch langdauernde Wrkg., geringe Toxizität u. das Fehlen von Reizerscheinungen aus. — Beispiele. (Schwed. P. 124 998 vom 22/5. 1946, ausg. 24/5. 1949. A. Prior. 30/6. 1945.) **J. SCHMIDT. 4807**

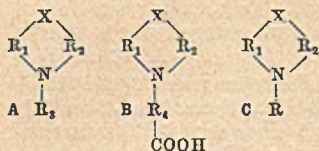


Knoll Akt.-Ges. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., Deutschland, 2-[$\Delta\omega$ -Butenyl]-chinclin-4-carbonsäure (I), das wegen seiner guten *harttreibenden Wrkg.* bei geringer Toxizität als *Therapeuticum* dienen soll, erhält man durch Rk. von Hexen-(1)-on-(5) (II) mit Isatin (III) in Ggw. von Alkalien. Zu diesem Zweck kann man z. B. ein Gemisch aus 100 g III, 80 g II, 750 cm³ A. u. 360 cm³ 33% ig. NaOH mehrere Stdn. erhitzen, den A. abdestillieren, den Rückstand mit W. verdünnen, u. nach Ausschütteln mit Ae., Durchleiten von Luft durch die wss. alkal. Lsg. mit verd. Säure versetzen u. erhält I als gelblichen, krist. Nd., F. 142° (aus A.), lösl. in A. u. Aceton, liefert schwerlösl. Erdalkalisalze. (Schwz. P. 258 453 vom 4/7. 1942, ausg. 2/5. 1949. D. Prior. 18/7. 1941.) **STARGARD. 4807**

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, 2-[p-Aminobenzolsulfonamido]-4,6-dimethoxyypyrimidin (I) erhält man durch Rk. von 2-Amino-4,6-dimethoxyypyrimidin (III) mit p-Acetylamino benzolsulfonylhalogeniden zweckmäßig in organ. wasserfreien Lösungsmitteln u. in Ggw. säurebindender Mittel u. anschließende Hydrolyse der Acetylgruppe. Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 23,4 (Teilen) p-Acetylamino benzolsulfonsäurechlorid, 15,5 III (aus 2-Amino-4,6-dichlorypyrimidin u. Na-Methylat nach J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 732) u. 30 Pyridin 15 Min. auf 65° u. 16 Stdn. auf 40°, verreibt den entstehenden tiefroten fluoescierenden Sirup mit W. u. krist. die anfallende rosafarbene körnige M. nach Waschen mit Methylalkohol u. W. aus wss. β -Äthoxyäthanol um, so erhält man 2-[p-Acetylamino benzolsulfonamido]-4,6-dimethoxyypyrimidin, Kristalle, F. 235°, u. hieraus durch Hydrolyse I, F. 175°. I zeichnet sich durch langdauernde *therapeut. Wrkg.* aus u. wird z. B. in Form seines Na-Salzes bei oraler Verabreichung an Mäuse unter Bldg. einer maximalen Konz. von 14 mg/100 cm³ rasch absorbiert, wobei die Blutkonz. nach 24 Stdn. noch 12 mg/100 cm³ beträgt (analoge Werte unter gleichen Bedingungen bei 2-Sulfanilamidopyrimidin nur 0,6 mg/100 cm³; bei 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin 4 mg/100 cm³; bei 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin 0 mg/100 cm³). (Schwz. P. 258 711 vom 21/12. 1944, ausg. 16/5. 1949. E. Prior. 1/12. 1943 u. 21/9. 1944.)

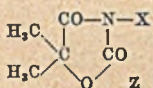
STARGARD. 4807

Ciba Soc. An., Basel, Schweiz (Erfinder: K. Miescher und A. Marxer), *Herstellung von neuen Imidazolinen*. Man setzt reaktionsfähige Ester von 2-Oxyalkylimidazolinen mit Verbb. des Typus A um oder bringt Carbonsäuren der Zus. B mit Alkylendiaminen zur Rk., die die NH_2 -Gruppen an benachbarten C-Atomen enthalten (R_1 u. $\text{R}_2 = \text{X}$ u. N verbundene o-Phenylengruppen; $\text{X} = \text{S}$ oder O als Glieder des N-haltigen Ringes; $\text{R}_3 =$ reaktionsfähiger, bei der Rk. sich absplattend Rest; $\text{R}_4 =$ Alkylgruppe oder deren reaktionsfähige O-Derivate).



Die Prodd. weisen die Zus. C auf (R_1 , R_2 u. X wie oben; $\text{R} =$ Imidazolin-2-alkylrest). Die Prodd. sind *Heilmittel*, zum Teil bes. mit spasmolyt. Wirkung. — 79,7 Gewichtsteile Phenthiazin u. 31,0 Gewichtsteile 2-Chlormethylimidazolhydrochlorid werden in 200 Volumenteilen o-Dichlorbenzol 14 Stdn. bei 150° kondensiert. Man erhält 2-[Phenthiazinyl-(N)-methyl]-imidazolinhydrochlorid (I), F. 241—243°. Weiter wird die Herst. folgender Verbb. beschrieben: 2-[Phenoxazinyl-(N)-methyl]-imidazolinhydrochlorid (II), F. 238—239°, 2-[2'-Methoxyphenthiazinyl-(N)-methyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 211—213° u. 2-[2'-Oxyphenthiazinyl-(N)-methyl]-imidazolinhydrochlorid. (Schwed. P. 124 871 vom 14/2. 1948, ausg. 19/4. 1949. Schw. Priorr. 14/2. u. 24/12. 1947.) J. SCHMIDT. 4807

Abbott Laboratories, North Chicago, V. St. A., 3.5.5-Trimethyloxazolidin-2.4-dion (I), das wegen seiner krampf- u. zuckungslindernden Wrkg. als *Therapeuticum* dienen soll, erhält man durch Behandeln einer Verb. der Zus. Z ($\text{X} =$ ein bei der Rk. sich absplattend Rest) mit einem Methylierungsmittel, z. B. durch Einw. von Dimethylsulfat (II) auf 5.5-Dimethyloxazolidin-2.4-dion (III) oder dessen Alkalisalze; bzw. von Methylhalogeniden auf ein Ag- oder Alkalisalz von III. III selbst erhält man durch Rk. eines entsprechenden Ketons mit Cyaniden oder Rhodaniden u. erforderlichenfalls anschließende Entschwefelung des Reaktionsprod., oder durch Kondensation von α -Oxycarbonsäureamiden mit Chlorameisensäureäthylester, oder von α -Oxycarbonsäureestern mit Harnstoff oder mit Guanidin u. nachfolgende Hydrolyse. Man gibt z. B. zu einer Lsg. von 72 g III in 400 cm^3 W., die 30 g NaOH enthalten, bei höchstens 50° unter Rühren tropfenweise 85 g II, extrahiert das Reaktionsgemisch mit Ae. u. arbeitet den Ätherextrakt wie üblich auf. Man erhält I, Kp., $82\text{—}85^\circ$ (aus A. oder W. große Prismen, F. $45\text{—}46^\circ$). — Weiteres Beispiel. (Schwz. P. 258 454 vom 11/3. 1946, ausg. 1/6. 1949. A. Prior. 18/7. 1941.) STARGARD. 4807



G. Analyse. Laboratorium.

—, *Ein Schnelzpunktsbestimmungsapparat mit reflektiertem Licht*. Beschreibung eines F.-Bestimmungsapp. mit seitlicher Lichtquelle. Durch denselben Lichteinfall wird Blendwirkung vermieden. Das Bild der Substanz vor dem Hg des Thermometers wird durch eine Linse vergrößert. Es werden außerdem einige Modifikationen der Thermoregulation beschrieben. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 64. Jan. 1949.) KRONEBERG. 5018

F. A. Meier, Eine neue und genaue Nullmethode zur Messung der Oberflächenspannung. Beschreibung einer einfachen App. zur schnellen Best. der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Ein zylindr. Chromnickeldraht (Durchmesser $\sim \frac{1}{2}$ mm) hängt in einem mit der betreffenden Fl. gefüllten Glasgefäß. Auf den Draht wirken außer der Schwerkraft folgende 2 Kräfte: 1. Auftrieb u. 2. Oberflächenspannung, die einander entgegengerichtet sind. Durch einen einfachen Ansatz ergibt sich die Oberflächenspannung T zu $T = r \cdot h \cdot g \cdot \rho / 2$ ($r =$ Radius des Drahtes, $h =$ Länge des in die Fl. eintauchenden Drahtes, $g =$ Schwerkraft, $\rho =$ D. der Flüssigkeit). Der Draht ist oben an dem Hebelarm einer Torsionswaage aufgehängt, deren Genauigkeit $\frac{1}{10}$ mg beträgt. Der Durchmesser des Drahtes wird mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Für W. wurde bei 16° eine Oberflächenspannung von 72,9 dyn/cm gemessen. (School Sci. Rev. 30. 370—73. Juni 1949.) STUDDT. 5048

Jean Le Bot, Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstante und der Absorption bei 3000 Megahertz. Vf. beschreibt eine nach der Meth. von ROBERTS u. v. HIPPEL (vgl. C. 1947. 326) arbeitende App. zur Messung von ϵ' u. ϵ'' bei $\lambda = 10$ cm: Die Probe füllt den Endabschnitt eines Hohlleiters. Mittels Sonde mißt man das stehende Wellenfeld der H_{10} -Schwingung in dem vor der Probe befindlichen Teil des Hohlleiters aus. Mitt. über Ergebnisse wird angekündigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 749—51. 28/2. 1949.) W. MAIER. 5052

W. L. G. Gent, Die Messung von Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten mittels einer Frequenzabweichungsmethode. Es wird eine Frequenzabweichungsmeth. zur Messung

relativ kleiner DEE. von Fil. beschrieben, die einen dauernden Vgl. mit einer Standardkapazität durch Eichung mit einem Kristallosillator erlaubt. (Trans. Faraday Soc. 45. 753—59. Aug. 1949. London Bridge, Guy's Hosp. Med. School, Chem. Dep.) NIEMITZ. 5052

Gilbert Kivenson, Albert Roth und Myrtle Rider, *Einige neue technische Hilfsmittel für den Bau spektrographischer Absorptionzellen*. Zur Kontrolle der Zus. von Butadien-Styrol-Mischungen sind automat. Infrarot-Analysatoren u. dafür Absorptionzellen entwickelt, welche mit Drucken von 300—350 kg/cm² beansprucht werden können. Als Fenstermaterial diente Quarz, damit bei den relativ hohen Drucken eine genügende Konstanz erreichbar ist. Die eigentlichen, auf die Strahlung ansprechenden Organe, z. B. Bolometer, Photozellen usw., werden nicht erwähnt. Aber für deren Fassungen werden die Konstruktionseinzelheiten u. Materialfragen, Einlöten von Quarz in den Metallrahmen usw. eingehend beschrieben. Bei der automat. Beobachtung der Vorgänge bei dem Wachsen von Pflanzen sind solche gelötete Quarzzellen mit Erfolg verwendet. — Beschrieben wird auch die Herst. von Zellenfassungen für mittlere Drucke (ca. 150 kg/cm²), welche die Durchlässigkeit von AgCl ausnützen. (J. opt. Soc. America 39. 484—86. Juni 1949. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) MICHELSEN. 5063

A. H. C. P. Gillieson, *Eine neue Anordnung für einen Gitterspektrographen*. Für Gitterspektrographen wird im allg. die ROWLAND- oder WADSWORTH-Anordnung verwendet. Vf. beschreibt einen neuen Aufbau mit einem ebenen Gitter u. einem Konkavspiegel. Vor- u. Nachteile der hierdurch erzielten Trennung von Beugung u. Fokussierung werden theoret. u. experimentell untersucht. (J. sci. Instruments 28. 335—39. Okt. 1949. Harwell, Berkshire, Atomic Energy Res. Establ.) E. REUBER. 5063

D. M. Smith, *Spektroskopie in der Industrie*. Überblick über moderne Methoden u. Apparate. Vf. diskutiert u. a. die Beobachtung chem. Prozesse u. Stoffe, wie *Vilamine*, *Hormone*, mittels UV-Absorptionsspektren sowie die Analyse von *KW-stoffgemischen*, *synth. Gummi* u. Isomeren mit dem Infrarotspektrum. (Metal Ind. [London] 75. 149—50. 19/8. 1949. Wembley, Johnson, Matthey & Co., Ltd.) MEYER-WILDHAGEN. 5036

Lucien Poujade, *Verwendung von Lyphanstreifen zur colorimetrischen pH-Messung aller Substanzen im Bereich von pH 0 bis pH 14*. Beschreibung der Lyphanstreifen u. ihrer Verwendung zur Messung des pH-Wertes u. des Pufferungskoeffizienten. Zu letzterer Best. wird festgestellt, wieviel n/10 NaOH bzw. HCl nötig sind, um den pH-Wert von 100 cm³ der zu messenden Lsgg. um 0,3 zu ändern. Gut gepufferte Lsgg. verbrauchen 5 cm³ u. mehr, schwach gepufferte unter 1 cm³. (Rev. techn. Ind. Cuir 41. 105—06. Juni 1949.) GERTH. 5066

Charles H. Lindsley und John H. Yoe, *Acidimetrische Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft*. Vff. entwickeln eine Meth. zur Best. von bis zu 0,005 Vol.-% CO in der Luft mit einer Genauigkeit von 0,001%. Die zu untersuchende Luft wird mit 1,0—1,5 Liter/Min. Strömungsgeschwindigkeit nach vollständiger Trocknung u. Entfernung des CO₂ über 2 g eines auf 100° erwärmten *Hopcalit*-Kontaktes (Basis: CuO, MnO₂, Korngröße 14—18 Maschen) geleitet u. das CO zu CO₂ oxydiert. Letzteres reagiert mit 0,005 mol. Ba(OH)₂-Lsg. unter Bldg. von BaCO₃. Überschüssiges Ba(OH)₂ wird durch 0,00447 mol. Oxalsäure (I) gegen Thymolphthalein zurücktitriert. Das Verhältnis tatsächlicher zu theoret. Verbrauch (wenn kein CO vorhanden wäre) entspricht dem CO-Geh. der Luft (10 cm³ I entsprechen 1 cm³ CO). Bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator Werte um +0,001% korrigieren. Vff. vergleichen ihre Meth. mit der von TEAGUE (Ind. Engng. Chem. 12. [1920.] 964) entwickelten Meth. der Oxydation von CO durch J₂O₅ bei 140° u. Titration des entstandenen J₂ mit Na₂S₂O₃; Abweichung ±0,01%. (Analytic. Chem. 21. 513—15. April 1949. Charlottesville, Va., Univ.)

KLASSE. 5088

B. J. Purser, *Die Bestimmung von Acetylen in Luft*. Von verschied. Absorptionsmitteln für C₂H₂ erwies sich Aceton als bes. wirksam. In 3 hintereinandergeschalteten, mit Glasperlen gefüllten u. mit festem CO₂ gekühlten Pipetten hielt es aus einem Luftstrom von höchstens 2 Liter/Min. C₂H₂ vollständig zurück. — Zur colorimetr. Best. nach COULSON-SMITH u. SEYFANG (Analyst 67. [1942.] 39) werden 20 ml der aufgefüllten Acetonlsg. mit 20 ml W. u. 2 ml Reagens [wss.-ammoniakal. CuCl mit NH₂OH·HCl u. Ghattigum als klar lösl. Schutzkoll. anstatt Stärke] versetzt. Die rote Färbung ist zwischen 5 u. 10 Min. nach dem Zusatz konstant. Sie wird durch ein SPEKKER-Absorptiometer mit Blaufilter gemessen u. der entsprechende Geh. aus einer Eichkurve entnommen. — Die Empfindlichkeit ist 1:1500000 Vol. C₂H₂ zu Luft, der Fehler ±5%. (Analyst 74. 237—39. April 1949. Porton, Wilts., Chem. Defence Exp. Establishment.) BLUMRICH. 5088

H. M. Custance und M. Higgins, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Amylacetaldampf in der Luft*. Die Farb-Rk. von KOMAROWSKY zwischen höheren Alkoholen, aromat. Aldehyden u. H₂SO₄ ist zur spezif. colorimetr. Best. in reinem A. absorbierter Dämpfe von Isoamylacetat mittels *p*-Dimethylaminobenzaldehyd geeignet, wobei die

ermittelten, günstigen Bedingungen (Konz. von Aldehyd, A., W. u. H_2SO_4 , Temp., Zeiten, Blindwertabzug) genau einzuhalten sind. — Nur n-Amyl- u. Isobutylester stören. Die Meth. ist für kleine Gehh. der außerdem unspezif. Verseifungsmeth. vorzuziehen. (Analyst 74. 310—15. Mai 1949. Ascot Vale, Vict., Australien, Dep. Supply, Def. Res. Labor.)
BLUMRICH. 5088

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Thérèse Dupuis und Clément Duval, *Über einige Tatsachen bezüglich der gewichtsanalytischen Bestimmung der Anionen*. Mit Hilfe der Thermowaage von CHEVENARD wird eine Thermolyse verschied. Ndd., die allg. zur Best. der Anionen dienen, ausgeführt. Eine Kurve zeigt die Thermolyse eines feuchten Nd. von $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$, der HNO_3 u. W. bis zu 180° verliert. Der lufttrockene Nd. verliert bis zu 180° $2HNO_3$, jedoch kein Wasser. Ein von 180 — 410° verlaufender waagerechter Absatz entspricht der Formel $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Von 410 — 540° entweichen aus 2 Moll. der Verb. 6 Moll. NH_3 u. 3 Moll. H_2O . Die Kurve zeigt dann einen Haken, der eine weitergehende Zers. wiedergeben dürfte u. steigt dann wieder an, was einer vorübergehenden Red. des Mo entspricht. Darauf folgt eine Wiederoxydation zu $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Das Gebiet der Calciniierung liegt bei 600 — 850° , worauf MoO_3 rasch sublimiert. In derselben Weise werden zahlreiche andere Ndd. untersucht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 51—53. 4. 7. 1949.)

WESLY. 5106

A. J. Nutten und L. Sabiston, *Neue Methode zur Abscheidung des Phosphat-Ions in der elementaren qualitativen Analyse*. Vff. fanden, daß nach Abscheidung der H_2S -Gruppe vorhandenes PO_4^{3-} aus ganz schwach salzsaurer Lsg. mit einer Auflösung von frisch gefälltem $Ti(OH)_4$ in $3n HNO_3$ unter Aufkochen schnell u. quantitativ als Titan(IV)-phosphat niedergeschlagen wird. Im Filtrat sind u. a. die Metalle der $(NH_4)_2S$ -Gruppe einschließlich des Ti-Überschusses enthalten. Dieser sowie Fe, Cr u. Al fallen dann in Ggw. von NH_4Cl mit NH_3 usw. wie üblich aus. (Analyst 74. 239—43. April 1949. Aberdeen, Univ., Dep. of Chem.)

BLUMRICH. 5106

H. Kubli, H. Hepenstrick und W. D. Treadwell, *Zur Kenntnis der Folgetitration der Halogenide mit Silberion*. Während bei der langsamen Titration von J^- , Br^- u. Cl^- mit Ag -Ion bei starker Rührung sich das Potential einer Silbersonde ständig zum endgültigen Gleichgewicht einstellt, zeigt die Folgetitration eines Gemisches der Halogenide Verzögerung in der Potentialeinstellung, veranlaßt durch Mischkristallbildung. Der Potentialverlauf ist dabei stark abhängig von der Fällungsgeschwindigkeit. — Aus dem Abstand der Sondenpotentiale einer Folgetitration von den entsprechenden Werten bei der Einzelfällung der Halogenide ergibt sich ein Maß für die veränderlichen Bildungsenergien der Mischkristalle. Um einen Einblick in die Verhältnisse der Mischkristallbildung während der Fällung zu gewinnen, wurde die Folgetitration von 10^{-2} mol. KJ + 10^{-2} mol. KBr + 10^{-2} mol. KCl mit 10^{-1} mol. $AgNO_3$ unter Verwendung einer genau arbeitenden automat. Potentialregistrierung durchgeführt. Um hierbei den Einfl. des zeitlichen Verlaufes möglichst ungestört beobachten zu können, wurde das $AgNO_3$ mit Hilfe einer automat. Vorr. kontinuierlich zugeführt. — Die bei der Folgetitration auftretenden Depolarisationserscheinungen werden diskutiert. Bes. ergab sich: nur das Jodion kann in der argentomet. Folgetitration der 3 Halogenide ohne spezielle Maßnahmen zur Verhinderung der Mischkristallbildung richtig titriert werden. (Helv. chim. Acta 32. 723—34. 2/5. 1949. Zürich, ETH, Labor. für anorgan. Chem.)

V. DECHEND. 5110

Jean Chauveau, *Bestimmung der Jodsäure und der Jodate durch Argentometrie*. Man löst eine höchstens 0,15 g JO_3^- -Ion enthaltende Probe in 15 — 20 cm³ dest. W., fügt 20 Tropfen HNO_3 u. 20 cm³ 0,1 n $AgNO_3$ -Lsg., füllt mit dest. W. auf 50 cm³ auf, filtert 25 cm³, versetzt mit 1 cm³ HNO_3 u. titriert den Überschuß an $AgNO_3$ mit 0,1 n $KCNS$ -Lsg. in Ggw. von Fe-Alaun zurück. 1 cm³ 0,1 n $AgNO_3$ -Lsg. entspricht $17,5$ mg JO_3^- -Iou. Der vom $AgJO_3$ eingenommene Raum verursacht unter den genannten Bedingungen einen Fehler von 0,1%. In Ggw. von Permanganaten fügt man vor dem Titrieren des $AgNO_3$ -Überschusses tropfenweise 5 cm³ reine HNO_3 u. 10% ige H_2O_2 bis zur Entfärbung zu. In Ggw. von Chromaten u. Bichromaten erhält man keine genauen Ergebnisse. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 613—14. Juli/Aug. 1949. Paris, Labor. Nationale de Centrale des Médicaments.)

WESLY. 5110

Hans Grothe und Michael Neckermann, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Wismut im Blei*. Nach einer Besprechung verschied. Verf. zur Best. von kleinen Bi-Mengen in Pb, die sich für Bleihütten als ungeeignet erwiesen, wird auf die colorimetr. bzw. photometr. Thioharnstoffmeth. nach MAHR bzw. nach GROSHEIM-KRYSKO näher eingegangen. Bei Ggw. von viel Pb ist jedoch bei dieser Meth. die Ausscheidung von Pb-Thioharnstoff störend. Dieser Nachteil wird bei dem von Vff. ausgearbeiteten Verf. vermieden, bei dem

zunächst zur Trennung des Bi vom Pb nach dem abgewandelten Verf. der **NORDDEUTSCHEN AFFINERIE** das Bi aus 2—4% salzsaurer Lsg. bei 90° als Sulfid gefällt u. bei dieser Temp. abfiltriert wird. Die weitere Best. des Bi wird dann colorimetr. als Bi-Thioharnstoff nach **MAHR** durchgeführt. Das neue kombinierte Verf. ist in 1¼ Stdn. auszuführen u. liefert, wie Beleganalysen zeigen, zuverlässige Werte u. ist bes. bei Bi-Gehh. von <0,01% erforderlich. Bei Bi-Gehh. >0,01% kann die Best. unmittelbar nach dem Verf. von **MAHR** vorgenommen werden. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 360—64. Dez. 1949. Claus-thal-Zellerfeld.) **MEYER-WILDHAGEN. 5110**

C. W. Ballard und E. J. Ballard, *Die colorimetrische Bestimmung von Wismutspuren in Blei*. Die Nachprüfung des Verf. von **ROBINSON** (C. 1939. II. 2356), das in der Abscheidung der Hauptmenge des Pb als Chlorid, Trennung des Bi durch Mitreißen mit einer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung u. colorimetr. Best. als Jodid beruht, ergab bei Bi-Gehh. über 0,002% zu geringe Beträge. Die Abhängigkeit vom p_{H} wurde untersucht u. ergab, daß die Fällung bis zu 0,0045% Bi bei Werten zwischen 6 u. 6,5 stets u. bei p_{H} 5 durch Koagulation des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ beim Kochen vollständig war, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des colorimetr. Thioharnstoffverfahrens. (Analyst 74. 53—54. Jan. 1949. Dagenham, Ess., May and Baker, Ltd., Analyt. Contr. Div.) **METZENER. 5110**

L. Deibner, *Jodometrische Mikrobestimmung des Eisens in zusammengesetzten, anorganischen Stoffen*. (Vgl. C. 1949. II. 149.) Man löst die anorgan. Stoffe oder die Aschen von Stoffen flüchtig. Herkunft (Wein, Traubensaft) in verd. HCl, neutralisiert mit NH_3 u. dann mit HCl gegen Bromphenolblau, fällt Fe, Cu u. Co mit einer Nitroso- β -naphthol-Lsg., filtriert den Nd. in einem Filtertiegel ab, glüht, löst die Oxide in mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzter Säure, versetzt mit NH_3 , filtriert das Co- u. Cu-freie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in einem Filtertiegel ab, wäscht, löst den Nd. in verd. HCl, verdrängt den O_2 aus der Lsg. durch Einleiten von CO_2 , versetzt mit KJ-Lsg. u. titriert nach einiger Zeit das freigewordene J mit n/150 oder n/75 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurück. (Chim. analytique [4] 31. 228—31. 253—57. Okt./Nov. 1949.) **WESLY. 5110**

N. S. Plotkin, Ju. I. Ussatenco und P. A. Bulachowa, *Schnellverfahren zur Bestimmung von Eisenoxydul in Agglomerat*. Die Best. von FeO in Agglomeraten wird durchgeführt durch Ermittlung der Gewichtserhöhung des Agglomerates nach einer Glühung bei 1000—1100° im O_2 -Strom. Unter diesen Bedingungen wird nur das FeO zu Fe_2O_3 oxidiert. Die Bestimmungsdauer beträgt 7—10 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 999—1000. Aug. 1949. Metallurg. Dsershinski-Werk.) **HOCHSTEIN. 5110**

A. T. Tschernyi und K. W. Podoinikowa, *Neue Halbmikrobestimmung von Schwefel in Gußeisen*. Bei dem vorgeschlagenen Verf. werden die Gußeisenproben derart zerkleinert, daß der Teilchendurchmesser nicht über 0,25 mm liegt. Das Verf. beruht auf einer Sinterung der Einwaage in einem glasierten Porzellanrohr mit einem Gemisch aus Oxalsäure u. metall. Ca-Spänen. Hierbei wird der S-Geh. des Gußeisens vollständig als H_2S ausgeschieden, der nach seiner Absorption als CdS u. ZnS auf n. jodometr. Wege bestimmt wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 849. Juli 1949. Lwow, Landw. Inst.) **HOCHSTEIN. 5110**

R. E. S. Martin, *Nickelniederschlag*. Vf. beweist in Form einer kleinen Rechnung, daß das Ausbleiben eines Ni-Nd. durch Zugabe von NH_4Cl in Gruppe III beim gewöhnlichen Analysengang nicht durch Unterschreiten des Löslichkeitsprod. von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ausbleibt, sondern infolge der Bldg. eines Ni(II)-Hexamminkomplexes. (School Sci. Rev. 30. 437. Juni 1949. Folkestone, Harvey Grammar Sch.) **STUDT. 5110**

M. Niessner, *Schnellerkennung von Leichtmetall-Legierungen*. Zur Identifizierung von Leichtmetall-Legierungen werden eine Reihe von Verff. aufgeführt, bei denen auf der Oberfläche durch Einw. von Säuren oder Laugen eine typ. Färbung hervorgerufen wird. Der Nachw. einzelner Elemente kann sodann ergänzend durch Tüpfelprobe erfolgen. Ferner ermöglicht die Messung der EMK. eines galvan. Elementes aus der Prüfliegierung u. einem Kupfer- oder Kohlestab u. Ammoniumchlorid als Elektrolyt eine direkte Sortierung der verschied. Al-Legierungen. Ein Betriebsgerät hierfür wird zur Zeit entwickelt. (Arch. Metallkunde 3. 305—06. Sept. 1949.) **V. RITTBERG. 5280**

Gerd Maassen, *Die spektralanalytische Bestimmung von Blei, Antimon, Eisen und Zink in Bronze und Rotguß*. Vf. berichtet über Verss., die betriebliche Unters. von Cu-Legierungen (GBz 10, Rg 9 u. Rg 5) mittels der quantitativen Spektralanalyse durchzuführen. In Frage kam die Best. von Pb, Sb, Fe u. Zn. Als Aufnahmegerät wird der UV-Spektrograph „Q 12“ der Fa. ZEISS verwendet; es wird jedoch darauf hingewiesen, daß der Spektrograph „Q 24“ mit seiner höheren Dispersion für die Unters. von Cu-Legierungen unbedingt zu empfehlen ist. Die Anregung erfolgt durch den mechan. gesteuerten Funken-erzeuger von O. FEUSSNER. Die quantitative Auswertung wird mit dem Schnellphoto-meter von ZEISS durchgeführt. Bei den Verss. kam es darauf an, die für die quantitative

Auswertung bei leitprobenfreier Durchführung geeignetsten Linien zu finden. Auf Grund zahlreicher Einzelverss. u. nach erfolgreicher Erprobung für Betriebsanalysen werden für ein leitprobenfreies Verf. genaue Arbeitsbedingungen angegeben. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 103—12. April 1949. Hamburg, Labor. der Norddeutschen Affinerie.)

BÖRSIG. 5280

Cie. Générale de Radiologie, Paris, Frankreich, Isolierung von unter Vakuum entstehenden Gasen, zum Beispiel für analytische Zwecke. Man bedient sich einer Vorr., in der die Gase abgebende Substanz durch eine Heizspirale erhitzt, die Gase aus dem Verdampfungsrohr mit Hilfe einer Hg-Dampfpumpe von hohem Anfangsdruck in einen zuvor evakuierten Behälter geleitet, dieser aus der Wirkungssphäre der Pumpe ausgeschaltet u. durch Hochdrücken einer Hg-Oberfläche aus einem gleichgroßen, darunter befindlichen Behälter mittels einer Luftpumpe von den bis auf Atmosphärendruck komprimierten Gasen, welche oben in einem Auffangrohr gesammelt werden, befreit wird. — Apparative Einzelheiten s. auch Zeichnungen. (F. P. 944 222 vom 12/3. 1947, ausg. 30/3. 1949.)

DONLE. 5027

Johnson Service Co., übert. von: **Henry Wohrer, Milwaukee, Wis., V. St. A., Hygroskopischer Meßwertgeber, 0,25 (in.)** breites u. 0,01 dickes Invarstahlband, das flach oder schraubengangartig gewickelt verwandt wird, ist einseitig mit einer an scharfkantigen Bohrungen im Band haftenden, biegbaren, in W. unlösl., gegen Fäulnis u. Schimmelbdg. beständigen, durch Feuchtigkeit sich ausdehnenden Schicht bedeckt, die durch Aufbringen einer Lsg. von 10 g reiner Gelatine in 100 cm³ dest. W. bei 130° F ohne Blasenbdg. unter Zugabe von je 2 Tropfen Glycerin u. CH₂O hergestellt ist. Ein solcher Körper zeigt über einen Bereich von >50° F temperaturunabhängig u. linear die relative Luftfeuchtigkeit an. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 469 537 vom 12/1. 1945, ausg. 10/5. 1949.)

B. SCHMIDT. 5049

G. Charlot, D. Bézier et R. Gauguin, Analyse qualitative rapide des cations. Paris: Dunod. 1950. (VII + 47 S. m. 5 Fig.) fr. 190,—.

K. Hanofsky und P. Artmann, Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse nach dem Schwefelnatriumringange. 4., völlig umgearb. u. verm. Aufl. Wien: Franz Deuticke. 1949. (165 S.)

Siegfried Strüger, Fluoreszenzmikroskope und Mikrobiologie. Hannover: M. & H. Schaper. 1949. (194 S.) DIN A 5. DM 13,—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Peter C. Bishop, Neue Faktoren in der chemischen Industrie. VI. bespricht neue App. Maschinen u. Verf.; ferner Verbesserungen in der O₂-, Äthylen-, H₂- u. N₂-Erzeugung; in der Koksofengasausnutzung u. bei der Verkokung; in der Lackindustrie, bei der Farbstoffherst. u. der H₂SO₄-Gewinnung in der Papierfabrikation; abschließend die Bedeutung der Fluor-Industrie. (Chem. Age 60. 43—46. 8/1. 1949.)

ROTTER. 5800

James P. Lawrie, Gummiauskleidungen für chemisch beanspruchte Behälter. Verschiedene Verwendungen und Anwendungsmöglichkeiten. Die Gummischicht wird auf die gesandstrahlte Metallfläche mit einem passenden Klebstoff aufgeklebt. Der Gummi wird zur Vermeidung von Blasenbdg. möglichst unter Druck vulkanisiert. Die Wahl der Gummimischung richtet sich je nach der Beanspruchung; die Widerstandsfähigkeit von hartem bzw. weichem Gummi gegenüber verschied. Säuren ist tabellar. angegeben. Die Imprägnierung der Gefäße kann auch durch Aufsprühen von *Latex*, Trocknen u. Vulkanisieren erfolgen. Wertvoll für viele Zwecke ist *Chlorkautschuk* mit bis 60% Cl₂; er ist in den üblichen Lösungsmitteln zu wenig viscosen Lsgg. auflösbar. (Chem. Age 60. 391—92. 12/3. 1949.)

FRIEDEMANN. 5814

J. Bruce Clemmer, Flotation. Literaturübersicht 1946—47 über Theorie u. Praxis des Flotierens sulfid. u. oxyd. Erze u. nichtmetall. Stoffe. — 58 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 28—32. 14/1. 1948. Tucson, Ariz., United States Bureau of Mines.)

GERHARD GÜNTHER. 5828

J. Bruce Clemmer, Flotation. Literaturübersicht 1947—48 über die Theorie u. Praxis des Flotierens von seltenen u. edlen Metallen, von sulfid. u. oxyd. Erzen, von Nichtmetallen u. von Kohle im Anschluß an die vorst. referierte Arbeit des Verfassers. — 49 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 41—44. Jan. 1949. Tucson, Ariz., United States Bureau of Mines.)

GERHARD GÜNTHER. 5828

André Julien Cabel, Frankreich, Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung gesättigter Lösungen, zum Beispiel von NaCl. — Zeichnungen. (F. P. 944 463 vom 18/2. 1947, ausg. 6/4. 1949.)

DONLE. 5821

Anna Krebs, Altdorf, Schweiz, *Laden von Zerstäubern für Öle, Farben, Lacke, Duftstoffe, Insekticide* u. ähnliche Stoffe. Eine Lsg. des zu zerstäubenden Stoffes in fl. C_2H_5Cl wird bei unter 12° (dem Kp. des C_2H_5Cl) in den Behälter des Zerstäubers gefüllt, der daraufhin geschlossen wird. Durch die Zerstäuberdüse wird CO_2 unter Druck (z. B. 8 at) eingeleitet, das sich bis zur Sättigung (Gleichgewicht) in der Lsg. löst. Nach Entfernen der Zuleitung wird das Düsenmundstück sofort verschlossen. (Schwz. P. 254 795 vom 4/2. 1948, ausg. 3/1. 1949.)

SCHREINER. 5825

John J. Naugle, New York, N. Y., V. St. A., *Klärmittel*. Den Metalloxyde u. Salze enthaltenden *Abfällen der Portlandzementfabrikation* gibt man einen Zusatz von anorgan. Mg-Verbb. im Verhältnis 70:30 bis 30:70, u. calciniert diese Mischung 5—30 Min. lang bei 600—800°. Das Prod. wird als Klärmittel verwendet für *Zucker- u. Fruchtsäfte, Pflanzen- u. Erdöl* u. für *Wasser*. (A. P. 2 469 512 vom 18/1. 1947, ausg. 10/5. 1949.)

OVERBECK. 5829

Kennfield and Kennedy Ltd., Kilmarnock, übert. von: Percival Lionel Boucher, Troon, Schottland, *Feine Filter*, bes. aus nichtrostendem Stahlgewebe, mit z. R. 100 000 Maschen/sq.in. lassen sich nicht ohne weiteres durch Spülen (auch bei Anwendung großer Flüssigkeitgeschwindigkeit) reinigen, weil die Oberflächenspannungskräfte der Fl. in den Maschen zu groß sind. Die Kräfte werden dadurch beseitigt, daß das Filter beiderseitig mit Schichten aus gröbermaschigem Drahtgewebe belegt wird. (A. P. 2 458 139 vom 11/10. 1947, ausg. 4/1. 1949. E. Prior. 15/10. 1946.)

B. SCHMIDT. 5831

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Kenneth E. Walker, Wilmington, Del., V. St. A., *Nichtbrennbare hydraulische Flüssigkeiten*, die nicht korrodieren, nicht schäumen, bei niedrigen Temp. nicht erstarren u. bei höheren Temp. nicht vergasen, Kautschuk oder andere Schlauchmaterialien nicht angreifen, über einen weiten Temperaturbereich eine ausreichende Viscosität besitzen u. bes. für Flugzeuge verwendbar sind, bestehen zum größten Teil aus W. u. 30—95% eines mehrwertigen Alkohols, wie Äthylen-, Diäthylen-, Triäthylen- oder Polyäthylenglykolen, den Monoäthyläthern der Glykole usw. im Gemisch mit 0,2—30 g eines lösl. Verdickungsmittels mit Mol.-Gew. über 1000 u. möglichst 2—4 C-Atome enthaltenden Alkylengruppen, wie Gummiarabicum (Ia), Gummighatti, polymerisierten Alkyläthern, die ein oder mehrere Male $-CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH_2OCH_2O-$, $-CH(CH_3)CH_2O-$, $-C(CH_3)_2CH_2O-$ usw. -Gruppen enthalten, Polyvinylalkoholderivv., Äthylenoxydpolymeren, wasserlösl. synthet. Polyamidderivv., bes. Alkalialzen von N-(Carboxyalkoxymethyl)-polyamiden, die die wiederkehrende Gruppe

$MOOC(Alk)OCH_2N-\overset{\cdot}{C}=X$ (M = Alkalimetall, Alk = Alkylen, X = O oder S) enthalten, sowie 0,1—5 g eines Korrosionsinhibitors, bes. Borax, pro 100 cm³ des W.-Glykol-Gemisches. — Hydraul. Fl., aus z. B. 24,5 (g) Carbowachs „6000“, 100 cm³ Grundgemisch (I) aus 35 Vol.-% Äthylenglykol (II) u. 65 Vol.-% W. haben folgende Eigg.: Viscosität bei 0° F 333 cSt; bei 100° F 27,1 cSt; Stockpunkt < -20° F; solche aus 1 polyacrylsäures K, 1 Na-Phosphat, 100 cm³ I aus 45 Vol.-% II u. 55 Vol.-% W., 234, 27,3, unter -20° F. — Zahlreiche weitere Beispiele. (A. P. 2 462 694 vom 9/10. 1946, ausg. 22/2. 1949.)

ROICK. 5835

W. R. Woolrich and Luis H. Bartlett, *Handbook of Refrigerating Engineering*. 3rd ed. London: Macmillan and Co. 1948. (XIII + 730 S.) s. 47. d. 0.

