

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

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

herausgegeben von

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

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

121. Jahrgang

1950

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

Inhalt

Geschichte der Chemie..... 2061

A. Allgemeine und physikalische Chemie	2062	H. Angewandte Chemie	2138
A ₁ Atombausteine, Atome, Moleküle	2064	I. Allgemeine chemische Technologie ..	2138
A ₂ Elektrizität, Magnetism. Elektrochemie	2071	II. Feuerschutz, Rettungswesen.....	—
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie	2074	III. Elektrotechnik	2140
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie.	2076	IV. Wasser, Abwasser	2144
A ₅ Strukturforschung	2079	V. Anorganische Industrie	2145
B. Anorganische Chemie	2091	VI. Siliciumchemie, Baustoffe.....	2147
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	2082	VII. Agrilkulturchemie, Schädlings-	
D. Organische Chemie	2084	bekämpfung	2148
D ₁ Allgemeine und theoretische organische		VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall-	
Chemie	2084	verarbeitung	2160
D ₂ Präparative organ. Chemie, Naturstoffe	2089	IX. Organische Industrle	2168
Mono- u. Oligosaccharide, Glykoside ..	2107	X. Färberei, Organische Papierstoffe..	2162
Alkaloide	2110	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur-	
Terpene	2112	harze	2164
Natürl. Farbstoffe	2112	b) Polypaste (Kunstharze, Plast.	
Gallensäuren, Sterine	—	Massen)	2166
Hormone, Vitamine	2113	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata ..	2170
Andere Naturstoffe	2114	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik	—
D ₃ Makromolekulare Chemie	2115	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke	—
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin	2117	XV. Gärungsindustrie	2172
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie...	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	2173
E ₂ Enzymologie, Gärung	2117	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs-	
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ...	2119	mittel, Wachse, Bohnermassen usw.	2175
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	2120	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier,	
E ₅ Tierchemie und -physiologie	2122	Papierdruck, Celluloid, Linoleum	2177
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie.		b) Textilfasern	2178
Hygiene	2126	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle	2182
F. Pharmazie, Desinfektion	2131	XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel	—
G. Analyse, Laboratorium	2134	XXI. Leder, Gerbstoffe	2187
a) Elemente u. anorganische Verbindungen	2135	XXII. Leim, Klebstoffe usw.	—
b) Organische Verbindungen	2137	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a.,	
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.	—	Spezialpräparate	—
d) Medizinische und toxikologische Analyse	2137	XXIV. Photographie	—

Bibliographien: 2062, 2070, 2074, 2081, 2084, 2117, 2120, 2126, 2131, 2134, 2138, 2150, 2158, 2162.