III. Elektrotechnik.

P. R. Coursey, *Festwiderstände für den Gebrauch in der Nachrichtenübermittlung unter besonderer Berücksichtigung der hochstabilen Widerstände*. Zusammenfassender Vortrag. Nach einem kurzen Überblick über die histor. Entw. u. die Konstruktion von acht verschieden. Widerstandstypen werden die charakterist. Eigg. derselben beschrieben. Ferner wird die Entw. der Kohlenstaubtype, die häufig als „hochstabiler“ Widerstand bezeichnet wird, um sie von den anderen Kohle- u. Kohleverbindungs-widerständen zu unterscheiden, die in höherem Maße sprunghaften Änderungen infolge von Alterserscheinungen unterworfen sind, besprochen. Die Herst. u. die wesentlichen elektr. u. Hochfrequenzeigg. solcher Widerstände werden beschrieben. (Umfangreiche Literaturangaben.) — Anschließend ein Diskussionsbericht. (Proc. Instn. electr. Engr. Part. III. 96. 169—86. Mai 1949.)

SCHRAMM. 5980

George Vinal, *Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der elektrochemischen Energiequellen*. Beschrieben werden einige neue Elementzuss.: 1. *Überchlorsäure-Fluorbor-säure-Batterie*. An Stelle der H_2SO_4 beim Pb-Akkumulator wird $HClO_4$ verwendet. Als Platten darf kein poröses akt. Material verwendet werden. Die Badspannung ist 1,92 V, je kg Gewicht liefert die Batterie 46 Wattstunden. 2. *Silberoxyd-Batterie*. Sie besteht aus Hg_2O , das zu Peroxyd oxidiert werden muß, Zn u. NaOH oder KOH. Je kg der kompletten Zelle werden theoret. 180 Wattstdn. geliefert, prakt. allerdings nur 30—80%. 3. *AgCl-*

Zellen. Vorher chlorierte Ag-Folien werden mit Papierstreifen u. Mg zu Spiralen aufgewunden. Beim Tauchen in Salzwasser ist die Zelle betriebsfertig. 4. *Trockenzellen* für tiefe Temperaturen. Beschrieben werden das Methylaminhydrochlorid-Element, das CaCl₂-Element u. das LiCl-Element. Alle sind bei Temp. bis -40° leistungsfähig. 5. *HgO-Element*. Es handelt sich um ein Trockenelement der alkal. Art aus HgO mit ca. 10% Graphit, Zn u. KOH. Die EK. ist ungefähr 1,3 V. Die hergestellten kleinen Elemente haben bei einer Arbeitsspannung von 1,25 V eine Leistung von 0,08 Wattstdn. je g. (Elektron Wiss. Techn. 3. 438—41. Nov. 1949. Washington.) J. FISCHER. 5984

H. Ifland, *Die Verwendung von Kupferoxydul-Gleichrichtern zur Messung kleinster Wechselspannungen*. Bei Verwendung von Cu₂O-Gleichrichtern in Meßgeräten läßt sich der negative Temperaturkoeff. der letzteren durch Wahl bestimmter Vorwiderstände kompensieren. Letztere wurden für Instrumente für 850, 1100, 2200 u. 11000 Ohm Wicklungswiderstand für vorgeschaltete SIEMENS-Trockengleichrichter bestimmt. Die für den Bau eines empfindlichen u. hinreichend hochohmigen Voltmeters mit verschied. Bereichen zweckmäßigste Schaltung wird angegeben, wobei der Gleichrichterkreis immer den gleichen optimalen Gesamtwiderstand hat. (Funk u. Ton 3. 449—54. Aug. 1949.) SACHSE. 5992

Solvay & Cie., Brüssel, Belgien, *Elektrolysezelle*, bes. für die *Chloralkalielektrolyse*, mit fl. Bodenkathode (Hg bzw. Alkali amalgam) u. (in geringem Abstand darüber horizontal) einer Graphitanode, die fest mit dem Zellendeckel verbunden ist. An dem (in seiner Höhe über dem Boden verstellbaren) Deckel verläuft rings ein über die Zellenwände greifender, in eine Dichtungsrinne tauchender, nach unten offener Mantel. Die Dichtungsrinne ist mit einer gegen die in der Zelle entwickelten Gase inerten, in der Wärme fl. werdenden Substanz, z. B. mit festem chloriertem Naphthalin, beschickt. Die Verflüssigung dieser Substanz erfolgt durch am Boden der Rinne verlaufende Heizelemente. — Abbildungen. (Schwz. P. 255 094 vom 16/9. 1946, ausg. 3/1. 1949. E. Prior. 17/9. 1945.) SCHREINER. 5957

Bell Telephone Manufacturing Co., Soc. An., Antwerpen, Belgien, *Aufbau eines festen Isolierkörpers an einer elektrischen Einrichtung*. Ein festes, mindestens teilweise aus einer polymerisierbaren Verb. (Polystyrol, -isobutylen, -äthylen oder Mischungen dieser) bestehendes Isolationsmaterial wird auf einem Teil des z. B. Kabels aufgebracht u. mindestens teilweise mittels eines fl. polymerisierbaren Materials, z. B. Styrol, gelöst, das dann in einen festen Zustand polymerisiert wird. Erfindungsgemäß wird dabei ein Material mitverwendet, das die Lsg. des polymerisierten Materials verzögert, da dieses sonst zu weich werden u. der gewünschte Erfolg nicht eintreten würde. Besteht das Isolationsmaterial z. B. aus einem Polystyrolband, das in mehreren Schichten um einen Kern gewickelt wird, wobei jede Schicht mit fl. polymerisierbarem Material bestrichen wird, so kann das Band vor dem Aufwickeln auf beiden Seiten mit Celluloseacetat überzogen werden oder das fl. polymerisierbare Material kann vor dem Aufstreichen mit Mineralöl verd. werden. Man kann dabei auch ein Band aus Fasermaterial verwenden, das nur auf einer Seite mit dem Polymerisat bedeckt u. dessen andere Seite mit dem polymerisierbaren Material bestrichen ist. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 261 196 vom 28/10. 1940, ausg. 1/8. 1949. E. Priorr. 25/7. 1939 u. 30/4. 1940.) BEIERSDORF. 5977

P. R. Mallory & Co., Inc., übertr. von: Franz R. Hensel, James W. Wiggs und Vernon E. Heil, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Legierung für elektrische Kontakte*. Eine gegen Funkenübergang, Sulfidbildg. u. Verschleiß beständige Legierung bes. für positive Gleichstromkontakte mit negativem Gegenkontaktteil aus W, W-Carbid, PtIr, PtRu, PtOsIr, PtPd, Pd, Ru, OsRh, Münz-Ag, Sterling-Ag u. a. oder aus einem Gemisch von W, Mo, deren Carbid, Borid, Nitrid einerseits mit Cu-, Ag-, Au-Legierung andererseits, besteht aus einer RuCoAu-Legierung, in der das Co sowohl mit dem Ru als auch mit dem Au eine feste Lsg. bildet u. die geringe Beimengungen von Ni, Fe, Ag, Cu, Pd, W, Mo enthalten kann. Die Zus. der Legierung ist 60—95 (%), z. B. 80, 65, 92 bzw. 75 Ru, 0,5—20, z. B. 5, 10, 3 bzw. 8 Co u. Rest, z. B. 15, 25, 5 bzw. 17 Au. Die vermahlene Legierungsbestandteile werden bei 5—50 t/sq.in. geformt u. dann bei 1000—1500° in Schutzgas gesintert. Oder es wird Ru- u. Co-Pulver derart gepreßt, daß das Ru vom Co abgedeckt ist, darauf wird beides bei 1100—1400° zu einem porösen Körper zusammengesintert u. der Körper schließlich bei 1200—1400° mit fl. Au getränkt. (A. P. 2 470 034 vom 27/11. 1945, ausg. 10/5. 1949.) B. SCHMIDT. 5979

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übertr. von: Adriaan Abraham Padmos und Evert Johannes Willem Verwey, Eindhoven, Holland, *Hochohm-widerstandskörper mit niedrigen Temperaturkoeffizienten*. Bei 1300—1400° geglähtes, mit ca. 4% TiO₂ (Rutil) u. 1,25% C vermischtes MgO wird mit A. 8 Stdn. in der Kugelmühle gemahlen, unter Verwendung von Nitrocellulose als Bindemittel zu Stäben gepreßt,

getrocknet u. in einem Mo-Rohr in einem reduzierenden Gasstrom (16 Liter/Min.) aus 90 (Vol.-%) N₂ u. 10 H₂ (Gasgemisch gereinigt durch Leiten bei 300° über mit Kieselgur vermischten Cu-Staub u. Trocknen mit festem KOH, fl. O₂ u. P₂O₅) ca. 6 Min. gesintert durch elektr. Erhitzen auf 1800—1900°. Der (durch Red. der Oxyde freiwerdende) O₂-Geh. des Gasstroms wird kontrolliert durch Anpassen des C-Geh. der Pulvermischung u. durch Regelung der Menge bzw. Geschwindigkeit des Gasstromes. Man erhält Widerstandsstäbe, die z. B. bei 18 mm Länge u. 1,35 mm Durchmesser einen Widerstandswert von $1,5 \cdot 10^4 \Omega$ bei n. Temp. (70% davon bei 300°) aufweisen. (A. P. 2 468 458 vom 3/5. 1946, ausg. 26/4. 1949. Holl. Prior. 29/4. 1942.)

SCHREINER. 5981

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: Gerrit Schmidt, Eindhoven, Holland, *Glühkathode für elektrische Entladungsröhren*. Das Heizelement ist umgeben von einem Zylinder (I) aus einer Legierung von Mo, Ni u. Fe, wobei das Mo 5—35 Atom-% u. das Ni den Hauptteil des Restes ausmacht. Der I trägt eine Schicht von Erdalkalioxyden. (A. P. 2 478 841 vom 22/3. 1943, ausg. 9/8. 1949. Holl. Prior. 5/6. 1940.)

KESEL. 5983

Otto Saladin, Schweizerhalle, Schweiz, *Sehr dünne Elektroden, besonders für Bleiakumulatoren (Starterbatterien)*. Statt der üblichen metall. Träger (Platten oder Gitter) wird ein papierdünner Träger aus Kunststoff (z. B. Zellstoff oder zellstoffhaltigem Material, bes. aber thermoplast. Polyvinyl- oder Polystyrolkunststoffen) mit einem Überzug aus Elektrodenmaterial als Aktivschicht bis zu einer Stärke von höchstens 0,15 (bes. höchstens 0,05) mm versehen. Das Trägermaterial kann durch Zusatz von Graphit-, Kohle- oder/u. Metallpulver elektr. leitend gemacht u. durch Pressen, Ziehen, Spritzen oder Gießen zu papierdünnen Folien geformt werden. Die Aktivschicht wird durch Spritzen, Kathodenzerstäubung, Aufdampfen oder Aufwalzen aufgebracht. (Schwz. P. 254 917 vom 4/7. 1946, ausg. 3/1. 1949.)

SCHREINER. 5985

John Markus and Vin Zeluff, Handbook of Industrial Electronic Circuits. New York, London: McGraw-Hill. 1948. (XV + 272 S.) s. 39.—

IV. Wasser. Abwasser.

Ernst Schmehle, *Zur Trinkwasserversorgung der Schwäbischen Alb*. Eine in Blaubeuren (bei Ulm) im Frühjahr 1947 aufgetretene Epidemie fieberhafter Magen- u. Darmkrankungen, die nach der Übereinstimmung des Auftretens der Krankheitsfälle mit dem Gebiet der Blaubeurer Trinkwasserversorgung aus dem Blauloch als Trinkwasserinfektion anzusprechen war, ging nach Wiederingangbringung der vorher mangelhaften Chlorung rasch zurück. Vereinzelt in benachbarten Versorgungsgebieten aufgetretene Infektionen weisen im Zusammenhang mit den abnormen Witterungs- u. Niederschlagsverhältnissen (tiefgefrorener Boden u. fast ausschließliches Abfließen der Überschwemmungswässer in Erdfälle) nicht nur auf die Notwendigkeit einer sorgfältigen Filtrierung des Trinkwassers der Talsohle, sondern auch auf eine systemat. Beseitigung bzw. Reinigung der Abwässer der Albhochfläche hin. (Gas- u. Wasserfach 90. 400—02. 31/8. 1949. Blaubeuren.)

MANZ. 6012

Carl Wilson, *Der Einfluß der Verbraucherleitungen auf Geruch und Geschmack des Versorgungswassers*. Nach Inbetriebnahme der Aufbereitungsanlage für ein H₂S-haltiges Quellwasser (Belüftung, Chlorung, Kalkung u. Recarbonisierung) trat mit dem prakt. O-freien, aber viel organ. Stoffe enthaltenden Reinwasser in dem mit dicken gelatinösen Schleimschichten belegten Verteilungsnetz erneute, stärkere H₂S-Bldg. unter Sulfatred. ein. Das Netz wurde abschnittsweise in der Nacht mit 50 g/m² gechlort u. anschließend gründlich gespült. (Water and Sewage Works 1948. 366, ref. nach Gas- u. Wasserfach 90. 362. 31/7. 1949.)

MANZ. 6016

—, *Wasserbehandlung durch einen Elektronenprozeß*. Feste Abscheidung von Härtebildnern lassen sich vermeiden, wenn das W. durch ein elektrost. Stromfeld geschickt wird. Der hierzu notwendige App. aus Bronze (genaue Beschreibung u. Abb. im Original) ist röhrenförmig u. enthält 2 zylinderröhrige, ineinandergesteckte Al-Elektroden, die mit dem W., welches zwischen ihnen hindurchfließt, keinen direkten Kontakt haben u. ein hohes Dielektrikum bilden. Sofern sich Härtebildner abscheiden, bleiben diese nach Durchströmen der Apparate in Suspension oder lagern sich in Schlammform ab. (Petrol. Times 53. 341—43. 20/5. 1949.)

KEGEL. 6028

James J. Priestley, *Behandlung der Gaswerkabwässer*. Erschwerung des Problems in den letzten 25 Jahren; Ursachen hierfür. Wrkg. der Gaswerkabwässer auf Flüsse. Beeinflussung der O₂-Absorption. Einzelbestandteile der Abwässer. Möglichkeiten zur Verringerung der Abwassermenge. Reinigungsmöglichkeiten. Forschungsergebnisse. Literatur. (Gas J. 260. (101.) 532. 537—39. 30/11.; 594. 599—600. 7/12.; 659—60. 665—66. 14/12. 1949.)

F. SCHUSTER. 6036

Walter Bückner, *Die Wirtschaftlichkeit der Faulgasgewinnung*. Durch wärmewirtschaftliche Betrachtung der zweckmäßigen Gestaltung u. des Betriebes einer Abwasserkläranlage mit beheiztem Faulraum wird gezeigt, daß die Faulgasgewinnung auch für kleinere Städtegewinnbringend ist. Ein völlig über dem Erdboden gebauter, beheizter Stahlbehälter ist am günstigsten. Durch Umhüllung mit Glaswand kann auch die Sonnenstrahlung ausgenutzt werden. Die Ausnutzung der im ablaufenden Schlammwasser enthaltenen Wärme deckt 60—80% des Wärmebedarfes; die günstigste Heizart hat sich Kreislaufwarmwasserheizung wirtschaftlich, die Dampfstrahlbeheizung betrieblich bewährt. Durch Verwertung des Faulgases als Stadtgas oder zur Kräfteerzeugung können 20, bei Erzeugung von Treibgas 100% der Gesamtkosten der Kläranlage gedeckt werden. (Gesundheitsing. 70. 252—59. Aug. 1949. Nürnberg.) MANZ. 6042

V. Anorganische Industrie.

G. Frederick Smith, *Überchlorsäure in Forschung und Industrie*. Überblick über die physikal. u. chem. Eig. der wasserfreien u. wasserhaltigen Überchlorsäure u. ihrer Salze, sowie über ihre Erzeugung u. Verwendung. Hierzu werden angeführt: Eisenbahnsignalaraketen mit Perchlorat, Sprengarbeit im Kohlenbergbau mit dem Carboxverf., anod. Reinigung von metall. Werkstücken in einem Überchlorsäurebad, elektrolyt. Erzeugung einer Glanzpolitur u. Passivierung auf Metallen. Weiter werden Verwendungsgebiete in der analyt. Chemie genannt. Ferner wird die trockene Umsetzung von NH_4 -Perchlorat mit Basen erwähnt, z. B. mit MgO für die Darst. des als Trocknungsmittel gebrauchten Mg -Perchlorats. (Chem. Prod. chem. News 12. [N. S.] 158—61. April 1949. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) METZNER. 6094

Food Machinery and Chemical Corp., New York, N. Y., übert. von: Frank S. Low, Bronxville, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Chlor*. Aus als Nebenprod. in techn. Prozessen anfallender HCl wird kontinuierlich durch Elektrolyse zusammen mit reduzierbaren Chloriden von mehrwertigen Metallen (Cu , Fe , auch Cr) Cl_2 hergestellt. CuCl -Lsg. wird z. B. in einem Turm im Gegenstrom zu HCl u. O_2 (Luft) in CuCl_2 -Lsg. umgewandelt u. diese gelangt als 5—17-, bes. 15% ig. Lsg. mit 5—25, bes. 20% Geh. an HCl in die elektrolyt. Zelle in einem $\frac{1}{2}$ —1 in. breiten Ringspalt zwischen 2 zylindr., coaxialen Graphit- (oder auch Kohle-) Elektroden, von denen die innere die Kathode bildet u. porös ist. Bei 0,72—2,69 V u. 42—509 Amp/ft² kathod. Stromdichte, bes. bei 1,24 V, 168 Amp/ft², 183 g/Liter CuCl_2 u. 2,7 gal/Stde. · ft.³ Strömungsgeschwindigkeit entwickelt sich an der Anode 99% ig. Cl_2 , das als Prod. abgeführt wird, während sich an der Kathode CuCl -Lsg. bildet, die durch die poröse Kathode hindurch ab- u. zum Turm zurückfließt u. dort wieder zu CuCl_2 oxydiert wird. Die Ggw. von HCl verhindert die Bldg. von Ndd . in der Zelle. Bei Verwendung von FeCl_3 wird eine 18% ig. Lsg. mit 20% HCl bei Raumtemp. bevorzugt. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 468 766 vom 7/4. 1944, ausg. 3/5. 1949.)

B. SCHMIDT. 6095

Rex R. Lloyd, Boulder City, Nev., V. St. A., *Gewinnung von reinem Magnesiumoxyd aus magnesiumhaltigen Mineralien*. Diese werden bei ca. 850° calciniert, auf ca. $\frac{1}{4}$ inch-Feinheit zerkleinert (Magnesit u. Brucit brauchen vor dem Zerkleinern nicht calciniert zu werden) u. im Gegenstrom mit ca. 4n HCl -Lsg. (die in einem späteren Verfahrensschritt als Mutterlauge anfällt) ausgelaugt, so daß eine schwach saure (pH 6—6,5) MgCl_2 -Lsg. anfällt, die mit CaCl_2 verunreinigt ist, während die Hauptmenge des Fe u. a. Verunreinigungen mit der Gangart im Rückstand verbleiben. Die filtrierte Lsg. wird mit genügend H_2SO_4 versetzt, um die Hauptmenge des gelösten Ca als CaSO_4 auszufällen, das abfiltriert wird. In die so vorgereinigte MgCl_2 -Lsg. wird ein Gemisch von HCl -Gas u. Wasserdampf (das bei einem späteren Verfahrensschritt als Nebenprod. anfällt) geleitet, wodurch reines $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Durch Filtrieren gewinnt man eine ca. 4n HCl -Mutterlauge (die zum Auslaugen frischer Mineralien wieder verwendet wird) u. krist. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das bei 900 (—1100)° zu reinem MgO calciniert wird. Das beim Calcinieren entstehende Gemisch von HCl -Gas u. Wasserdampf kehrt in den Kreisprozeß zurück: das bis ca. 250° entweichende Gemisch (viel Wasserdampf u. wenig HCl -Gas) wird mit zum Auslaugen neuer Mineralmengen verwendet, während mit dem über 250° entweichendem Gemisch (viel HCl -Gas u. wenig Wasserdampf) das $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgefällt wird. — Ausführliches Verfahrensschema. (A. P. 2 473 534 vom 23/1. 1942, ausg. 21/6. 1949.) SCHREINER. 6131

Marine Magnesium Products Corp., South San Francisco, Calif., übert. von: Robert E. Clarke, Palo Alto, und Neil R. Collins, Los Altos, Calif., V. St. A., *Herstellung von Magnesiumoxyd*. Ein Gemisch von neutralem MgCO_3 u. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [50—75% $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Teilchengröße weniger als ca. 3μ] wird auf höhere Temp. erhitzt, wobei ein Gemisch aus bas. MgCO_3 mit einem Rest an unzers. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entsteht. Nach der Zerstäubungs-

trocknung wird bei 535—980°, vorzugsweise 870°, calciniert, u. zwar so lange, bis der größte Teil in MgO übergeführt ist. Das calcinierte Material hat eine bestimmte Gitterstruktur. Analyse (in %): MgO 91,0, CaO 0,80, H₂O 4,01, CO₂ 3,19, SiO₂ 0,21, NaCl 0,30, SO₃ 0,43, Fe₂O₃ 0,02 u. Al₂O₃ 0,04. (A. P. 2480904 vom 25/6. 1946, ausg. 6/9. 1949.) NEBELSIEK. 6131

Harbison-Walker Refractories Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Robert D. Pike, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Gewinnung von praktisch reinem Mg(OH)₂ (und MgO) nach Ca(OH)₂ + MgCl₂ → Mg(OH)₂ + CaCl₂. Kalkstein (CaCO₃) oder Dolomit (CaCO₃·MgCO₃) wird calciniert, grobkörnig hydratisiert u. mit mindestens dem Doppelten der theoret. erforderlichen Menge MgCl₂-Lsg. versetzt. Der verhältnismäßig dünne Schlamm von mit nicht umgesetzten Resten Ca(OH)₂ u. adsorbiertem CaCl₂ verunreinigtem Mg(OH)₂ wird nacheinander durch eine Reihe von Eindickern geschickt u. dabei im Gegenstrom ausgewaschen. In jedem Eindicker wird die Suspension im oberen Teil stärker gerührt als in der unteren (Sedimentations-) Zone. Im letzten Eindicker wird eine kleine Menge MgCl₂-Lsg. zugefügt (das Verhältnis CaCl₂:MgCl₂ so 1 dadurch unter 3:1 gedrückt werden), damit restliches Ca(OH)₂ zu Mg(OH)₂ umgewandelt u. adsorbiertes CaCl₂ größtenteils durch MgCl₂ verdrängt wird. Das Ca-arme Mg(OH)₂ wird abgetrennt u. kann z. B. zu (totgebranntem) MgO calciniert werden, wobei adsorbiertes MgCl₂ nicht stört. Ausführliches Beispiel der Aufarbeitung von Dolomit unter Wiederverwendung aller anfallenden Nebenprod. innerhalb des Gesamtprozesses. Schemat. Darst. einer geeigneten Fabrikationsanlage. (A. P. 2465264 vom 22/11. 1944, ausg. 22/3. 1949.) SCHREINER. 6131

Dow Chemical Co., übert. von: Leslie Wayne Scoles, Midland, Mich., V. St. A., Herstellung von Magnesiumhydroxyd aus Salzlösungen. Eine natürliche oder künstliche Sole mit lösl. Mg-Salzen, wie z. B. Meerwasser, wird mit ca. dem Mg-Geh. entsprechender Menge Alkali oder Erdalkali (Kalkmilch) allmählich bei Normaltemp. u.mäßigem Rühren versetzt. Dabei flockt Mg(OH)₂ aus. Man schüttelt einige Zeit kräftig, um das Absetzen zu beschleunigen, u. trennt den Nd. von der Flüssigkeit. — 1 Ausführungsbeispiel. Vorr., Zeichnung. (A. P. 2479138 vom 2/3. 1942, ausg. 16/8. 1949.) NEBELSIEK. 6131

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Werner Engelhardt und Elisabeth Knoll, Studie über das Emaillieren legierten Stahles. Legierungsbestandteile im Stahl erschweren die Säuberung der Rohwarenoberfläche u. beeinflussen die Vorgänge beim Einbrennen des Emails. Durch Verlängerung der Abbrennzeit oder Erhöhung der Abbrenntemp. ist in Cl-haltiger Ofenatmosphäre die gleiche gewünschte Verzunderung der Oberfläche beim Abbrennen von legiertem Stahl zu erreichen, wie sie von unlegiertem Stahl bekannt ist. Die gleiche Beizwrkg. läßt sich durch Verlängern der Beizdauer u. Entfernen des Beizbastes durch Abwischen oder -bürsten erzielen. Ein Zusatz von 10% konz. HCl zu n. Beizbädern verkürzt die Beizdauer. Die Zus. des Emails ist so zu wählen, daß bei hoher Temp. lange eingebrannt werden kann. (Glashütte 75. 178—79. Febr. 1949. Aue bzw. Zwickau.) H. HOFFMANN. 6212

Leon Schätzer, Sanitäre Keramik. Es werden die Möglichkeiten u. Voraussetzungen dargelegt, die heute zur Herst. von Erzeugnissen der sanitären Keramik gegeben sind. Unter Berücksichtigung der Art des Scherbens u. der Verwendung wird die folgende Einteilung getroffen: Steinzeug, Feuerton, Vitreous China. Beschreibung der Zus. u. Darst. der Massen für Steinzeug u. Vitreous China, sowie Gießen u. weiteres Verarbeiten bis zum Glasieren u. Brennen, wobei Vf. aus wirtschaftlichen Gründen den Einbrand nach Möglichkeit vorzuziehen empfiehlt. Unter gleichen Gesichtspunkten wird über den ganz anders aufzubereitenden u. zu verarbeitenden Feuerton berichtet, dessen Scherben vor dem Glasieren engobiert wird. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Herst. von sanitärer Keramik sind die zur Verfügung stehenden Rohstoffe. Durch Verwendung von Feldspat-sanden in Verb. mit Kalkspat u. dichtsinternden Tonen kann der bestehende Engpaß auf dem Feldspatgebiet umgangen werden. Für weißbrennende Rohglasuren wird Krohnhammer Feldspat verwendet. (Glashütte 75. 214—17. April 1949.) ANIKA. 6216

D. S. Beljankin und B. W. Iwanow, Zur petrographischen Charakteristik der basischen feuerfesten Chrommagnesiummassen. Auf Grund früherer petrograph. Unters. (vgl. C. 1949. I. 125) wurden in den feuerfesten Chrommagnesiumsteinen eines 60 t-MARTIN-Ofen nach 184 Schmelzen 3 Zonen festgestellt: 1. eine unveränderte braune Zone mit klarerkennbaren schwarzen Chromitkörnern mit einem Silicatgeh. von 9,5%, 2. eine dunkelbraune Übergangszone von dichter feinkristallin. Struktur mit einem Silicatgeh. von 11,8% u. 3. eine schwarze heiße Zone mit stark mattem Glanz u. einem Silicatgeh. von 6,9%. Die Schliffunters. der 1. Zone ergaben das Vorhandensein von drei Elementen: 1. gröbere

Aggregatsplitter, zusammengesetzt aus feinen Periklaskörnern, 2. größere dunkelrote Chromitkörner u. 3. zwischengelagerter Silicatzement, gebildet aus Forsterit u. Monticellit. Die Periklaskörner haben infolge der Durchtränkung mit hochreflektierenden feinen isotropen Einschlüssen, vermutlich Magnesiumferrit, $MgO \cdot Fe_2O_3$, eine dunkelbraune Färbung; die Chromitkörner besitzen $N 2,08 \pm 0,02$; der festgestellte Forsterit mit $Ng' 1,672 \pm 0,002$ u. $Np' 1,642$ ist fast reines Magnesiumorthosilicat, $2MgO \cdot SiO_2$, ohne Beimischung von Fayalit, $2FeO \cdot SiO_2$. In der 2. Übergangszone zerfällt der Periklas in einzelne Körner, wobei gleichzeitig eine Ansammlung an Magnesiumferritstaub stattfindet; der Silicatteil dieser Zone besteht überwiegend aus Monticellit ohne Fe u. Forsterit mit $Ng' 1,656 \pm 0,002$ u. $Np' 1,644 \pm 0,002$, was dem n. $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ entspricht; ferner ist noch eine glasartige Phase mit $N 1,533-1,574$ vorhanden. In der 3. heißen Zone sind nur feine gewundene Streifen eines Silicatzoffes vorhanden, der zu einem Fe-haltigen Monticellit mit $Ng' 1,672 \pm 0,002$ u. $Np' 1,648$ gehört. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 14. 51-58. Febr. 1949.) R. RICHTER. 6218

Corning Glass Works, Corning, N. Y., übert. von: William H. Armistead, Corning, N. Y., V. St. A., *Für sichtbares Licht undurchlässige, für Infrarot aber durchlässige Gläser*. Gläser, die hauptsächlich aus SiO_2 , einem Alkali- (bes. Na-) Oxyd u. einem Erdalkali- (Mg-, Ca-, Sr- oder bes. Ba-) Oxyd bestehen, werden (bei 3 mm Dicke) durch Sb- u. Se-Gehh. undurchlässig für sichtbares Licht (Wellenlänge unter $0,6 \mu$), aber durchlässig für Infrarot (Wellenlänge über 1μ), mit ziemlich scharfer Trennlinie zwischen beiden Bereichen. Wird durch einen S-Zusatz ein Teil des Sb als Sulfid (statt Selenid) gebunden, verschiebt sich die Trennlinie in das Gebiet des sichtbaren Rots. Empfohlen werden ein Geh. an Sb (berechnet als Sb_2O_3) von 1,5-3%, an Se von 1-3% u. gewünschtenfalls an S von 0,5-1%. — Beispiel: Werden folgende Gemische (in Gewichtsteilen) reduziert geschmolzen: 375 (375; 375) Sand, 64 (64; 64) $BaCO_3$, 128 (128; 128) Na_2CO_3 , 5 (5; 5) Na_2SiF_6 , 15 (12,5; 10) Sb_2O_3 , 5 (5; 5) Se, 5 (2,5; —) S, 5 (5; 5) C, so erhält man Gläser der Zus. 70,7 (71,4; 72,2) SiO_2 , 9,4 (9,5; 9,6) BaO, 14,2 (14,3; 14,4) Na_2O , 0,9 (0,9; 0,9) Na_2SiF_6 , 2,9 (2,5; 1,9) Sb_2O_3 , 0,9 (0,9; 0,9) Se, 0,9 (0,5; —) S, die für sichtbares Licht rot (dunkelrot; schwarz) erscheinen. Weitere Mischungsbeispiele für schwarze Gläser. Diagramm der Durchlässigkeit der verschied. Beispielgläser über den in Frage kommenden Wellenlängenbereich. (A. P. 2 469 490 vom 6/11. 1944, ausg. 10/5. 1949.) SCHREINER. 6171

Corning Glass Works, übert. von: Harrison P. Hood, Corning, N. Y., V. St. A., *Geformter Glasgegenstand mit genau umrissenen Lochungen, Netzlinien oder Rillen*. Die Fertigung erfolgt durch Zusammenpressen von feinst gepulvertem Glasabfall in entsprechenden Formen mit Loch- oder Rillenerhebungen. Das Abfallglas soll sich aus ca. 60-83% SiO_2 , 0-6% Al_2O_3 , 1-21% K_2O u. 8-39% B_2O_3 zusammensetzen. Das Verhältnis $K_2O : B_2O_3$ soll $< 1,1$ sein. Derartige Glasabfall wird in einer Kugelmühle ca. 3 Stdn. zu Pulver zermahlen, bis ca. 90% oder mehr Teilchen < 100 Maschensieb sind. Das Glaspulver wird dann zur Formung mit 0,5-2,0% Bindemittel (Gelatine in W. gelöst oder Cellulosenitrat in Amylacetat) vermischt. Die M. wird dann in Formen unter einem Druck von ca. 7000 lbs gepreßt. Nach dem Trocknen werden die Formen auf ca. 10° über der Erweichungstemp. des Glases erhitzt. Nach ca. 15 Min. ist das pulverförmige Material gesintert u. ein gläserner, nicht poröser Glaskörper mit Lochungen oder Rillen entstanden. (A. P. 2 466 849 vom 3/1. 1944, ausg. 12/4. 1949.) BEWERSDORF. 6181

General Electric Co., New York, übert. von: Ludwig E. Thiess, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Porzellanglasur*, bestehend aus 17-21 (Gewichts-%) Kalifeldspat, 15,5-16,5 Schlämmkreide, 19-23 plast. Ton u. 30-45 einer Fritte, die erhalten wird durch Zusammenschmelzen von 70-84 SiO_2 , 6,5-14,5 $MnCO_3$, 6-12 Fe_2O_3 u. 2-7 $Be_2O_3 \cdot 3H_2O$. An Stelle von $MnCO_3$ kann auch MnO verwendet werden. Durch Zusatz von Bleiborsilicat wird die Viscosität der Glasur erniedrigt. Sie dient bes. zum Glasieren von elektr. Isolatoren in Ölschaltern, z. B. Durchführungen. Die große Homogenität u. Oberflächenglätte der bei ca. 1350° aufgebrannten Glasur vermindert das Absetzen von Kohleteilchen auf den Isolatoren. (A. P. 2 478 645 vom 30/9. 1947, ausg. 9/8. 1949.) REINHART. 6213

McFeely Brick Co., übert. von: Robert R. Hendren, Latrobe, Pa., V. St. A., *Feuerfeste Mauerwerkskörper für hohe Temperaturen mit großer Festigkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel, Angriff von chem. Gasen u. Schlacken*. Die Körper (Rohre, Ziegel, Platten) werden aus 22-92 (Gewichts-%) feuerfestem Ton u. 6-52 amorphem Graphit hergestellt. Z. B. verwendet man 40 (Gewichts-%) feuerfesten Ton, 40 gebrannten feuerfesten Ton (grog) (Korngröße 90% < 8 Maschensieb, 80% < 16 Maschensieb) u. 20 amorphem Graphit (Feinheit < 16 Maschensieb, geringe Mengen < 100 Maschensieb oder noch feiner). Die Bestandteile werden trocken innig vermengt, bis die Tonbestandteile völlig mit amorphem Graphit überzogen u. umhüllt sind. Es wird 1,5-2,25 (Gewichts-%)

W. (im Mischer) übergesprüht, bis ein plast. verarbeitbarer Mörtel entstanden ist. Nach den üblichen „Naßschlamm“, „Steifschlamm“- oder „Trockenpreß“-Verf. werden dann Körper geformt u. getrocknet, bis wenigstens 80% des zugegebenen W. entfernt ist. Die Körper werden in einer reduzierenden Atmosphäre bei 1800—2800° F 5—12 Tage gebrannt. (A. P. 2465375 vom 20/10. 1947, ausg. 29/3. 1949.)

BEWERSDORF. 6219

George Savage, *Ceramics for the collector*. London: Rockliff. 1949. (224 S. m. Abb.) s 25,—.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Gerhard Trömel, *Die Bedeutung der Kristallchemie und der physikalisch-chemischen Gleichgewichtsuntersuchungen für die Herstellung und Anwendung der Phosphatdüngemittel*. Die Bldg. bestimmter Kristallarten ist für die Herst. u. Anwendung der Phosphatdüngemittel bedeutungsvoll. Die schon im Aufbau der Phosphate u. Silicate bestehende Analogie (tetraedr. PO₄- bzw. SiO₄-Gruppen) führten bei der Konstitutionsaufklärung der Phosphate zu übertragbaren Untersuchungsprinzipien. Da der unter den Calciumphosphaten bes. stabile Apatit die Eignung als Düngemittel bedingt, müssen speziell die Rohphosphate aufgeschlossen werden. Phosphatgläser werden aus Rohphosphat mit Magnesiumsilicaten erschmolzen u. als Düngemittel verwendet. Auch das in USA als Düngemittel mit 65% P₂O₅ hergestellte Calciummetaphosphat liegt als Glas vor. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 46. 142—51. 1/7. 1949. Düsseldorf, Max Planck-Inst. für Eisenforschung.)

FAHRENHOLZ. 6282

L. Koelliker und Ruosch, *Herstellung und Anwendung von Nitrophosphat*. Durch Aufschluß von Rohphosphat (Marokko) mit Salpetersäure (68—75% ig) im Mischungsverhältnis von ca. 1:1 wird ein Nitrophosphat hergestellt, welches nur 2—3 Mol H₂O pro 1 Mol Ca(NO₃)₂ aufnimmt u. somit einen streu- u. lagerfähigen Dünger von folgender mittlerer Zus. abgibt: 18,1% Gesamt-P₂O₅ (15,3% H₂O-lösl. P₂O₅), 7,9% N u. 25,2% CaO. Durch Anreicherung der Nitrophosphataufschlußmasse mit K₂SO₄ wird ferner ein Komplexdünger erzielt, der bei 15,3% Gesamt-P₂O₅ ca. 8,2% K₂O enthält. Beide Dünger sind rasch wirkend u. werden zu Getreide u. Hackfrüchten kurz vor oder während der Vegetationszeit angewendet. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 45. 72—75. 1/7. 1949.)

RABUS. 6282

S. Gericke, *Fluor und Phosphorsäure*. Die der Citratlöslichkeit entsprechende Düngewrkg. der Phosphorsäure in fluorhaltigen Rohphosphaten kann nur mittels weitgehender Entfernung des F durch einen Säureaufschluß oder Glühprozeß erreicht werden. Gleichzeitig anwesende SiO₂ im Glühphosphat drängt die Bldg. von Fluorapatit zurück u. begünstigt die Citratlöslichkeit, sofern ihr Geh. nicht über 20% liegt (Rhenianaphosphat mit 1—2% F u. 10—12% SiO₂). Glühphosphate mit mindestens 65%, oder besser 90%, Citratlöslichkeit sind in ihrer Düngewrkg. den bekannten Thomas- u. Superphosphaten gleichwertig. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 46. 152—69. 1/7. 1949.)

FAHRENHOLZ. 6282

N. W. Popow, *Einführung von granuliertem Superphosphat in die Furchen beim Säen*. Es wird über Mehrerträge von 1,7—4 Ztr./ha bei 1 Ztr. Superphosphatgabe in die Furche berichtet. Die von LYSSENKO vorgeschlagene Granulierung macht die Unterbringung mit der einfachen Sämaschine möglich. Abschließend werden die techn. Vorschriften für die Granulierung mittels Hirseschale u. Schafsmist beschrieben. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 7. 59—62. April 1949. Inst. für Düng., Agrotechnik u. Agrobodenkunde.)

LEBTAG. 6282

C. Krügel, C. Dreyspring, W. Heinz und E. G. Doerell, *Die Granulierung von Düngemitteln, insbesondere von Superphosphat, und die Wirkung von granulierten Phosphorsäuredüngern verschiedener Korngrößen*. In Übereinstimmung mit ausländ. Befunden konnten Vff. durch Orientierungsverss. mit gekörntem Superphosphat an Sommerroggen u. Inkarnatkleertertragssteigerungen beobachten, die durch jüngere Vegetationsreihen (u. a. mit Weißhafer, Beseler II) bestätigt wurden. Es wird eine theoret. Erklärung gegeben u. auch für deutsche Böden die Anwendung leichtlösl. Phosphorsäuredünger in Granalienform empfohlen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 46. (91.) 169—75. 1/7. 1949. Hamburg, Landwirtschaftl. Versuchsstat. des Vereins Deutscher Dünger-Fabrikanten.)

FAHRENHOLZ. 6282

R. C. Roark, *Neue organische Insekticide*. (Vgl. C. 1946. I. 245.) Überblick über Eigg., Wirkungsweise u. Anwendungsmöglichkeiten einer Reihe der in den letzten 5 Jahren hergestellten organ. Insekticide. (Sci. Monthly 68. 59—61. Jan. 1949. Beltsville, Md., Bur. of Entomol. and Plant Quarantine.)

K. MAYER. 6312

—, *Amilich anerkannte Insekticide und Fungicide*. Aufzählung der seit April 1949 neu anerkannten Insekticide u. Fungicide nebst Angabe ihres Verwendungszweckes. (Agriculture [London] 56. 338—39. Okt. 1949.)

GRIMME. 6312

—, *Insekticide und Fungicide. Offizielles Angabenverzeichnis und Prüfmethode.* Nach Überprüfung der seit 1943 gesammelten Angaben über Analysemethoden u. Standardzuss. von Pflanzenschutzmitteln ist jetzt vom brit. Landwirtschaftsministerium ein neues Bulletin herausgegeben worden. Es bildet die Grundlage für die Anerkennung von Markenpräpp. u. nennt die Minimalanforderungen. Da die physikal. Eig. von guten Stäubemitteln nicht genügend bekannt sind, werden vorläufig für pulverförmig anzuwendende Stoffe keine Spezifikationen gegeben. Es werden u. a. besprochen: CuSO_4 , CH_3O , Bleiarsenat, Schwefelkalk, Nicotin u. Nicotinsulfat, Pariser Grün, petroleum-, teeröl- u. dinitro-o-kresolhaltige Mittel. (Chem. Trade J. chem. Engr. 125. 253. 26/3. 1949.)

DÖHRING. 6312

Randolph Riemschneider, *Ein Beitrag zur Toxikologie kontaktinsekticider Substanzen.* Es werden die Kontaktinsekticide *Oktachlorendomethylentetrahydrohydrinden* (*M 410*), Kp., 165—175°, *Oktachlorendomethylentrimethylcyclohexan* (*M 414*), F. 63—84° (? der Referent), β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-chlorphenyl]-äthan (*DDT*), F. 107,5—108,2°, β, β, β -Trichlor- α -[2-chlorphenyl]- α -[4-chlorphenyl]-äthan (*o.p'-DDT*), F. 74°, β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-fluorphenyl]-äthan (*p.p'-DFDT*), F. 43,5—44,5°, β, β, β -Trichlor- α -[2-fluorphenyl]- α -[4-fluorphenyl]-äthan (*o.p'-DFDT*), Kp., 125—127°, β, β -Dichlor- α, α -bis-[4-chlorphenyl]-äthan (*p.p'-DDD*), F. 111°, α -Hexachlorcyclohexan (α -HCH), F. 158°, β -HCH, F. 309°, γ -HCH (*Gammexan*, 666), F. 112,5°, δ -HCH (*Dexan*), F. 138—139°, u. *p-Nitrophenyldiäthylmonothiophosphat* (*E 605*), D.²⁰₄ = 1,271 bzw. 1,263, auf ihre akute u. chron. Giftwrgk. bei oraler Applikation an weißen Ratten geprüft. Von den untersuchten Verbb. besitzt *E 605* die größte Initialtoxizität, bei *M 410* u. *Gammexan* ist die Latenzzeit sehr groß, *p.p'-DDT* steht etwa dazwischen. *M 410* u. *DDT* zeigen ebenso wie *Gammexan* keine chron. Giftwrgk. im Gegensatz zu *E 605*. Eine deutliche Akkumulation von *M 410* u. *DDT* in den lipidreichen Anteilen von Hoden, Nebennieren, Schilddrüse usw. läßt sich erst bei 0,4 g Insekticid pro kg Futter feststellen, wie aus der entsprechenden Best. nach 12 Monaten hervorgeht. — Die Toxizitäten von *M 410*, *M 414*, *DFDT*, *DDT* u. *Gammexan* liegen für Ratten bei peroraler Aufnahme in etwa derselben Größenordnung, *E 605* ist wesentlich giftiger. (Anz. Schädlingskunde 22. 1—3. Jan. 1949. Berlin, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)

NITZSCHKE. 6312

Ottfried Niklas, *Mit DDT gegen den Kornkäfer.* (Brauwelt, Ausg. B 1949. 635. 29/9.)

NOUVEL. 6312

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Frankreich, *Phosphatdüngemittel.* Mineral. Tricalciumphosphat wird mit einer H_2SO_4 - HNO_3 -Mischsäure aufgeschlossen, die soviel W. enthält, daß der Gesamtwassergeh. der Mischung (Phosphat + Aufschlußsäure) ca. 35 Gewichts-% der angewandten Menge Mischsäure beträgt. Letztere soll ca. 85% der zum vollständigen Löslichmachen des Phosphatgeh. erforderlichen Menge betragen. Man erhält auf diese einfache Weise direkt einen körnigen, trockenen u. trotz seines $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Geh. nur wenig hygroskop. Phosphatdünger. Beispiel: 100 kg Marokkophosphat (33,3% P_2O_5 , 2,75% W.) werden mit 90 kg einer Mischung von 22,3% H_2SO_4 , 43,2% HNO_3 u. 34,5% W. in einem Mischer behandelt. Das Prod. enthält 4,49% Nitrat-N u. 16% wasser- u. citratlös. P_2O_5 , bei 18,8% Gesamt- P_2O_5 . (Schwz. P. 255 103 vom 26/4. 1945, ausg. 3/1. 1949. F. Prior. 22/1. 1942.)

SCHREINER. 6283

Argeo Angiolani, Italien, *Gewinnung von Phosphatdüngemitteln aus Phosphoriten.* Die Entfernung von CaCO_3 u. die chem. Zerlegung von Oxyapatit wird durch Säure bewirkt. — Z. B. behandelt man gemahlene Phosphorit mit konz. HNO_3 (mindestens 36° Bé) u. gegebenenfalls H_2SO_4 unter solchen Bedingungen, daß folgende Rkk. vollständig ablaufen können: 1. $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{CaHPO}_4$. Anstatt HNO_3 kann man eine äquivalente Menge eines Gemisches von H_2SO_4 u. NaNO_3 oder KNO_3 verwenden. — Das Prod. wird geraume Zeit sich selbst überlassen, getrocknet u. zerkleinert. Es enthält Ca-Phosphate u. Ca-Nitrate in inniger Mischung; der Geh. an Phosphorsäure erreicht 22—24% u. der an Salpetersäure 4—5% oder mehr. (F. P. 945 068 vom 14/4. 1947, ausg. 25/4. 1949. It. Prior. 12/12. 1945.)

DONLE. 6291

Elektrokemiska Aktiefolaget, Bohus, Schweden (Erfinder: E. H. B. Nyström), *Herstellung von Benzohexachlorid unter gleichzeitiger Anreicherung des γ -Isomeren.* Man leitet Cl_2 in Bzl. ein unter Einw. von akt. Lichtstrahlen, bis die Lsg. an dem γ -Isomeren gesätt. ist. Gebildet werden ca. 70% α - (I), 5% β - (II), 12% γ - (III) u. 13% δ -Isomeres (IV). Da die einzelnen Isomeren in Bzl. verschied. stark lösl. sind (in 10 g Bzl. 11 g I, 1,9 g II, 40,6 g III u. 69,8 g IV), fällt ein Teil der Prodd. aus, so daß in der Benzollsg. eine III-Anreicherung bis auf ca. 42% erfolgt. Vorteilhaft arbeitet man so, daß die ausgefallenen Kristalle nur ca. 1% III enthalten. Man kann dann das Verf. unter entsprechender Cl_2 -

u. Benzolzugabe u. Abtrennung der Kristalle kontinuierlich gestalten. (Schwed. P. 125 285 vom 19/12. 1946, ausg. 28/6. 1949.) J. SCHMIDT. 6313

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: John W. Robinson, Brecksville, O., V. St. A., *Herstellung von Trichlormethyl-diarylmethanen* durch Kondensation einer chloralabgebenden Verb., z. B. von Chloralhydrat oder Chloralalkoholat, mit einer arom. Verb., welche ein ersetzbares o- oder p-Wasserstoffatom besitzen, in Ggw. von H_2SO_4 . — Aus Chloral u. Monochlorbenzol wird 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan, welches als DDT-Schädlingsbekämpfungsmittel bekannt ist, hergestellt. Die erhaltene Lsg. von rohem DDT in Monochlorbenzol wird in zwei Teile zerlegt. Aus dem einen Teil wird das DDT kristallisiert. Das Kristallprod. wird von der Mutterlauge getrennt u. danach in den anderen Teil der rohen DDT-Lsg. gegeben. Hieraus wird das Monochlorbenzol abdest. u. es bleibt das DDT zurück. — Zeichnung. (A. P. 2 460 535 vom 21/2. 1945, ausg. 1/2. 1949.) F. MÜLLER. 6313

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., V. St. A. (Erfinder: L. C. Flowers), *Insektenbekämpfungsmittel*, bestehend aus 2,2-Bis-p-chlorphenyl-1,1,1-trichloräthan, Dichlordifluormethan u. einem Mineralöl, das hinreichend ringförmige KW-stoffe enthält, um die beiden vorgenannten Stoffe in Lsg. zu halten. Bes. geeignet sind naphthenbas. Mineralöle mit einer Viscosität von ca. 150 sec Saybolt bei 37,8°. Das Mittel dient zur Bekämpfung von Insekten u. wird bes. als Aerosol verspritzt. Zur Betäubung der Insekten kann man auch noch etwas *Pyrethrumextrakt* zusetzen. (Schwed. P. 124 304 vom 9/1. 1946, ausg. 15/3. 1949. A. Prior. 11/1. 1945.) J. SCHMIDT. 6313

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Friedrich Leutwein, *Über die Verteilung einiger Metalle zwischen Stein und Speise (Sulfid- und Arsenidphase) im Schmelzfluß*. Beim Zusammenschmelzen von Cu(I)-sulfid u. Ni-arsenid als Modelle für die metallurg. Steine u. Speisen erhält man 2 im fl. Zustande nicht mischbare Phasen. Die Verteilung verschied. Metalle, die in geringen Mengen diesem Syst. zugesetzt wurden, auf die beiden Phasen bei ca. 1200° wurde durch mkr. Unters. u. chem. Analyse ermittelt. Ordnet man die Verteilungszahlen (Anteil des zugesetzten Metalls im Stein in %), so erhält man eine Reihe, die von den überwiegend chalkophilen, in den Stein gehenden Metallen, wie Pb u. Zn, zu den sich fast ausschließlich in der Speise anreichernden, wie Pt u. Sr, führt. Diese Reihe: Pb, Zn, Ag, Se, Tl, Sn, Te, Cu, Fe, Sn, Bi, Au, Sb, Co, Ni, Pd, Pt, Ir gibt zunächst nur an, wie sich die Metalle beim Erschmelzen von Speise u. Stein verteilen werden; sie gibt gleichzeitig eine Reihenfolge nach der in der Geochemie gebrauchten Unterteilung in chalkophile u. siderophile Metalle, allerdings unter der Voraussetzung der Abwesenheit einer Schlacke u. unter der Annahme, daß die Affinität zu Ni gleich der zu Fe sei. Daß im Falle des Gleichgewichts Stein/Schlacke die Reihenfolge der Chalkophilie anders wird, zeigt die bekannte FOURNETSche Reihe: Cu, Ni, Co, Fe, Sn, Zn, Pb, Ag, Sb, As. Für die Verteilung der Metalle ist nicht etwa eine arsenophile Neigung derselben entscheidend, sondern vielmehr die der Legierungs-bldg. der Metalle mit Fe oder Pb. Dem As kommt nur bedingt eine Sonderstellung zu; es beteiligt sich entsprechend seiner noch nicht genau bekannten Löslichkeit in Fe u. Pb. Ein Zusatz von Re bewirkt, daß eine glatte Entmischung von Arsenid- u. Sulfidphase nicht eintritt. Bei einem Vers., S völlig durch Se oder Te zu ersetzen, zeigten sich bei Te zwar auch in fl. Zustand 2 Phasen, nur die Trennung in Speise u. Stein war sehr schlecht; bei Ersatz des S durch Se ließen sich Verteilungszahlen ermitteln. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 3. 1—6. Jan. 1950 Freiberg, Bergakademie, Mineralog. Inst.) MEYER-WILDHAGEN. 6388

Werner Geller, *Grundsätzliche Betrachtungen zur Entgasung flüssiger Metallbäder*. Nach grundsätzlicher Erörterung der für die Entgasung eines fl. Metallbades gegebenen Möglichkeiten werden die theoret. Gesetzmäßigkeiten für die Entgasung durch ein Spülgas u. die daraus möglichen Folgerungen besprochen. Dabei ist eine Gleichgewichtseinstellung zwischen durchgeleiteten Gasblasen u. Metallbad angenommen. Bes. stark ist der Einfl. der Art der Gaslöslichkeit auf den Entgasungsvorgang. Bei Gültigkeit des SIEVERTSschen Quadratwurzelgesetzes ist die Entgasung wesentlich schwieriger als bei einfacher Proportionalität zwischen Gasdruck u. Löslichkeit. Es wird auf die Möglichkeit der Verwendung von Spülgasen zur Trennung von Metallen an Stelle der Vakuumdest. hingewiesen. Die Brauchbarkeit der theoret. Ableitungen wird durch Ergebnisse am Beispiel eines Modellvers. zur Austreibung von CO_2 aus W. mit Luft als Spülgas u. der Entstickung von Stahl durch die Koch-Rk. im bas. Lichtbogenofen u. SIEMENS-MARTIN-Ofen belegt. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1. 57—63. Febr. 1950. Aachen, TH.) HABEL. 6388

Norman F. Hindle, *Die Erstarrung flüssiger Metalle*. In einer allg. Übersicht wird die Erstarrung von Schmelzen sowie deren Einfl. auf die Eigg. u. die Konstruktion von

Gußstücken behandelt. Vf. bestätigt, daß Fadenlunker in einphasigen Legierungen, z. B. Stahl, Bronze u. Messing, vornehmlich auftreten, nicht dagegen in zweiphasigen u. führt als Beispiel Grauguß an. — Schrifttum. (Foundry 78. Nr. 2. 97. 222—25. Febr. 1950. Moscow, Idaho, Univ. of Idaho.) KRÄMER. 6388

Walter Luyken, *Betriebswirtschaftliche Überlegungen zur Eisenerz-sinterung.* (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 1—8. Jan./Febr. 1950. Wesel.) HABEL. 6390

James K. Stanley, *Die Diffusion von Kohlenstoff im α -Eisen.* Die C-Diffusion im α -Fe wurde nach 2 Verf. bestimmt. Das erste Verf. bestand in der Diffusion des C aus einem gut gesätt. Material in ein prakt. C-freies Material. Das zweite Verf. bestand in der Diffusion von C aus einer Probe mit 0,008% C in eine solche mit 0,001% C, wobei beide Proben in der ferrit. Phase vorlagen. Beide Verf. geben ähnliche Ergebnisse, wenn die C-Verteilungskurven nach dem Diffusionsgesetz von FICK analysiert wurden. Die Werte können durch eine Gleichung berechnet werden. Der Diffusionskoeff. von C im α -Fe ist beträchtlich größer als der für C im γ -Fe. So ist er z. B. bei 725° ca. 125 mal größer. (Physic. Rev. [2] 75. 1627. 15/5. 1949. Westinghouse Res. Labor.) HOCHSTEIN. 6390

M. Nacken und E. Piwowarsky, *Über die Struktur des sphärolithischen Graphits.* Die Kristallstruktur, die Teilchengröße u. — bei Beanspruchung durch tangentielle Kräfte — die Weichheit der Sphärolithen stimmen überein mit den betreffenden Eigg. von lamellarem Graphit. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1. 75—76. Febr. 1950. Aachen, TH.) HABEL. 6402

U. v. Hummel und E. Piwowarsky, *Der Einfluß des Graphits, besonders der Graphitform, auf den E-Modul und die Verschiebung der neutralen Faser beim Biegeversuch.* Erörtert werden der Einfl. der Graphitform auf den Verlauf des Biegevers., die Abhängigkeit des wahren E-Moduls von der Graphitform u. der Einfl. des Graphits auf die Kerbwirkungen, ausgedrückt durch das Verhältnis bleibende Durchbiegung zur gesamten Durchbiegung. Es zeigt sich, daß dieser Quotient den plast. Durchbiegungen zuzuschreiben ist u. nach den vorliegenden Meßergebnissen in einer linearen Abhängigkeit zur Verschiebung der neutralen Faser steht. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1. 77—82. Febr. 1950. Aachen, TH.) HABEL. 6402

Adalbert Wittmoser und Eugen Piwowarsky, *Zum Gefügeaufbau von korrosionsfestem Siliziumguß.* Nach Erörterung des Schrifttums wird über eigene Verss. berichtet. Es gelang Vf., durch Verwendung bestimmter Ätzmittel, bes. bei heißer Verwendung, einen Angriff der Schlißoberfläche zu erreichen, obgleich die chem. Widerstandsfähigkeit der Grundmasse des Si-Gusses eine Ätzung bislang unmöglich machte. Die sichtbar gewordenen Gefügestrukturen scheinen die bisherige Auffassung über eine weitgehende Seigerung des Si im sogenannten α -Mischkristall zu bestätigen. Den Kristallisationsvorgängen entsprechend konnte eine ausgeprägte Seigerung innerhalb der Mischkristalle festgestellt werden. Dagegen scheint die chem. Beständigkeit der zwischen den Mischkristallen liegenden u. den Graphit umgebenden metall. Grundmasse für die Entstehung dieser Gefügeteile durch den Zerfall eines Si-reichen Silikocarbids zu sprechen. Die Bldg. der Netzstruktur kann auf Grund der metallograph. Unters. nicht erklärt werden. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1. 83—86. Febr. 1950. Aachen, TH.) HABEL. 6404

F. A. Martin, *Der Stahlguß.* Vf. berichtet über die Praxis des Erschmelzens im sauren u. bas. SIEMENS-MARTIN-Ofen, im sauren u. bas. Lichtbogenofen u. im Konverter. Das Einblasen von O₂ während 2 Min. zur Beschleunigung der Kochperiode hat sich eingeführt. Synthet. Formsand verhältnismäßig kleiner Körnung ist der übliche Formstoff. Kurz behandelt werden: kastenloses Formen, Formtransport, Putzeinrichtungen, Kontrolle, Verwendung von Kragenkernen, Topfkernen in Naben u. von äußeren Wärmepolstern aus fl. Metall (Gegenstück zur Schreckplatte). (Foundry Trade J. 88. 167—76. 16/2. 1950.) KRÄMER. 6408

Erich Lanzendörfer, *Beiträge zur Beurteilung des Bessemerprozesses im Kleinconverter.* Nach einer kurzen Erklärung der verschied. Arten der Bessemerstahlherst. wird an Bruchproben gezeigt, wie man den zur Aufheizung beim Bessemerverf. benötigten Si-Geh. prakt. bestimmen kann. Ferner werden erörtert: der Ablauf der Rkk., die Verfolgung des Chargenganges am Aussehen u. an der Höhe der Flamme, die Beurteilung des Fortschreitens des Blasvorganges durch das Zersprühen der Eisenfunken, die Abbrandverhältnisse von Si u. C in Abhängigkeit von der Temp., das Senken des Abbrandes auf 4% durch Wiederwendung der Converterschlacke, die Ursache von Converterexplosionen (auch bei nichtüberblasenen Chargen), die Temperaturzunahme bei verschied. Si- u. C-Gehh. u. die bei über 1600° beginnende Si-Red. aus dem Futter. (Neue Giesserei 37. ([N. F.] 3.) 65—72. 23/2. 1950. Mülheim/Ruhr.) HABEL. 6408

Etienne Sautereau, *Erblasen von Nickel-Chrom-Molybdän-Stahl im Converter.* Ni in Gehh. von 3% kann weder in der Rinne noch in der Pflanze, sondern nur gleichzeitig mit

dem Eisen in den Konverter eingesetzt werden. Kaltem Eisen muß Fe-Si zugesetzt werden, um den Temperaturverlust von 50° durch Verbrennung von Si ausgleichen zu können. Der Abbrand des Ni beläuft sich auf 5%. Cr soll wegen des Abbrandes am Schluß des Blasens, nach der Desoxydation mittels Fe-Mn oder Fe-Si, zugesetzt werden. Cr aus Fe-Cr diffundiert langsam in das Bad; mehrmaliges Kippen ist ratsam. Si-haltiges *Rechrom* in Form von Granalien löst sich leichter mit einer Ausbeute von 90%, wobei jedoch der Si-Aufnahme Rechnung zu tragen ist. Mo wird nicht oxydiert u. diffundiert langsam, weshalb Fe-Mo 3—4 Min. vor Ende der Blasperiode zur Einstellung des Anteils von 0,35% Mo zugesetzt werden soll. (Fonderie 1949. 1840. Nov.) KRÄMER. 6410

Helmut Krainer, *Röntgenographische Untersuchungen der Sondercarbid mehrfach legierter Stähle in geglühtem Zustande*. An geglühten Gußproben aus Stählen mit Mo + W, Cr + W, V + W, Nb + Ta + W, Ti + W, Cr + Mo, Mo + V, Mo + Ti, Mo + Nb + Ta, Cr + V, Cr + Nb + Ta, Nb + Ta + Ti, Nb + Ta + V u. Ti + V werden Röntgen-Feinstrukturunters. durchgeführt u. die in geglühtem Zustand vorliegenden Carbidphasen bestimmt. Das W- u. Mo-Komplexcarbid bildet eine lückenlose Mischkristallreihe. Sowohl das W- als auch das Mo-Komplexcarbid lösen Cr u. V, so daß die Schreibweise (Fe, W, Cr, Mo, V)₆C für das im Schnellarbeitsstahl auftretende Komplexcarbid richtig ist. Das V-Carbid löst beträchtliche Mengen (> 50%) W u. Mo; in diesem Mischcarbid binden aber W u. Mo wesentlich mehr C (1 Atom Mo oder W 1 Atom C) als im Komplexcarbid, wo auf 1 Atom C 2—3 Atome W oder Mo entfallen. Ti ist im Komplexcarbid wenig lösl., aber Ti-Carbid löst ähnlich wie V-Carbid große Anteile von Mo-W-Carbid, Ta-Nb wird etwas vom Komplexcarbid aufgenommen. Das Ta-Nb-Carbid löst auch W u. Mo; da aber Gleichgewichte bei diesen Proben nicht vorliegen, kann keine Aussage über die Löslichkeitsgrenzen gemacht werden. Das V-Carbid löst in Cr-Stählen ca. 20—25% Cr-Carbid, das Ta-Nb-Carbid hingegen löst offenbar weder Cr, noch ist es in den Cr-Carbid löslich. Ti-Carbid u. Ta-Carbid bilden auch im Stahl eine lückenlose Mischkristallreihe. V-Carbid u. Ta-Nb-Carbid sowie Ti-Carbid-V-Carbid zeigen aber eine breite Mischungslücke, weil die Gleichgewichtseinstellung nicht erreicht wird. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 33—38. Jan./Febr. 1950. Kapfenberg, Steiermark, Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., A.-G.) HABEL. 6410

Karl Löhberg, *Die Zinkgußlegierung Zn-Al 2-Cu 1*. Die zur Einsparung von Al erprobte Legierung *Zn-Al 2-Cu 1* hat zwar einen höheren Kriechwiderstand gegen kleine Beanspruchungen bei Raumtemp. als die Vergleichslegierung *Zn-Al 4-Cu 1*, bleibt aber in den anderen Eig. merklich hinter ihr zurück. (Z. Metallkunde 40. 220—24. Juni 1949. Metallgesellschaft, Frankfurt a. M.) PETERSEN. 6426

Wolfgang Gruhl, *Über die Oxydation ruhender Bleischmelzen*. Bis 525° verläuft die Oxydation über einen reinen Diffusionsvorgang zwischen 475 u. 525°. Auftretendes Pb_3O_4 hemmt die Diffusion, oberhalb 550° platzt die Oxydschicht stellenweise auf. Die meisten (auch edleren) Beimengungen reichern sich in der Oxydschicht an, dabei erhöhen Alkalien u. Erdalkalien (0,1—1%) u. auch Cd die Verkrätzung, während 1% Zn oder Sn, 0,02% Al oder auch 0,1% Sb (nur bis 400°) die Verkrätzung unterdrücken. (Z. Metallkunde 40. 225—40. Juni 1949. Hamburg, Stahlwerk Mark Metallurgie u. Clausthal, Bergakademie.) PETERSEN. 6430

Werner Kotte und Wilhelm Patterson, *Orientierende Versuche mit einem Chlorkonverter zur Reinigung von Aluminiumlegierungen*. Bei den Vers. wurde die Gasverteilung durch einen Düsenstein aus Nivellsteiner Sandstein in wirksamer Weise erreicht. Als Folge der gleichmäßigen Chlorverteilung wurde eine weitgehende Entgasung u. Reinigung der Schmelze erzielt, die in verbesserten Laufeigg. u. erhöhter D. sowie in höheren Festigkeits- u. Dehnungswerten zum Ausdruck kommt. Infolge der hohen Affinität des Na zu Chlor werden veredelte Al-Si 13-Schmelzen entedelt. Eine erneute Veredlung nach der Chlorbehandlung führt zu den Festigkeitswerten des veredelten Materials; die durch die Chlorbehandlung erzielte Verbesserung der D. bleibt erhalten. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1. 87—88. Febr. 1950. Aachen, TH.) HABEL. 6442

M. W. I. Pumphrey, *Die Eigenschaften von Aluminiumlegierungen nahe der Solidus-Temperatur*. Bei Al-Legierungen nimmt die Bruchlast mit steigender Temp. ab. Bei Solidus-Temp. nähern sich Dehnung u. Einschnürung dem Wert Null. Die Festigkeit fällt auf einen kleinen Wert, hält diesen jedoch bis über die Solidus-Temp. hinaus, bis der Zusammenhalt durch steigende Anteile von Schmelze aufhört. Die Annahme hat sich bestätigt, daß oberhalb der Solidus-Temp. ein Bereich besteht, in dem das Fehlen einer Dehnung die Legierungen warmrißempfindlich macht. Durch Guß in eine Kokille (Temp. 150° ± 10) bestehend aus Außenring u. Kern wurden Ringe von 37,5 Innen-, 57,5 Außen-durchmesser u. 25 mm Höhe hergestellt. Die Gesamtlänge aller Risse ist ein Maß für die Warmrißneigung der betreffenden Legierung. Bei Al-Si-Legierungen liegt die größte Riß-

neigung bei 0,5% Si u. fällt auf kleinste Werte ab; Gehh. von 2–3%. In Al-Cu-Legierungen von 0,5–4% Cu treten Risse auf, die bei 10% verschwinden. Bis 2,5% Fe weisen Al-Fe-Legierungen keine Rißeigung auf. In tern. Al-Cu-Si-Legierungen behebt Si Risse wirksamer als Cu. Überwiegt Cu, sind 10% Cu plus Si erforderlich, überwiegt Si, nur 4%. Als Al-Gußlegierungen sind die untersuchten weniger geeignet, da sie ein schlechteres Formfüllvermögen haben als eutektische. Trotzdem sind die Ergebnisse bzgl. der Warmrißeigung für alle Al-Legierungen anwendbar. — Schrifttum. (Fonderie 1949. 1807–16. Nov.) KRÄMER. 6442

A. Schimmel, *Die Wärmebeständigkeit der Leichtmetalle*. Es wird ein Überblick über die als Baustoffe für Fahrzeugmotoren bei mittleren Temperaturbereichen (150–250°) in Frage kommenden Leichtmetall-Legierungstypen gegeben. Dabei werden 4 Haupttypen genannt, die nach den die Warmfestigkeit steigernden Zusätzen gegliedert werden: Al-Cu (9–16% Cu, 0,15–0,5 Mg, Rest Al). Al-Cu-Ni (1,3–4,5% Cu, 1,3–2,2 Ni, 0,1–1,8 Mg, Rest Al). Al-Si (16–22% Si, bis 2 Cu, bis 1 Ni, Rest Al) u. Al-Si-Cu-Ni (11,5–14,5% Si bis 2,2 Ni, bis 4,5 Cu, Rest Al). Für diese Typen werden genauere Angaben über bes. technolog. Eigg., Vergütbarkeit, Warmfestigkeit u. Wärmeleitfähigkeit gemacht. Nach den bisherigen Ergebnissen gilt für den Al-Cu-Ni-Typ im ausgehärteten Zustand bis 160° eine Dauerstandfestigkeit von 20–25 kg/mm², für den Al-Si-Cu-Ni-Typ eine solche von 15 kg/mm² als wahrscheinlich. Für die noch durchzuführende Festlegung von Gütezißern für diese Werkstoffe in den verschied. Zuständen werden allg. Richtlinien angegeben. (Arch. Metallkunde 3. 212–13. Juni 1949.) GEBAUER. 6442

Ernst Raub und Werner Plate, *Das Verhalten gepreßter binärer Gemische von Gold- und Silberpulvern mit anderen Metallpulvern beim Sintern*. An Hand von Messungen der linearen, therm. Ausdehnung, des elektr. Widerstandes, der Härte, röntgenograph. Feinstrukturanalysen u. Gefügeunters. wird das Sinterverh. gepreßter bin. Gemische aus Au-Pulver mit Ag-, Cu- u. Ni-Pulvern u. aus Ag-Pulver mit Zn-, Cd-, Pb-, Cu-, Fe- u. Ni-Pulvern untersucht. Lückenlose Mischkristallreihen bilden von diesen Zweistoffsystemen Au-Ag u. Au-Cu. Im Syst. Au-Ni besteht bei tiefen Temp. eine breite Mischungslücke. Bei Ag-Zn u. Ag-Cd treten intermediäre Phasen auf. Ag-Pb u. Ag-Cu sind nur beschränkt ineinander lösl., Ag-Fe u. Ag-Ni sind prakt. ineinander unlöslich. Diese verschied. Erscheinungen spiegeln sich im Sinterverh. wider. Treten keine Rkk. durch Bldg. von Mischkristallen oder intermediären Phasen auf, so ist der Gang der Ausdehnung u. des spezif. elektr. Widerstandes mit der Sintertemp. der gleiche wie bei reinen Metallen. Eine Bldg. von Mischkristallen oder intermediären Phasen erhöht die Ausdehnung sprunghaft. Noch empfindlicher ist der spezif. elektr. Widerstand, der auch auf sehr schwache Mischkristallbildungen anspricht. (Z. Metallkunde 40. 206–14. Juni 1949. Schw. wäbisch-Gmünd, Forschungsinst. für Edelmetalle.) FAHLENBRACH. 6474

A. Linford, *Temperaturmessung in der Metallindustrie*. Übersicht über den Stand der betrieblichen Temperaturmessung mit Thermoelementen, Strahlungspyrometern u. Glühfadenpyrometern. Die neueste Entw. (Pb-Sulfidzellen, Zweifarbenpyrometrie, Stahlwerkpyrometer, Oberflächenpyrometer) sowie Registriergeräte werden gestreift. (Metal Treatment Drop Forging 16. 38–48. Frühjahr 1949.) PETERSEN. 6480

H. Verse, *Nomogramme zur Ermittlung der Aufnahmebedingungen bei der röntgenographischen Grobstrukturuntersuchung*. Zur schnellen Ermittlung der zweckmäßigsten Aufnahmebedingungen werden übersichtliche Nomogramme gebracht, die sich durch vollständige Berücksichtigung aller Einflußgrößen auszeichnen. (Metall 3. 179–84. Juni 1949.) PETERSEN. 6484

P. G. Schwegler, *Hartauftrag im neuen Colmonoy-Spritz-Schweißverfahren*. Das Verf. eignet sich für alle Stähle einschließlich rostfreie, *Stahlguß*, Cu- u. Cu-Legierungen, einschließlich *Monel* u. einige *Bronzen*. Nach Reinigen des Grundwerkstoffes durch Sandstrahlen wird *Colmonoy*-Pulver mit der Pulverspritzpistole aufgespritzt u. dieser Hartbelag durch Erhitzen auf 1000–1100° angeschmolzen, wobei sich die Dicke um ca. 20% vermindert. Verwendet werden Pulvergemische aus 75–85% Ni, 8–14 Cr, 2–3 B, 8 Fe + Si + C (HR_c = 35–40, F. 1150°), aus 71–81 Ni, 10–17 Cr, 2–4 B, 9 Fe + Si + C (HR_c = 45–50°, F. 1093° u. aus 65–75 Ni, 13–20 Cr, 2,75–4,75 B, 10 Fe + Si + C (HR_c = 56–62, F. 1050°). Der Ausdehnungskoeff. der 3 Legierungen ist 15,5·10⁻⁶. (Techn. Handw. 4. 27–28. Febr. 1949. Zürich.) G. RICHTER. 6516

—, *Normung der Vernickung in England*. Kurzer Überblick über die von der BRITISH STANDARDS INSTITUTION herausgegebenen Normen für galvan. Ni-Überzüge. (Metaloberfläche 4. Ausg. B 2. 28. Febr. 1950.) MARKHOFF. 6520

L. C. Ikenberry und J. J. Canfield, *Schnellmethode zur Bestimmung von Ni auf mit Ni überzogenem Eisen*. Auf einer abgegrenzten Fläche wird der Ni-Überzug mit einigen Tropfen HNO₃ (1:1) abgelöst, durch Absaugen in 200 cm³-ERLENMEYER-Kolben über-

geführt, die Fläche mit etwas verd. HCl u. W. nachgewaschen u. diese ebenfalls in den Kolben gesaugt, worauf 30 cm³ konz. Ammoniak, 10 cm³ 20% ig. Ammonpersulfat u. 5 cm³ 1% ig. Dimethylglyoxim in A. zugesetzt u. auf 200 cm³ verd. werden. Nach Abfiltrieren des FeII-Hydroxydes wird die der Ni-Menge proportionale Intensität der Rotfärbung photoelektrometr. gemessen. Eine Best. erfordert weniger als 5 Min., Cu u. Co wirken nicht störend. (Better Enamel. 20. 13/5. 1949. Middletown, O., Armeo Steel Corp.)
SCHEIFELE. 6520

A. Göller, *Verzinkungsverfahren*. (Vgl. C. 1950. I. 116.) Überblick über die verschied. Verff. u. deren zweckmäßige Anwendung. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 419. 18/8. 1949. Osnabrück.)
HABEL. 6522

N. Hackerman und H. R. Schmidt, *Kinetik der Korrosion durch Erdgaskondensate*. Bei der Korrosion von Stahloberflächen durch Erdgaskondensate werden drei Fälle unterschieden: korrosiv, wenig u. nicht korrosiv. In den beiden ersten Fällen wird eine inverse Beziehung zwischen der Schichtdicke der korrodierten Oberfläche u. der Geschwindigkeit der Rk. nachgewiesen. Im dritten Fall bildet sich ein anderer Film, der durch natürlich oder künstlich zugesetzte Inhibitoren bedingt ist. Hier ist die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Diffusion der korrodierenden Bestandteile durch den Inhibitor gegeben. Für den linearen Teil der Kurven (Zeit gegen Oberflächengewichtsverlust) werden Gleichungen aufgestellt. In den beiden ersten Fällen wurden Schichtdicken von 4,2 bzw. 9,9 μ gefunden, die abblättern. Die Schicht bestand aus Eisencarbonat, wovon die Möglichkeit der Bldg. im einzelnen erörtert wird. Eine bemerkenswerte Korrosion trat erst ein, wenn der Partialdruck des CO₂ \geq 1 at betrug. Bei den nicht korrosiven Kondensaten war der Film anfänglich durchsichtig u. ca. 5 μ dick. Erhöhung des CO₂-Partialdrucks zeigt keinen so großen Einfl. wie in den ersten beiden Fällen. Eine Inhibitorwrkg. kann durch Chromatbehandlung der Oberfläche oder auch durch Verwendung von niedriglegierten Ni- oder Cr-Stählen erreicht werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 1712—16. Aug. 1949. Austin, Tex.)
EDLER. 6538

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Elmer William Gleseke, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Schaumflotation von eisenhaltigen Bestandteilen aus Feldspat* u. ähnlichen für glastechn. u. keram. Zwecke verwendbaren Mineralien, wie *Aplit, Nephelinsyenit, Cyanit, Sillimanit* u. dergleichen. Das zweistufige Verf. besteht in einer ersten anion. u. einer kation. Flotation. In der ersten anion. Flotation wird der mittels H₂SO₄, HCl oder Essigsäure auf ein p_H von 2,5—5,0 eingestellten Trübe ein anionakt. Sammler zugesetzt. Als solche kommen 3 Typen in Betracht, nämlich a) als „Mahagonisulfonate oder -seifen“ bezeichnete öllösl., wasserunlösl. u. wasserdispersible Petroleum-KW-stoff-sulfonate, b) als „grüne“ Sulfonate oder Seifen bezeichnete wasserlösl. Petroleum-KW-stoff-sulfonate mit 20—24 C-Atomen u. c) Mischungen beider, vorzugsweise eine Mischung aus 50—85% wasserlösl. u. 15—50% öllösl. Sulfonaten dieser Art. Der Rohgutbrei wird zunächst mit 0,1—1,0 lbs/ton (0,05—0,45 kg/t) NaOH ausgewaschen, entschlämmt, bei einem Feststoffgeh. von 30—70% mit dem Anion-Sammler konditioniert u. auf Flotationsdichte verdünnt. Die anschließende anion. Flotation bringt die unerwünschten Fe-haltigen Mineralien (*Hämatit, Biotit, Pyroxene, Amphibole, Glimmer, Turmalin, Serpentin* usw.) zu Aufschwimmen, so daß ein Tonerde- u. Silicatrückstand mit weniger als 0,1% Fe₂O₃ verbleibt. Dieser wird zwecks Anreicherung des Al₂O₃-Geh. einer zweiten, u. zwar kation. Flotation unterzogen, wobei als kationakt. Sammler z. B. quaternäre NH₄-Verbb., wie Cetylpyridiniumbromid oder Reaktionsprodd. aus Polyalkylenpolyaminen mit Fettsäuren zugegeben werden. (A. P. 2 483 192 vom 24/11. 1945, ausg. 27/9. 1949.)
WURZ. 6363

Aktieselskapet Titania, Hauge, Norwegen (Erfinder: A. G. Oppegaard), *Reduktion von Eisenerzen*. Die Eisenerze werden zunächst mit trockenem Reduktionsmittel nur soweit red., daß bis zu 50—80% des darin enthaltenen gesamten Eisens zu metall. Eisen red. wird. Dann wird das Material einer Magnetscheidung unterworfen u. das Konzentrat vollständig reduziert. Diese Reduktionsweise ist bes. für feinpulverige Erze sehr vorteilhaft u. ergibt sehr gute Eisenausbeuten. (Schwed. P. 125 459 vom 30/12. 1943, ausg. 12/7. 1949. N. Prior. 30/12. 1942.)
J. SCHMIDT. 6391

Chapman Valve Mfg. Co., übert. von: Vincent T. Malcolm, Indian Orchard, Mass. V. St. A., *Stahllegierung* mit 0,05—0,35(%) C, 0,4—0,7 Cr, 0,4—0,6 Mo, 0,005—0,05 Ti, 0,1—0,2 V, Rest Fe mit bis 0,7 Mn, bis 0,6 Si, bis 0,05 P u. bis 0,06 S. Bei der Herst. wird soviel Al zugesetzt, daß <0,05 Al im Stahl verbleiben, größtenteils als Oxyd. — Der Stahl ist bearbeitbar, schweißbar, besitzt gute physikal. Eigg. bei Verwendung unter hohem Druck bei hohen Temp. (ca. 900—1100° F [480—595° C]) u. neigt nicht zur örtlichen Graphitbildung. — Diagramm u. Gefügebilder. (A. P. 2 480 151 vom 23/12. 1946, ausg. 30/8. 1949.)
HABEL. 6411

Carnegie-Illinois Steel Corp., Pittsburgh, Pa., übert. von: Samuel L. Case, Columbus, O., V. St. A., *Freischnidender Bessemer-Stahl* enthält bis 0,08% C, 0,45—1 Mn, 0,05 bis 0,30 S, 0,06—0,25 P u. unter 0,01 Si. Vorzugsweise ist bei geringem Mn-Geh. auch ein geringer S-Geh. vorhanden. (A. P. 2 485 358 vom 29/1. 1947, ausg. 18/10. 1949.)