Namenregister

- Abele 2177. Bolas 2149. Dunez 2140. Goodrich 2106. Interchemical Corp.
 Abelin 2122. Borgiel 2135. Du Pont de Ne- Goodrich, B. F. Co.
 Acker 2124. Bornschein 2130. mours, E. I. & Co. 2171. International Car-
 Adsorptive Process Gopalaswamy 2071. bonic Engineering
 Co. 2130. Gordon [2120]. Co. 2139.
 Afanassjew 2072. Gordy 2037. Irving 2062.
 Agma Akt.-Ges. Gostling 2077. Israelashvili 2174.
 2158. Gotman 2182. Iwanow, K. I.
 Air Reduction Co., Green Jr. 2140. [2162].
 Inc. 2139. Grelecki 2134. Iwanow, O. S. 2080.
 Aktiebolaget Wican- Grinberg 2069. Jacob 2149.
 ders Korkfabriker Grotz 2130. Jaffe 2075.
 2178. Gruber [2117]. Jahr 2184. 2185.
 Alburger 2087. Günthard 2074. Janssen 2144.
 Alder 2089. 2091. Gulf Research & Jarshemskaia 2083.
 2092. 2093. Development Co. Jarshemski 2083.
 2094. 2165. Järvelin Tehtaat
 Alchanjan 2065. Gurewitsch 2065. OY 2165.
 Allen 2070. Gurney 2147. Jatkari 2071.
 Allmänna Svenska Gutsenoh 2179. Jenkins 2169.
 Elektriska Aktie- Guth 2166. Johnson, H. K.
 bolaget 2141. Gutner 2127. 2131.
 Aluminum Co. of Hackerott 2129. Johnson, S. C. &
 America 2157. Härdl 2168. Son, Inc. 2176.
 Alvos 2174. Hahn, R. 2082. Jones, E. R. H.
 American Chemical Carter, H. E. 2099. 2103. 2105.
 Paint Co. 2157. Castellan 2062. Jones, H. T. 2149.
 2165. Cerf 2116. Joshi 2112.
 American Cyanamid Challansonnnet 2072. Jourdan 2188.
 Co. 2133. 2139. Chambard 2187. Julia 2105.
 2158. Chambonnat 2150. Jutziss 2065.
 Ammon 2117. Chandrasekhar [2070]. Kaganow 2084.
 Anaconda Wire and Cable Co. 2143. Charlot 2073. Kalschewitsch 2120.
 Anderson 2064. Chefetz 2074. Kapeller-Adler 2118.
 Armour & Co. 2172. Chen 2121. Karrer 2107. 2120.
 Artmann 2079. Chlowsky 2143. Kast 2179.
 Artus, v. 2164. Christie 2111. Kastens 2158.
 Auer 2128. Church 2170. Kaufmann 2147.
 Augustin 2175. Ciba Akt.-Ges. 2164. Kegglin 2178.
 Austin 2151. Clark jr. 2099. Kelly 2175.
 Baader 2131. Clark & Clark Thread Co. Kerr 2116.
 Babajan 2065. 2168. Kessler 2164.
 Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Cleveland 2116. Kiese 2126.
 Farbenindustrie Akt.-Ges. I. L.) Cole 2174. Kleinberger 2126.
 2181. Colegate 2155. Klein 2152.
 Bakelite Ltd. 2169. Colgate-Palmolive- Kleibröner 2074.
 Baker 2113. Peet Co. 2176. Kleinslus 2128.
 Balsak 2120. Commercial Sol- Heller 2068.
 Bänder 2125. vents Corp. 2172. Hellström 2135.
 Barrett 2083. Comp. Française Fostler 2145. Hempel, M. 2150.
 Barry 2161. Thomson-Hous- Fontana 2088.
 Barth 2126. ton 2142. Forbes 2001. Hempel, T. 2175.
 Bassl 2122. Fowler [2126]. Ferest, de 2169. Hendrickson 2145.
 Batá, A. S. 2188. Fox 2162. Foster 2145. Henry 2084.
 Bausch 2149. Frank 2126. Henster 2129.
 Baxter 2114. Frenkel 2147. Hérenquand 2151.
 Beach 2167. Friedhelm 2135. Hermans 2070.
 Beaudoin 2072. Friedmann 2086. Herrmann, G. 2071.
 Becker 2147. Fues 2079. Herrmann, W. 2175.
 Bell 2087. Fujitwara 2123. Hess 2113.
 Below 2073. Gabbard 2077. Heyden Chemical
 Beck 2158. Gábor 2123. Corp. 2159.
 Bennett jr. 2097. Gad, A. M. 2107. Heymann
 Beresetzki 2065. Gad, G. M. 2083. 2078. 2079.
 2066. Gaethgens 2124. Heywood 2163.
 Berg 2122. Galanin 2064. Hezel 2164.
 Berger 2135. Gallut 2119. Hillpern 2061.
 Bergström 2168. Gahston 2121. Hilmer 2113.
 Berkman 2177. Gawron 2098. Höhle 2154.
 Berryman 2070. Götébart 2135. Hofsommer 2088.
 Berse 2110. General Electric Co. Hohmuth 2178.
 Berthler 2086. 2138. 2160. 2161. Holm 2175.
 Beryllium Corp. General Motors Hook 2161. Holt 2074.
 2156. Corp. 2141. Hooykaas 2061. Honold 2179.
 Beydon 2072. Gensch 2131. Hu 2098.
 Beyer 2130. Gerassimowa 2065. Huber 2179.
 Bhushan 2112. Gesche 2154. Huchting 2108.
 Binet 2125. Gibson 2097. Hughes 2066.
 Birnhafer 2140. Gilliam 2087. Hultzsch 2166.
 Bittersohl 2131. Gilman 2099. 2102. Hungermann 2141.
 Blair 2075. Giot 2188. I. G. Farbenindu-
 Blazek 2132. Giovanelli 2069. strie Akt.-Ges.
 Bobrowa 2137. Glaubitz 2154. 2169.
 Boehm 2067. Godew 2120. Imhoff 2144.
 Boenecke 2125. Godel 2152. Imperial Chemical
 Bolja 2177. Goodler 2126. Industries Ltd.
 2163. 2180. 2181.
 2182.

Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 23

7. Juni

Geschichte der Chemie.

—, *Eilhard Alfred Mitscherlich zum 75. Geburtstag und zur Verteilung des Nationalpreises*. Würdigung des Lebenswerkes des großen Agrikulturchemikers, des Entdeckers des für die gesamte Düngung wichtigen Gesetzes des Minimums. (Dtsch. Landwirtsch. 3. 113. Aug. 1949.) GRIMME. 1

—, *In memoriam Tenney L. Davis, 1890—1949*. Nachruf auf TENNEY L. DAVIS, dessen Verdienste bes. auf dem Gebiet der Geschichte der Chemie liegen. (Chymia [Philadelphia] 2. V. 1949.) B. REUTER. 1

H. Weigmann, *Die Bedeutung Orla-Jensens für die Milchwirtschaft*. (Süddtsch. Molkezeitg. 70. 912—14. 11/8. 1949. Kappeln/Schlei.) EBERLE. 1

Helmut Otto, *Wilhelm Witter zum Gedächtnis*. Lebenslauf des am 10/11. 1866 in Altenau (Harz) geborenen u. am 16/10. 1949 verstorbenen erfolgreichen Metallhüttenmannes (bes. auf dem Gebiete der Sn- u. Zn-Gewinnung) u. Erforschers der vorgeschichtlichen Metalltechnik, Dr.-Ing. e. h. Dr. phil. h. c. WILHELM WITTER. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 3. 63—64. Febr. 1950.) HABEL. 1

I. N. Bulankin, *A. Ja. Danilewski*. Schilderung des Lebenswerkes des 1839 in Charkow geborenen Mediziners DANILEWSKI, dessen Arbeiten hauptsächlich auf dem Gebiet der Eiweißchemie, des Eiweißstoffwechsels u. der Fermente liegen. Gestorben 1923 in Leningrad. (Бюхимия [Biochimia] 15. 97—104. Jan./Febr. 1950. Charkow, Gorki-Univ., Lehrstuhl für Biochemie.) ULMANN. 1

Wyndham Miles, *Sir Kenelm Digby, Alchemist, Gelehrter, Hofmann und Abenteurer*. Biographie des engl. Alchemisten SIR KENELM DIGBY, 1603—1665. (Chymia [Philadelphia] 2. 119—28. 1949.) B. REUTER. 1

W. M. Sesjulinski, *M. A. Iljinski, der Begründer der Lehre von der Wasserstoffbrückenbindung*. ILJINSKI wurde schon 1887 bei seinen Arbeiten über Nitrosonaphthol (später auch über Nitrosophenol) dazu geführt, eine Strukturformel anzunehmen, in der das H-Atom nicht allein zur OH-Gruppe, sondern auch zur NO-Gruppe gehört. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 760—61. Nov./Dez. 1949. Moskau.) KIRSCHSTEIN. 1

Desmond Reilly, *William James MacNeven, 1763—1841, ein irisch-amerikanischer Chemiker*. Ausführliche Biographie. MACNEVEN ist durch Arbeiten auf dem Gebiet der anorgan. u. allg. Chemie hervorgetreten. (Chymia [Philadelphia] 2. 17—26. 1949. Cornwall, Ont., Canada, 435 A Adolphus Street.) B. REUTER. 1

Edmund P. Hillpern, *Einige persönliche Eigenarten von Wilhelm Ostwald, berichtet von einem seiner früheren Assistenten*. (Chymia [Philadelphia] 2. 57—64. 1949. New York 21, N. Y., 10 East 78th Street.) B. REUTER. 1

Denis I. Duveen und Antoine Willemart, *Einige Chemiker und Alchimisten des 17. Jahrhunderts aus Lothringen*. Biographie u. Würdigung der Werke von JEAN BEGUIN, P. THIBAUT, JACQUES DE NIUSEMENT, PIERRE RUYER, CLAUDE PIGNY, NICOLAS GUIBERT u. CHRISTOPHER CACHET. (Chymia [Philadelphia] 2. 111—17. 1949. New York 7, N. Y., 11 Park Place; Paris, 11 rue Pierre Curie, Inst. de Chimie.) B. REUTER. 2