HABEL. 6411

Mond Nickel Co. Ltd., England, und **Clarence Georges Bieber**, Canada, *Schmiedbare Legierungen für permanente Magnete* bestehen aus 5—9,5% Al, 1—3 Ti u. 20—30 Ni, Rest Fe. Man schm. z. B. Fe u. elektrolyt. Ni ohne Zusatz von C in einem C-freien Induktionsofen, gibt bei 1650° Al u. Ti zu, u. zwar jenes als Metall oder als Legierung mit Ni u./oder Fe u. dieses als Ferrotitan oder als Legierung aus 45 Ti, 15 Al, 20 Ni, 10 Mn u. 10 Fe. Die in Barren gegossenen Legierungen können z. B. bei 1093—1357° u. sogar bis zu 982° herab geschmiedet werden. Ihre Verarbeitbarkeit ist von dem Geh. an S u. anderen Verunreinigungen abhängig, deren Menge daher so gering wie möglich bemessen sein soll. Sehr geringe Mengen von Ca, Sr u. Ba, z. B. 0,01—0,02%, wirken sich günstig, etwas größere ungünstig aus. Auch Cu, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn sollen höchstens in Mengen bis zu 1%, B, Pb, As, Sb, Bi, S, Se u. Te bis zu 0,05%, Ag, Sn u. P bis 0,1% anwesend sein. Der maximale Geh. an C beträgt 0,2%. — Permanente magnet. Eig. werden durch Wärmebehandlung u. Alterung erzielt. Zu diesem Zweck erhitzt man die Legierungen zunächst auf 1093—1315°, kühlt sie unterhalb 760° ab u. hält sie noch $\frac{1}{4}$ —24 Stdn. bei 538—760°. Die kürzeste Behandlungsdauer soll dabei den höchsten Temp. entsprechen u. umgekehrt. — Beispiel. (F. P. 942 887 vom 23/10. 1946, ausg. 21/2. 1949. Can. Prior. 18/4. 1940.)

DONLE. 6411

Augustin L. J. Queneau, *Kondensation von Zink*. Aus dem bei der Red. von Zinkerzen im Schachtofen entstehenden, aus Zn-Dampf, N₂ u. CO bestehenden u. ca. 950—1000° heißem Gasgemisch wird das Zn durch Einspritzen von fl. Zn in einem Kondensator bei einer Temp. von 525—500° niedergeschlagen. Das eingespritzte Zn wandert durch einen Überlauf in einen Warmhalteofen zurück, aus dem es dann, also im Kreislauf, wiederum in den Kondensator geführt wird. Aus dem vom Zn-Dampf im wesentlichen befreiten Abgas werden noch verbliebene Reste von Zn-Staub u. ZnO durch Naßwäsche gewonnen. — Zeichnung. (A. P. 2 478 594 vom 13/8. 1947, ausg. 9/8. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6427

International Nickel Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Paul Etienne Queneau und John Harold Borland, Copper Cliff, u. Louis Secondo Renzoni, Port Colborne, Ontario, Canada, *Behandlung von Nickel enthaltenden Erzen*. Aus Wo-haltigem Mg-Silicat (Antigorit) sowie Eisenoxyd (Simonit, Goethit, Hämatit) bestehende Erze mit bis zu ca. 5% Ni werden pulverisiert in reduzierender Atmosphäre bei 1400—1600° F (760°—870° C), dann in oxydierender Atmosphäre unterhalb 1400° F (760° C) u. schließlich nochmals reduzierend bei über 600° F (315° C), aber unter 1000° F (595° C) erhitzt. Das abgekühlte Gut wird mit wss. NH₃-Lsg. behandelt, wobei das vollkommen red. Ni in Lsg. geht, während das in oxyd. Form erhaltene Fe unlös. bleibt. Die filtrierte Lsg. wird zur Gewinnung des Ni weiter verarbeitet. Zur Red. wird ein Gas verwendet, das z. B. 20—40% H₂ u. CO, vergastes Paraffin u. als Rest H₂O-Dampf u. CO₂ enthält. Beim Oxydieren wird z. B. ein Gas benutzt, das aus 33% CO₂ u. Wasserdampf u. aus N₂ als Rest besteht. — Verfahrensschaubild. (A. P. 2 478 942 vom 8/10. 1947, ausg. 16/8. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 6435

Mond Nickel Co. Ltd., England, **Clarence George Bieber** und **Walter Franklin Sumpter**, V. St. A., *Nickel- oder Nickel-Kobaltlegierungen* mit 12—35% Cr, 0,15 Fe, 0,5—5 Al u. 1,5 Ti (wobei der Gesamtgeh. an Al u. Ti mindestens 2,5 u. höchstens 6 beträgt), dad. gek., daß außerdem 0,002—0,2 Zr, 0,002—5 Nb, auch gegebenenfalls bis zu 2 Si, bis 5 Mo, bis 5 W, bis insgesamt 0,15 Mg u./oder Ca vorhanden sind. — Verwendung für die Herst. von Gegenständen, die lange anhaltenden Spannungen bei erhöhten Temp. ausgesetzt sind, z. B. von Dampfturbinenelementen. (F. P. 944 445 vom 1/4. 1947, ausg. 5/4. 1949.) A. Prior. 9/4. 1946.)

DONLE. 6435

Mond Nickel Co. Ltd. und **Leonard B. Pfeil**, England, *Erhöhung des Korrosions- und Fließwiderstandes von Legierungen*, die bei hohen Temp. lange anhaltenden Spannungen ausgesetzt sind u. z. B. in Gasturbinen verwendet werden. Legierungen von netzartiger Struktur, die 5—100% Ni, 0—85 Fe, 0—35 Cr, 0—70 Co, 0—30 Mo enthalten (u. worin 2 Teile Mo durch 1 Teil W ersetzt sein können) u. in denen auch Ti, Al, Nb oder Ta in Mengen von insgesamt 0,5—10% vorkommen können, werden auf mehr als 1000° erhitzt, auf niedrige Temp. abgekühlt, 1—24 Stdn. auf 750—950° erhitzt u. nach erneutem Abkühlen wieder auf 600—750° (z. B. 16 Stdn. auf 700°) erhitzt. Die Behandlung kann an gegossenen oder geschmiedeten Stücken vorgenommen werden. — Beispiele. (F. P. 944 948 vom 9/4. 1947, ausg. 20/4. 1949. E. Prior. 16/5. 1946.)

DONLE. 6435

A/S Årdal Verk, Oslo, Norwegen, *Gewinnung von Aluminium*. Hüttenaluminium, Al-Abfälle, techn. Al-Legierungen oder anderes Al enthaltendes Material wird mit einer Salz-

schmelze behandelt, die ein Al-Halogenid enthält, das bei Rk. mit dem Al ein Al-Subhalogenid bildet. Aus dem Al-Subhalogenid wird dann bei Temperaturerniedrigung metall. Al unter Rückbildg. von Al-Halogenid abgeschieden. Die Salzschmelze kann aus einem einzigen Al-Halogenid, z. B. AlCl_3 , oder aus einem Gemisch mehrerer Al-Halogenide, gegebenenfalls zusammen mit anderen Verbb., bes. Alkali- u. Erdalkalisalzen, bestehen. (Schwz. P. 255 157 vom 17/7. 1946, ausg. 3/1. 1949. N. Prior. 20/9. 1945.)

MEYER-WILDHAGEN. 6443

Pennsylvania Salt Mfg. Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Frederick C. Abbott**, Barrington, N. J., V. St. A., *Beizen von rosticherem Stahl*. Es wird eine Säurelsg. (z. B. $\text{C} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) verwendet, die ClO_3^- - u. F-Ionen enthält. Man erhält in kurzer Zeit oxydfreie, glänzende Oberflächen. Beispiel: 4 (Gewichtsteile) NaClO_3 u. 4 NaHF_2 werden in 112 W., das $14\text{H}_2\text{SO}_4$ enthält, gelöst. In 2—15 Min. werden durch Eintauchen in diese Lsg. Oxydschichten auf rosticherem Stahl restlos entfernt. (A. P. 2 488 108 vom 2/8. 1946, ausg. 15/11. 1949.)

MARKHOFF. 6513

Norman Swindin, London, England, *Reinigen von Beizsäuren und Gewinnung von Sulfaten*. Die verbrauchte u. mit Metallsalzen angereicherte Beizlsg. wird durch ein gekühltes, senkrecht in die Lsg. eintauchendes Rohr abgezogen, das auskrist. Metallsalz abgetrennt u. die Beiz-Fl. wieder dem Beizbehälter zugeführt. Die Säuredämpfe werden getrennt aufgefangen, kondensiert u. ebenfalls der Beizlsg. zugeführt. — Zeichnung. (A. P. 2 484 799 vom 20/6. 1946, ausg. 11/10. 1949. E. Prior. 9/5. 1946.)

MARKHOFF. 6513

Poor and Co., Chicago, übert. von: **Allan E. Chester**, Highland Park, und **Frederick F. Reisinger**, Waukegan, Ill., V. St. A., *Elektrolytische Cadmiumüberzüge*. Als Elektrolyt wird die Lsg. von $\text{Cd}(\text{CN})_2$, einem Aminalsalt einer Aldonsäure, z. B. Gluconsäure, u. dem Ni-Salz der Gluconsäure verwendet. Man erhält glänzende Cd-Niederschläge. Beispiel: 90 g NaCN u. 37,5 g CdO werden in 1 Liter W. gelöst. Zu 50 cm^3 dieser Lsg. werden zugesetzt: 2 g α -Naphthylamingluconat, 15 cm^3 Ni-Gluconat u. 50 cm^3 Diäthylenglykollimonobutylester. 10—15 cm^3 dieser Lsg. werden den üblichen $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -Elektrolyten pro 3,78 Liter zugesetzt, ergeben helle, höhere Zusätze (57 cm^3), glänzende Überzüge, u. zwar bei Stromdichten zwischen 22—111 A/dm^2 . (A. P. 2 485 565 vom 24/7. 1944, ausg. 25/10. 1949.)

MARKHOFF. 6517

United Chromium Inc., New York, N. Y., übert. von: **Jesse E. Stareck**, Birmingham, und **Frank Passalacqua**, Detroit, Mich., V. St. A., *Elektrolytisches Verzinken*. Es wird als Elektrolyt eine Lsg. verwendet, die $\text{K}_2\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ u. $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ enthält u. zwar soll das Molverhältnis P_2O_7 zu Zn 2,3:1 bis 4,6:1 betragen. Als Glanzzusatz werden 0,5—3 g/Liter Orthohydroxymetamethoxybenzaldehyd (I) verwendet. pH 9,5—12,5. Beispiel: 23 (g/Liter) Zn, 210 P_2O_7 , 15 Citrat, 1 I, 0,5 eines Netzmittels (Pentaocetylnatriumtripolyphosphat) u. 0,01 eines Schaumverhinderungsmittels (Triocetylphosphat); pH 11,5. Stromdichte 6,9 A/dm^2 . Temp. 46°. Man erhält gleichmäßige, glänzende Überzüge. (A. P. 2 488 246 vom 25/8. 1944, ausg. 15/11. 1949.)

MARKHOFF. 6523

Poor and Co., Chicago, übert. von: **Allan E. Chester**, Highland Park, und **Frederick F. Reisinger**, Waukegan, Ill., V. St. A., *Elektrolytisches Verzinken*. Es wird ein $\text{Zn}(\text{CN})_2$ enthaltendes Bad verwendet, in dem das Verhältnis Cyanid zu Zn kleiner ist als bei Glanzzinkbädern sonst üblich ist. Diesem Bad wird ein Cr-Salz einer Aldonsäure zugesetzt. Die Herst. dieses Salzes erfolgt z. B. durch Lösen von 1100 g (11 Mol) CrO_3 u. 1650 cm^3 Wasser. Dann werden 900 g (22,5 Mol) NaOH zugesetzt u. anschließend 6000 cm^3 einer 50% ig. Gluconsäure (15 Mol), die 1—4% Dextrose enthält. Nach Beendigung der Rk. (1—2 Stdn.) entsteht eine tiefgrüne Lösung. 30—60 cm^3 dieser Lsg. werden 1 gal (3,78 Liter) des $\text{Zn}(\text{CN})_2$ enthaltenden Bades zugesetzt. Dieses Bad enthält 95—100 (g/Liter) NaCN , 45—55 Zn, 100—120 NaOH . Man erhält halbgänzende, gleichmäßig gefärbte Zn-Niederschläge. (A. P. 2 479 670 vom 20/3. 1944, ausg. 23/8. 1949.)

MARKHOFF. 6523

United States Atomic Energy Commission, übert. von: **Katheryn E. Langwill**, New York, N. Y., V. St. A., *Dünne Überzüge von Uranoxyd auf Platinplättchen*. Die polierten Pt-Plättchen werden mit folgender Lsg. bespritzt: Amylacetat (I), UO_2Cl_2 (1 mg auf 1 ml I). Dieser Lsg. sind 8 Vol.-% einer Lsg. von Cellulosenitrat in I zugesetzt, damit sie auf dem Pt-Blech beim Aufspritzen haftet. Dann wird auf 600° erhitzt, um das UO_2Cl_2 in U_3O_8 überzuführen. Aufspritzen u. Erhitzen wird mehrfach wiederholt, bis die gewünschte Menge U_3O_8 auf dem Pt vorhanden ist. Die Überzüge haften auf der Unterlage u. können so für analyt. Zwecke verwendet werden (A. P. 2 486 955 vom 12/11. 1943, ausg. 1/11. 1949.)

MARKHOFF. 6529

Armeo Steel Corp., übert. von: **George R. Hoover** und **Norman Cox**, Middletown, O., V. St. A., *Phosphatüberzüge auf Metallen*. Durch Zusatz geringer Mengen von HF oder Fluoriden zu Phosphatierbädern wird die Bldg. der Phosphatschicht erheblich beschleunigt. Es wurden Bäder verwendet, die ein Oxydationsmittel, wie ein Nitrat (0,3 bis

2,65%), ein Fluorid (0,015—0,8%) u. ein prim. Phosphat, z. B. das Zn, enthalten, wobei das Verhältnis der freien Säure zur Gesamtsäure in den Grenzen zwischen 1:2 u. 1:10 liegt. Der Geh. an freier H₃PO₄ soll 1,5—10 Punkte, der an Gesamtsäure 16—65 Punkte betragen. (Die Zahl der Punkte entspricht der Zahl der Milliliter 0,1nNaOH, die verbraucht werden, um 10 ml Badlsg. zu neutralisieren. Bei der Best. der freien Säure wird Methylorange, bei der Best. der Gesamtsäure Phenolphthalein als Indicator verwendet.) (A. P. 2 487 137 vom 10/9. 1947, ausg. 8/11. 1949.) MARKHOFF. 6533

Lloyd O. Gilbert, Davenport, Iowa, V. St. A., *Phosphatüberzüge*. Zur Erzeugung von dunklen, fast schwarzen Phosphatschichten mit gleichmäßiger, feinkristalliner Struktur auf Fe, Zn, Cd, Mg u. Al wird eine Lsg. verwendet, die freie H₃PO₄ u. ein Phosphat des Zn, Mn oder Cu enthält sowie BPO₄, u. zwar sollen 240 gal (907 Liter) 0,5—3 lbs BPO₄ (0,23—1,36 kg) enthalten. Die Wrkg. dieses Zusatzes beruht auf der Hydrolyse des BPO₄ nach der Gleichung: BPO₄ + 3H₂O ⇌ H₃BO₃ + H₃PO₄. Auch der Zusatz von Zn(BF₄)₂, Mn(BF₄)₂ u. Cu(BF₄)₂ wirkt in ähnlicher Weise. So setzt man einem Zn, Fe u. geringen Mengen Nitrat enthaltendem Bade auf 270 gal (1020 Liter) 1 pt (0,47 Liter) einer wss. Lsg. zu, die 47,55% Zn(BF₄)₂, 0,52 HBF₄ u. 4,11 H₃BO₃ enthält. (A. P. 2 479 564 vom 14/9. 1945, ausg. 23/8. 1949.) MARKHOFF. 6533

IX. Organische Industrie.

A. Willemart, *Die Verwendung des Aluminiumchlorids in der organischen Chemie*. Die geschichtliche Entw. der FRIEDEL-CRAFTSschen Synth. u. ihre industrielle Anwendung in zahlreichen Gebieten der organ. Chemie werden unter Hinweis auf die entsprechenden Veröffentlichungen beschrieben. [4 Tafeln.] (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 559—67. Juli/Aug. 1949. Paris, Univ., Ecole Nationale Supérieure de Chim.) WESLY. 6600

M. W. Leland, *Synthetisches Glycerin*. Entw. der synthet. Glycerinherst. bei der SHELL CHEM. CORP. (Amer. Paint J. 33, Nr. 40. 38—47. 27/6. 1949.) FRIEDEMANN. 6600

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Chester E. Adams, Highland, und Donald E. Burney, Griffith, Ind., V. St. A., *Oxoverfahren zur Gewinnung von Alkoholen*, ausgehend von Olefinen durch Behandlung mit H₂ u. CO in Ggw. von Co oder Fe unter Bldg. von Aldehyden, die danach zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. Geeignete Olefine sind z. B. Äthylen, Propylen, Isobutylen, Hexene, Cetene, Cyclopenten, Methylcyclohexene, Diisobutylen, Butadien, Isopren. — Ein Gemisch von n-Butylenen u. Isobutylen liefert bei 350—500° F u. 40 at in Ggw. eines H₃PO₄ „auf Ton“-Katalysators ein dimeres Mischprod. von n-Butylen-Isobutylen. Dieses wird in einer Carbylierungszone mit einem Co-SiO₂-Katalysator, der 8% Co auf „Filtros“-SiO₂ von 10—20 Maschengröße enthält, bei 200 at u. 330° F mit einem Gemisch von H₂ u. CO im Verhältnis 2:1 behandelt. Dabei entstehen bes. *Nonylaldehyde*, die in *Nonylalkohole* übergeführt werden. — Zeichnung. (A. P. 2 464 916 vom 29/11. 1947, ausg. 22/3. 1949.) F. MÜLLER. 560

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Thomas E. Londergan Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von halogenierten Alkoholen und Formaldehyd-acetalen* durch Rk. von HCHO u. Halogenwasserstoff mit Olefinen oder halogenierten Olefinen in Ggw. von mindestens 5 Gew.-% H₃PO₄ u. mindestens 5 Gew.-% ZnCl₂ oder AlCl₃. — In ein Gemisch aus 300 (g) ZnCl₂, 200 H₃PO₄-Sirup u. 263 Trichloräthylen werden 63 CH₂O bei 70° eingetragen. Unter Rühren wird danach HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2½ Stdn. wird abgekühlt, die obere Schicht abgetrennt u. mit W. gewaschen. Die untere Schicht wird mit W. verd. u. mit Methylchlorid extrahiert. Der Extrakt wird mit der oberen Schicht vereinigt, getrocknet u. fraktioniert. Es werden 172 g eines Gemisches aus *Tetrachlorpropanol* u. *Tetrachlorpropylformal* u. daneben 74 g unverändertes Trichloräthylen erhalten. (A. P. 2 461 906 vom 2/7. 1946, ausg. 15/2. 1949.) F. MÜLLER. 560

Commercial Solvents Corp., übert. von: John B. Tindal, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Herstellung von γ-Phenyl-β-nitroalkanolen* der allg. Formel I (R₁ = Phenyl- oder alkylierter Phenylrest, R₂ = H oder Alkylrest). Solche Verb. sind z. B. *2-Nitro-2-methyl-3-phenyl-1-propanol* (II), *2-Nitro-2-äthyl-3-phenyl-1-propanol*, *2-Nitro-2-propyl-3-phenyl-1-propanol*. — In eine Lsg. von 33 (Teilen) 1-Phenyl-2-nitropropan u. einer 15 40% ig. wss. Formaldehydlsg. in 70 Methanol werden 3 einer 0,86n KOH-Lsg. in Methanol eingetragen. Man läßt 1 Stde. stehen, neutralisiert mit HCl u. dampft zur Trockne. Man erhält 37,7 II, F. 71,9°. (A. P. 2 460 265 vom 27/6. 1945, ausg. 25/1. 1949.) F. MÜLLER. 560

Soc. An. d'Innovations Chimiques Sinnova ou Sadie, Meaux-Beauval, übert. von: Usevold Blinoff, Paris, Frankreich, *Herstellung höherer Alkohole*. Die exotherm Rk. nach BOUVEAULT u. BLANC zur Herst. hochmol. Alkohole durch Red. von Estern mit Na in

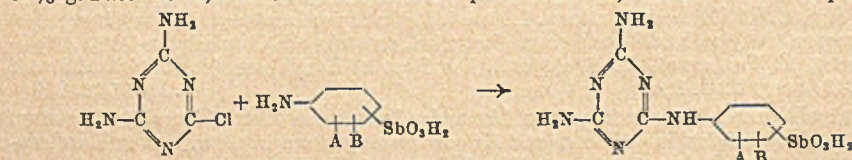
COOR', in der R ein H-Atom, eine Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe, R' eine Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe u. n die Zahlen 1, 2 oder 4 oder mehr bedeuten. Ist n gleich 3, so bilden sich offenbar ringförmige Produkte. Wenn $n \geq 2$, so erhält man mit Keten (I) die beiden verschied., ungesätt. Ester $R-CH=C(OOCCH_3)-(CH_2)_{n-1}-COOR'$ u. $R-CH_2-C(OOCCH_3)=CH-(CH_2)_{m-1}-COOR'$ (m ist eine ganze, positive Zahl). — Z. B. erwärmt man 65 (Teile) (= 0,5 Mol) trockenen, frisch dest. Acetessigsäureäthylester u. 0,5 konz. H₂SO₄ auf 70°, leitet 4 Stdn. lang 0,15—0,2 Mol I pro Stde. ein, fraktioniert im Vakuum. Das bei 89° u. 10 mm Hg übergangende Destillat ist ein Gemisch des Esters $CH_2=C(OOCCH_3)-CH_2-COOC_2H_5$ mit einer überwiegenden Menge des Esters $CH_3-C(OOCCH_3)=CH-COOC_2H_5$. — Aus I u. II ein Gemisch (Kp.₁₂ 103—108°) aus $CH_2=C(OOCCH_3)-CH_2-COOC_2H_5$ u. $CH_3-C(OOCCH_3)=CH-CH_2-COOC_2H_5$ (F. P. 942786 vom 2/10. 1945, ausg. 17/2. 1949. A. Prior. 2/10. 1944.) DONLE. 820

Aktiebolaget Pharmaka, Stockholm, Schweden (Erfinder: B. O. Melander), *Herstellung von in 3-Stellung substituierten 2,4-Pyridindionderivaten*. Man läßt nichtalkal. Kondensationsmittel, bes. BF₃, HCl, Oleum, P₂O₅, auf substituierte Aminomethylenacetessigsäureester oder substituierte 5-Aminohexen-(4)-3-keto-1,6-dicarbonsäureester einwirken. Die Kondensation verläuft wesentlich einfacher u. besser als mit alkal. Kondensationsmitteln. — Z. B. kondensiert man Aminomethylendiäthylacetessigsäureester mit BF₃ bei 200° zu 3,3-Diäthyl-2,4-pyridindion, Kp.₁₂₋₁₅ 185—187°, F. 98—99°. Weiter wird die Herst. von 3,3-Di-n-propyl-2,4-pyridindion-6-carbonsäure, F. 110—111°, beschrieben (Schwed. P. 125 606 vom 10/7. 1946, ausg. 26/7. 1949.) J. SCHMIDT. 3221

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: E. Kuh und H. S. Barnaby), *Herstellung von Salzen von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin*. Man red. 2,4-Diamino-5-nitroso-6-oxypyrimidin mit Zinkstaub u. Ammoniak u. säuert anschließend mit HCl oder H₂SO₄ an, wobei die gewünschten Salze ausfallen. Beispiele: Das Prod. dient zur Herst. von Pteroylglutaminsäure. (Schwed. P. 125 670 vom 13/8. 1947, ausg. 2/8. 1949. A. Prior. 20/9. 1946.) J. SCHMIDT. 3252

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Johnstone S. Mackay, Old Greenwich, und Joseph H. Paden, Stamford, Conn., V. St. A., *Herstellung von Guanaminen* von der allg. Formel I, worin R = H oder ein aliph. oder arom. KW-stoffrest ist, aus einem Guanid von der allg. Formel II durch Erhitzen mit NH₃ unter Druck bei 250—500°. — Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. Benzoguanid, Aceto-, Capro-, Laura-, Sebaco- u. Propionguanid. Die Umsetzung geschieht nach nebenst. Schema. In der Formel ist z. B. R = Äthyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Hexyl, Heptyl, Nonyl, Dodecyl, Lauryl, Allyl, Vinyl, Cyclohexyl, Benzyl, Toly, Xylyl, Naphthyl. Die arom. Reste können ein- oder mehrmals durch aliph. Reste substituiert sein. (A. P. 2 459 710 vom 9/7. 1946, ausg. 18/1. 1949.) F. MÜLLER. 3303

Ernst A. H. Friedheim, New York, N. Y., V. St. A., *Melaminylphenylstibonsäuren* erhält man nach untenst. Gleichung (A u. B = H oder beliebige Substituenten) in wss. Medium in Ggw. von Oxalsäure bei p_H < 4, n. Druck u. Tempp. von 50° bis zur Siedetemp. aus 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin (I) u. einem Aminophenylstibonat. — Unter ständigem Rühren gibt man zu 1 Liter sd. W. 3 cm³ Octylalkohol u. 31,1 (g) einer wss. 35% ig. Paste von I, versetzt dann die sd. Suspension mit 17,8 des Na-Salzes der p-Amino-



phenylstibonsäure (II) (13,5% Feuchtigkeit) u. 2 Min. nach der Zugabe von I mit 9 wasserfreier Oxalsäure, unterbricht nach 5 Min. die Rk. durch Zugabe von 1000 zerkleinertem Eis, läßt den körnigen Nd. 1 Stde. absetzen, saugt den Nd. ab u. wäscht mit W. oxalsäurefrei. Der feuchte Filterkuchen wird unter Rühren in 1 Liter W. suspendiert, das p_H durch 100 cm³ n-NaOH auf 8—9 eingestellt, ½ Stde. gerührt, mit 5 Aktivkohle behandelt, filtriert u. der Rückstand mit 100 cm³ W. gewaschen. Das wasserklare Filtrat u. die

Waschwässer versetzt man mit 420 cm³ einer 7,8-n. wss. NaOH. entfernt wenig amorphe Substanz durch Absaugen u. läßt das Filtrat erst mehrere Stdn. bei n. Temp. u. dann 15 Stdn. bei 5° stehen. Man saugt die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit nNaOH, 95% ig. A. u. Ae. u. trocknet an der Luft u. 5 Min. bei 75°. Ausbeute 52%. An Stelle von II können auch 4-Oxy-3-, 2-Oxy-4- oder m-Aminophenylstibonsäure zur Rk. gelangen. (A. P. 2 463 861 vom 7/2. 1946, ausg. 8/3. 1949.) ROICK. 3303

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Charles Maresh und R. R. Krammes, *Schnelle Mikrophotographie*. Durch Anwendung des Einstufen-Photoverf. von E. H. LAND (J. opt. Soc. America 37. [1947.] 61) kann man Färbevorgänge innerhalb von 4 Min. photograph. festhalten (Anfertigung von Querschnitten, Einstellung der Kamera u. Mikrophoto). Die Arbeitsweise wird beschrieben, wie sie sich im färberei-chem. Labor. allg. bewährt hat. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 635—36. 5/9. 1949. Bound Brook, N. Y., Calco, American Cyanamid Co.) ZAHN. 7000

—, *Physikalische Chemie des Färbens*. In dem Vortragsref. werden kurz die Struktur sowie das Säurebindungsvermögen der Wolle, ferner die Berechnung der Farbstoffaffinität u. das Färbungsverhältnis behandelt. Dieses Verhältnis wurde mit Hilfe des Diffusionskoeff. des Farbstoffes in der Faser ermittelt. Verwendet wurde hierzu ein Bad von großer Flottenlänge bei nur geringer Fasermenge. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 101. 377. 8/4. 1949.) P. ECKERT. 7002

W. Hees, *Die Azofarbstoffkupplung in der Naphthol AS-Färberei*. 3. Mitt. *Theoretische Berechnung der p_H-Werte von Entwicklungsflotten*. (2. vgl. C. 1950. I. 1283.) (Mel-liand Textilber. 31. 47—48. Jan. 1950.) P. ECKERT. 7020

A. Ss. Talanina und N. A. Milinski, *Das Durchfärben von Baumwollgeweben*. Die Farbechtheit von Baumwollgeweben, die mit Schwefelfarbstoffen gefärbt sind, hängt wesentlich vom Grad der Durchfärbung ab, der seinerseits von der Gewebestruktur abhängig ist. Garndrehungsgrad, Gewebedichte u. Bindungspressung beeinflussen die Größe der capillaren Zwischenräume im Garn. Eine angenäherte Berechnung des Radius der Garn-capillaren u. des zum Eindringen der Farbflotte in die Capillaren erforderlichen Druckes führte bei 13 Geweben zu sehr verschied. Werten, die zum Grad des Durchfärbens in Beziehung gebracht werden konnten. Herabsetzung der Garndrehung u. der Bindungspressung ergibt besseres Durchfärben. Ein vollkommenes Durchfärben wird, selbst bei schwersten u. dichtesten Baumwollgeweben, im Vakuumfärbearb. erreicht. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 10. 26—29. Okt. 1949.) SOMMER. 7020

M. L. Majanz, *Farbstoffe für die Wollindustrie*. Aus der Zahl der in den letzten 2 Jahren entwickelten neuen Farbstoffmarken für die Wollindustrie werden 15 Säurefarbstoffe aufgeführt, die sich sowohl zum Nachchromieren als auch zum gleichzeitigen Chromieren in der Farbflotte eignen. Die in der Praxis mit den einzelnen Farbstoffen gemachten Erfahrungen bzgl. Löslichkeit, Egalisiervermögen, Farbton u. Farbechtheit werden mitgeteilt. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 7. 30—31. Juli 1949.) SOMMER. 7020

R. Casty und E. Krähenbühl, *Neue Gesichtspunkte für das kontinuierliche Färben von Wolle*. Entgegen den bisherigen Annahmen kann das Prinzip der kontinuierlichen Färbung auch auf Wolle angewendet werden. Vff. beschreiben eine kontinuierliche Meth. zur Färbung von Wolle im Labormaßstab. Hierbei wird die Wolle mit der Farbstofflg. imprägniert u. anschließend mit einer sd. Lsg. einer verd. Säure behandelt. Nach 2—10 Min. ist die Färbung bei Verwendung saurer Farbstoffe beendet, während Chromfarbstoffe oder Estersalze von Leukoküpenfarbstoffen bis zur Egalisierung 4—20 Min. benötigen. Die Übertragung der Verss. auf die Praxis erfordert die Konstruktion neuer Apparate, die ein niedriges Flottenverhältnis einstellen lassen. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 381—86. Aug. 1949. Basel, Ciba.) ZAHN. 7020

—, *Dauerhafte Färbungen auf Woll-Jute-Mischgespinnsten*. Prakt. Hinweise. Besprochen wird die Vorbehandlung sowie das Färben der Mischgespinnte unter Angabe geeigneter Farbstoffe (Chromfarbstoffe). Auch das Färben carbonisierten Textilgutes findet Erwähnung. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 102. 195—96. 26/8. 1949.) P. ECKERT. 7020

—, *Die Temperatur ein Faktor beim Färben von Viscoseseide*. Übersichtsarbeit. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 306. 66—67. Nov. 1949.) P. ECKERT. 7020

R. H. Munshi und H. A. Turner, *Untersuchungen über die Grundprozesse des Textildrucks*. 1. Mitt. *Der Übergang des Farbstoffs von der Paste auf die Faser während des Dämpfens*. Die mannigfaltigen Einzelstufen des n. Textildrucks wurden systemat. vereinfacht u. quantitativ behandelt. Aus Stärke wurden Filme hergestellt u. mit den zu untersuchenden Farbstoffen imprägniert. Als Modell für Cellulose dienten runde Schei-

ben aus Cellophan. Filmscheiben der gefärbten Stärke wurden auf die Cellophanscheiben gepreßt u. in einem bes. konstruierten Dämpfgerät die Kinetik des Überganges des Farbstoffs von der Stärke auf die Cellophanschicht untersucht. Es ergaben sich ähnliche Geschwindigkeiten für den Farbübergang von *Chlorazolhimmelblau FF* u. *Icyorange R* wie beim u. Färben. Bei *Benzopurpurin 4 B* u. *Durazoleorange R* wurde eine erste rasche Stufe u. eine langsame Periode gefunden. In diesen Fällen war das Gleichgewicht auch nach 4std. Dämpfen noch nicht erreicht. Zusätze von NaCl begünstigen die Erschöpfung. Auch die Umkehrung des Prozesses, die Diffusion von Cellophan auf die Stärkefilme, wurde quantitativ belegt u. Fragen der Affinität, Diffusion u. der elektr. Bedingungen an der Phasengrenze behandelt. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 434—47. Sept. 1949. Manchester, Coll. Techn., Dep. Text. Chem.) ZAHN. 7022

E. M. Lowry, *Vorschlag zur Spezifizierung der Lichteinheit gefärbter Stoffe*. Die heutigen Methoden der Best. der Lichteinheit sind undefiniert u. teilweise irreführend. Durch Aufnahme spektrophotometr. Kurven der Proben vor u. nach der Belichtung kann die Änderung durch planimetr. Messung der Fläche zwischen den beiden Durchlässigkeitskurven als Maß für die photochem. bedingten Abweichungen verwendet werden. Die neue Meth. wird durch 6 Absorptionskurven belegt. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 543—46. Juli 1949.) ZAHN. 7026

Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Holland, *Verbesserung und Egalisierung der Farbstoffaffinität von frisch gesponnener Viscoseseide*, die in Form von Strängen anschließend gebleicht u. getrocknet werden soll, dad. gek., daß warme, mit Wasserdampf gesätt. Luft durch die Stränge von innen nach außen unter Druck geblasen wird. Die Temp. beträgt 60—90°, der Überdruck 40—60 cm Wassersäule u. die Feuchtigkeit bis 100%. Die Temp. u. die Menge an dampfgesätt. Luft werden so gewählt, daß die Dauer des Durchblasens genau dem Arbeitsschema der anschließenden Bleichvorr. entspricht. Der in der Seide noch vorhandene CS₂ kann leicht wiedergewonnen werden. — Zeichnungen. (F. P. 944 752 vom 5/4. 1947, ausg. 14/4. 1949. Holl. Prior. 24/4. 1946.) DONLE. 7019

Celanese Corp. of America, übert. von: Robert Lee Hunter und Ralph Denzel Cramer, Cumberland, Md., V. St. A., *Muster auf Textilgut*. Gefärbte Gewebe aus thermoplast. Materialien, wie synthet. linearen Polyamiden (I), Polyvinylverb. u. Celluloseestern, wie Celluloseacetat, -propionat oder -butyrat, mit aus glänzenden u. glanzlosen Stellen bestehenden Mustern, erhält man dadurch, daß man die Gewebe in Färbebädern, die Quell- oder Weichmachungsmittel für thermoplast. Textilgut, wie niedere Alkohole, Säuren (wie Essigsäure u. Propionsäure), Ketone (wie Aceton oder Methyläthylketon), halogenierte KW-stoffe usw., Phenol-, m-Kresol, o-Toluidin u. Benzidin (für I), enthalten, quellen läßt (im Falle von Celluloseacetat z. B. in wss. 33,5—90% A. oder 33,5—60 oder 70% CH₃COOH enthaltender ca. 0,1—25% ig., bes. 2% ig. Farbstofflg.) u. dann das Gewebe zwischen 2 ungeheizten Walzen, von denen die eine glatt u. die andere graviert ist, mit dem gewünschten Muster versehen. An Farbstoffen können saure Farbstoffe, Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen, bes. aber Direktfarbstoffe, die keine Vor- oder Nachbehandlung erfordern, verwendet werden. — So kann ein Celluloseacetatgewebe aus einem Färbebad, das 2 (Gewichtsteile) Celliton Fast Navy Blue B (methyliertes Tetraaminoanthrachinon) in 68 A u. 30 W. enthält, gefärbt u. zwischen den Walzen mit dem gewünschten Muster versehen werden. Die gemusterte Färbung ist wasch- u. bügelecht. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 461 603 vom 14/7. 1944, ausg. 15/2. 1949.) ROICK. 7021

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: William B. Hardy und Elizabeth M. Hardy, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Drucken mit schwer oxydierbaren Küpenfarbstoffleukoschwefelsäureestern*, bes. solchen von negativ substituierbaren u. Thioindigofarbstoffen, wie *Tetrabromindigo* (I), 4,5; 4'-5'-*Dibenzthioindigo*, 4,4'-*Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo*. Man arbeitet nach dem Dichromat-Säuredampf-Verf. u. verwendet als *Oxydationsbeschleuniger aromat. Oxysulfonsäuren*, wie Phenol-, Kresol-, Guajakolsulfonsäuren, 1,4-, 1,5-, 2,8-Naphtholsulfonsäure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, oder solche mit 2 OH-Gruppen, die aber durch eine ungerade Anzahl C-Atome getrennt sein müssen, wie Resorcinsulfonsäuren oder 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, während sie andernfalls gerade als Oxydationsverhinderer wirken. Die SO₂H-Gruppe kann auch in einer Seitenkette stehen; so ist z. B. *2-Oxy-1-methylnaphthalin- α -sulfonsäure* (II) bes. wirksam. — Man vermischt z. B. 35 (Teile) Na-Salz des *Leukoschwefelsäureesters* von I mit 10 II u. 6,65 Rohrzucker, drückt mit einer Druckpaste aus 3 dieser Mischung, 6 Harnstoff, 3 einer Mischung von Acetamid, Diäthylenglykol u. Furfuralkohol (2 : 2 : 1), 11 W., 70 Gummi-lsg. 15% ig, 2 NH₃, 25% ig, 5 Na₂Cr₂O₇-Lsg. 25% ig u. 3 NH₄Cl-Lsg., trocknet u. entwickelt in heißem Essig-Ameisensäure-Dampf. Die Drucke zeigen die volle Farbstärke gegenüber nur 5—10% ohne I. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 666 656 vom 31/7. 1946, ausg. 5/4. 1949.) HOPPE. 7023