R. J. Forbes, *War Newton ein Alchemist?* Vf. kommt zu dem Schluß, daß NEWTON, ebenso wie BOYLE u. viele andere hervorragende Zeitgenossen, als Alchemist bezeichnet werden kann, allerdings nicht in dem Sinne, daß er Gold zu machen versuchte, sondern daß er nach einer Theorie der Struktur der Materie suchte. Die verschied. Gedanken, die er über dieses Gebiet hinterlassen hat, sind korrekt, tief u. sehr aufschlußreich. Sie zeigen, daß er ein Alchemist im höchsten Sinne des Wortes war. (Chymia [Philadelphia] 2. 27—36. 1949. Amsterdam, Gemeente Univ.) B. REUTER. 2

R. Hooykaas, *Der experimentelle Ursprung der chemischen Atom- und Molekulartheorie von Boyle*. Vf. zeigt, daß um 1600 die Korpuskulartheorie des EMPEDOKLES unter den Iatrochemikern wieder auflebte, daß sich jedoch allmählich auf Grund experimenteller Erfahrung die Erkenntnis durchsetzt, daß die vier Elemente u. die zwei Prinzipien nur die Überreste einer längst toten Vergangenheit sind. Widerstrebend erkennen die Chemiker die Grenzen der chem. Analyse, z. B. die Metalle, Schwefel usw., als Elemente an. Dadurch erreicht die Chemie schließlich ihre volle Unabhängigkeit innerhalb der ihr durch Beobachtung u. Vers. gesteckten Grenzen u. ist nicht länger vom Diktat der Philosophie

des ARISTOTELES oder DEMOKRIT abhängig. (Chymia [Philadelphia] 2, 65—80. 1949. Amsterdam, Vrije Univ.) B. REUTER. 2

J. M. Dawkins, *Zink und unreines Zink. Bemerkungen über die Frühgeschichte des Zinks von Babylon bis zum 18. Jahrhundert. Gesammelt wegen ihrer Merkwürdigkeit.* Es wird die Geschichte des Zinks u. seiner Legierungen, als eines der ältesten verwendeten Metalle, von ihren Anfängen an beschrieben. Am Ende der Arbeit werden zahlreiche histor. Originalstellen zitiert. (Chem. and Ind. 1949. 515—20. 16/7.) NOWOTNY. 2

—, *Dokumente zur Papiergeschichte. Quellen zur Geschichte der asiatischen Papiermacherei.* (Wbl. Papierfabrikat. 78. 67—88. Mitte Febr. 1950.) P. ECKERT. 2

Patrice Boussel, *Histoire Illustrée de la Pharmacie.* Paris: Guy et Prat. 1949. (X + 193 S. m. Abb.) fr. 2600.—.

D. I. Mendelejew, *Abhandlungen.* Bd. 15. Leningrad-Moskau, Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1949. (648 S.) 32 Rbl. 25 Kop. [russ.].

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Irving und R. J. P. Williams, *Metallkomplexe und ihre Verteilungsgleichgewichte.* Viele mehrwertige Metalle bilden mit organ. Reagenzien innere Komplexsalze nach $Mn^{+} + nHR \rightleftharpoons MR_n + NH^{+}$, die aus der wss. Lsg. mit nichtmischbaren organ. Lösungsmitteln extrahiert werden können. Es wird eine einfache theoret. Behandlung gegeben, mit deren Hilfe der prozentuale Anteil des aus der wss. Lsg. entfernten Metallkations in Beziehung gesetzt werden kann zu der Konz. des Reagens, der Wertigkeit des Metallions, dem p_H der wss. Phase u. den Dissoziationskonstanten u. Verteilungskoeff. der verschied. beteiligten Molekülsorten. Es wird angenommen, daß das Reagens HR eine im ganzen untersuchten p_H -Bereich einbas. Säure ist u. daß HR sowie der Metallkomplex MR_n in beiden Phasen teilweise als undissoziierte Moll. vorliegen. Für die p_H -Abhängigkeit wird eine Formel angegeben, die neben der Wertigkeit n den Wasserstoffionen-exponenten $p_H^{1/2}$ enthält, bei dem gerade 50% des Metallkations extrahiert sind. $p_H^{1/2}$ selbst ist noch eine Funktion des Reagensüberschusses. Der Einfl. einer Änderung des Lösungsm. auf die Geschwindigkeit der Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes u. seine Lage, sowie die Folgerungen aus einer gleichzeitigen Komplexbldg. in der wss. Phase mit anderen Metallen werden in Beziehung zu den analyt. angewandten Verff. diskutiert (z. B. Extraktion von Metalldithizonaten in Chlf. u. CCl_4 ; Nachw. von Metallsuren in Ggw. von Pufferlösungen). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1841—47. Juli. Oxford, South Parks Road, Inorgan. Chem. Labor.) REITZ. 17