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

E. Sunderland und C. W. Andrew, *Der Film als aktive Reaktionsschicht und seine Anwendung für die fortlaufende Herstellung von Anstrichmitteln*. Die Bldg. dünner Filme beschleunigt bestimmte Rkk., wie Veresterung u. Dehydrierung von Ölen. Vf. geben verschied. Apparate an, in denen die Filmbldg. vorerhitzter Öle usw. durch die Bldg. großer Oberflächen mittels geeigneter Glas-, Stahl- oder anderer Körper benutzt wird, gewünschte Rkk. schnell durchzuführen. Die Brauchbarkeit des Verf. wurde durch die Dehydrierung von Ricinusöl (I) erbracht. I wurde mit H₃PO₄ als Katalysator durch einen Vorwärmer u. von da in langsamem Fluß durch eine elektr. beheizte, mit Körpern von großer Oberfläche gefüllte Säule geschickt. Bereits nach einmaligem Durchlauf war eine wesentliche Rk. eingetreten. Bei kürzeren Säulen ist ein wiederholtes Durchlaufen des Öles erforderlich. Die Reaktionszeit beträgt nur ca. 1/10 der des alten Verfahrens. Bemerkenswerte Fehler durch Überpolymerisation, Gelbldg. usw. treten kaum auf; die Säule kann durch Soda leicht gereinigt werden. Auch andere Rkk., wie Alkyd-, Phenolformaldehyd- u. Harnstoff-Formaldehydharzldg. gelangen gut. Die Herst. von dehydriertem I-Alkyden war hingegen nicht möglich, daß die Esterifizierung schneller vor sich ging als die Dehydrierung. (Paint Technol. 14. 301—03. Juli 1949.) GRAU. 7088

H. W. Rudd und L. A. Tysall, *Der Verdampfungsprozeß in der Lackfilmbildung*. Die Verdampfung bei der Filmbldg. hängt ab von der Temp. der Fl. u. der Umgebung, der relativen Luftfeuchtigkeit u. der Geschwindigkeit des über die Oberfläche hinstreichenden Luftstromes. Die Verdampfung von Aceton mit 10% Trikresylphosphat (I) verläuft bei höherer Luftfeuchtigkeit wegen der Adsorption von W. gegen das Ende sehr langsam. Mit stärkerer Luftströmung steigt bei n-Butylacetat mit 10% I die Verdampfungsgeschwindigkeit. Die Oberflächenwrkg. wurde geprüft bei Filterpapier, Glasfasergewebe, Esterharz u. plastifizierter Nitrocellulose. Der Verlust bei Filterpapier war wenig mehr als die Hälfte desjenigen bei der Harzlg.; Esterharz hielt das Lösungsm. zurück. (Paint Technol. 14. 306. Juli 1949.) GRAU. 7088

F. T. Walker, *Filmbildung in der Linoleumindustrie*. Kurzer Überblick über Herst., Analyse u. Zus. von Linoleum (I). Bei der I-Herst. bilden sich zwei Filme, nämlich der farbige Film an der I-Oberfläche u. das eigentliche I, das nach dem Prinzip der geschichteten Filmbldg. aus Leinöl in Ggw. von Pb-Salzen entsteht. Pb wirkt dabei nicht ausschließlich katalysierend; es ist chem. verändert u. im Linoxyn (II) konzentriert. Analyt. wird eine Trennung von II, teilweise oxydiertem II u. nicht oxydiertem Öl durch Behandeln mit verschied. Lösungsmitteln erreicht. Die chem. Konstanten sind für II: SZ. 3, JZ. 40, VZ. 265, Pb-Geh. 3%; für oxydiertes II: SZ. 45, JZ. 70, VZ. 265, Maleinsäureanhydridzahl 24, Peroxydzahl 3,4 u. Pb-Geh. 0,2%; für nicht oxydiertes Öl: SZ. 35, JZ. 85, VZ. 215, Maleinsäureanhydridzahl 10,3, Peroxydzahl 2,4, Pb-Geh. 0. Brauchbare I-Schichten enthalten 45—50% II, 28—33% oxydiertes II u. 17—22% Öl, das als Weichmacher dient. (Paint Technol. 14. 306—07. Juli 1949.) GRAU. 7088

N. F. Sarsfield, *Grundlagen der Filmbildung. Polyvinylchloriddispersionen als filmbildendes Mittel*. Filmbldg. in Firnissen erfolgt teils durch Polymerisation, teils durch Verdampfung des Lösungsm., in Lacken, die bereits als Lsgg. von Polymeren angesehen werden können, allein durch Verdampfung u. in wss. Emulsionen durch Entfernen des Dispersionsmittels. Sie kann auch durch Versprühen geschmolzener fester Stoffe erreicht werden. Hierfür eignen sich Äthylcellulose, Cumaronharze mit u. ohne Zusatz von Wachsen u. Erdölprodd., Polythen, Polystyrol u. Polyamide mit dem Vorzug der Bldg. dicker Filme in einem Arbeitsgang. — Durch Erhitzen von Harz mit geeigneten Weichmachern tritt durch Absorption des letzteren in das Harz koll. Lsg. oder Gelbldg. ein. Bes. geeignet hierfür ist Polyvinylchlorid (I); es wird mit Weichmachern mit oder ohne flüchtige Lösungsmittel vermahlen u. die entstehende Fl. auf das entsprechende Material durch Tauchen, Versprühen, Aufpinseln usw. gebracht. Vf. gibt Verf. u. Verhaltensmaßregeln an zum Überziehen von Textilien, Papier, Holz, Metall usw. Verwendung der mit I überzogenen Gegenstände für Trink- u. Eßgeschirre u. in der Elektrotechnik. I-Dispersionen halten nicht gut auf glatten Oberflächen, die daher vorher aufgeraut werden müssen. (Paint Technol. 14. 307—08. Juli 1949.) GRAU. 7088

[XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).]

Kurt Hultsch, *Neuere Anschauungen über die Bildung von Phenolharzen*. 15. (zusammenfassende) Mitt. der „Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehydharze“. (14. vgl. C. 1950. I. 461.) Zusammenfassender Überblick über die verschied. Härtings-Rkk. von Phenolalkohol sowie eine kurze Darst. der Ansichten, die man sich heute mit Hilfe der

neueren Erkenntnisse der organ. Chemie über die Bldg. u. damit auch über die Struktur der verschied. Phenolharze machen kann. (Kunststoffe 39. 57—63. März 1949. K. MEIER. 7176)

S. van der Meer, *Phenolformaldehydderivate*. Vortrag über neuere Erkenntnisse vom Mechanismus der Phenolharzbildung. Zusammenfassend besprochen werden mit Hinweisen auf die Literatur: Anfangsstadien der Harzbldg. (Novolake, Resole), Rkk. der Resolhärtung nach Unterss. an Modellsustanzen (Abspaltung von W. u. CH₂O mit Bldg. von Äther- u. Methylenbindungen zwischen den Phenolkernen sowie Oxydoreduktions-Rkk., die zur Bldg. dunkelgefärbter Verbb. aus den intermediär entstandenen Methylenchinonen führen) u. schließlich Reaktionsmöglichkeiten zwischen Resolen u. Olefinen (Brückenbindungen mit dem Resolkomplex als Bindeglied zwischen den Olefinketten). (Chem. Weekbl. 45. 151—55. 5/3. 1949.) V. DECHEND. 7176

K.-H. Hauck, *Studien an flüssigen Phenol-Formaldehydharzen*. Laboratoriumsverss. ergaben: 1. Die Reaktionsdauer steigt mit dem Formaldehyd-(I)-Geh. der Mischung u. ist von der Alkalikonz. wenig abhängig. 2. Die Abkühlungszeit zeigt ähnliche Abhängigkeiten mit nur wenig erhöhtem Alkalieinfluß. 3. Kresolharzansätze, die ohne äußere Erwärmung sich selbst überlassen werden, erreichen Höchsttemp. durch exotherme Selbsterwärmung, die mit wachsendem Alkaligeh. der Mischungen fast linear ansteigen, aber unabhängig vom I-Anteil sind. 4. Die Zeit bis zum Erreichen dieser Höchsttemp. wird größer mit wachsender I-Konz. u. mit kleiner werdender Alkalikonzentration. 5. Allgemeingültige Schaubilder werden gegeben für: a) Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Resolen in den Bereichen + 19 bis + 24° u. 25—900 cP. b) Abhängigkeit der Viscosität von der Temp. (+ 20 bis + 80°) u. dem Harzgeh. verd. Resole (22—50% Festharzgehalt). 5. Die Viscosität frisch hergestellter Resole erreicht bei hohen Alkalikonz. einerseits u. bei hohen I-Konz. andererseits maximale Werte. 7. Bei fl. Kresolharzen gibt es eine Alkalihöchstkonz., bis zu der der I-Geh. der Mischung ohne Einfl. auf die Viscosität des Harzes bleibt. Darüber findet mit geringen Erhöhungen des I-Anteils eine unverhältnismäßig starke Viscositätssteigerung statt. 8. Die Alterungsgeschwindigkeit der Phenol-Resole steigt mit dem I-Geh. der Harze u. hat ein Maximum bei definierter Alkalikonzentration. 9. Linien gleicher Leimbindefestigkeiten, die an Montageleimen u. Sperrholzleimen verschied. Zuss. erhalten wurden, lassen bevorzugte Gebiete hoher Leimbindefestigkeiten erkennen, die durchschnittlich bei mittleren I- u. Alkalikonz. liegen. 10. Elektrotechn. Messungen ergeben grundsätzlich eine Verschlechterung der Isoliereigg. von Kunstharzpreßholz mit wachsendem Alkaligeh. des zu seiner Herst. verwandten Phenolrånkharzes. Ebenso wirkt sich eine Erhöhung des Harzgeh. im Kunstharzpreßholz aus. (Kunststoffe 39. 237—48. Okt. 1949. Köln.) K. MEIER. 7176

G. J. Dienes, *Fließeigenschaften von Phenolharzen*. Das Plastometer mit parallelen Platten zur Best. hoher Viscositäten (C. 1947. 356) wird bei Phenol-Formaldehyd-Harzen angewandt. Die Phenol-Harze sind einfache NEWTONSche Fl. hoher Viscosität. Die Viscosität ist stark temperaturabhängig. (J. Colloid Sci. 4. 257—64. Juni 1949. New Jersey, Bakelite Corp.) LANTZSCHE. 7176

J. Bourry, *Phenol-Acetylen-Harze*. Vf. bespricht die Rk. von Phenolen mit Acetylen, die bei Katalyse durch Zn- oder Cd-Salze zu Oxystyrolen führt, u. beschreibt die techn. Herst. von „Koresin“. (Ind. Plast. modernes 1. 42—43. 45. 47. Juli/Aug. 1949.) L. LORENZ. 7176

K. Frey, *Anilin-Formaldehyd-Harze*. Beschreibung der Eigg. u. der Verwendung des aus Anilin u. Formaldehyd in Ggw. von HCl hergestellten thermoplast. Anilinharzes vom Typus des vernetzten Poly-p-amino-benzylalkohols „Cibanit“. Da die Kondensation in wss. Lsg. vor sich geht, kann man mit dieser Lsg. einen entsprechend vorbereiteten Papierbrei imprägnieren, durch Neutralisation das Harz ausfällen u. ein Preßpapier erhalten, dessen Eigg. angegeben werden. (Ind. Plast. modernes 1. 36—39. Jan/Febr. 1949. Basel, Ciba.) L. LORENZ. 7180

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: Warren F. Faragher, Swarthmore, Pa., und James W. Harrison, Woodbury, N. J., V. St. A., *Polymerisieren von Diolefinen*, gegebenenfalls mit anderen ungesätt. Verbb. in wss. Emulsion, wobei die Emulsion durch ein Reaktionsrohr bei 100—175°, gegebenenfalls unter Hin- u. Herbewegung, geleitet wird. Indirekte Beheizung des Rohres. — 3 Zeichnungen erläutern das Reinigen, Mischen, Polymerisieren der Bestandteile, die Reinigung der Polymeren u. Wiedergewinnung des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials. (A. P. 2 465 363 vom 8/11. 1943, ausg. 29/3. 1949.) PANKOW. 7173

Radio Corp. of America, übert. von: Fritz Rosenthal, Crescent Park, Bellmaws, N. J., V. St. A., *Styrol-4.4'-Divinylbiphenylmischpolymerisat*. Man polymerisiert Styrol mit 1—5 u. mehr Gew.-% 4.4'-Divinylbiphenyl. Das Mischpolymerisat verträgt ohne Belastung 200° ohne Deformation. Sein Wärmedeformationspunkt liegt 9—11° höher als der von Polystyrol. Es dient zum Überziehen von Transformatorspulen, von Draht, Glas, Papier,

Gewebe, Holz, kann geformt u. mit Cumaron-Indenharz, Polybutadien oder Polyisobutylen gemischt werden. (A. P. 2 462 555 vom 24/11. 1945, ausg. 22/2. 1949.) PANKOW. 7173

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Charles A. Heiberger, Nitro, W. Va., V. St. A., *Verbesserung des löslichen Styrol-Allylfumarat-Allylalkoholmischpolymerisats*, das bei der Lagerung langsam zu Tränen reizenden Allylalkohol (I) abspaltet. Man erhitzt das Polymere so hoch, daß I infolge Lactonbildung oder sonstiger pyrolyt. Rkk. abgespalten wird u. abdest., bis das Polymere bei 7tägigem Stehen bei 70° nicht mehr als 0,4 Gew.-% freien I (bes. auf das Polymere) enthält. Durch die übliche Reinigung durch Umfällung oder Dest. mit einem Träger wird der gleiche Effekt nicht erzielt. Man arbeitet bei 70—125°, bes. bei 90—100°, bes. in Ggw. einer Fl., die das Polymere löst u. als Träger für I wirkt, z. B. Xylol, Solventnaphtha, Diacetonalkohol, CCl₄, Cyclohexan, Bzl., Toluol. — Man erhitzt 100 (Gewichtsteile) einer 30%ig. Lsg. des I-freien Polymeren in Xylol bei 150 mm Hg 4,7 Std. bei 95—100°, wobei 56 Xylol-I-Mischung abdestilliert. Das Xylol wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Man konz. die Lsg. auf 53,6% Feststoffe durch Dest., gibt 0,5% Guajacol als Stabilisator zu u. verwendet sie für Lacke, Überzüge, Imprägnierungen. Die Polymeren können zu unlösl. u. unschmelzbaren Prodd. umgewandelt u. mit anderen ungesätt. organ. Stoffen mischpolymerisiert werden. — Ausführliche Beschreibung einer Bestimmungsmeth. für I. — Weitere Beispiele. (A. P. 2.461 735 vom 10/12.1946, ausg. 15/2. 1949.) PANKOW. 7173

British Resin Products Ltd., London, England (Erfinder: E. M. Evans und T. H. Hookway), *Herstellung von Polyallylderivaten von 1.3.5-Trimethyltrisulfon*. Allyl- oder β -substituierte Allylderiv. von 1.3.5-Trimethyltrisulfon werden vorzugsweise in fl. Phase oder in Emulsion u. gegebenenfalls in Ggw. eines Polymerisationskatalysators u. einer geringen Menge eines Reduktionsmittels polymerisiert. — Z. B. polymerisiert man 1.3-Diallyl-1.3.5-trimethyltrisulfon, hergestellt nach Schwed. P. 122 328, in Dimethylformamid. Ein daraus hergestellter Film erhärtet beim Erhitzen auf ca. 160° u. ist chem. sehr widerstandsfähig. Z. B. wird nach Schwed. P. 122 328 1.3.5-Trimethyltrisulfon in wss. oder wss. alkoh. NaOH mit Allylchlorid unter vorsichtigem Vorwärmen kondensiert. Man kann auch mit Erdalkalien kondensieren u. statt Allylchlorid β -Alkylallylchloride anwenden. (Schwed. PP. 122 328 vom 2/7. 1947, ausg. 27/7. 1948. u. 125 640 vom 2/7. 1947, ausg. 26/7. 1949. Beide E. Prior. 23/7. 1946.) J. SCHMIDT. 7173

United Gas Improvement Co., übert. von: Frank J. Soday, Baton Rouge, La., V. St. A., *Stabilisieren von Inden- und Alkyllindenharzen* durch Zusatz von 0,1—10, bes. 0,5—5 Gew.-% sek. Aryl- oder Diarylamine (Diphenyl-p-phenylendiamin [I], Phenyl- β -naphthylamin [II], *symm. Di- β -naphthyl-p-phenylendiamin*, Trimethylhydrochinolin, dessen Polymere), Ditolylamine u. Mischungen solcher Verbb. wie „Age-Rite Exel“ (Mischung aus Isopropoxydiphenylamin [II] u. I), „Age-Rite Hipar“ (Mischung aus II, III u. I) u. „Age-Rite HP“ (Mischung aus II u. I) oder Reaktionsprodd. aus Keton u. arom. Amin (Reaktionsprodd. aus Aceton u. Anilin, p-Aminodiphenyl u. I, wie sie als „Flectol B“ oder „H“ oder „Santoflex B“ handelsüblich sind) oder schließlich Phenolverbb. der Zus. $R_n \left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle (OH)_n$ (R = H, Methyl bis Amyl, Phenyl, Naphthyl, Methylphenyl, Xylyl, Oxy-, Amino-, Chlormethyl-, äthyl, Chlor-, Oxy-, Aminophenyl-, -tolyl-, -xylyl, OH, NH₂, SO₃H, NO₂, NH₂, COOH, COO-alkyl oder -aryl u. dgl.; n u. n₁ bedeuten, daß 1—5 Substituenten am Ring sitzen können). — Die bei Fraktionierung von Leichtöl aus Ölgas erhaltene 70%ig. Indenfraktion vom Kp. 175—190° wird in Toluol mit BF₃-Ae.-Komplex bei 35° polymerisiert, neutralisiert, der Katalysator entfernt. Man emulgiert das Harz mit Na-Oleat, gibt 5 Gew.-% „Flectol H“ (Aceton-Anilin-Reaktionsprod.) zu dem geschmolzenen Harz während der Emulgierung. Bringt man so stabilisiertes Harz auf Gewebe, so gibt es einen geruchlosen Überzug. (A. P. 2 462 684 vom 20/6. 1944, ausg. 22/2. 1949.) PANKOW. 7173

Pennsylvania Industrial Chemical Corp., Clairton, Pa., übert. von: Samuel G. Burroughs, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Stabilisator für Inden- oder Cumaronindenharze*, bestehend aus Alkylpolyoxyspiroindanen (ihre Verwendung als Alterungsschutz für Kautschuk vgl. A. P. 2 176 881; C. 1940. I. 3190), deren Sulfonierungsprodd. u. den Salzen ihres B(OH)₂-Komplexes. Genannt sind 3.3.3'.3'-Tetramethyl-6.6'.7.7'- oder -4.4'.5.5'- oder -5.6.5'.6'-tetraoxy-, 3.3.3'.3'-Tetramethyl-4.5.6.4'.5'.6'- oder -5.6.7.5'.6'.7'-hexaoxy-, 3.3.3'.3'-Tetramethyl-5.5'-dioxy-6.6'-dimethoxy-, 3.3.3'.3'-Tetramethyl-5.5'-dimethoxy-6.6'-dioxy-, 3.3'-Dimethyl-3.3'-diäthyl-5.6'-diäthoxy-5'.6'-dioxy-1.1'-spirobisindan. Herst. der Sulfonierungsprodd. durch Einw. der 3fachen Gewichtsmenge 65%ig. Oleums (65% SO₃, 35% H₂SO₄) bei 0°. Herst. des B(OH)₂-Komplexes: Man löst äquimol. Mengen Alkylpolyoxyspiroindan u. eine organ. Base unter Erwärmen in Aceton, gibt die äquivalente Menge B(OH)₂ zu, digeriert mit warmem W. u. filtriert. Diese Komplexsalze wendet man

in Harzmischungen an, die saure Stoffe enthalten u. die Wrkg. der Indane selbst herabsetzen würden. Anwendung der Indane in Mengen von 0,5—5 u. mehr %; Verhinderung der Gelbfärbung der Harze durch den Indanzusatz. (A. PP. 2 462 608 u. 2 462 609 vom 18/1. 1945, ausg. 22/2. 1949.) PANKOW. 7173

American Cyanamid Co., Herbert John West und William Thomas Watt, V. St. A., Herstellung wasserlöslicher methylierter Methylolmelamine. Man setzt Methylalkohol mit einem Polymethylolmelamin in Ggw. einer Säure gerade so lange um, bis eine klare Lsg. entsteht, neutralisiert diese u. engt sie unter mäßigem Vakuum zu einem viscosen, prakt. wasserfreien Sirup ein. Er bildet in der Kälte eine feste, klare, farblose Harzmasse, die mit W. in jedem Verhältnis mischbar ist. — Z. B. erhitzt man 200 (Teile) Methanol, 100 trockenes Hexamethylolmelamin u. 0,25 kristalline Oxalsäure 15—60 Min. unter Rückfluß zu gelindem Sieden, neutralisiert die klare Lsg. mit verd. NaOH auf pH 7—8, kühlt ab, filtriert, engt bei 40—90° ein. — Die Harze können in Ggw. saurer Katalysatoren durch Erhitzen in den unlösl. u. unschmelzbaren Zustand übergeführt werden u. eignen sich für die Verwendung als Hilfsmittel der Textil-, Kunstharz-, Papierindustrie usw. (F. P. 943 411 vom 18/3. 1947, ausg. 8/3. 1949. A. Prior. 13/11. 1941.) DONLE. 7181

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Milton J. Scott, Springfield, Mass., V. St. A., Härtungskatalysator für thermisch härtende Stoffe wie Harnstoff- u./oder Melamin-CH₂O-Harze. Man verwendet 0,1—1% *o*-Xenylphosphoryldiamid (I) (F. 151°). Man mischt z. B. 100 (Gewichtsteile) fl. Harnstoff-CH₂O-Reaktionsprod. mit 85 α -Cellulose, trocknet bei 150° F, mahlt, mischt mit 3/4% I u. formt bei 150° u. 4000 lbs/sq.in. in 75 Sek. zu einem Prod. mit harter glänzender Oberfläche. (A. P. 2 467 915 vom 11/12. 1945, ausg. 19/4. 1949.) PANKOW. 7181

Corning Glass Works, übert. von: James Franklin Hyde, Corning, N. Y., V. St. A., Organosiloxane, in denen =Si=, RR'Si= u. R''R'''Si-Reste in Siloxanbindung miteinander verknüpft sind, erhält man durch Hydrolyse u. Interkondensation von Gemischen, in denen mindestens eine der Verbb. SiX₄, RR'SiY₂ u. R''R'''SiZ (R, R', R'', R''' u. R''''= gleiche oder verschied. KW-stoffreste, wie Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkaryl; X, Y u. Z = gleiche oder verschied. hydrolysierbare Reste, wie Cl oder OC₂H₅) enthalten sind. Je nach dem Verhältnis der zur Rk. kommenden Verbb. u. der Natur der in ihnen enthaltenen KW-stoffreste erhält man mehr oder weniger viscose Fl., die wasserunlösl. aber in Lösungsmitteln wie Bzl., Toluol usw. lösl. sind u. beim Erwärmen ziemlich beständig bleiben oder in thermoplast. oder thermobeständige Harze übergehen. Die erhaltenen Copolymerisationsprodd. können daher je nach ihrer Beschaffenheit als hydraul. Fl., Schmiermittel, zur Herst. von Lacken, als Imprägnierungsmittel für elektr. Isolierzwecke usw. verwendet werden. — Mischt man Si(OC₂H₅)₄ (I), (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂ (II) u. (C₆H₅CH₂)₂SiCl im Molekülverhältnis 3 : 3 : 1 mit 3 Vol. Dioxan (a) u. versetzt tropfenweise mit 0,5% HCl verd. mit a, so erhält man nach Konz. eine klebrige, feste, thermoplast. M., die aber bei 1std. Erhitzen auf 180° ein festes Harz ergibt. Durch Hydrolyse eines Gemisches von 0,09 (Mol) I, 0,09 (C₆H₅)₂SiCl₂ u. 0,03 (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂ III mit W., 5—10 Min. langes Kochen, Neutralwaschen mit Ae. u. Abtreiben des Lösungsm. u. restlichen W. erhält man eine äußerst viscose klebrige Fl., die bei 190° sehr fl. u. nach 3 1/2 Stdn. bei dieser Temp. etwas viscoser wird. 3std. Erhitzen bei 250° ergibt ein festes, harziges Produkt. Aus 0,12 SiCl₄, 0,12 (C₆H₅)₂SiCl₂ u. 0,04 (C₂H₅)₂SiCl erhält man eine ölige Fl. mit einer Viscosität von 11780 cSt, die bei 3std. Erhitzen auf 190° nur wenig viscoser wird, jedoch nach 18std. Erhitzen auf 250° ein hartes u. zähes Harz ergibt. — Aus I, II u. III im mol. Verhältnis 5 : 1 : 4 erhält man eine viscose Fl. u. daraus in wenigen Stdn. bei 190° eine thermoplast. feste Masse. (A. P. 2 458 944 vom 20/3. 1944, ausg. 11/1. 1949.) ROICK. 7189

Dow Chemical Co., übert. von: Arthur J. Barry, Midland, Mich., V. St. A., Polysiloxanharze. Durch Erhitzen härtbare Harze werden erhalten durch Zugabe von 0,01 bis 20% oder mehr Aluminiumalkoxyden zu fl. organ. Polysiloxanen, z. B. (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂; (C₆H₅)₂SiCl₂; (C₆H₅)(C₆H₅)SiBr₂; CH₃Si(OC₂H₅)₃; C₆H₅SiCl₃; (CH₃)(C₆H₅)SiCl₂ oder deren Mischungen bei Zimmertemp. bis 300°. Die verwendeten Aluminiumalkoxyde sind: Al(OC₂H₅)₃, Al(OC₃H₇)₃ (I) u. Al(OC₄H₉)₃. Z. B. wird das auf bekannte Weise hergestellte dünnfl. Phenyläthylsiloxan mit I auf 147—157° erhitzt u. hieraus ein Film gegossen, der durch längeres Erhitzen auf 250° seine Biegsamkeit verliert. In einer Tabelle sind die Eigg. der 0,004—0,7% Al(OC₃H₇)₃ enthaltenden Filme dargestellt. — Weitere Beispiele. Aus den Harzen werden Klebemittel, Filme u. Preßmassen hergestellt. (A. P. 2 460 799 vom 21/2. 1947, ausg. 8/2. 1949.) KISTENMACHER. 7189

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

G. J. van Veersen, *Der Chemismus der Vulkanisation des Naturkautschuks*. Übersicht. Für den wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus werden einige Formelgleichungen aufgestellt. Aus den Arbeiten geht hervor, daß die polare Anlagerung von Mercaptanen unter dem katalyt. Einfl. von S u. die Oxydation der Mercaptane durch den S, die durch Zn-Salze u. Beschleuniger gefördert wird, wesentlich zur Bldg. von Brückenbindungen in der Vulkanisation beitragen. (Chem. Weekbl. 45. 573—81. 10/9. 1949.) OVERBECK. 7226

—, *Verschiedene Anwendungsgebiete für Zinkoxyd. Einige neuere Verwendungsmöglichkeiten eines vielseitigen Materials*. Zugabe von 0,1—5% ZnO zu Naturgummi, in Reifenmischungen 8—10%, führt zu sehr guten Effekten. ZnO steht in seiner Wrkg. nur dem Ruß nach. Bei der Kabelisolierung ist es diesem vorzuziehen. Weitere Anwendung als Zusatz findet ZnO bei *Butadien-Styrolgummi GR/S*, dem größten Konkurrenten des Naturgummis, *Butadien-Acrylnitrilgummi GR/A* (5—15% Zusatz), *Butylgummi GR/I*, *Neopren GR/M* (bis 5%) u. *Thiokol GR/P* (bis 10%). (Chem. Age 60. 22. 1/1. 1949.)

ROTTER. 7226

Ohio State University Research Foundation, übert. von: Amos G. Horney und George H. McFadden, Columbus, O., V. St. A., *Herstellung von Schwammgummi aus Latex*. Natürlicher Kautschuksaft oder künstlicher Latex aus *Butadien-Styrolmischpolymerisaten*, oder *Polychloropren* wird mit den in W. angerührten üblichen Füllstoffen, S, Vulkanisationsbeschleuniger u. dgl. u. einem Treibmittel, z. B. NaHCO₃, gut durcheinandergemischt, worauf der Kautschuk koaguliert wird, z. B. durch Zusatz einer verd. Mineralsäure. Das Koagulat wird in üblicher Weise verarbeitet u. vulkanisiert. (A. P. 2 466 027 vom 6/10. 1944, ausg. 5/4. 1949.)

DERSIN. 7229

International Latex Processes Ltd. und Albert R. Brosi, V. St. A., *Kontinuierliche Bereitung von Bändern aus locker nebeneinander gereihten und nach der Vulkanisation wieder voneinander trennbaren Kautschukfäden*. Man preßt eine wss. Kautschukdispersion durch eine Reihe von Öffnungen in ein fl. Koagulationsmittel, das eine wss. Suspension eines adhänsverhütenden, flockigen Pulvers, dessen Teilchen beim Trocknen sich agglomerieren, enthält, transportiert die so erzeugten Fäden Seite an Seite auf einer Fördervorr. in Form eines Bandes weiter, trocknet u. vulkanisiert sie in diesem Zustand. Die Fäden können in dem Fällbad unter Spannung weiterbewegt u. Seite an Seite auf eine Walze übertragen werden, deren oberer Teil über die Fl. herausragt, worauf sie wieder in die Fl. eingetaucht werden. Der Kautschukdispersion setzt man ein Festigungsmittel, z. B. 2,2-Di-(p-oxyphenyl)-propan, zu. Als flockiges Pulver verwendet man Talk in Ggw. eines Stoffes der Fettreihe, wie Öl-, Stearinsäure, Cetylalkohol, eines mineral., tier. oder pflanzlichen Öls. Außer Talk eignet sich u. a. auch Bentonit. — Zus. des Koagulationsmittels: 50 (Teile) Essigsäure, 50 W., 10 Talk, 0,15 Ölsäure. — Vorr., Zeichnungen. (F. P. 945 246 vom 16/4. 1947, ausg. 28/4. 1949. A. Prior. 29/8. 1942.) DONLE. 7229

Kendall Co., Boston, Mass., übert. von: Henry N. Homeyer jr., Elmhurst, Ill., V. St. A., *Druckempfindliches Klebband*. Auf die eine Seite der Grundschicht aus Papier oder Gewebe kommt die Klebschicht z. B. aus 30 (Teilen) *Kautschuk (GR-S, Polybuten, Regenerat, Latex)*, 30 Harz, 28 ZnO u. 8 Mineralöl. Auf die andere Seite kommt eine dünne Schicht aus *Buna N* oder *Polychloropren*, z. B. 2 (Gewichtsteile) Hycar O-R 15 (Buna N), 1 ZnO u. etwas Antioxydans u. darüber eine dünne Schicht aus *Äthylcellulose Nitrocellulose, Celluloseacetat, Polyvinylester, Polyvinylchlorid, Zein, Polyacrylat, Phenol-CH₂O-Tungöl, Polyvinylbutyral*, z. B. 100 (Gewichtsteile) Vinylchloridacetatmischpolymerisat, 100 Äthylphthalatäthylglykolat, 25 Pigment u. 500 Äthylacetat. Das so überzogene Band kann gerollt werden, ohne daß die Schichten verkleben. (A. P. 2 458 166 vom 27/6. 1944, ausg. 4/1. 1949.)

PANKOW. 7229

Wingfoot Corp. und Margaret E. Jones, V. St. A., *Verpackungsfolien* aus mehreren, unter Anwendung von Hitze miteinander vereinigten Schichten, die z. B. aus einem Kautschukhydrochloridfilm u. einem Papierblatt oder einer Metallfolie bestehen, gek. durch linienförmige, gegebenenfalls mit einem erhitzten Werkzeug hervorgerufene Perforierungen, die sowohl die Vereinigung der Folien als auch das Aufreißen der Verpackung erleichtern. — Muster. (F. P. 943 561 vom 24/3. 1947, ausg. 11/3. 1949. A. Prior. 21/8. 1946.)

DONLE. 7229

Gustave Bernstein, Monaco, *Austragen eines samartigen, kurzfasrigen Überzuges auf eine Folie aus Kautschuk oder dergleichen*. Die Fasern werden auf einem endlosen Förderband verteilt, im Sprühverf. mit einer Klebmasse (Kautschuklatex oder -lsg.) versehen u. zwischen Walzen mit der Kautschukfolie oder einer darauf befindlichen Textilschicht vereinigt. Für diese Vereinigung kann man sich in kontinuierlichem Arbeitsgang des Kalanders bedienen, in dem die Folie selbst erzeugt wird. — Zeichnung. (F. P. 941 285 vom 14/2. 1947, ausg. 6/1. 1949.)

DONLE. 7229

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Edward C. Svendsen** und **William J. Clayton**, Mishawaka, Ind., V. St. A., *Entfernung von Geruch und oberflächlicher Klebrigkeit von Neoprenwaren* durch Waschen mit einer Lsg. anorgan. Chloride, die mit dem in der Neoprenmischung vorhandenen ZnO unter ZnCl₂-Bldg. reagieren. Man nimmt z. B. 2% ig. Lsgg. von ZnCl₂, FeCl₃, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂ u. bes. NH₄Cl u. behandelt damit vor allem Neoprenschwamm. NaCl u. Dimethylaminchlorid dagegen sind ungeeignet. Das Waschen kann vor oder nach der Vulkanisation erfolgen. (A. P. 2 458 221 vom 5/10. 1944, ausg. 4/1. 1949.) PANKOW. 7237

General Electric Co., übert. von: **James Marsden** und **George F. Roedel**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Methylsiliconelastomeren*. Man behandelt fl. *Methylpolysiloxan* mit 1,98—2 CH₃ pro Si, das hauptsächlich aus fl. polymerem Dimethylsiloxan mit 2 Mol-% mitpolymerisiertem Monomethylsiloxan besteht, mit H₂SO₄ oder ClSO₃H u. erhält ein festes, elast., *vulkanisierbares Prod.* (I). Man schüttelt z. B. je 20 g Octamethyltetrasiloxan mit 14,4n-, 18,3n-, 20,9n-, 22,95n- u. 25,6nH₂SO₄ u. braucht zur Bldg. von I entsprechend 94—109 Tage, 264—312 Stdn., 32—40 Stdn., 15—24 Stdn. u. 2—4 Stunden. Durch gleichzeitigen Zusatz eines Emulgators kann diese Zeit erheblich verkürzt werden. Wenn die H₂SO₄ mehr als 26—28 n. ist, bleibt das Polymere eine viskose Fl., die erst bei Verdünnung der wss. Phase unter 25nH₂SO₄ in I übergeht. Man kann die Siloxane auch in konz. H₂SO₄ lösen u. die Lsg. in relativ verd. H₂SO₄ geben u. erhält so in kürzerer Zeit I, als wenn man nur mit verd. H₂SO₄ arbeiten würde. I kann mit Füllstoffen u. etwas Benzoylperoxyd oder einem anderen Vulkanisiermittel auf der Kautschukwalze gemischt u. in geschlossener Form vulkanisiert werden, ähnelt in mancher Beziehung vulkanisiertem Kautschuk u. zeichnet sich durch Biegsamkeit bei tiefen Temp. u. Wärmefestigkeit aus. I verliert beim Erhitzen auf ca. 200° beträchtlich an Gewicht, durch Auswaschen von I oder Einmischen von PbO bei der Herst. von I (Binden von restlicher H₂SO₄) beseitigt man diesen Übelstand. Weitere Beispiele für die Herst. von I. (A. P. 2 469 883 vom 11/6. 1945, ausg. 10/5. 1949.) PANKOW. 7237

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: **Eugene T. Bishop**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Synthetische Elastomere aus Mischpolymerisaten von verzweigten Hexadienen und 1,3-Dienen mit 4—5 C-Atomen*. Man polymerisiert 70—95% verzweigte 1,3-Hexadiene, bes. *2-Methyl-* (I), *3-Methyl-* u. *4-Methyl-1,3-pentadien* (II), für sich allein oder in Gemischen, z. B. 80—95% eines Gemisches von 85% I u. 15% II, mit 1,3-Dienen mit 4—5 C-Atomen, bes. *1,3-Butadien* (III), Isopren u. Piperlylen, halogenierten Dienen, wie Chloropren, oder Gemischen von 2 oder mehr Dienen. Zweckmäßig unter Zusatz eines homogenisierten Mittels u. von Katalysatoren, bes. Diazoaminoarylverbb., z. B. 1% Diazoaminobenzol u. a., wobei man die Polymerisationstemp. auf 40 bis 90° hält, bes. 65°, ferner von Superoxyden bei Temp. unter 75°, bes. 40—65°. 5 (Teile) III u. 95 einer 1,3-Hexadienmischung (85% I u. 15% II) ergeben bei der Polymerisation in 16 Stdn. ein Elastomeres (IV) mit 82% Ausbeute. Eine Mischung von 100 IV, 50 Ruß, 5 Weichmacher (z. B. eine Teerfraktion), 5 ZnO, 1,5 Mercaptobenzthiazol u. 2 S gibt nach der Härtung in 90 Min. ein Prod. mit einer Zugfestigkeit von 2180 lbs/aq. in u. einer Dehnung von 565%. Weitere Beispiele mit anderen Mischungsverhältnissen sind mit Angabe der verschied. physikal. Eigg. angeführt. Diese Mischpolymerisate eignen sich u. a. zur Herst. von Ballonhüllen, Schirmen, elektr. Isolierungen, Lacken, Treibstoffbehältern, Dichtungen, Treibriemen, Druckwalzen, Schuhsohlen, Gasmasken u. Klebstoffen. Sie können auch als Plastifizierungsmittel u. die Klebrigkeit erhöhende Zusätze verwendet werden. (A. P. 2 464 742 vom 20/6. 1944, ausg. 15/3. 1949.) KONARSKY. 7239

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Yves-René Naves, *Das chemische Schrifttum auf dem Gebiet der ätherischen Öle*. Krit. Betrachtungen zu den Schrifttumsangaben über äther. Öle, die in ihrer Unübersichtlichkeit u. Unzuverlässigkeit häufig zu beanstanden sind. Vf. empfiehlt die Begründung einer internationalen Zeitschrift für dieses Gebiet unter redaktioneller Leitung anerkannt führender Spezialisten aus aller Welt. (Chimia [Zürich] 3, 214—16. 15/9. 1949. Genf.) SCHLOTTMANN. 7262

J.-P. Wibaut, *Bestandteile von ätherischen Ölen*. Auszug aus einem Kapitel des Buches des Vf. „Chemistry in Wartime in the Netherlands“. (Ind. Parfümerie 4, 216—17. Juni 1949. Amsterdam, Univ.) L. LORENZ. 7262