I. N. Plakssin und N. A. Ssuworowskaja, *Untersuchung der Kinetik der Fällung von Metallen aus Lösungen in der Anwendung auf die Theorie der hydrometallurgischen Prozesse.* Die Au-Fällung mit Zn aus der Cyanidlsg. ist von einer H_2 -Entw. an der Oberfläche des fällenden Metalls begleitet, deren Intensität mit der Cyanidkonz. ansteigt. Die Rk. wird nur bei bestimmten Bedingungen durch die Diffusion bestimmt. Außerhalb dieser Grenzen ist die eigentliche Rk. kinet. bestimmend. Bei Aufhebung der H_2 -Polarisation durch die Ggw. von H_2O_2 folgt die Reaktionsgeschwindigkeit dem Gesetz der monomol. Reaktion. Die Cu-Fällung mit Fe aus Sulfatlsg. verläuft ohne merkliche H_2 -Entw. bei geringer Säureaufnahme aus der Lösung. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit errechnet sich für alle prakt. wichtigen Bedingungen aus der Gleichung der monomol. Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark abhängig von der die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Durchmischung u. der Temperatur. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 407—12 März. Moskau, Kalinin-Inst. für Buntmetalle u. Gold.) LEBTAG. 28

Gilbert W. Castellan und Walter J. Moore, *Diffusion von radioaktivem Kupfer während der Oxydation von Kupferfolie.* Auf Cu-Streifen von 2.75 0,005 cm wurde eine ca. 10^{-5} cm dicke Schicht von radioakt. ^{64}Cu (12,8 h, β -Strahler) aufgebracht u. das ganze bei verschied. Temp. oxydiert. Aus der Verteilung des ^{64}Cu in verschied. Tiefen der Oxydationsschicht wurde der Diffusionskoeff. für Cu^{+} in Cu_2O berechnet. Die Aktivierungsenergie beträgt sowohl für die Diffusion als auch für die Oxydation ca. 40 kcal/Mol, was ein weiterer Hinweis dafür ist, daß die Diffusion von Cu^{+} in Cu_2O bei der Oxydation geschwindigkeitsbestimmend ist. (J. chem. Physics 17. 41—43. Jan. 1949. Washington, D. C., Catholic Univ. of America, Dep. of Chem.) E. REUBER. 28

W. A. Schusehunow und K. G. Fedjakowa, *Kinetische Methode der physikalisch-chemischen Analyse.* 6. Mitt. Die Kinetik der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 auf Legierungen. (5. Mitt. vgl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. [1948.] 167.)

Die Aktivierungsenergie der H_2O_2 -Zers. hängt bei einer Bi-Sn-Legierung stark von der Zus. ab, sie beträgt für reines Bi 15600 cal/Mol u. nimmt mit steigendem Sn-Geh. stetig ab auf ca. 8800 cal/Mol für reines Sn. Unterss. mit dem Legierungssyst. Cd-Sb, das eine intermetall. Verb. CdSb aufweist u. in dem die Komponenten (bedingt) lösl. sind, ergaben ein Minimum der Aktivierungsenergie E bei der Zus. Cd:Sb = 1:1. Die Darst. von E als Funktion der Zus. ergibt zwei im Minimum sich schneidende Geraden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 936—41. Aug. 1949. Gorki, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Chemie.) KIRSCHSTEIN. 31