Dieter Laas, *Gewinnung von Nadelölen aus deutschen Nadelgewächsen*. Die Gewinnung von äther. Ölen aus den Nadeln u. Fruchtzapfen der Coniferen u. ihre Verwendung werden besprochen. Für Edeltannennadel- bzw. -zapfenöl, Fichten-, Kiefern- u. Lärchen-

nadelöl werden Angaben für Ausbeute, Konstanten u. Zus. gebracht. (Seifen-Oele-Fette-Wachse. 75. 543—44. 7/12. 1949.) SEIFERT. 7262

S. Sabetay und L. Haskelberg, *Zur Kenntnis der Extraktionsprodukte von Blüten*. 1. Mitt. Die feste Essenz aus Blüten des Johannisbrodbaumes (*Ceratonia siligua* L.). Aus 1,75 kg männlicher Blüten des Johannisbrodbaumes, die bei Rehovoth (Palästina) gesammelt wurden, wurden durch üblichen Auszug mit PAe. 5,53 g Wachs von brauner Farbe, ziemlich hartem Bruch u. einem Tropfpunkt von 59° erhalten. Das Wachs riecht nach Honig, Mimose u. Cassia, besitzt SZ. 26,5, Esterzahl 113 u. enthält keinen Stickstoff. (Ind. Parfumerie 4. 251. Juli 1949.) L. LORENZ. 7264

R. W. Moncrieff, *Isomerisation von Iron. Mögliche Veränderungen bei der industriellen Extraktion*. Abgesehen von durch natürliche biol. Bedingungen verursachten Unterschieden in den Eigg. äther. Öle können Veränderungen auch durch chem. u. therm. Einfl. hervorgerufen werden. Bei Iron (I) können Geruchsunterschiede bei der Extraktion auftreten, die aus den gepulverten Iriswurzeln unter Zusatz von H₂SO₄ vor oder während der Dest. erfolgt. Durch die Säuerung wird durch Hydrolyse der Gummi-Inhaltsstoffe der Destillationskolbeninhalt weniger viscos, u. das Pulver nimmt eine mehr granuliert Form an. Von den 3 Isomeren des I hat α -I (6-Methyl- α -jonon) den feinsten Geruch, γ -I (6-Methyl- γ -jonon) ist nur wenig schwächer, während β -I (6-Methyl- β -jonon) den schwächsten Geruch aufweist u. dem sehr viel billigeren Jononen gleicht. Bei der Dest. von I mit 20%ig. H₂SO₄ entstehen beträchtliche Mengen isomerer I. RUZICKA fand, daß der Geh. einer Probe an γ -I von 85% auf 45% sank. 1½ std. Erhitzen mit 100%ig. Ameisensäure auf 100° ergab vollständige Umwandlung des γ -I in 82% α -I u. 18% β -I. Noch stärker war die Isomerisation beim Behandeln von I mit 8%ig. wss.-alkoh. KOH bei Zimmertemp., wobei der charakterist. Geruch von I verschwand. In der Praxis dauert die Dest. lange, da I erst aus komplexen Substanzen, wahrscheinlich Glucosiden, in Freiheit gesetzt werden muß. Vor der Dest. wird das Wurzelpulver mit 0,1—0,8%ig. H₂SO₄ bei Zimmertemp. oder höchstens bis 60° behandelt, danach wird die Säure mit CaCO₃ bzw. MgCO₃ neutralisiert u. alsdann aus Cu-Blasen destilliert. Unterss. von NAVES ergaben, daß bei 20std. Kochen mit 0,2%ig. H₂SO₄ der ursprüngliche Geh. von 96,5% γ -I sich auf 94,8%, mit 0,8%ig. H₂SO₄ auf 87,0% erniedrigte. Bei genauer Innehaltung möglichst geringer Säurekonz. u. Neutralisation der Säure vor der Dest. ist die Isomerisierung von γ -I von nur untergeordneter Bedeutung. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 320—22 u. 337. Sept. 1949.) GRAU. 7272

Permal Laboratories, Ltd., Hull, Großbritannien (Erfinder: H. Francis), *Erothermische Erhitzung*, besonders für die Herstellung von Dauerwellen. Man verwendet Al-Behälter mit Löchern, die ein Gemisch aus ca. gleichen Teilen KMnO₄ u. SiO₂ oder gemahlenen Sand in Cellulose- oder Papiersäckchen enthalten. Bei der Verwendung wird von außen eine Fl. aus 3 (Teilen) Glycerin u. 1 W. zugeführt. Sollte es notwendig sein, die Wärmeentw. zu steigern, statt durch Sand zu bremsen, so werden Gemische aus KMnO₄ u. Fe oder Al in feinverteilter Form angewendet. (Schwed. P. 125 015 vom 28/11. 1940, ausg. 24/5. 1949. E. Prior. 28/11. 1939.) J. SCHMIDT. 7285

Permal Laboratories Ltd., Hull, Großbritannien (Erfinder: H. Francis), *Wärmekissen für die Herstellung von Dauerwellen*. Man verwendet kleine Säckchen aus absorbierenden Materialien, die ein Gemisch aus 75 (Teilen) CuO, 25 feinkörnigen Al, 1 SiO₂ u. ca. 0,01 wasserlösl. Öl, wie sulfoniertes Ricinusöl enthalten. Außerdem kann noch ein hygroskop. Salz, wie KCl, zugegeben werden. Als Benetzungs-Fl. kann man konz. NaCl- oder NH₄Cl-Lsgg. verwenden. Der Zusatz des wasserlösl. Öles dient zum Verzögern u. Regulieren der Wärmeentwicklung. Es wird eine Maximaltemp. von 101—102° erreicht. (Schwed. P. 125 219 vom 10/4. 1943, ausg. 21/6. 1949. E. Prior. 10/4. 1942.) J. SCHMIDT. 7285

Schimmel, Report for 1945. (New York) London: Manufacturing Chemist 1948. (127 S. m. Abb.) \$ 3.—

XV. Gärungsindustrie.

G. Engwicht, *Untersuchungsergebnisse über Gersten der Ernte 1948 und über Malze der Kampagne 1948/49*. Die Gersten sind als gut zu bezeichnen. Der Eiweißgeh. war wesentlich niedriger als im Vorjahr. Die resultierenden Malze sind sehr gut; die Extraktwerte liegen um 1,8—2,0% höher als im Vorjahr. (Brauwelt, Ausg. B 1949. 477—78. 7/7. Heildelshcim b. Bruchsal.) WALCKER. 7540

—, *Bericht über die in der Zeit vom 1/4. 1948 bis 30/9. 1948 untersuchten Malze aus Gersten der Ernte 1947*. Die Malze zeigten bei höherem Hektoliter-Gewicht niedrigere Extraktausbeuten, einen geringeren Prozentsatz an mehligem Körnern, längere Verzuckerungszeiten, etwas dunklere Farbe u. einen geringeren Prozentsatz an Würzen

gegenüber den entsprechenden Malzen von 1946. (Brauwelt, Ausg. B 1949. 524—26. 28/7. Nürnberg, Vers.-Anstalt für Bierbrauerei.) WALCKER. 7540

—, *Dichte von Gerste und Malz*. HAGUES u. RUSSEL (J. Inst. Brewing 55. [1949.] 110) beschreiben eine einfache volumetr. Meth. zur Best. der D. von Gerste u. Malz. Es beträgt die D. von ganzer Gerste 1,37—1,42, von gemahlener Gerste 1,45, von ganzem Malz 1,25—1,35 u. von gemahlenem Malz 1,5. Die geschätzten Hohlräume in ungemahlener reifer Gerste schwanken zwischen 2 u. 6%; Hohlräume in ungemahlenem Malz betragen meist ca. 12%. Wenn auch die Meth. keine direkte Beziehung zwischen D. u. Beschaffenheit des Malzes u. der Gerste liefert, so gewährt sie doch Anhaltspunkte für die physikal. Prüfung von Malz u. Gerste. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 241—42. Juli 1949.)

WALCKER 7540

Fritz Zattler, *Querschnitt durch den gegenwärtigen Stand der Hopfenforschung*. Eingehender Bericht über Krankheits- u. Schädlingsbekämpfung (mit E 605, kombiniert mit Cu-haltigen Mitteln), Hopfenzüchtung u. Düngungsversuche. Zu hohe K- u. N-Gaben beeinträchtigen die Qualität, der Geh. an Bitterstoffen geht zurück; P₂O₅ wirkt günstig. Das wichtige Humulon ist gegen Ernährungsänderungen empfindlicher als das Lupulon. Es wird auf den Zusammenhang von Bitterstoffgeh. u. Entwicklungszeit der Dolden hingewiesen. (Brauwissenschaft 1949. 178—85. Dez.) GRAU. 7540

W. Kleber, *Über die diesjährigen Trübungen im Bier und deren Ursachen*. Die Trübungen sind in den meisten Fällen Eiweiß- u. Hefe-Trübungen. Zu ihrer Vermeidung schlägt Vf. eine Säuerung der Maische, gegebenenfalls auch der Würze bzw. eine Herabsetzung der Einmaischtemp. vor. Bes. schädlich ist es, wenn die Hefe längere Zeit nicht gewechselt wird. Die Hefegabe sollte möglichst klein gewählt werden. Bei sehr hartnäckigen Fällen von Trübungen empfiehlt Vf. die Anwendung von Deglutan, einem Al-Silicat. (Brauwelt, Ausg. B. 1949. 517—20. 28/7. Worms. Vers.-Station für Brauerei u. Mälzerei.)

WALCKER. 7550

Evald Sandgren, *Eiweißtrübungen und Bierseparierung*. Kältetrübungen haben nach SANDEGREN ihren Ursprung in einem Spaltungsprod. des Gersteneiweißes mit 60—65% Eiweiß, 35—40% Gerbstoff, einem Geh. von 2% S u. dem Mol.-Gew. 40000. Es werden Verf. mitgeteilt, die Kältetrübung durch Zentrifugieren des Bieres weitgehend zu entfernen. Hierbei ist eine Erwärmung des Bieres u. damit eine Wiederauflsg. der Trübung zu vermeiden; vielmehr ist Kühlung des Bieres während des Separierens erforderlich. Evakuieren der Zentrifuge verringert die Temperatursteigerung, die mit dem Zentrifugieren verbunden ist. Der starke Druck, dem das Bier beim Separieren ausgesetzt wird, hat keinen Einfl. auf die Stabilität des Bieres. (Brauwissenschaft 1949. 138—41. Sept.)

GRAU. 7550

H. Lloyd Hind, *Pasteurisation*. Zur Haltbarmachung von Flaschenbier hat sich die Pasteurisation am besten bewährt. Sie besteht in einer Erhitzung des Bieres im Wasserbad auf 57—60° während 30 Min. oder auf 60—63° während 20 Minuten. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 107—13. März 1949.)

WALCKER. 7550

—, *Pasteurisierung des Bieres vor dem Aufflaschenfüllen*. Die Pasteurisierung erfolgt während 15—25 Sek. bei 70° in einem Durchfluß-Pasteurisiierer. (Brewers J. Hop Malt Trades' Rev. 85. 52—54. 19/1. 1949.)

WALCKER. 7550

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

J. Kühnau, *Über den Aminosäuregehalt der Getreidearten und der Soja*. Besprechung des Geh. an Aminosäuren u. der Aufwertung von Weizeneiweiß durch Lysin-, Valin- u. Methioninzusatz; Verbesserung von Sojaweiß durch Cystin-(Methionin-)Zulage oder durch kurzes Erhitzen des Sojamehles. (Getreide, Mehl, Brot 3. 228. Nov. 1949. Hamburg.)

HAEVECKER. 7664

Huber, *Über die im Brot verwendete Mehlmenge*. Beiträge zur Aufklärung der strittigen Frage der zur Brotherst. notwendigen Mehlmenge. Die Wasserbest. wird nach der Schäl-meth., R. G. A.-Meth. u. der von BOHM vorgeschlagenen Untersuchungsmeth. durchgeführt. Auch das Probbacken ergab Werte, die den LEONHARDT'schen Vorschlägen entsprechen. Nach diesen sind 670 g im fertigen Brote nachweisbares Mehl zu fordern, was einer Mehlmenge von 700 g (15% W. + 5% Backverlust) entspricht. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 99—100. April 1949. Remscheid, Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) GLIMM. 7674

N. B. Guerrant, *Über den Nährwert des Brotes*. Vf. berichtet über Ernährungsverss. mit verschied. Brotarten während 8 Wochen. Die Fütterung bestand aus 20% gereinigtem Casein u. 30% verschied. Brotarten. So wurden 82 g ganzes Weizenbrot, 95 g präpariertes Brot, 15 g dunkles Brot, 20 g Milchbrot verabreicht. Die Zunahme des Wachstums der jungen Ratten wird teilweise auf die Ggw. des im Brot u. Mehl vorhandenen Thiamins

u. Riboflavins zurückgeführt. (Science [New York] 109. 264. 11/3. 1949. State College, Pa., Dep. of Biochemistry.) GLIMM. 7674

B. Rößler, *Honigkuchen oder Lebkuchen*. Nach der Begriffsbest. sollen in Honigkuchen mindestens 50% der überhaupt verwendeten Süßungstoffe aus Honig bestehen. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die gebräuchlichen Analysenmethh. nur ungenaue Werte bei der Trennung von Honig u. künstlichem Invertzucker ergaben. Am besten arbeitet noch die Laevulosin-Meth. nach BRAUNSDORF im Verein mit dem mkr. Pollennachweis. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 157—58. Juni 1949. Krefeld, Chem. Unters. Amt.) GRIMME. 7674

A. Rotsch und A. Schulz, *Untersuchungen über die biologischen Vorgänge bei der Honig- und Lebkuchengärung*. Bei langer Abstezeit (3—4 Monate) des Vorteiges tritt spontane Säuerung ein, die im Hauptteig eine intensive Zers. der Pottasche u. gleichmäßige Lockerung herbeiführt. Bei kurzer Abstezeit u. K₂CO₃-Zusatz im Vorteig findet eine Säurebildg. durch Schimmelpilze statt. (Getreide, Mehl Brot 3. 101—02. Juni 1949. Reichsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold.) HAEVECKER. 7674

G. Kaess, *Über Haltbarkeit und Verpackung einiger Süßwaren*. Bei den meist hygroskop. Süßwaren wurde folgendes untersucht: Wassergeh. in Abhängigkeit von Temp. (20° u. 30°) u. relativer Luftfeuchtigkeit, Grenze der relativen Luftfeuchtigkeit für das Wachsen von Schimmelpilzen, Wasseraufnahme u. Grenze der Verwendbarkeit des Prod. (Hart- u. Brüchigwerden, Zerfließen, Verkleben usw.), Einfl. der Zus. des Gutes auf Wasseraufnahme u. Grenze der Verwendbarkeit, Wahl des Verpackungsmaterials auf Grund der Eigg. des Produktes. Als prakt. wichtige Folgerungen werden gezogen: Die Vorratshaltung ist um so einfacher, je flacher die Sorptionsisotherme (s. Original) des Gutes verläuft. Schimmelpilzwachstum ist bei Gleichgewichtsfeuchtigkeiten von 77—82% (20°) zu gewärtigen, die Grenze liegt bei 30° etwas niedriger. Durch Wahl der Zus. u. der Herstellungsweise kann die Lagerfestigkeit beeinflußt werden. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 29—40. Febr. 1949. München, Inst. für Lebensmitteltechnol.) TÄUFEL. 7704

Heinz Schwerdt, *Gegenwartsfragen der Fleischverarbeitung*. Vortrag. Besprochen werden Kältekonservierung, Hitzekonservierung u. Behälter. (Wiss. Prax. Schlachthofwesen, Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg., Konservier. 1. 9—11. Jan. 1949. Braunschweig.) V. KRUEGER. 7750

Heinz Schwerdt, *Gegenwartsfragen der Fleischverarbeitung*. (Hierzu vgl. vorst. Referat.) (Wiss. Prax. Schlachthofwes., Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg., Konservier. 1. 105—06. Mai 1949.) V. KRUEGER. 7750

E. Kallert, *Grundsätze für die Herstellung von Dauerfleisch aus Schweinen*. Besprochen werden Schlachtung u. Kühlung, Zurichtung, Pökeln, Räucherung, Lagerung. (Wiss. Prax. Schlachthofwesen, Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg., Konservier. 1. 2—4. Jan. 1949. Kulmbach.) V. KRUEGER. 7750

M. E. Schulz und F. Reineke, *Vakuumeindampfer für die Milchwirtschaft*. (Milchwissenschaft 4. 138—47. Mai 1949. Nürnberg u. Hannover-Badenstedt.) V. KRUEGER. 7756

Louis Truffert, *Gefahren bei der Verwendung von galvanisierten Eisengefäßen für Milch*. Die Verwendung verzinkter Eisengefäße bedeutet bes. für die Kinder eine Gefahr. Als Material für Milchgefäße wird verzinnertes Eisen, nichtrostender Stahl oder Aluminium empfohlen. Leichtmetalllegierungen u. innenlackierte Metalle sind nicht einwandfrei. Der Zn-Geh. der Milch muß überwacht werden. (Ann. Falsificat. Fraudes 42. 151—61. April/Juni 1949.) KUNZMANN. 7756

Werner Schoppmeyer, *Verpackungsfragen in der Milchwirtschaft*. Anforderungen an ein einwandfreies Verpackungsmaterial für Butter, Margarine, Käse, Milchpulver usw. Materialien wie Pergamentpapier, Aluminiumfolie lackiert oder kaschiert u. Pliofilm genügen allen Ansprüchen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 952—54. 11/8. 1949. Kempten, Allgäu.) EBERLE. 7756

W. Bogdanow und A. Maximowa, *Anwendung von Hefen bei der Schimmelbekämpfung bei der Butter*. Einige Hefekulturen unterdrücken das Wachstum von Schimmel auf Butter u. erhöhen deren Lagerbeständigkeit beträchtlich, auch im Hinblick auf die Geschmacksqualität, u. zwar sowohl bei Sauer- wie bei Süßrahmbutter. Die Entw. von Str. lactis wird verlangsamt. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 10. Nr. 3. 21—23. März 1949. Allunionswiss. Forschungsinst. der Milchind.) SCHMEISS. 7758

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Myers F. Gribbins, Wilmington, Del., V. St. A., *Konservieren pflanzlichen Viehfutters*. Um Viehfutter länger lagerfähig zu halten, d. h. die Oxydation der Fette u. den Abbau der Vitamine weitgehend zu unterdrücken, werden ihm als Antioxydantien geringe Mengen (0,01—2% des Futtergewichtes) β -Mercaptopropionsäure u. deren Derivv. u. Ester in beliebiger Weise (Versprühen von 1—50%ig. Lsgg. in Ketonen, niedrigsd. Alkoholen, Erdölfractionen, halo-

genierten KW-stoffen usw., oder von Suspensionen in niedrigsd. Nichtlösungsmitteln, oder direktes Versprühen als Aerosol) in gleichmäßiger Verteilung zugemischt. Diese Antioxydantien entsprechen der Zus. R-A-X ($A = -OOCCH_2CH_2S-$; R = bes. H, aber auch ein Alkyl, Aryl, Aralkyl oder eine alicycl. Gruppe; X = KW-stoffrest) z. B. β -X-Mercaptopropionsäure, in der X = Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Lauryl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl, p-Methoxy- oder p-Oxyphenyl, Cyclohexyl, oder Oxymethyl-, äthyl-, -propyl, Methoxymethyl, Äthoxyäthyl, oder Mercapto-äthyl-, -propyl oder -hexyl ist. Bes. empfohlen werden β -Oxyäthyl-, β -Oxypropyl- u. β -Oxymethylmercapto-propionsäure sowie Thiodipropionsäure u. deren Ester. Nicht nur das Viehfutter selbst wird durch diese Zusätze haltbarer, auch z. B. Trockenmilch, die aus Milch von mit solchem Futter gefütterten Kühen herrührt, ist länger lagerfähig, ehe sie einen ranzigen Geruch entwickelt. (A. P. 2 462 633 vom 5/4. 1946, ausg. 22/2. 1949.)

SCHREINER. 7781

Dan B. Vincent, Inc., Tampa, Fla., übert. von: Daniel Boscawen Vincent, Tampa, Fla., V. St. A., Gewinnung eines dicken, gut wasserlaufmehenden Futtermittels aus Citrusabfällen (Schalen, Schmitzel, Samen). Beim üblichen Behandeln der (in Citrusfrüchte verarbeitenden Betrieben anfallenden) Abfälle mit alkal. Lsgg. [z. B. $Ca(OH)_2$] verlaufen 3 Rkk.: 1. sehr schnelles Neutralisieren der in W. u. Saft enthaltenen freien Säuren zu Ca-Citrat; 2. Gelbdg. durch Rk. des Kalkes mit den Glykosiden der Schalen; 3. langsame Bldg. von Ca-Pectat. Während die Rkk. 1 u. 2 erwünscht sind, ist Rk. 3 unerwünscht, da Ca-Pectat im getrockneten Endprod. hart u. spröde ist u. nur langsam u. nur wenig W. wieder aufnimmt. Um das Eintreten der Rk. 3 zu vermeiden, wird folgendes Verarbeitungsverfahren vorgeschlagen: Die Abfälle werden mit nur so viel einer schwachen, wss.-alkal. [z. B. $Ca(OH)_2$] Fl. benetzt, als zur Neutralisierung der freien Säuren gerade erforderlich ist. Danach wird die M. schnell zerkleinert (geschnitzelt, zerrieben oder zerquetscht) u. mit einer weiteren, zur Neutralisation der erneut freigewordenen Säuren u. zur Gelbdg. erforderlichen Menge alkal. Fl. vermischt. Die Mischung soll noch schwach sauer sein, um die Bldg. von Ca-Pectat zu vermeiden. Die gelierte M. wird kontinuierlich u. gleichmäßig eine Zeitlang durchgerührt, bis das Gel gebrochen ist u. die Mutterlauge vom dicken Rückstand sich trennt u. frei abfließt. Der (erforderlichenfalls abgepreßte) Rückstand wird getrocknet durch Suspendieren in heißen Verbrennungsgasen bei Unterdruck, Kühlen der Suspension u. Abrennen in Cyklonen. — Ausführliche Beschreibung an Hand der Abb. geeigneter Apparaturen. (A. P. 2 471 383 vom 27/11. 1945, ausg. 24/5. 1949.)

SCHREINER. 7791

R. Strohecker, Methoden der Lebensmittelchemie. 3. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1049. (XV + 208 S m., 45 Abb. u. 10 Taf.) DM 12,—.

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

K. Täufel und U. Freimuth, Zur Frage der Acroleinbildung aus Fetten. Experimentell wird bestätigt, daß beim Erhitzen von Fetten auftretendes Acrolein (I) auf Glycerin als Muttersubstanz zurückgeht u. als Nachw. von freiem oder gebundenem Glycerin gelten kann. Fettsäuren der üblichen Fette geben keine I-Rk.; Holzölfettsäuren (Elaeostearinsäure) zeigen uneinheitliche Ergebnisse, die auf Autoxydation bzw. Autoxypolymerisation durch Belichtung beruhen. Bei forciertem Autoxydation mehrfach ungesätt. olefin. Fettsäuren mit isolierten Lückenbindungen durch Erhitzen tritt I auf, was auf mögliche Parallelität der entsprechenden Vorgänge bei konjugiert ungesätt. Fettsäuren hinweist. Zum analyt. Nachw. von I bewährte sich die Rk. nach SCHIFF u. die Rk. mit Anthon-Schwefelsäure, wogegen die Rk. mit Nitroprussidnatrium-Piperidin Störungen unterliegen kann. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 121—25. April 1949. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswiss.)

HARTIG. 7878

H. Groninger, Kalte Fraktionierung von Fetten und Ölen. Beschreibung des von der Firma KELLOGG CIE., New York, entwickelten Verf. der Separation von Fetten u. Ölen mittels Propan unter Druck (Solezol-Verf.). Es fraktioniert das Rohmaterial automat. u. kontinuierlich in die verschied. Bestandteile (höhermol. Stoffe wie Farbstoffe u. a., ungesätt. Glyceride, gesätt. Glyceride, Fettsäuren, Vitaminfraktionen usw.) (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 92—93. 16/2. 1949. Zeist.)

SEIFERT. 7890

—, Ausrüstung für die moderne Seifenfabrik. Technolog. Betrachtungen an Hand einer Publikation von J. W. McCUTCHEON (Soap Sanit. Chemicals, März 1949) über die maschinen- u. apparatmäßige Ausrüstung der modernen Seifenfabrik gemäß dem Stand in USA. Bes. Bedeutung wird den Einrichtungen zur Überwachung des Fabrikationsprozesses (Druck, Temp., Feuchtigkeit, pH) beigelegt. (Soap, Parfum. Cosmet. 22. 596. Juni 1949.)

TÄUFEL. 7910

Carl Lüdecke, Schuhpflege, ihre Bedeutung und Ausübung. VI. bespricht die Vorteile der aus gefärbten Lsgg. natürlicher u. synthet. Wachse u. fester Paraffin-KW-stoffe im

organ. Lösungsm. bestehenden Schuhpflegepräpp. vor Schuhkremes, die durch Emulgierung einer Wachsgrundmasse im wss. Medium erzeugt werden. Erstere besitzen ein bedeutend größeres Eindringungsvermögen, bessere Reinigungswrkg. u. bleiben länger wasserabweisend als die Wasserkremes bzw. Mischware. Weiterhin werden die Gründe für das Brüchigwerden des Schuhwerks erläutert, sowie die konservierende u. damit die Reißfestigkeit des Leders stärkende Wrkg. des als Lösungsm. dienenden Terpentins. Das besonderer Nässeinwrkg. ausgesetzte Schuhwerk verlangt zwar die Behandlung mit Lederöl bzw. -fett, diese macht jedoch nicht die zusätzliche, regelmäßige Pflege mit Wachsschuhkremes überflüssig. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 187—89. 13/4. 207—09. 27/4. 229—30. 11/5. 1949. Mailand.) SEIFERT. 7926

M. W. Kellogg Co., Jersey City, N. J., übert. von: Herbert J. Passino, Englewood, N. J., und James M. Meyers, New York, N.Y., V. St. A., *Fraktionierte Extraktion von Ölen*. Bei der Trennung von tier. oder pflanzlichen Fetten oder Ölen, z. B. von Fisch- oder Sojabohnenöl, in Einzelprodd. durch fraktionierte Extraktion, wird ein Lösungsm. (u. a. CH₄, C₂H₆, Propan, Butane, Pentane usw., Olefine, CCl₂F₂, CH₃F, CO₂, NH₃, Dimethyläther) verwandt, das einen Teil der Ölbestandteile löst, eine krit. Temp. von nicht wesentlich > 450 bes. < 325° F hat, ein starkes Lösungsvermögen für mindestens eine Ölkomponente bei Temp. aufweist, die um mehr als 100° F unterhalb seiner krit. Temp. liegen, u. bei einem Druck gebraucht wird, bei dem alle beteiligten Verb. fl. sind. Bei dem Verf. wird davon Gebrauch gemacht, daß ein solches Lösungsm. dicht unterhalb der Temp., bei der es flüchtig wird, wenig oder nichts von den bei tieferer Temp. gelösten Stoffen in Lsg. behält, daß sich also aus der Lsg. bei Erhöhung der Temp. bis nahe an den jeweiligen Kp. oder bei einer mitsprechenden Druckentspannung 2 fl. Phasen ausbilden, die voneinander trennbar sind. — Bei der Extraktion von Sojabohnenöl mit fl. Propan wird dieses unten u. das Rohöl in der Mitte einer 1. Extraktionskolonne zugeleitet, der am Boden 1—2% Extraktionsrückstand, nämlich färbende Bestandteile, Phosphatide u. Schleimstoffe entnommen werden, während oben die Lsg. von Ölbestandteilen in Propan abfließt. Diese Lsg. wird durch Erhitzen in die 2 fl. Phasen gespalten. Die ölrreiche Phase wird in der Mitte, die ölarme unten einer 2. Kolonne zugeleitet, aus der am Boden 40—60% des Öls, nämlich die als *Anstrichöl* verwendbaren *ungesätt. Glyceride* u. oben die Restlsg. entströmt. Diese wird, nach dem sie durch Neutralisation von ihrem gesamten Geh. an Fettsäuren gereinigt ist, wieder in 2 fl. Phasen gespalten, die wiederum in gleicher Weise einer 3. Extraktionskolonne zugeleitet werden. Aus dieser Kolonne fließen unten 60—40% des Öls, nämlich als *Speiseöl* verwendbare *gesätt. Glyceride*, u. oben eine Lsg. ab, die wieder in 2 Phasen gespalten wird. Aus der ölrreichen Phase krist. bei Kühlung *Stearin* aus, das abfiltriert wird. Das Filtrat gibt mit dem Verdampfungsrückstand der ölarmer Phase 1—2% des Öls an unverseifbaren *Sterinen* u. *Tocopherolen*. Das verdampfte Lösungsm. gelangt nach Kondensierung an den Beginn des Prozesses zurück. — 1 Schema. (A. P. 2 467 906 vom 16/5. 1947, ausg. 19/4. 1949.) B. SCHMIDT. 7873

Lever Brothers Co., Cambridge, Mass., übert. von: Lloyd F. Henderson, Reading, und Louis H. Libby, Boston, Mass., V. St. A., *Bleichen von stark gefärbten Ölen und Fetten* unter Verwendung eines Gemisches aus einer *saueren Phosphorsäureverb.* mit Silicagel oder hydratisierter amorpher SiO₂ u. O₂ oder O₃ abgebenden Stoffen, z. B. NaOCl, zweckmäßig unter Einblasen von Luft in das fl. Medium. — Man verwendet z. B. H₃PO₄ oder H₄P₂O₇ oder die sauren Salze davon. — Ein dunkles Fett wird mit 1,5% einer 85%ig. H₃PO₄ u. mit 6% einer 20%ig. Na₂SiO₃-Lsg. bei 65° verrührt u. bei dieser Temp. wird 2 Stdn. lang Luft hindurchgeblasen. Man läßt absitzen u. wäscht mit heißem W. aus. Danach wird das Fett 15 Min. lang bei 105° mit akt. Bleicherde behandelt u. filtriert. (A. P. 2 468 753 vom 15/5. 1945, ausg. 3/5. 1949.) F. MÜLLER. 7887

Arthur C. Beckel, Peoria, und Paul A. Belter, Pekin, Ill., V. St. A., *Ununterbrochene Aufarbeitung der Extraktionslösung von der alkoholischen Extraktion von Ölen und Lecithin aus Sojabohnen und anderen ölhaltigen Saaten*. Der heiße alkoh. Extrakt wird zunächst abgekühlt, dabei wird ein Teil des pflanzlichen Öles abgeschieden u. abgetrennt. Aus der hinterbleibenden ölhaltigen, alkoh. Lsg. wird in kontinuierlichem Verf. der A. verdampft, wobei sich aus dem heißen Konzentrat Öl abscheidet, das abgetrennt wird. Der konz. alkoh. Extrakt wird z. T. in die erste Verdampfung zurückgenommen. Aus dem anderen Teil des Extrakts wird der A. weiter abdest., wobei sich im wesentlichen Lecithin abscheidet, nachdem das Öl vorher abgeschieden ist. Das Abdampfen des A. wird so geregelt, daß in der ersten Stufe im wesentlichen das Öl u. in der zweiten das Lecithin abgeschieden wird. In der zweiten Stufe wird unter vermindertem Druck abgedampft. — Zeichnung. (A. P. 2 469 147 vom 18/4. 1945, ausg. 3/5. 1949.) F. MÜLLER. 7895

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

Jiewood Ltd., Edward Henry Ellis und Boris Polovtseff, England, *Leichtbaumaterial, das im wesentlichen aus Papier und Holz besteht*. Man zerstößt Papier bis zu einem bestimmten Zerkleinerungsgrad u. in einer Weise, daß die Fasern freigelegt, zerbrochen u. zerquetscht werden, so daß die gleichen chem. Umwandlungen wie bei der Bereitung von Papierbrei in der Papierfabrikation auftreten u. gleichzeitig das Mengenverhältnis von α - u. β -Cellulose variiert werden kann. Dann mischt man das Papier mit zerkleinertem u. gegebenenfalls vorbehandeltem Holz u. trocknet das Gemisch. Vorher kann es geformt werden. — Die Zerkleinerung des Papiers u. auch des Holzes kann von einer chem. Behandlung, z. B. mit verd. Säuren oder Alkalien, begleitet sein. — Vor der Formgebung wird mitunter ein stabilisiertes, allenfalls schaumiges Koll. oder ein Schaummittel zugefügt; geeignet sind Gemische von Stärke u. Saponin, Keratinleimen u. dgl. — Beispiele; weitere Einzelheiten. (F. P. 944 633 vom 2/4. 1947, ausg. 11/4. 1949. E. Priorr. 18/5. 1945 u. 27/5. 1946.)

DONLE. 7953

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: Robert D. Rowley und Robert F. Thompson, Narrows, Va., V. St. A., *Verfahren zum Reifen von Celluloseestern*. Äußerst beständige Celluloseester, die nach dem Ausfällen aus dem Reaktionsgemisch durch Zugabe von W., Waschen usw. zu Fasern, Garn, Platten u. dgl. verarbeitet werden können, erhält man durch Verestern von Cellulose mit einem aliphat. Säureanhydrid, bes. Essigsäureanhydrid, unter Verwendung einer aliphat. Säure, bes. Essigsäure, als Lösungsm. u. einer anorgan. Säure, bes. H₂SO₄, als Katalysator, Neutralisieren des Katalysators in der bei der Veresterung entstehenden Lsg. des prim. Celluloseesters, kurzes ($\frac{1}{2}$ —4std.) Erhitzen der neutralisierten Lsg., die noch nicht zur Rk. gekommenes Säureanhydrid enthält, über die Veresterungstemp. (80—130°) u. Reifenlassen des gelösten prim. Celluloseesters nach Zugabe von bes. 0,4—1,5 (Teilen) W. pro 1 angewandte Cellulose u. gegebenenfalls von Säureanhydrid durch 2—100std. Erhitzen auf 80—130°. — 1 Beispiel. (A. P. 2 461 572 vom 6/11. 1945, ausg. 15/2. 1949.)

ASMUS. 7971

Champion Paper & Fibre Co., Hamilton, O., V. St. A. (Erfinder: E. Warner), *Herstellung von Papieren mit Gußbelag*. Man führt die aufzutragende M. dem Papier über eine Walze zu, wobei die Walze federnd gegen das Papier gedrückt wird u. soviel Belagsmasse zugeführt wird, daß an der Berührungsstelle stets ein Überschuß der fl. Belagsmasse vorhanden ist. Man erhält den Druck auf der Belagsmasse so lange aufrecht, bis diese erkaltet u. fest geworden ist. Dichte, nicht brechende Überzüge, die bis zu 60% Feststoffe enthalten können. — Vorrichtung. (Schwed. P. 125 508 vom 31/7. 1941, ausg. 12/7. 1949. A. Prior. 31/7. 1940.)

J. SCHMIDT. 7983

Papierfabrik Cham Akt.-Ges., Cham, Schweiz, *Herstellung von Werkstoffen durch Imprägnierung von Faserstoffbahnen (I)*. Die Imprägnierung, bes. von Papierbahnen, erfolgt mit *Eiweißstoffen (II)* (z. B. Knochen- oder Hautleim, Casein u. dgl.) u. wärmehärtenden, *II* nicht koagulierenden *Kunstharzen (III)* u. durch anschließende Wärmebehandlung. Das Verf. kann stufenweise oder im Einbadverf. durchgeführt werden, wofür sich bes. II-haltige wss. Emulsionen von *Phenol- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodd.* eignen. Die Imprägnierung erfolgt durch Tränken, Berieseln, Spritzen oder schwimmend. — Man imprägniert z. B. *I* schwimmend in einem Bad von 5 (kg) *II* u. 1,3 *III* in 93,7 W., legt 7 Schichten des Imprägniergutes aufeinander, trocknet u. verpreßt warm. Die erhaltenen, ca. 1 mm starken *Platten* werden 30 Min. bei 70° gehärtet. — Weiteres Beispiel. — Die Prodd. sind elast., wasserundurchlässig, resistent gegen Fette, Öle, KW-stoffe u. von hoher mechan. Festigkeit. Mit Sperrholz furnierverleimte Platten lassen sich stanzen, sägen, bohren, fräsen u. lackieren. (Schwz. P. 258 306 vom 25/9. 1947, ausg. 2/5. 1949.)

O. MÜLLER. 7987

XVIII b. Textilfasern.

K. M. Gerzfeld, S. P. Sharkowa, A. G. Ssisowa und M. Ss. Ssytschewa, *Gelatinekleeber für das Grundgewebe des Kratzenbandes*. Bei Kratzenbeschlägen, die aus 7—8 durch Kautschukzwischen-schichten verbundene Gewebelagen bestehen, wird bei der aus Wollfilz bestehenden Grundgewebelage eine genügende Haftfestigkeit mit Kautschuk nicht erzielt. Eine befriedigende mechan. Festigkeit, Haftung u. Ölbeständigkeit erreicht man mit einem Gelatinekleber, dem ein Weichmacher (techn. Lecithin, Glycerin) zugesetzt u. der mit weniger als 0,1 mm Schichtdicke auf das Gewebe aufgetragen wird. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 10. 35. Okt. 1949.)