A. EUCKEN, *Untersuchungen über Kontaktkatalyse*. Ausführliche Behandlung der Erscheinungen der Kontaktkatalyse, teils auf Grund von Literaturdaten, teils auf Grund neuer Verss. des Vf., wobei bes. auf die Kinetik der Einzelvorgänge eingegangen wird. Zunächst werden die allg. Vorstellungen über das Zustandekommen von Kontaktkatalysen entwickelt: Während bei der homogenen Gas-Rk. Radikale als Kettenträger wirken, übernehmen bei der Kontaktkatalyse die an der Oberfläche liegenden Atome bzw. die mehr oder weniger labilen Oberflächenverbb. die Rolle der Kettenträger; die Austausch- (oder Übertragungs-)Katalyse wird an Hand der Isomerisierung von *Isopentan* zu *n-Pentan* erläutert; schließlich wird auf die Übertragung des FRANCK-CONDON-Prinzips auf die Vorgänge der Austausch-katalyse u. auf die Bedeutung der Kenntnis der Aktivierungsenergie eingegangen. Sodann gibt Vf. eine gedrängte Zusammenstellung der experimentellen Hilfsmittel zur Unters. kontaktkatalyt. Rkk. (Messung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei verschied. Temp. u. kleinen Drucken, Best. der Aktivierungsenergie u. der effektiven Gesamtoberfläche des Kontaktes, Feststellung von Teil-Rkk., Verwendung von Isotopen, Adsorption von Fremdgas, Struktur der Oberfläche, Hinweis auf schlechte Reproduzierbarkeit der Einzelversuche). Ausführlicher wird die Dehydratisierung u. Dehydrierung von aliph. *Alkoholen* an Metalloxyden (speziell an $\gamma-Al_2O_3$ u. ZnO) behandelt (vgl. EUCKEN u. WICKE, C. 1947. 1254). Die Dehydratisierung an Al_2O_3 wird als eine Austausch-katalyse (experimentell nachgewiesen durch Vorbehandlung des Kontaktes mit D_2O) angesehen: Ein an ein O des Kontaktes gebundenes H bildet mit dem OH des Alkohols prim. einen Komplex, sodann findet Abspaltung von H_2O statt, wobei das wieder freierwende H, das nun aus dem Alkohol stammt, sich an ein benachbartes O anlagert, usw. Dagegen handelt es sich bei der Dehydrierung an ZnO um keinen Austauschvorgang, vielmehr wird hier ein H der CH_3 -Gruppe des Alkohols durch ein Metallion als negatives Ion herausgesaugt, während H von OH gleichzeitig als H^+ zu einem dem Metallatom benachbarten O des Kontaktes übergeht, anschließend erfolgt Bldg. u. Desorption von H_2 . ZnO wirkt infolge der verschied. möglichen Lagen der Zn-Atome in den Basisflächen (Zn tief- bzw. hochliegend relativ zu O) auch dehydratisierend. — Schließlich wird eingehend die Hydrierung ungesätt. KW-stoffe an Metallkontakten behandelt. Der Mechanismus dieser Rkk. ist noch unklarer als der an oxyd. Kontakten, da die unmittelbaren Bgg. der in einer Metalloberfläche liegenden Atome noch zu wenig bekannt sind. Untersucht wurde zunächst die chem. Adsorption von H_2 an *Ni* zwischen 0 u. 175° bei Drucken unter 0,3 Torr, u. zwar wurden die Isostere, die Isobare u. die Isotherme aufgenommen u. die Adsorptionswärmen gemessen. Die Verss. beweisen eindeutig, daß H_2 an *Ni* aufgespalten wird. Die Messung der Adsorptionsgeschwindigkeit bei konstantem Druck zwischen 100 u. 500° absol. zeigt das Vorliegen von 2 Maxima, deren niederes (-80°) den H_2 -Moll u. oberes (-20°) den H-Atomen (Desorption) zugeschrieben wird. Aus der Messung der Desorptionsgeschwindigkeit eines bei tiefen Temp. belegten u. dann unter Abpumpen erwärmten Kontaktes folgt, daß bereits bei -50° H_2 desorbiert wird. Die Abhängigkeit der Aktivierungswärme (bzw. Desaktivierungswärme) von der Belegungsichte D (= Verhältnis der jeweils adsorbierten Molzahl zur maximal erreichbaren) läßt sich darstellen durch $6600 + 9200 \cdot D$ cal/Mol (bzw. 27800—8800 D); für die Adsorptionswärme folgt aus den auf 0° red. Ergebnissen $W_a = 21,2 - 18,0 \cdot D$ kcal/Mol H_2 (gültig bis $D = 0,5$; vgl. auch EUCKEN u. HUNSMAN, C. 1940. I. 1139). Die Geschwindigkeitsisotherme der Adsorption wurde bei 0° einmal an einem nicht mit H_2 vorbelegten, u. dann an einem bei 100° vorbelegten *Ni*-Kontakt gemessen; im ersten Falle erfolgt die Einstellung des Endzustandes rascher als im letzteren, da hier die bei 100° adsorbierten H-Atome vergiftend wirken. Auf Grund der experimentellen Daten werden Potentialkurven angegeben für adsorbiertes H u. H_2 , je für kleine u. große D-Werte. Die Mannigfaltigkeit der angegebenen Kurven glaubt Vf. nicht auf verschied. Zentren auf der *Ni*-Oberfläche zurückführen zu müssen, vielmehr wird angenommen, daß an sich gleichartige, aber durch gegenseitige Beeinflussung veränderliche Zentren vorliegen. Hydrierverss. an *Ni* mit *Cyclohexen* (0° , D von H_2 zwischen 0,14 u. 0,40) ergeben: Die Rk. geht nicht zwischen 2 bereits adsorbierten Reaktanten vor sich; auch die Möglichkeit, daß prim. C_6H_{10} adsorbiert u. vom aufprallenden H_2 hydriert wird, scheidet aus. Im Gegenteil findet die Rk. durch den Aufprall von C_6H_{10} auf bereits adsorbiertes H_2 statt. Hierbei ist auffallend, daß der einem Gleichgewicht

entsprechende atomare Zustand nicht reaktionskinet. wirksam ist (Vers. mit bei 0 u. 100° vorbelegtem Kontakt; die hierbei entstandenen H-Atome wirken wiederum vergiftend auf den Kontakt). Wirksam ist der adsorbierte H₂ vielmehr erst unmittelbar nach der Dissoziation, wenn die beiden H-Atome noch beieinander liegen u. ein „H-Atompaar“ bilden; wird das H-Atompaar nicht durch Hydrierung verbraucht, so wandern die H-Atome auseinander u. werden bes. bei tieferer Temp., reaktionskinet. unwirksam. Hiermit steht in Einklang, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang der Brutto-Rk. die Dissoziation ist, was näher an Hand weiterer Vers. (Hydrierung von Cyclohexen u. C₂H₄ an Ni-Kontakten verschied. großer Aktivität) begründet wird. Der Kontakt kann durch Vorbelegung mit C₂H₄ oder auch mit C₂H₂ stark vergiftet werden; je feinkörniger das Ni, um so geringer die Vergiftung. Schließlich wurde noch die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens (H₂ u. Ar) u. der katalyt. Aktivität (C₆H₁₀-Hydrierung an nicht vergifteten Kontakten) von der Reduktionstemp. t_R untersucht: oberhalb t_R = 300° nimmt die Adsorption von H₂ u. die Hydrierwrkg. stark ab, während die Adsorption von Ar prakt. konstant ist. Vf. nimmt an, daß 2 Modifikationen des Ni vorliegen, von denen die eine (unterhalb 300° beständige) katalyt. stark wirksam ist zum Unterschied von der anderen oberhalb 300° stabilen; elektronenmkr. Aufnahmen zeigen, daß erstere Modifikation hexagonal, letztere kub. ist, wobei die Affinität des hexagonalen Ni u. H₂ größer als die des kub. ist (Röntgeninterferenzmessungen zeigten keine Unterschiede zwischen den einzelnen Präparaten). — Weitere Einzelergebnisse s. Original. (Naturwiss. 36. 48—53. 74—81. 1949, ausg. Mai. Göttingen, Univ., Inst. für physikal. Chem.) FUCHS. 31

Robbin C. Anderson, James A. Lasater und David Lippmann, *Die Halogenidkatalyse bei der Reaktion von Cer (IV) und Arsen (III)*. Die sehr komplexe Rk. 3. Grades von Ce(IV)-u. As(III)-Ionen wird durch Halogenionen in der Weise katalysiert, daß sie den Typ einer Rk. 1. Grades annimmt: bei gegebener Katalysatorkonz. erhält man gerade Linien, wenn log c (c = halbe Konz. des Oxydationsmittels zur Zeit t) gegen die Zeit t aufgetragen wird. Der katalyt. Effekt wächst mit abnehmender Halogenidionenkonz. (0,01—0,001 g-Ionen/Liter) u. in der Reihenfolge Cl⁻, Br⁻, J⁻. Der Reaktionsmechanismus selbst ist noch nicht aufgeklärt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2577—78. Juli 1949. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.) LINK. 31

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

A. D. Galanin, *Strahlungskorrekturen in der Diracschen Gleichung*. Die Wechselwrkg. eines Elektrons mit den Nullschwingungen des elektromagnet. Feldes wird mit einer Genauigkeit bis zum Quadrat der Elektronenladung untersucht. Die unendliche elektromagnet. M. des Elektrons wird mit dem Verhältnis „mechan.“ M. zur., experimentellen“ M. des Elektrons in Verb. gebracht. Der nach der Korrektur übrigbleibende endliche Operator wird als physikal. Resultat der Wechselwrkg. des Elektrons mit den Nullschwingungen des Feldes betrachtet. Dieser Operator bestimmt die Erniedrigung des Niveaus des H-Atoms u. das anomale elektromagnet. Moment des Elektrons. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 521—34. Juni 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 80