SOMMER. 8024

Hans Seiche, *Sind Alkyl-naphthalinsulfonate überholt?* Eingegangen wird auf die Konst. u. die Prüfung der Alkyl-naphthalinsulfonate (I), sowie auf deren Netz-, Emulgier- u. Walkvermögen. Vf. ist der Ansicht, daß die I als Waschmittel u. Waschrohstoffe heute

keine Bedeutung mehr besitzen, daß ihnen diese Bedeutung aber in den Bereichen des Netzens, Dispergierens, Emulgierens u. in Sonderfällen des Walken auch heute noch voll zukommt. (Dtsch. Textilgewerbe 1. 318—20. 5/11. 1949.) P. ECKERT. 8028

G. N. Romanow, P. S. Balaschow und K. S. Wedernikow, *Ersatz von Nahrungsmitteln beim Schlichten*. Vff. führten umfangreiche Schlichteverss. mit Tylose (I) als Ersatz für Stärke durch. I ist im Gegensatz zu Stärkelsg. sehr haltbar u. bildet beim Trocknen in dünner Schicht einen durchsichtigen Film großer Festigkeit u. Elastizität. Baumwollketten, mit 5%ig. I-Lsg. geschlichtet, zeigten eine um 8—23%, mit 7%ig. Lsg. sogar eine um 16—39% höhere Reißfestigkeit. Mit I geschlichtete Ware, ohne Entschichten gebleicht oder mercerisiert, zeigte den gleichen Bleich- u. Mercerisierereffekt wie gemeinsam mit ihr behandelte, aber vorher entschlichtete, normal stärke-geschlichtete Ware. Vergleichende Farbe- u. Druckverss. mit beiden Waren ergaben analoge Resultate. Verbrauch an I ist um 30% niedriger als an Stärke. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9, Nr. 6. 26. Juni 1949.) v. MÜLLER. 8030

Herbert Sinner, *Wesen und Wirken der Sauerstoffbleiche*. Vortrag. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1949. Nr. 7. 4—8. Juli. Düsseldorf.) v. KRUEGER. 8032

John S. Trevor, *Optisches Bleichen*. Zur Erzielung eines Bleicheffektes wird β -Methylumbelliferon, ein Oxymethylcumarin vom F. 189° u. vom Kp., 241° verwendet. Die bes. Eigg. des opt. Bleichmittels werden angegeben. (Text. Recorder 67. 68. Dez. 1949.) P. ECKERT. 8032

—, *Saure Harzkolloide*. Sieben Melamin-Formaldehydharze u. vier Harnstoff-Formaldehydharze wurden systemat. durch Zugabe verschied. Säuren in die sauren Kolloide überführt. Methyliertes Trimethylolmelamin ergab den weitesten Konzentrationsbereich, in welchem die sauren Kolloide bes. mit Hilfe von Glucon- u. Glykolsäure hergestellt werden können. Unter den Harnstoffharzen zeigte nur ein Vertreter die Fähigkeit zur Bldg. von sauren Kolloiden (I). Für die Verwendung ergeben sich folgende Vorteile: Die I benötigen nur geringe Kondensationstemp., verleihen Textilien nach der Wäsche einen ausgezeichneten Griff, verursachen bei Baumwolle keinen Festigkeitsverlust, bewirken Schrumpfechtheit, jedoch keine Knitterfestigkeit, eignen sich als Medium bei der Anwendung von Pigmentfarbstoffen, erhöhen die Abriebfestigkeit von Geweben u. lassen sich mit Weichmachern kombinieren. (Amer. Dyestuff Reporter 38. P. 842—50. 28/11. 1949.) ZAHN. 8032

R. K. Toner, C. F. Bowen und J. C. Whitwell, *Feuchtigkeitsbestimmung an Textilien durch elektrische Meßgeräte*. 1. Mitt. Zwei elektr. Feuchtigkeitsmesser (STEINLITE sowie HART) wurden an weißen, gewaschenen Wollgarn bei Zimmertemp geprüft. Zuverlässige Werte erhält man durch Eichkurven an Wollproben, deren Feuchtigkeit durch Trocknung bei 110° in 2,5 Stdn. ermittelt worden war. Reproduzierbare Werte erfordern beim Gerät von HART Proben konstanter Dicke. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 0,28\%$ Feuchtigkeit. Ein Anhang behandelt die verwendeten statist. Methoden. (Textile Res. J. 18. 526—35. Sept. 1948. Princeton, Univ., Dep. of Chem. Eng. u. Text. Res. Inst.) ZAHN. 8040

R. K. Toner, C. F. Bowen und J. C. Whitwell, *Feuchtigkeitsbestimmung an Textilien durch elektrische Meßgeräte*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.; 3. vgl. C. 1950. I. 1428). Untersucht wurden der Einfl. der Meßtemp., der Anwesenheit von Elektrolyten im Wollgarn sowie des pH-Wertes der Wolle auf die Eichkurven für das Gerät nach STEINLITE. Hierbei wurde gefunden, daß nach Variationen der Meßbedingungen jeweils neue Eichkurven aufgestellt werden müssen, um Präzisionswerte für die Feuchtigkeit zu erhalten. Anwesenheit von Farbstoffen oder Salzen erhöht die Ausschläge der Geräte (scheinbar erhöhte Feuchtigkeit). Einige Verss. wurden auch an Baumwolle u. Acetatkunstseide durchgeführt. (Textile Res. J. 19. 1—8. Jan. 1949.) ZAHN. 8040

J. C. Guthrie, *Die integralen und differentiellen Sorptionswärmen von Cellulose*. Die integralen u. differentiellen Sorptionswärmen folgender Substanzen wurden bestimmt: *Baumwolle, Flachs, Viscoseseide, Kupferseide, Celluloseacetatfaser*, sämtlich in Form von Garn. Die Proben wurden 3 Wochen lang über P₂O₅ getrocknet u. die Sorptionswärmen calorimetr. nach REES ermittelt (Shirley Inst. Memoirs 21. [1947.] 333). Die differentiellen Sorptionswärmen sind für alle Cellulosefasern mit 297 cal/g W. prakt. gleich. Daher dürfte die durchschnittliche Konstanten der W. sorbierenden Bereiche der Cellulosematerialien gleich sein. Trägt man die integrale Sorptionswärmen gegen den Feuchtigkeitsgeh. auf red. Koordinaten auf, so fallen die Kurven zusammen. Auch die differentiellen Sorptionswärmen können bei Auftragung gegen die relative Feuchte durch eine einzige Kurve wiedergegeben werden. Die Entropieänderung bei 1% relativer Feuchte beträgt 0,35 cal/g absolut. Hochfeste Viscoseseide (Tenasco) ergab mit fortschreitender Streckung eine Abnahme der integralen Sorptionswärme, worauf auf eine sich mit der Streckung verringende Hygroskopizität geschlossen wird. (J. Textile Inst. 40. T 489—504. Aug. 1949. British Cotton Ind., Res. Assoc.) ZAHN. 8040

P. C. Mehta und Eugene Pasco, *Untersuchungen über Cellulose*. 11. Mitt. *Methoxygruppen vom Acetaltyp in methanolysierten Cellulosen*. (10. vgl. Textile Res. J. 18. [1948.] 387.) Native Baumwolle u. Viscoseseide wurden mit einer gesätt. Lsg. von HCl (43%) in Methanol bei 0° abgebaut. In den ersten 6 Stdn. wurden durchschnittlich 8,1 Bindungen der Baumwolle methanolysiert, in weiteren 666 Stdn. jedoch nur 1,6 Bindungen. Die Anfangs-Rk. erreicht etwa beim selben Abbaustadium ihr Ende, wie es bei der milden Hydrolyse in früheren Arbeiten gefunden wurde (DP etwa 250 bei Baumwolle, bzw. 60 bei Viscose). Die Kinetik der Hydrolyse der entstandenen Methoxygruppen ergab, daß mehr als die Hälfte der methanolysierten Viscose u. etwa die Hälfte des Baumwollpräp. durch 0,05N HCl bei 60° in 48 Stdn. hydrolysiert wird, also wesentlich rascher als bei Annahme gewöhnlicher methyl- α -glucopyranosid. Bindungen (3450 Stdn.) zu erwarten war. Diese Ergebnisse stützen die Annahme, daß Cellulose säureempfindliche offenkettige Glucosesterse enthält. — 3 Tabellen. (Textile Res. J. 19. 625—30. Okt. 1949. Princeton Univ., Textile Found. u. Frick Chemical Labor.) ZAHN. 8044

P. C. Mehta und Eugene Pasco, *Untersuchungen über Cellulose*. 12. Mitt. *Der Polymerisationsgrad von säuremodifizierten Cellulosen*. (11. vgl. vorst. Ref.) Die Nitrate der Hydrocellulosen von nativer Baumwolle, Watte u. Viscoseseide wurden aus verd. aceton. Lsgg. zur Best. des Grades der Polymolekularität in säuremodifizierten Cellulosen fraktioniert. Ein großer Anteil der Hydrocellulosen ist einheitlich; z. B. bestehen 33% der methanolysierten Baumwolle aus Moll. mit einem DP von 252, 70% der Hydrocellulosen von Watte aus Moll. mit einem DP von 260 u. 36% des Materials aus Viscoseseide aus Moll. mit einem DP von 62. Die wichtigsten Fraktionen sind in ihrem DP ganzzahlige Vielfache einer Grenz-Hydrocellulose des DP 64. Die integralen u. Massenverteilungskurven wurden aus den experimentellen Daten berechnet u. mit der theoret. Massenverteilung verglichen, wie sie sich einerseits bei Annahme statist. Hydrolyse gleichmäßig hydrolysierbarer Bindungen, andererseits auf der Basis der neuen Celluloseformel der Vff. ergibt. Diese konnte erneut bestätigt werden. (Textile Res. J. 19. 699—703. Nov. 1949.) ZAHN. 8044

A. N.-J. Heyn, *Beziehung zwischen Wachsgehalt und Reifegrad bei Baumwolle*. Auf der Annahme fußend, daß der Wachsgeh. in bezug auf die Gesamtmenge Faser im Verlauf des Wachstums abnimmt, wurden quantitative Beziehungen zwischen Wachsgeh. u. Alter von Baumwollfasern gefunden. Der durchschnittliche Reifegradquotient ergibt sich aus Wachsgeh. einer reifen Probe u. Wachsgeh. der Testprobe. Zwischen dem Wachsgeh. ausgereifter Fasern verschied. Provenienz (8 Baumwollsorten) wurden Unterschiede gefunden. Vff. empfiehlt das neue Verf. zur Best. des Reifegrades. (Textile Res. J. 19. 711—14. Nov. 1949. Clemson, Agricult. Coll. School of Textiles.) ZAHN. 8044

E. H. Mercer, Joel Lindberg und Bo Philip, *Die Subcutis und andere cuticuläre Gebilde aus Wolle und Ilaar*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1428 referierten Arbeit. (Textile Res. J. 19. 678—85. Nov. 1949. Göteborg, Schwed. Inst. für Textilforsch.) ZAHN. 8060

Kermit S. LaFleur, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Netzmitteln an Wolltuch*. 21 handelsübliche Netzmittel wurden in drei Konz. auf ihre Wirksamkeit bei Wolle untersucht. Als Maß der Netzwrkg. diente die Sinkdauer der Wollproben (zwischen 6 Sek. u. über 2 Min.). Am wirksamsten erwies sich *Diocetylatriumsulfosuccinat*, am schlechtesten *Natriumresinat*. Zwischen diesen Extremen liegen nichtion. Netzmittel, z. B. Polyäthylenäther, Salze von Sekundäralkoholsulfaten, Alkyl- u. Alkylarylsulfonate, Alkohol (prim.)-sulfate u. Fettsäureamid- u. -estersulfonate. Zwischen der Netzwrkg. u. der chem. Konst. besteht eine Beziehung. — 1 Tabelle. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 367—68. 2/5. 1949. Lisbon (Maine), Farnsworth Mill.) ZAHN. 8060

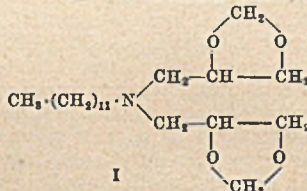
—, *Fortschritte bei der mostenfesten Ausrüstung*. Von den Mottenschutzmitteln werden Fluoride, *Eulane*, *Mitin* u. *Mystox* (Pentachlorphenol), wobei auf die Anwendung des letzteren noch bes. eingegangen wird, behandelt. Besprochen werden fernerhin verschied. Prüfmethoden zur Best. der Wirksamkeit der Mottenschutzmittel gegenüber Mottenbefall unter bes. Hinweis auf deren Waschechtheit. — Weitere Einzelheiten werden angeführt. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 101. 200—01. 25/2. 1949.) P. ECKERT. 8062

E. Elöd und H. Zahn, *Über die Voraussetzung des Auftretens von Kautschukelastizität bei Keratinfasern*. Um festzustellen, unter welchen Bedingungen Keratinfasern Kautschukelastizität zeigen, haben Vff. den linearen therm. Ausdehnungskoeff. (l. th. AK.) von *Rosshaaren* in verschied. Reagenzien bestimmt. Zur Gewichtskonstanz getrocknete Haare (Vakuumexsiccator, P₂O₅) wurden in nicht quellenden Lösungsmitteln vermessen (Bzl., Trichloräthylen). Im Temperaturbereich von 5—70° bei einer Dehnung von 0,5% war der AK. positiv + 5·10⁻⁵ bis + 10·10⁻⁵. In W. variiert der l. th. AK. von + 14,0·10⁻⁵ bis + 7,8·10⁻⁵ mit einem flachen Minimum bei + 6,8·10⁻⁵ bei Temp. zwischen 10 u. 70°. In W. verhalten sich die Haare demnach ebenso wie in trockenem Zustand wie u. Festkörper. Bringt man die Haare jedoch in 1_n-NaOH, so wird der l. th. AK. negativ, es wurden je nach der Zeitdauer der Einw. Werte von —1,3·10⁻⁴ bis —3,4·10⁻⁴ gemessen.

Nach Auswaschen der NaOH wird der l. th. AK. wieder positiv. Werden die Cystinbindungen durch Red. mit Na-Thioglykolat-Lsg. teilweise (ca. 40%) aufgespalten, so bleibt die l. th. AK. positiv (zwischen 5 u. $30^{\circ} + 9 \cdot 10^{-4}$). Bringt man die red. Haare in 40%ig. Resorcin-Lsg., so wird der l. th. AK. negativ. — Aus den Verss. ergibt sich, daß Keratinhaare in zwei Zustandsformen vorkommen, zwischen denen jedoch keine scharfe Grenze besteht. 1. Als n. Festkörper mit positivem l. th. AK. u. hohem Elastizitätsmodul. Diese Form liegt im trockenen Haar u. im in W. gequollenen Haar vor. Sie bleibt auch bei teilweiser Aufspaltung der Cystinbindungen erhalten. 2. Als partiell verflüssigter Festkörper mit negativem l. th. AK. u. stark vermindertem Elastizitätsmodul also mit Kautschukelastizität. Hervorgerufen wird diese Zustandsform durch Aufspalten der Querverbb. (Wasserstoff- oder Salzbindungen) im Keratin. Dies kann durch Einw. von NaOH geeigneter Konz. oder durch Einbringen red. Haare in Resorcinlsg. geschehen. — Die Messungen wurden mit dem Feinfringerprüfgerät „Deforopt“ vorgenommen. — Zur Red. wurden auf 1 g Haare 100 cm^3 0,5 mol. Na-Thioglykolat-Lsg. 3 Tage bei 40° einwirken gelassen. Nach häufigem Einlegen in luftfreies kaltes W. wurde in Methanol überführt u. an der Luft getrocknet. — 3 Tabellen. (Kolloid-Z. z. Zt. verein. Kolloid. Beih. 113. 10—17. April 1949. Badenweiler, Staatl. Inst. für Textilchemie.) O. ENGEL. 8066

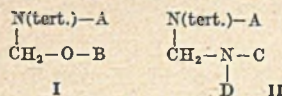
Solvay & Cie., Belgien, *Bleichen von Cellulosefasern, wie Leinen, Hanf, Jute* durch abwechselnde Behandlung mit akt. Chlor u. mit Alkalien, dad. gek., daß die Ware zunächst bei $\text{pH } 11 \pm 0,5$ in der alkal. Lsg. einer die Ca- u. Mg-Ionen aus den Nichtcellulosebestandteilen (Lignin, Pektin) gegen Alkaliionen austauschenden Verb., wie Grahamsalz, aufgeköcht, dann in saurem Medium mit akt. Chlor, schließlich mit einem oxydierenden Alkylhypochloritbad behandelt u. von den ClO^- -Ionen durch ein Reduktionsmittel befreit wird. — Z. B. behandelt man in einem Behälter von 10 m^3 1350 kg rohe Leinenfaser mit je 8 m^3 der folgenden Bäder: a) 8 m^3 W., 24 kg NaOH u. 32 kg Grahamsalz (glasiges Na-Hexametaphosphat), 1—2 Stdn. bei 90° ; b) Spülbad von 8 m^3 W., $\frac{1}{4}$ Stde. bei n. Temp.; c) Chlorbad mit mittlerer konstanter Cl-Konz. von 4 kg/m^3 (Verbrauch an Cl_2 40 kg), 1 Stde. bei n. Temp.; d) Spülbad von 8 m^3 NaOH (4 kg/m^3), $\frac{1}{2}$ Stde. bei n. Temp.; e) Bleichbad mit 10 kg NaOH u. 20 kg NaOCl, 1 Stde. bei 20° ; f) saures Antichlorbad mit 12 Liter techn. Na-Bisulfitlösung ($38\text{--}40^{\circ}$ Bé.) ($\text{pH } 3\text{--}5$), 20 Min. bei n. Temp.; g) Spülbad von kaltem Wasser. (F. P. 945 203 vom 15/4. 1947, ausg. 28/4. 1949. Belg. Priorr. 27/4. u. 19/8. 1946.) DONLE. 8027

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Eine quaternäre Ammoniumverbindung, als Textilhilfsmittel geeignet*, erhält man durch Behandeln eines Amins der Zus. I mit Dimethylsulfat (II). So liefert das 1std. Stehenlassen eines Gemischs aus 3,6 (Teilen) I u. 1,4 II bei n. Temp. u. das anschließende 10 Min. Erhitzen auf dem Dampfbad eine krist. farblose, in W. klar lösl. Masse. (Schwz. P. 261 619 vom 28/8. 1946, ausg. 1/9. 1949.) STARGARD. 2089



Imperial Chemical Industries Ltd. und Richard James Smith, England, *Schlichten von Fäden aus hochpolymeren, linearen 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, durch Imprägnieren mit wss. Lsgg. von *filmbildenden Proteinen, nämlich Globulinen, Prolaminen, Glutelinen, Phosphoproteinen, denaturierten Proteinen*. Im einzelnen sind genannt: *Serumglobulin, Glycinin, Edestin, Gliadin, Zein, Hordein, Oryzenin, Maisglutelin, Vitellin, Casein u. Erdnußprotein*. Die Lsgg. können löslichkeitsfördernde Zusätze, z. B. Alkalien oder Triäthanolaminoleat; auch Weichmacher, wie Glycerin, Triäthylenglykol, Äthanolformamid, Polyäthylenoxyd u. dgl., enthalten. Die Menge Protein beträgt im allg. 5 bis 15 Gewichts-%. — Beispiele für die Behandlung von Fäden aus *Terephthalsäureäthylenglykolpolyester* mit Lsgg. von Casein u. dgl. (F. P. 944 120 vom 28/3. 1947, ausg. 28/3. 1949. E. Prior. 29/3. 1946.) DONLE. 8031

Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd., England, *Appretieren, besonders Stärken, Hydrophobieren, Entglänzen, Reibechtmachen von Textilien, die Cellulosebestandteile enthalten*. Die Ware wird mit kunstharzbildenden Bestandteilen, ihren Kondensationsprodd. oder einem Aldehyd, wie Formaldehyd, behandelt u. vorher, gleichzeitig oder nachher mit einem Hydrophobierungsmittel erhitzt, das eine Gruppe der Zus. I oder II enthält. A bedeutet ein Anion; N (tert.) ein aliph. oder heterocycl., tert. Amin-N-Atom; B eine aliph. Kette mit mindestens 10 C-Atomen; C u. D sind Reste, von denen mindestens einer einen aliph. Paraffin- oder Olefin-KW-stoffrest darstellt oder enthält, der mindestens 10 C-Atome aufweist. Dieser aliph. Rest kann auch kompliziertere Struktur haben u. z. B. dem Grund-KW-stoff von Naphthensäuren



oder ihren Hydrierungsprodd. entsprechen. Mitunter hat die Gruppe N—C die Zus.

R—CO—N—D, wobei R der Rest einer höheren Fettsäure u. D Wasserstoff oder ein KW-stoffrest sind; oder die Zus. R'—N(COOD)—, worin R' den aliphat. KW-stoffrest mit mindestens 10 C-Atomen u. D einen niedrigen Alkyl-, einen Benzylrest oder dgl. bedeuten. — Im allg. werden solche Verb. durch Kondensation von Formaldehyd mit einem Fettalkohol, einem Fettsäureamid oder -urethan u. einer Säure hergestellt. Sie sind in diesem Falle quaternäre Ammoniumsalze der Zus. R—O—CH₂NR'R''R'''Halogen (R ist der höhere KW-stoffrest; NR'R''R''' stellt ein tert., heterocycl. oder aliphat. Amin dar). — Verb. der Zus. R—CO—N(R')—CH₂—N(tert.)Halogen oder RO—CO—N(R')—CH₂—N(tert.)Halogen entstehen bei der Umsetzung von Verb. R—CO—N(R')—CH₂Cl oder RO—CO—N(R')—CH₂Cl mit tert. Aminen, bes. der cycloaliphat. u. heterocycl. Reihen. — Zur Herst. von Verb. des Typs RO—CH₂—Pyr—X—Pyr, in dem Pyr für Pyridin oder ein C-Alkylpyridin u. X für SO₃ oder S₂O₅ steht, vgl. E. P. 475 119; C. 1938. I. 2098. — Verb. R—Y—CH₂—N(tert.)—X, in denen R den langen Alkylrest, Y Sauerstoff, NH oder NR' (R' ist Alkyl, Aralkyl, Aryl, Acyl oder Carbalkoxy) u. X ein Anion, wie Cl, Br, saures Methylsulfat oder Oxalat, bedeuten, s. E. P. 472 389. — Verb. R—CO—NH—CH₂—Pyr—A (R langer Alkylrest; Pyr Pyridin, C-Alkylpyridin oder C-Alkylchinolin; A Anion); vgl. E. P. 479 170. — An brauchbaren Prodd. sind aufgezählt: *Oxymethylcetylpyridiniumchlorid*, *Oxymethyloctadecylpyridiniumchlorid* (I), *Cetyloxy-Stearylpyridinpyridiniumsulfid* u. *pyrosulfid*, *Stearoxycarbamidomethylpyridiniumchlorid*, *Carbomethoxyheptadecylaminomethylpyridiniumchlorid* usw. — Das Verf. eignet sich bes. für die Behandlung von *Haargewebe*. — Z. B. löst man 100 g Harnstoff in 200 cm³ 40% ig. Formaldehyd, gibt 9 cm³ NH₄OH (D. = 0,88) zu, erhitzt 3 Min. am Rückfluß, kühlt schnell ab, verd. 45 cm³ des Gemisches auf 100 cm³ mit W., das 3 g I, 1 g kristallin. Na-Acetat u. 0,5 g Weinsäure enthält, imprägniert mit dem Prod. *Baumwolle* u. *Viscosekunstseidegewebe*, preßt aus, trocknet schnell an der Luft unterhalb 100°, erhitzt 4 Min. im Ofen auf 120° u. unterwirft die Ware während 5 Min. einer Seifung in der Siedehitze. Die Gewebe sind reichelt, wasserabweichend u. kochfest für Seifenbad geworden. — Zahlreiche weitere Beispiele. (F. P. 944 242 vom 28/7. 1938, ausg. 30/3. 1949. E. Priorr. 28/7., 2/11. 1937 u. 5/3. 1938.) DONLE. 8033

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Luther Axford, Clifton, N. J., V. St. A., *Verbesserung der Dehnbarkeit von Baumwolle*. Graues Baumwollgarn, das noch alle natürlichen wasserunlös., aber in heißem A. lösl. Baumwollwachs enthält, wird in einer Lsg. von 10—50% W. u. 90—50% eines gesätt. aliphat. Alkohols bei 75—95° während 5 Min. bis zu 1 Stde. behandelt. Das Garn wird in heißem u. nassem Zustand gespannt u. unter Spannung getrocknet. Die Verbesserung der Dehnbarkeit ist unabhängig von der Entwackung der Fasern. Das Garn behält nach dieser Behandlung noch wenigstens 40% in A. extrahierbare Wachs. Als Alkohole werden verwendet: n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, sek.-Amyl- u. tert.-Amylalkohol. In einigen Tabellen wird die Verbesserung der Dehnbarkeit der Baumwollgarne bei Verwendung verschied. Alkohole u. bei verschied. Konz. gezeigt. (A. P. 2 471 554 vom 20/6. 1947, ausg. 31/5. 1949.) KISTENMACHER 8045

Harris Research Laboratories, übert. von: Daniel Frishman, Washington, D. C., und Milton Harris, Bethesda, Md., V. St. A., *Schrumpfbeständigmachen von Wolle*, wollähnlichen tier. Fasern oder Erzeugnissen daraus ohne Schädigung der Festigkeit, der Farbe oder des Griffes, indem man das Textilgut zweckmäßig bei nicht über 35° u. bei p_H ca. 7,5—9,0 ca. 1—60, vorzugsweise 2—10 Sek. lang mit einer alkal. Hypochlorit-Lsg. behandelt, die ca. 1—6% verfügbares Cl (auf die Lsg. bezogen) u. gegebenenfalls ca. 0,1—1,0% eines geeigneten Netzmittels enthält, u. unmittelbar darauf das Hypochlorit durch Behandeln der Ware mit einem Antichlormittel, wie NaHSO₃ oder H₂O₂, aus dieser entfernt. — 7 Beispiele. (A. P. 2 466 695 vom 4/4. 1946, ausg. 12/4. 1949.) RAETZ. 8061

Joseph Datlow, New York, N. Y., V. St. A., *Nitrieren von Zellstoffgewebe* bis zu einem N-Geh. von mehr als 1 u. weniger als 8% mit einer Mischung aus 40—60 Vol.-% HNO₃ u. 60—40 Vol.-% H₃PO₄, zweckmäßig mit geringen H₂SO₄-Mengen bei z. B. 100—110° F, worauf das Gewebe einige Min. der Luft ausgesetzt u. dann gewaschen wird. Das Gewebe ist bei Erhaltung seiner Festigkeit alkalifast u. fest gegen Stockflecke. (A. P. 2 461 632 vom 24/1. 1947, ausg. 15/2. 1949.) PANKOW. 8077

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Frederick Murray Trotter, *Die Abnahme des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen in Kohlenfeldern von Südwales*. Formelmäßige Erfassung der Veränderungen u. prakt. Anwendung der Formel in 49 Fällen. (Quart. J. geol. Soc. London 104. 387—437. 9/3. 1949.) F. SCHUSTER. 8126

E. Schwarz-Bergkampf, Ein allgemeines Verbrennungsdiagramm. Es wird ein Verbrennungsdreieck entworfen, das die Zus. der trockenen Verbrennungsgase von Brennstoffen mit Luft unter Berücksichtigung der Fremdkohlensäure bei vollständiger u. des Fremdsauerstoffs bei unvollständiger Verbrennung angibt. Mischgase mit gleichzeitigem CO- u. O₂-Geh. werden nicht berücksichtigt. Die unvollständige Verbrennung betrifft H₂ u. CO in gleichem Maße. Die Brennstoffe werden durch das Verhältnis von disponiblen H-Geh. zum C-Geh. gekennzeichnet. Der Bedarf an Luft wird nur bei vollständiger Verbrennung auf die verbrennliche Substanz (C + disp. H) u. sonst relativ auf diesen Wert jedes Brennstoffs bezogen u. als Luftzahl angegeben. (Radex-Rdsch. 1949. 135—43. Juli. Leoben, Montanist. Hochschule.) F. SCHUSTER. 8128

Fritz Ludwig Kühlwein, Fortschritte in der elektrostatischen Kohlenaufbereitung. Nach einem Hinweis auf die physikal. Trennungsgrundlagen u. betrieblichen Voraussetzungen, wie Feinstsichtung, therm. Trocknung u. Klimatisierung wird auf die elektrophysikal. Oberflächeneigg. der Kohlen- u. Streifenarten u. ihrer Begleitminerale u. -gesteine eingegangen. Die Ergebnisse der eingehend beschriebenen Großvers. mit sämtlichen Ruhrkohlenarten zeigen, daß die elektrost. Reinstkohlenaufbereitung der Flotation mindestens gleichwertig, zum Teil sogar überlegen ist. Ihre Hauptbedeutung wird sie aber in Zukunft als trockenes Feinstkornaufbereitungsverf. auf dem Gebiete der Koks- u. Kohle finden, indem hier aus geringwertigem Abfallgut in Form von aschenreichem Sichterstaub ein wertvolles Erzeugnis gewonnen werden kann. (Bergbau-Arch. 10. 171—91. 1949. Essen.) WÜRZ. 8134

—, *Eigenschaften des Äthylendiamins und seine Verwendung zur Auflösung und Klassifizierung von Kohlen.* Beschreibung einiger Eigg. von Äthylendiamin (I) u. von Mischungen von I mit wenig W., die es gestatten, die Verunreinigung von I durch W. schnell zu ermitteln. Anschließend werden Ergebnisse der Extraktion verschied. Kohlen durch wasserfreies I mitgeteilt. Hierbei zeigte sich, daß Anteile geringen Inkohlungsgrades, bes. saure Anteile (Huminsäuren!) in I leicht koll. in Lsg. gehen, während Anteile hohen Inkohlungsgrades, z. B. Anthrazite, nicht in I lösl. sind. Die Lsg. geht hierbei jeweils unter starker Quellung u. Wärmeentw. vor sich. Die Ergebnisse der Löslichkeit von Kohlen in I kann zur Basis einer Einteilung der Kohlen gemacht werden. (Ind. chimique 36. 68. April 1949.) GERHARD GÜNTHER. 8138

—, *Trockene Koks löschung.* Zusammenfassender Bericht eines Arbeitsausschusses des engl. Brennstoffministeriums. Beschreibung der in England bestehenden Anlagen zur trockenen Koks löschung. Verfahren. Betriebseigenarten innerhalb der Gaswerke. Qualität des trocken gelöschten Kokes. Anwendung bei Koksofenanlagen in Gaswerken. (Gas J. 259. (101.) 261—63. 27/7. 1949.) F. SCHUSTER. 8144

Bodo Greiner, Erfahrungen beim Bau und Betrieb von Sauerstoff-Druckvergasungsanlagen. Das Lurgi-Verf. zur restlosen Vergasung nichtbackender Brennstoffe unter Druck (20 atü) mit O₂ hat sich in drei Werken zur Erzeugung von Ferngas aus Braunkohle in mehrjähriger Betriebszeit als betriebssicher u. wirtschaftlich erwiesen. Das Verf. ist bes. für Großgaswerke auf Braunkohlengruben geeignet. Betriebsergebnisse. (Gas- u. Wasserfach 90. 1—8. 15/1. 1949. Köln.) KLASSKE. 8148

H. S. Cheetham, Herstellung und Verwendung von Wassergas bei der Stadtgas-Erzeugung. (Vgl. C. 1949. I. 754; 1950. I. 472.) Allg. Betrachtungen über die Herst. u. Verwendung von Wassergas, Blaugas u. carburiertem Wassergas als Zusätze zum Stadtgas. 2 Erzeugertypen werden beschrieben. Das erzeugte Gas hat einen Heizwert von 550 B.t.u./cn.ft. (4880 kcal/m³) u. höher. — Diskussion. (Gas Wld. 130. 894—97. 28/5. 932—35. 4/6. 1949. Humphreys and Glasgow, Ltd.) KLASSKE. 8152

R. W. Hendee, Spitzenlast-Probleme in den Vereinigten Staaten. Die Grundgase für die öffentliche Gasversorgung in USA sind heizkräftige Brenngase (Naturgas, Ölgas, Flüssiggas), Brenngase mittleren Heizwertes (Kohlengas, Retortengas, carburiertes Wassergas) u. heizwertarme Brenngase (Kokswassergas, Generatorgas). Theoret. ist es möglich, Gase einer Gruppe durch chem. Umwandlung auf die Heizwerte der anderen Gruppe zu bringen. Prakt. kommen jedoch für die Lsg. des Spitzenproblems folgende Maßnahmen in Betracht: Leistungssteigerung bestehender Anlagen, katalyt. Umwandlung heizkräftiger Brenngase im Wassergasgenerator, Verwendung von Flüssiggasen, Steigerung des Gaseheizwertes, unterird. Speicherung in Erdgasfeldern, Lastverteilung. Wichtig ist, bei der Verwendung verschied. Gase zu beachten, daß die Gase einander brenntechn. gleichwertig sind. (Gas J. 258. (101.) 703—09. 22/6. 1949.) F. SCHUSTER. 8156

Stanley Jones, Bruch von gußeisernen Trägern und Deckenplatten von Trockenreinigern. Ursache des Bruchs war eine frühere Explosion. Beschreibung der Reparatur u. des Schutzes der reparierten Stellen mit Bitumen. Das NH₃-freie Gas führt zu sauer reagierenden Kondensaten, was die Korrosionsgefahr erhöht, so daß der Bitumenschutz der Metallteile bes. wichtig ist. (Gas J. 258. (101.) 736—37. 22/6. 1949.) F. SCHUSTER. 8156

—, *Britische Raffinerien. Das chemische Werk der Shell in Stanlow, Cheshire.* (Petroleum [London] 12. 226—30. Sept. 1949.) ROTTER. 8194

J. W. Brooks, *Polymerisation von Olefinen in Gegenwart von Dihydroxyfluoborsäure.* Gegenüber bisher bekannten Polymerisationskontakten für Olefine zur Gewinnung von klopffesten Treibstoffen, bewirkt Dihydroxyfluoborsäure ($H_2BO_3F_2$) in Ggw. von einem gesätt. KW-stoff, wesentlich mildere Polymerisation. Für die Unterss. wurden folgende KW-stoffe verwandt: 99%ig. Propylen, Isobuten, 2-Buten, ein techn. C_4 -Schnitt (4,4% Isobuten, 14,4% Butene u. Propylen) u. Isopentene (7 Gewichtsteile 2-Methyl-2-buten u. 1 Teil 2-Methyl-1-buten). Die Polymerisation wurde in einem wassergekühlten Autoklaven unter Rühren bei einer Reaktionstemp. von 15—25° durchgeführt, wobei die Reaktionsfl. mit Isobuten verd. wurde. Das Verhältnis von *n*- zu Isoolefinen betrug 3 : 1. Die $H_2BO_3F_2$, die bei ihrer ersten Anwendung unerwünscht stark akt. war, vermutlich durch gelöstes BF_3 , verminderte nach mehrmaligem Gebrauch ihre Aktivität in wünschenswertem Maße u. blieb dann in ihrer Wrkg. konstant. Die Polymerisationsprodd. enthielten Spuren von F, die, um Vergiftung des für die nachfolgende Hydrierung verwendeten Ni-Kontaktes zu vermeiden, entfernt wurden. Bei der Polymerisation von Isopenten mit Propylen u. nachfolgendem Hydrieren entstand in der Hauptsache 2-Methyl-3-äthylpentan + 3,4-Dimethylhexan. Diese beiden KW-stoffe entstanden durch Umlagerung nach der Polymerisation. Nach Zusatz von 1,06 cm³/Liter Tetraäthylblei (TEL) zu den hydrierten Polymeren, Kp. bis 150°, ergab sich eine Octanzahl (OZ.) von 98,6. Die Polymerisation u. Hydrierung von Propylen mit Isobuten lieferte überwiegend Heptan, das zur Hälfte aus 2,3-Dimethylpentan (I) entstand. Das I ist ebenfalls durch Umlagerung der Polymerisationsprodd. entstanden. Durch Zugabe von 0,79 cm³/Liter TEL ergab sich für die Hydrierungsprodd., Kp. bis 150°, eine OZ. von 100. Die Hydrierungsprodd. aus der Polymerisation von 2-Buten mit Isobuten lieferten ein C_8 , das fast nur aus 2,2,3-Trimethylpentan (II) + 2,3,4-Trimethylpentan (III) bestand. II entstand durch Verb. von 2-Buten mit Isobuten. Es lagerte sich zum Teil in III um. Entsprechende Verarbeitung von 1-Buten mit Isobuten ergab ein C_8 , hauptsächlich bestehend aus II, 2,3-Dimethylhexan (IV) u. III. Die C_8 -Fraktion der hydrierten 2-Buten-Isobuten-Polymeren hat gegenüber dem entsprechenden Prod. aus 1-Buten + Isobuten die größere OZ. Die Verarbeitung eines techn. C_4 -Schnittes lieferte 65,6% C_8 . Die Fraktion, Kp. 97—125°, bestand überwiegend aus IV, II, III. Die Fraktion bis 150° hatte eine OZ. von 91,6, während die von 125—210° eine OZ. von 91, bei Zusatz von 0,79 cm³/Liter TEL eine solche von 99,5 hatte. (Ind. Engng. Chem. 41. 1694—96. Aug. 1949. Paulsboro, N. J.) EDLER. 8204

E. A. Smith, *Die graphitoide Oberfläche und der Ölfilm. Untersuchung der Eigenschaften einer interessanten Oberfläche.* Kolloidaler Graphit setzt an Metalloberflächen die kinet. Reibung auf ca. 0,06 herab. Die filmartige Orientierung der Graphitblättchen an der Metalloberfläche ist röntgenograph. nachweisbar. Der koll. Graphit fördert auch Orientierung von Fettsäuren u. Ölen u. verbessert dadurch deren Schmierwrkg., zumal auch die Festigkeit der Ölfilme durch Graphit erhöht wird. (Petroleum [London] 12. 84—85. April 1949.) J. SCHMIDT. 8220

Frz. Pirzer, *Die Entwicklung und Bedeutung des kolloidalen Graphits für die Kraftfahrzeugschmierung.* (Brauwelt, Ausg. B 1949. 638—39. 15/9.) NOUVEL 8220

—, *Etwas über Montanwachs.* Kurze Beschreibung von Gewinnung, Eigg. u. Verwendung von Montanwachs sowie seiner chem. Umwandlung zu Kunstwachsen. (Chem. Weekbl. 45. 549—50. 27/8. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 8226

C. D. Patents Ltd., London, übert. von: Walter Idris Jones und David Clarence Rhys Jones, Caerphilly, South Wales, England. *Schweilokoksherstellung.* Zerkleinerte backfähige Kohle wird mit zerkleinertem Kohlenteerpech (höchstens 25%, berechnet auf die Mischung) vom F. $\geq 110^\circ$ in einem solchen Verhältnis gemischt, daß die Mischung unterhalb des Erweichungspunktes der Kohle weich wird. Die aus der Mischung hergestellten Briketts werden mindestens 1 Stde. auf 250—400° erhitzt, bis die mit Toluol herauslösbaren Bestandteile höchstens 22%, berechnet auf die Pechmenge, betragen. Unter einem Druck von ca. 250 at werden die zerkleinerten Körper gegebenenfalls unter Zusatz von Polymethylmethacrylat als Flußmittel bis zum Erweichungspunkt erhitzt (z. B. 5 Min. unter 450 at bei 250°) u. langsam (z. B. 3° je Min.) gekühlt. Die Briketts können mit Füllstoffen (Al-Pulver, Cu-Bronze) vermischt u. zur Erhöhung ihrer D. u. ihrer elektr. Leitfähigkeit nach dem Pressen in nicht oxydierender Atmosphäre auf 800° nacherhitzt werden. (A. P. 2 466 435 vom 30/7. 1945, ausg. 5/4. 1949. E. Prior. 17/8. 1944.) HOLM. 8145

Koppers Co., Inc., Del., übert. von: William O. Keeling, Pittsburgh, Pa., V. St. A.. *Beheizungsverfahren für Koksöfen.* Man verwendet hierzu eine durch Dest. aus Naturgasolin gewonnene C_5 — C_7 -Fraktion (I), deren Dämpfe mit einem Trägergas, wie Luft,

Koksofengas (II), Generatorgas (III) u. dgl., vermischt werden, wobei die Menge an I so bemessen wird, daß die Mischung einen Heizwert \geq II aufweist, ohne den Taupunkt von I in dem Gemisch zu erreichen. Um eine Kondensation des im Trägergas enthaltenen Wasserdampfes auf dem Wege zu den Heizzügen zu verhindern, wird das hergestellte Heizgemisch in einem Dampfwärmeaustauscher vorgewärmt. Eine sonst übliche regenerative Aufheizung dieses Gasgemisches ist nicht erforderlich. So kann man z. B. I (70%, Kp. 140°) mit III mischen u. erhält ein Gas mit 800 B.t.u./cu.ft. unter n. Bedingungen, dessen Taupunkt unter 0° liegt. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 458 515 vom 24/6. 1943, ausg. 11/1. 1949.) HAUSWALD. 8149

Danciger Oil & Refining Co., Fort Worth, Tex., übert. von: Otto Spring, Okmulgee, Okla., V. St. A., *Acetylen Gewinnung aus Kohlenwasserstoffen*. Ein hochofentzter Luftstrom wird in eine Zone des Umwandlungsens von verhältnismäßig großem Querschnitt geleitet, in der er mit Strahlen fein verteilter KW-stoffe, bes. leicht flüchtiger, unter augenblicklicher vollkommener Mischung zusammentrifft. Bei der Verbrennungs- u. Reaktions-temp. wird C₂H₂ gebildet, das beim Austritt aus dem Reaktionsraum durch einen Wasserstrahl abgeschreckt wird, um Zers. des C₂H₂ zu verhindern. Der Brennstoff kann vorteilhaft ebenfalls vergast u. auf ca. 950° F erhitzt dem Reaktionsraum zugeführt werden. Ofentemp. ca. 2000—2500° F; Ausbeute an C₂H₂ 13,5—17,4% des zugesetzten Gases. Daneben fallen C₆H₆, C₂H₄, N₂, CO, CO₂ u. H₂ an. — Beispiele; 2 Zeichnungen. (A. P. 2 466 617 vom 15/6. 1944, ausg. 5/4. 1949.) HOLM. 8163

Union Oil Co. of California, übert. von: Frederic W. Albaugh, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Radioaktive Ermittlung der Fündigkeit von Erdölbohrungen*. In 1. Stufe wird die natürliche Radioaktivität des Gesteins längs des Bohrlochs, u. zwar die von dem U-, Th- u. K-Geh. des Gesteins ausgehende γ -Strahlung mit einer Ionisationskammer oder einem GEIGER-MÜLLER-Zähler gemessen. Die Meßergebnisse lassen auf Vork. von Schiefer- u. Sandformationen schließen u. liefern Korrekturgrößen für die folgenden Messungen. In 2. Stufe wird längs der Bohrung die sek. γ -Strahlung gemessen, die während eines unmittelbaren starken Neutronenbeschusses der Bohrlochwandung in den einzelnen Formationen ausgelöst wird. Hierzu dient ein Gerät, das durch eine starke Bleiplatte abgeschirmt, eine Neutronenquelle für $5 \cdot 10^8$ — $5 \cdot 10^{10}$ Neutronen/Sek., $\frac{1}{2}$ Be + $\frac{1}{2}$ He \rightarrow $\frac{13}{6}$ C + $\frac{1}{0}$ n, enthält. Die Stärke der Po- α -Strahlung soll 50—5000, bes. 100—1000 CURIE-Einheiten betragen. Das verwendete 210 Po bildet sich aus 209 Bi wie folgt: $^{209}\text{Bi} (n, \gamma) ^{210}\text{Bi} \xrightarrow[5 \text{ Tage}]{\beta} ^{210}\text{Po} \xrightarrow[136 \text{ Tage}]{\alpha} ^{206}\text{Pb}$. Auch ^{238}Pu , das aus ^{239}Pu herstellbar ist, liefert unter Bldg. von ^{234}U mit Halbwertszeit 50 Jahre α -Teilchen ausreichender Intensität. Die α -Strahler (Po, Be) werden als Elemente oder Verbb. gepulvert u. vermengt. — Die ausgesandten Neutronen treffen auf Gesteinsformationen. Zusammenstöße mit H-Atomen sind elast. im Gegensatz zu den unelast. Stößen beim Auftreffen auf schwere Atome. Bei Ggw. von H-Atomen in der Formation sinkt im gleichen Verhältnis mit dem H-Geh. die Intensität der sek. γ -Strahlung. Der so ermittelte H-Geh. kann aber auch vom W. stammen, so daß in 2. Stufe wohl die Gesamtmenge an Fl., nicht aber deren Erdölanteil meßbar ist. In 3. Stufe werden die Bohrlochwandungen mit Neutronen beschossen. Dadurch bilden sich in den Formationen künstliche radioakt. Isotope, die mit spezif. Halbwertszeiten unter Aussendung von γ -Strahlung zerfallen. Nach Ablauf einiger Zeit wird die Gesamtintensität dieser Strahlungen längs der Bohrung gemessen, der Einfl. der aus 1. Stufe bekannten natürlichen Radioaktivität eliminiert u. auf den Cl-Geh. in den Formationen geschlossen. Der Cl-Geh. ist nicht im Erdöl, sondern nur in Salzsolen, u. zwar in einer konstanten u. anderweitig leicht ermittelbaren Konz. vorhanden. Seine Kenntnis ermöglicht somit die Best. des Wassergeh. einer Formation. Der Ölgeh. der Formation ergibt sich dann auf Grund der Messungen in der 2. Stufe. — Die von der Neutronenquelle ausgesandte Energie erstreckt sich über ein Spektr. bis zu 10^7 eV. Für die Messungen eignen sich bes. die radioakt. Isotope ^{24}Na , ^{28}Al , ^{27}Mg , ^{56}Mn u. ^{38}Cl . Ein californ. Sandstein mit 30% Porosität enthält z. B. trocken 2,49 (%) Na, 0,03 Mn, 0,75 Mg, 6,68 Al. Ist er mit einer Salzlg. mit 15000 Teilen Cl in 10^6 Teilen Fl. getränkt, so ist sein Cl-Geh. 0,238%. Diese 5 Isotope wandeln sich unter Aussendung von β - u. γ -Strahlung um, u. zwar ^{24}Na in ^{24}Mg , ^{27}Mg in ^{27}Al , ^{38}Cl in ^{38}Ar , ^{56}Mn in ^{56}Fe u. ^{28}Al in ^{28}Si . — Die Dauer des Neutronenbombardements u. der Zeitabstand bis zur Messung der γ -Strahlenintensität richten sich nach der Zus. der Formation u. bes. der Stärke ihrer natürlichen Radioaktivität. Bei der genannten Zus. wird nach 20—40 Min. langem Neutronenbeschuß zuerst nach 60—90 Min. gemessen. Dadurch fällt der Einfl. der Elemente mit kurzer Halbwertszeit (Mg u. Al) auf das Meßergebnis fort. Bei Messung nach 3—8 Stdn. ist auch schon der Cl-Einfl. vernachlässigbar klein. Aus allen Messungen wird nun die durch Cl zur Zeit Null bedingte Strahlungsintensität extrapoliert. Damit liegt der Wassergeh. der Formation fest. An Stelle des Cl kann auch Na zur Ermittlung des Wassergeh. dienen, wenn die Formation

nicht Na in fester Verb. führt. Die Dauer des Neutronenbeschusses ist dann 4—5 Stdn., die 1. Messung erfolgt nach 10—12 Stdn., so daß der Mn-Einfl. nur noch ca. 10% beträgt u. der Einfl. der anderen Elemente wegen ihrer kurzen Halbwertszeit im Vgl. zu der des Na vernachlässigt werden kann. Die Best. mit Na ist somit genauer u. die Auswertung einfacher als mit Cl. — Auch eine bes. kurze Dauer des Neutronenbeschusses von z. B. 2—3 Min. mit Abstand von 1—10 Min. bis zur Messung ist angängig, weil die Bldg. von radioakt. Isotopen mit kurzen Halbwertszeiten bes. schnell erfolgt, so daß nur wenig Isotope mit langer Halbwertszeit während des Neutronenbeschusses entstanden sind. (A. P. 2 463 733 vom 17/6. 1946, ausg. 8/3. 1949.) B. SCHMIDT. 8189

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Leslie Lee Ferguson, East St. Louis, Ill., V. St. A., *Trennung einer Emulsion von Petroleumölen mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxyds*, die ein Alkalikresolat gelöst enthält. Die Emulsion wird in aufwärts steigendem Strom durch einen Turm mit senkrechten engen langgestreckten Kammern geleitet. — Zeichnungen. (A. P. 2 462 810 vom 20/3. 1946, ausg. 22/2. 1949.) F. MÜLLER. 8191

Standard Oil Co., übert. von: John A. Bolt, Chicago, Ill., V. St. A., *Entfernung von Mercaptanen aus Petroleumdestillaten*, z. B. Gasolin oder Naphtha, durch Waschen mit einer phenolhaltigen Alkalilauge, die 8—25 Vol.-% Phenol als Lösungsvermittler u. zur Verhinderung der Oxydation enthält. Dabei gehen die Mercaptane in die Lauge, die von den KW-stoffen getrennt wird. Die Lauge wird z. B. regeneriert, indem die Mercaptane durch Einleiten von O₂ in Ggw. eines Oxydationskatalysators zu Disulfiden oxydiert werden, die vor der Wiederverwendung der Lauge daraus entfernt werden. — Zeichnungen. (A. P. 2 457 975 vom 9/3. 1944, ausg. 4/1. 1949.) F. MÜLLER. 8195

Standard Oil Co., Cleveland, übert. von: Robert R. Hibbard, Lorain, und Franklin Veatch, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Entfernung von Mercaptanen aus Petroleumdestillaten* durch Behandlung mit einer ligninhaltigen wss. alkal. Lsg. in Ggw. von O₂ oder O₂-haltigen Gasen, wie Luft. — Die ligninhaltige Lauge wird als Abfallende bei der Sulfat- oder Sodazellstoffherst. gewonnen. — Die Mercaptanoxydation findet bei 50—200° F, bes. bei 100—125° F, statt. Gegebenenfalls wird in einem zweistufigen Verf. gearbeitet. (A. P. 2 464 576 vom 18/4. 1946, ausg. 15/3. 1949.) F. MÜLLER. 8195

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Arthur P. Lien, Hammond, Ind., und Bernard L. Evering, Chicago, Ill., V. St. A., *Entschwefeln von thiophenhaltigen aromatischen Kohlenwasserstoffen* durch Behandlung mit fl. HF bei 45—180° F unter so hohem Druck, daß im fl. Medium gearbeitet wird. Dabei wird das Thiophen in ein Harz übergeführt, das von dem HF aufgenommen wird. Aus dem Extrakt wird der HF abdest. u. nach Verflüssigung in das Verf. zurückgenommen. Die entschwefelte KW-stoffschicht wird für sich raffiniert. Das Verf. dient bes. zur Gewinnung von thiophenfreiem Benzol. (A. P. 2 464 520 vom 12/2. 1945, ausg. 15/3. 1949.) F. MÜLLER. 8203

XXIV. Photographie.

A. van Dormael, *Reaktionen zwischen photographischen Sensibilisierungsfarbstoffen und Silberionen*. Bericht über eine Arbeit von NATANSON (Acta physicochim. URSS 21. [1946.] 430), der das Verh. von Cyaninen gegenüber AgNO₃ durch potentiometr. Titration untersuchte. Es wurden ca. 50 Farbstoffe durchgeprüft, die sich konstitutionsmäßig voneinander durch ihren heterocycl. Ring, die Länge ihrer Methinkette u. durch die Substituenten im Kern u. in der Kette unterschieden. Die *Sensibilisierungsfarbstoffe* lassen sich in 2 Gruppen einteilen: 1. in solche, deren Kationen leicht mit AgNO₃ reagieren, 2. in solche, die AgNO₃ gegenüber indifferent bleiben. Titrationskurven vgl. Original. Farbstoffe der Gruppe 1 geben am Ende der Titration eine augenblickliche Farbänderung unter Bldg. eines Nd., der sich in KCN leicht löst u. durch KJ unter Rückbldg. der ursprünglichen Farbe zers. wird. Diese Erscheinung wird im Einklang mit den Beobachtungen von CALZAWARA (Sci. Ind. fotogr. [2] 3. [1932.] 41) durch Bldg. eines Komplexes Farbstoff-AgNO₃ erklärt. Die Fähigkeit zur Komplexbldg. steht mit der Sensibilisierungswrkg. nicht in ursächlichem Zusammenhang. Jedoch zeigte sich, daß Farbstoffe, die zur Schleierbldg. neigen, wenig lösl. Komplexe geben. Die Schleierneigung ist um so größer, je geringer die Löslichkeit des Farbstoffkomplexes ist. Konstitutionsmäßig spielt die Länge der Polymethinkette eine besondere Rolle. Kettenverlängerung vergrößert Komplexbldg. u. Schleierneigung. Die Natur des heterocycl. Ringes ist von Bedeutung. Der Chinolinkern, speziell seine 4.4'-Derivv., sind in besonderem Maße zur Komplexbldg. fähig. Änderungen von Substituenten im Chinolinkern bleiben ohne nennenswerten Einfl., während die gleichen Substituenten, in den Benzthiazolkern eines entsprechenden Thiocyanins eingeführt, eine bemerkenswerte Wrkg. auslösen. Bei Naphthothiocarbocyaninen kann man die Neigung zur Komplex- u. Schleierbldg. durch eine geeignete Substitution zum Ver-

schwanden bringen. Änderungen des Stickstoffsubstituenten sind prakt. ohne Einfluß. (Ind. chim. belge 14. 21—22. Jan./Febr. 1949.) W. GÜNTHER. 8604

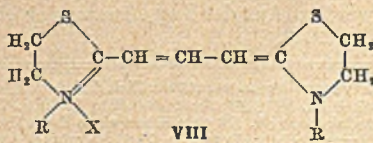
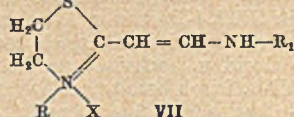
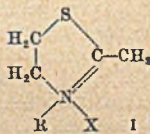
Karl Stricker, *Ein Beitrag zur mathematischen und graphischen Behandlung der photographischen Entwicklung*. Bestimmt man an einer photograph. Schicht mit einem zu untersuchenden Entwickler experimentell die Schar der Schwärzungskurven u. ihre Gradienten γ für den geradlinigen Teil der Kurven, so gilt in großer Annäherung die Gleichung $\gamma = \gamma_{\infty} (1 - e^{-K\theta})$, wobei θ die Entwicklungszeit u. $\gamma_{\infty} = \gamma$ für $\theta = \infty$ ist. K ist die charakterist. Geschwindigkeitskonstante des Entwicklers. — Um diese Gleichung allg. zu lösen, formt sie Vf. derart um, daß er statt θ als unabhängige Variable $\ln \theta$ einführt. Durch einfache u. doppelte Differentiation ergeben sich dann Ausdrücke für den Wendepunkt u. für die Steigung (m) der Kurve im Wendepunkt. Nach graph. Ermittlung von m aus der experimentell bestimmten Kurve lassen sich dann γ_{∞} u. K errechnen. Die Formeln bilden ein relativ einfaches Hilfsmittel zur mathemat. Behandlung der photograph. Entwicklung. (Helv. chim. Acta 32. 1144—45. 2/5. 1949. Basel, Riehenstraße 76.) V. DECHEND. 8610

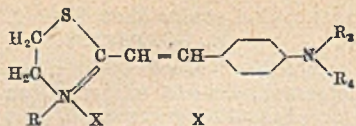
H. J. Lummerzheim, *Farbfilmtechnik heute und morgen*. 1. Mitt. Theoret. Grundlagen der farbgibenden Entw., Definition der „diffusionsfesten Farbstoffe“ u. der „kontrollierten Diffusion“ u. geschichtliche Entw. des Agfacolorverfahrens. Nach Ansicht des Vf. werden sich in der Praxis nur das Agfacolor-, Technicolor- u. die Kodakdreischichtenverf. behaupten können u. alle übrigen nach einiger Zeit daraus verschwinden. (Vortragsref.) (Fotografie 1949. 6—7. Jan.-März.) KALIX. 8616

W. J. Faasch, *Die Benutzung von Fillern in der Photographie*. Eig. u. Zweck der in der Photographie gebräuchlichen Lichtfilter. Nach ihrer Verwendung können sie in Kontrast-, Kompensations-, Selektions- u. Monochromatfilter eingeteilt werden. (Foto-Kino-Technik 3. 36—37. Febr. 1949.) W. GÜNTHER. 8626

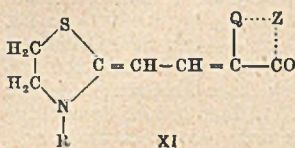
W. Meidinger, *Normung in der Sensitometrie*. Krit. Würdigung des DIN-Verf. (DIN 4512). (Foto-Kino-Technik 3. 159—60. Juli 1949. Weida, Deutsches Amt für Maß u. Gewicht.) W. GÜNTHER. 8634

Kodak-Pathé, Frankreich, und Leslie G. S. Brooker, V. St. A., *Herstellung von quarternären N-Arylthiazoliniumsalzen und sich davon ableitenden Farbstoffen*. Thiazoliniumsalze der allg. Formel I, in der R einen Arylrest, wie Phenyl, Naphthyl usw., u. X ein Anion, z. B. ein Br-, J- oder ClO₄-Anion, bedeuten, werden generell durch Kondensation von Äthylenbromid (III) mit einem N-(Thioacetyl)-amin R-NH-CS-CH₃, wie N-(Thioacetyl)-anilin (II), α -naphthylamin, p -chloranilin, p -methoxyanilin, m -toluidin, o -toluidin, p -toluidin, β -naphthylamin, p -cyanoanilin, p -dimethylaminoanilin, gewonnen. — Z. B. schm. man 15,1 g II u. 18,7 g III auf dem Ölbad bei 115—120° zusammen, gibt nach 15 Min. 8,2 g Na-Acetat zu, erhitzt weitere 15 Min., kühlt das Gemisch, das 2-Methyl-3-phenylthiazoliniumbromid enthält, ab, löst es in 450 cm³ warmem W., gibt eine wss. Lsg. von 1 Mol. NaClO₄ zu, kühlt, filtriert, usw. 2-Methyl-3-phenylthiazoliniumperchlorat (IV), F. 155—158°. — Aus III u. Thioacetyl- α -naphthylamin 2-Methyl-3-(α -naphthyl)-thiazoliniumbromid, dann perchlorat (V), F. 172 bis 173°. In analoger Weise 2-Methyl-3-(β -naphthyl)-thiazoliniumbromid u. perchlorat, 2-Methyl-(p -chlorphenyl)-thiazoliniumperchlorat usw. — Die Verb. I lassen sich mit Diarylformamidinen zu β -Arylaminoxylderiv. VII (R₁ = Arylrest) kondensieren. — Z. B. schm. man ein Gemisch von 2,8 g IV u. 2,4 g Diphenylformamidin (VI) im Ölbad von 155°, kühlt die Schmelze nach 10 Min. auf 80° ab, behandelt sie mit 15 cm³ absol. A., bis das Prod. kristallin wird, wäscht mit A. u. Ae., usw. 2-(2'-Anilinoxy)-3-phenylthiazoliniumperchlorat (XII). — Aus V u. VI 2-(2'-Anilinoxy)-3-(α -naphthyl)-thiazoliniumperchlorat (XIII), F. 246 bis 247°. — Kondensation von Verb. I mit Orthoameisensäurealkylestern führt zu symm. Carbo-cyaninen VIII. — Z. B. werden 21,8 g IV, 2,2 g Orthoameisensäureäthylester (IX) u. 20 cm³ Pyridin 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt u. der Farbstoff isoliert. 3,3'-Diphenylthiazolinocarbo-cyaninperchlorat (Zers. 211—212°). Sensibilisierungsmaximum für Gelatine-Chlorbromsilber-Emulsionen bei ca. 495 m μ . — Aus V u. IX 3,3-Di-(α -naphthyl)-thiazolinocarbo-cyaninperchlorat, Zers. 300 bis 301°. Maximum 495 m μ . — Aus Verb. I u. p -Dialkylaminobenzaldehyden entstehen Verb. X (Farbstoffe vom Styryltyp), in denen R₃ u. R₄ für je eine Alkylgruppe stehen. — Z. B. erhitzt man 1,38 g IV, 0,9 g p -Dimethylaminobenzaldehyd, 15 cm³ absol. A.



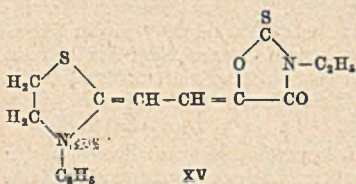


X



XI

2-thio-2.4-(3.5)-oxazoldion (XIV), 15 cm³ absol. A. u. 0,34 g Triäthylamin 15 Min. bei Rückflußtemp. behandelt, das Prod. dann isoliert. 3-Äthyl-5-[3-phenyl-2-(3-thiazolinylden)-äthyliden]-2-thio-2.4(3.5)-oxazoldion (XV), orangegelbe Kristalle vom F. 198—199°. Sensibilisierungsmaximum ca. 515 m μ . — Aus XIII u. XIV 3-Äthyl-5-[3-(α -naphthyl)-2(3)-thiazolinylden]-äthyliden]-2-thio-2.4(3.5)-oxazoldion, F. 235—236°. Maximum 510 m μ . — Die Farbstoffe werden in Mengen von 5—100 mg pro Liter fl. Emulsion verwendet. (F. P. 944 279 vom 19/9. 1946, ausg. 31/3. 1949. A. Prior. 16/10. 1945.)



XV

u. 2 Tropfen Piperidin 4 Stdn. am Rückfluß, kühlt, filtriert usw. 2-(p-Dimethylaminostyryl)-3-phenylthiazoliniumperchlorat, Zers. 208—209°. Sensibilisierungsmaximum bei ca. 570 m μ . In analoger Weise 2-(p-Dimethylaminostyryl)-3-(α -naphthyl)-thiazoliniumperchlorat u. 2-(p-Diäthylaminostyryl)-3-phenylthiazoliniumperchlorat usw. — Mercocarbocyanine XI aus Verb. VII u. heterocycl. Verb., die im Ring eine Gruppe —CO—CH₂— Q— enthalten (Q steht für O, S, CO oder eine gegebenenfalls substituierte Iminogruppe). In der Formel XI deutet Z die zur Schließung eines in der Cyaninchemie üblichen heterocycl. Fünf- oder Sechsrings erforderlichen nichtmetall. Atome an. — Z. B. werden 1,3 g XII, 0,5 g 3-Äthyl-2-thio-2.4-(3.5)-oxazoldion (XIV), 15 cm³ absol. A. u. 0,34 g Triäthylamin 15 Min. bei Rückflußtemp. behandelt, das Prod. dann isoliert. 3-Äthyl-5-[3-phenyl-2-(3-thiazolinylden)-äthyliden]-2-thio-2.4(3.5)-oxazoldion (XV), orangegelbe Kristalle vom F. 198—199°. Sensibilisierungsmaximum ca. 515 m μ . — Aus XIII u. XIV 3-Äthyl-5-[3-(α -naphthyl)-2(3)-thiazolinylden]-äthyliden]-2-thio-2.4(3.5)-oxazoldion, F. 235—236°. Maximum 510 m μ . — Die Farbstoffe werden in Mengen von 5—100 mg pro Liter fl. Emulsion verwendet. (F. P. 944 279 vom 19/9. 1946, ausg. 31/3. 1949. A. Prior. 16/10. 1945.)

DONLE. 8605

Eastman Kodak Co., übert. von: William F. Fowler jr., und William O. Kenyon, Rochester, N. Y., V. St. A., *Polyvinylcarbamate*, bes. Polyvinylester der N-Monoäthylcarbaminsäure, die als einzige Gruppen an der Polyvinylkette Oxy- u. Carbonsäurereste mit 2—4 C-Atomen enthalten. Ein teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat (I), das 30 Gewichts-% restliche Acetatgruppen enthält, wird in Aceton dispergiert. Zu dieser sehr viscosen Lsg. gibt man einen Überschuß an Phenylisocyanat (II) u. läßt 48 Stdn. bei 20—25° stehen. Die Viscosität wird niedriger, vermutlich wegen der besseren Löslichkeit des gebildeten Polyvinylacetat-N-phenylcarbamats. Man filtriert von geringen Mengen ausgefallener Kristalle ab u. fällt die Lsg. mit Wasser. Der Nd. wird nach Waschen mit Pyridin (III) u. W. in Methanol (IV) dispergiert, die Dispersion filtriert u. wenig NaOH in IV als Deacetylierungskatalysator zugegeben. Beim Stehen bei Raumtemp. bildet sich ein Gel, das über Nacht nicht synerisirt. Nach diesem Verf. erhält man wasserunlös., teilweise carbamylerte Produkte. — 25,8 g hochviscoses Polyvinylalkoholpulver wird in einer Mischung von 150 cm³ wasserfreiem III u. 70 g II suspendiert. Beim Rühren steigt die Temp. auf 45° u. wird auf dem Dampfbad auf 90° gebracht; man rührt 1½ Stdn. weiter. Zu der viscosen Lsg. gibt man weitere 150 cm³ wasserfreies III, filtriert durch ein Filtertuch u. läßt auf Raumtemp. abkühlen. Dann wird mit kaltem W. gefällt, das Prod. in kleine Stücke zerdrückt, mit heißem W. (60°) 15 Stdn. gewaschen, bis es nicht mehr nach III oder Isocyanat riecht. Nach 24std. Trocknung bei 50° erhält man 70 g (= 73,1% Ausbeute) N-Monophenylpolyvinylcarbamate (V) mit 8,93% N-Geh., das in III, 1,4-Dioxan u. Äthylchlorid lösl. ist. Aus den Lsgg. können klare Filme gegossen werden. Weitere Beispiele beziehen sich auf die Herst. von V aus N-Monophenylcarbamylchlorid u. hochviscosen Polyvinylalkohol (VI), von N-Monoäthylpolyvinylcarbamate aus VI u. frisch bereitetem Äthylisocyanat (VII), oder aus N,N'-Diäthylcarbamylchlorid oder teilweise hydrolysiertem I u. VII, von N-Monoäthylpolyvinylacetatcarbamate, N-Monoäthylpolyvinylisopropenylcarbamate, von N,N-Diphenylpolyvinylacetatcarbamate u. N-Monomethylpolyvinylcarbamate. Die neuen Carbamate, die sehr wasseraufnahmefähig sind, können als *Gelatineersatz* bei der Herst. von *photograph. Halogensilberemulsionen* verwendet werden. Aus den Lsgg. lassen sich Fäden spinnen. (A. P. 2 466 404 vom 8/3. 1944, ausg. 5/4. 1949.)

KONARSKY. 8609

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 Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Babelsberg, Siemensstr. 1. Fernsprecher: Potsdam 71 91. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprechkonto 4255 71, Postscheckkonto Berlin 350 21) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße. Postscheckkonto Frankfurt a/M. 1453 14 u. Berlin (West) 74 30, Fernsprecher: Weinheim 02 17. Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/18 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-Druckerel, Leipzig. M 301. — Lizenz 196.

Leland 1530. Müller 1492.
 Lenhard 1441. Makherji 1467.
 Lennuler 1446. Mulcahy 1461.
 Leuthardt 1492. Munshi 1533.
 Leutweln 1523. Mushran 1451.
 Lever Brothers Co. Muxart 1456.
 1545. Myers 1471.
 Lewin 1438. Nacken 1524.
 Lilly, E., & Co. 1509. Naugle 1515.
 Lindberg 1548. Naves 1540.
 Lindsley 1511. Neckermann 1512.
 Linford 1526. Ney 1440.
 Lingane 1450. Nielsen 1492.
 Lloyd 1518. Niessner 1513.
 Löhberg 1525. Niklas 1522.
 Lowry 1534. Noack [1491].
 Lüdecke 1546. Nord 1483.
 Lumbroso 1446. Nunn 1474.
 Lummerzheim 1555. Nutten 1512.
 Lundbeck, H., & Co. Ögriim 1452.
 Kemisk Pharma- Oetjen 1446.
 Oestisk Laborato- Ohio State Univer-
 rium A. S. 1508. syti Research
 Lutton 1460. Foundation 1539.
 Luyken 1524. O'Keefe 1493.
 Maassen 1513. O'Neil 1451.
 McCulloch 1437. Oppenheimer 1440.
 McDonald 1462. Orth 1444.
 McDowell 1482. Osoling 1450.
 McFeely Brick Co. Othmer 1466.
 1520. Owen 1468.
 McKay 1444. Owston 1454.
 MacNair 1448. Palgjuw 1450.
 McSkimin 1452. Papierfabrik Cham
 Magat 1489. Akt.-Ges. 1546.
 Malanz 1533. Pappas 1455.
 Malkin 1460. Parisot [1545].
 Mallory, P. R., Parpart [1491].
 & Co., Inc. 1516. Pascu 1548.
 Malmgren 1491. Paterson 1450.
 Marsh 1533. Patterson 1525.
 Marine Magnesium Peacock 1443.
 Products Corp. Pecsok 1450.
 1518. Pennsylvania In-
 Markowitz 1466. dustrial Chemical
 Markus [1517.] Corp. 1537.
 Marquez 1444. Pennsylvania Salt
 Marrack 1498. Mfg. Co. 1529.
 Marshall 1444. Perez 1469.
 Martin, F. A. 1524. Perkins 1489.
 Martin, R. E. S. Pernal Laborato-
 1513. rles, Ltd. 1541.
 Mas 1458. Pesez 1497.
 Mason, C. M. 1449. Peter 1451.
 Mason, W. P. 1452. Petit 1488.
 Matls 1497. Petrow, A. D. [1490].
 Matzkanowa 1473. Petrow, V. 1497.
 Maximowa 1543. Pfell, 1528.
 Mecke 1447. 1485. Pfister III 1468.
 Meer, van der 1536. 1469.
 Mehta 1548. Phillip 1548.
 Meldinger 1555. Pietrusza 1468.
 Meier, F. A. 1510. Plimps 1500.
 Meier, R. 1495. Pirzer 1552.
 Mercer 1548. Plowarsky 1524.
 Mertz [1491]. Pjatinitzki 1465.
 Meyer 1441. Plate 1526.
 Mibashan 1466. Platiijere 1473.
 Michaels Jr. 1483 Plotkin 1513.
 1485. Podoinikowa 1513.
 Middleton [1490]. Polovtseff 1546.
 Mikluchin 1461. Poor and Co. 1529.
 Milinski 1533. Poots 1472.
 Minnhagen 1442. Popow 1521.
 Misgeld 1501. Popp 1471.
 Mitchell, A. C. G. Porter [1491].
 1443. Poudaje 1511.
 Mitchell, E. W. J. Priestley 1517.
 1448. Prigogine 1450.
 Mizushima 1464. Pullen 1503.
 Möller 1445. Pumphrey 1525.
 Moewus 1495. Purdue Research
 Moncreiff 1541. Foundation 1531.
 Mond Nickel Co. Purser 1511.
 Ltd. 1528. Queneau 1528.
 Monsanto Chemical Radio Corp. of
 Co. 1538. America 1536.
 Morino 1464. Ralstrick 1456.

Rapson 1474.
 Raub 1450. 1455.
 1526.
 Rehbinder 1452.
 Reichert 1470.
 Reineke 1543.
 Reuter 1447. 1465.
 Richmond 1444.
 Rider 1511.
 Rlemschneider 1522.
 Ritwin 1438.
 Roald 1456.
 Roark 1521.
 Robertson, A. 1475.
 1478. 1480.
 Robertson, A. J. B.
 1461. 1462.
 Robertson, P. W.
 1462. 1463.
 Robinson 1486.
 1469.
 Robson 1468.
 Rodenwaldt [1504.]
 Roeb 1496.
 Röbber, B. 1543.
 Rössler, F. 1446.
 1549.
 Romanow 1547.
 Rosenberg 1440.
 Roth 1511.
 Rothlin 1502.
 Rotsch 1543.
 Rubin 1494.
 Rudd 1535.
 Ruosch 1521.
 Russell 1459.
 Rysseberghe, van
 1450.
 Sabetay 1541.
 Sabiston 1512.
 Sala 1442.
 Saladin 1517.
 Saller 1496.
 Salvini 1441.
 Sandegren 1542.
 Santa 1504.
 Sarsfield 1535.
 Sautereau 1524.
 Savage [1521].
 Savitt 1466.
 Scalfie 1462.
 Schäfer 1457. 1458.
 Schätzer 1519.
 Schechter 1505.
 Schelter 1457.
 Schimmel [1541].
 Schimmel, A. 1526.
 Schmeilo 1517.
 Schmidt 1527.
 Schoppmeyer 1543.
 Schürenberg [1459].
 Schulz, A. 1543.
 Schulz, M. E. 1543.
 Schumacher 1459.
 Schupp 1465.
 Schwarz-Berg-
 kampf 1551.
 Schwegler 1526.
 Schwardt 1543.
 Searles Jr. 1473.
 Seiche 1546.
 Shabica 1468. 1469.
 Shapiro [1499].
 Sharkowa 1546.
 Shaw 1482.
 Shea 1464.
 Shell Development
 Co. 1540.
 Shurkina 1489.
 Siems 1499.
 Sienko 1456.
 Sillars 1448.
 Simanoutl 1464.
 Simmers 1463.
 Simon 1447.
 Simonot 1439. 1440.
 Sinner 1547.
 Smith, D. M. 1511.
 Smith, E. A. 1552.

Smith, G. F. 1518.
 Smith, R. J. 1549.
 Smith, S. [1504].
 Snehotta 1502.
 Snook 1497.
 Snyder 1471. 1472.
 Soc. An. d'Innova-
 tions Chimiques
 Sinnova ou Sadie
 1530.
 Soc. An. des Manu-
 factures des Gla-
 ces et Produits
 Chimiques de
 Saint-Gobain,
 Chauny & Cirey
 1522.
 Soc. des Usines
 Chimiques Rhône-
 Poulenc 1506.
 Socony-Vacuum Oil
 Co., Inc. 1554.
 Solomides 1493.
 Soeb 1496.
 Solvay & Cie. 1516.
 1549.
 Spence 1531.
 Sperlich 1503.
 Spies [1499].
 Spitz 1502.
 Spreadbury [1447].
 Sprenger 1445.
 Ssauka 1454.
 Ssaweljewa 1494.
 Ssamenenko 1452.
 Ssissowa 1546.
 Ssokolowa 1494.
 Ssytshewa 1546.
 Standard Oil Co.
 1530. 1554.
 Stanley 1524.
 Staveley 1467.
 Steubing 1494.
 Stewart 1471.
 Stiller 1493.
 Strandberg 1447.
 Stricker 1555.
 Ströcker [1544].
 Strüger [1514].
 Stürmer 1502.
 Stupotschenko 1450.
 Subow 1489.
 Süllmann 1492.
 Sueß 1459.
 Sullivan 1458.
 Summerson 1498.
 Sumpter 1528.
 Sunderland 1535.
 Swindin 1529.
 Sydoriak 1451.
 Symanski 1504.
 Tadors 1486.
 Täufel 1544.
 Tagliaterra 1441.
 Talantina 1533.
 Tartier 1492.
 Taschek 1442.
 Taylor 1446.
 Templeton, C. C.
 1457.
 Templeton, D. H.
 1444.
 Thellacker 1472.
 1482.
 Thompson [1499].
 Thorn, G. W. [1499].
 Thorn, M. B. 1491.
 Tilston 1437.
 Tishler 1468. 1469.
 Toner 1547.
 Tootal Broadhurst
 Lee Co. Ltd. 1549.
 Treadwell 1512.
 Trevor 1547.
 Trömel 1521.
 Trotter 1550.
 Truffert 1543.
 Tschernyi 1513.

Turner 1533.
 Tysall 1535.
 Ubbelohde 1437.
 Union Oil Co. of Ca-
 lifornia 1553.
 United Chromium
 Inc. 1529.
 United Gas Im-
 provement Co.
 1537.
 United States
 Atomic Energy
 Commission 1529.
 United States Rub-
 ber Co. 1537.
 1540. 1550.
 Usines de Melle 1531.
 Ussatenko 1513.
 Varga, v. 1501.
 Veersen, van 1539.
 Velluz 1488.
 Verse 1526.
 Viervoll 1452.
 Vinal 1515.
 Vincent, D. B., Inc.
 1544.
 Violler 1492.
 Voegtlin [1504].
 Vogel 1499.
 Wagner-Jauregg
 [1504].
 Walker 1535.
 Walter 1495.
 Walton 1444.
 Wanag 1473.
 Wander, Dr. A.,
 Akt.-Ges 1506.
 Watanabe 1464.
 Watson 1440.
 Watt 1538.
 Wawlow [1447].
 Wedernikow 1547.
 Welner [1499].
 Weltenberg 1504.
 West 1538.
 Westinghouse Elec-
 tric Corp. 1523.
 Weston 1493. 1485.
 Wetink Jr. 1447.
 White 1448.
 Whitwell 1547.
 Wibaut 1540.
 Wick 1438.
 Wiedemann 1451.
 Wieland 1503.
 Wilds 1487.
 Willemart 1530.
 Williams, F. E. 1449.
 Williams, W. D.
 1473.
 Wilson, A. J. C.
 1453.
 Wilson, B. R. 1460.
 Wjison, C. 1517.
 Wimet 1441.
 Wingfoot Corp. 1539.
 Wittmoser 1524.
 Wolff 1455.
 Wolfhard 1446.
 Wolpers 1490.
 Woolrich [1515].
 Worden Jr. 1453.
 Wright, D. A. 1449.
 Wright, W. G. 1460.
 Wullhorst 1450.
 Yamaguchi 1464.
 Zapffe 1538.
 Yoe 1511.
 Yost 1438.
 Zahn 1548.
 Zambito 1469.
 Zapffe 1453.
 Zattler 1542.
 Zeluff [1517].
 Zenner 1502.
 Zilkken 1495.
 Zjurupa 1453.

NEUERSCHEINUNG

Beiträge zum neuzeitlichen Weltbild der Physik

56 Seiten, 1949, Pappband DM 4,75
(Bestell- und Verlagsnummer: 5036)

Pascual Jordan

Das Plancksche Wirkungsquantum

In Anlehnung an die historische Entwicklung werden die Grundgedanken der Quantentheorie erläutert, beginnend mit der Planckschen Entdeckung selbst und nach Besprechung der Beiträge von Einstein, Bohr, Heisenberg usw., fortschreitend bis zum modernen Stand der Dinge. Die seit 1927 stabilisierte moderne Auffassung wird näher erläutert, und auf die noch offene Problematik der Elementarlänge wird hingewiesen.

Klaus Zweiling

Dialektischer Materialismus und theoretische Physik

Die Arbeit klärt in ihrem ersten Teil die Begriffe Materialismus und Dialektik, indem sie den Materialismus dem Idealismus und die Dialektik der Metaphysik gegenüberstellt. Im zweiten Abschnitt wird gezeigt, daß das neuartige mit den Vorstellungen der klassischen Physik unvereinbare Verhalten der Elementarteilchen nichts anderes ausdrückt, als deren dialektischen Charakter. Ebenso wird gezeigt, daß die spezielle und allgemeine relative Theorie, die Dialektik in den Bezeichnungen von Raum, Zeit und Materie darstellt. In einem dritten Absatz endlich wird das Verhältnis von Sein und Bewußtsein, also das Problem der Erkenntnis in seiner Dialektik kurz skizziert.

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

Erschienen sind bisher folgende

Register der Jahrgänge 1947/48/49

Formelregister 1947.....	DM 12,—
Autoren- und Patentregister 1947/I und II.....	DM 12,—
Autoren- und Patentregister 1948/I. Halbjahr.....	DM 8,—
Autoren- und Patentregister 1948/II. Halbjahr.....	DM 8,—
Autoren- und Patentregister 1949/I. Halbjahr.....	DM 8,—

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

Die Aufgabe von Anzeigen kann sowohl beim Akademie-Verlag, Berlin, als auch beim Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße, erfolgen.