M. Ja. Schirobokow, *Lichtzerstreuung an Teilchen mit dem Spin 2*. Berechnung des effektiven Wirkungsquerschnitts für die Lichtstreuung an Teilchen mit dem Spin 2 nach der Quantenmechan. Verhältnismethode. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 473—80. Juni 1949. Gorki, Univ., Physikal.-techn. Inst.) G. SCHMIDT. 80

M. Ja. Schirobokow, *Zur Theorie der Teilchen mit dem Spin 2*. Teilchen mit dem Spin 2 verfügen nicht über ein elektromagnet. Dipolmoment. Bei der Ausstrahlung besitzen diese Teilchen Quadrupol- u. Oktopolmomente, die im extrem-relativist. Falle nicht verschwinden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 481—86. Juni 1949.) G. SCHMIDT. 80

Edward F. Fahy und Marcel Schein, *Beobachtungen von großen kosmischen Strahlungsschauern in 3500 m Seehöhe*. In Climax, Colorado (3500 m Höhe), wurden Unters. über die Abhängigkeit der Frequenz von der Größe der Schauer unter großen Dicken von Pb mit einer mit Ar unter 50 at gefüllten Ionisationskammer, die von drei verschied. Pb-Abschirmungen umgeben ist, angestellt. Diese Abschirmungen waren a) 10,7 cm Pb, b) 26,7 cm Pb u. c) Abschirmung b + 30,5 cm Pb-Schirm, der einen Kegel von angenähert 45° mit Bezug auf das Zentrum der Ionisationskammer bedeckt. Oberhalb der Ionisationskammer u. den verschied. Pb-Abschirmungen sind eine Reihe von GEIGER-Zählern angebracht. Es wurde gefunden, daß weniger als 5% der Schauer durch Luftschauer verursacht werden. Die Schauer erzeugende Strahlung wird 1,52mal so stark absorbiert, wenn die Ab-

schirmung von 10,7 cm auf 26,7 cm Pb verstärkt wird. Dies entspricht einer mittleren freien Weglänge von 434 g/cm² Pb unter der Annahme, daß die Schauer erzeugende Strahlung exponentiell absorbiert wird. Dieser Wert ist beträchtlich größer als die mittlere freie Weglänge eines energiereichen Nucleons, das absorbiert wird gemäß einem Wirkungsquerschnitt gleich dem geometr. Wirkungsquerschnitt eines Pb-Kerna, der schätzungsweise einer mittleren freien Weglänge von ca. 160 g/cm² Pb entspricht. Mit der Anordnung c wurde noch die Zenithwinkelabhängigkeit der Intensität pro Steradian der Schauer erzeugenden Strahlung untersucht. (Physic. Rev. [2] 75. 207—08. 1/1. 1949. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 85

A. I. Alichanjan, D. M. Ssamoilowitsch, I. I. Gurewitsch, Ch. P. Babajan und R. I. Gerasimowa, *Beobachtung von Varitronen verschiedener Masse in photographischen Platten*. Ergebnisse der Unterss. einzelner Spuren in photograph. Platten von kosm. Teilchen, die länger als 200 μ sind u. in der Emulsionsschicht enden. Die Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner von der Restreichweite wurde untersucht. Einige Spuren rühren von Varitronen her. Es konnten folgende Werte für die M. der Teilchen festgestellt werden: $M_1 \sim 180-200$; $M_2 \sim 320-350$; $M_3 \sim 650-700$; $M_4 \sim 950-1000$; $M_5 \sim 3500-4000$; $M_6 \sim 8000-10000$ Elektronenmassen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 664—66. Juli 1949. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der ArmSSR.) G. SCHMIDT. 85

A. I. Alichanjan, D. M. Ssamoilowitsch, I. I. Gurewitsch und Ch. P. Babajan, *Zerfall von schweren Varitronen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse der Beobachtung des Zerfalls schwerer Varitronen werden diskutiert. Die Beobachtungen wurden mit Hilfe photograph. Platten, die in Höhen von 3250 u. 3900 m über dem Meeresspiegel exponiert wurden, durchgeführt. Beim Zerfall der Neutronen mit der M. 4—5 Protonenmassen u. ~ 8000 bis 10000 Elektronenmassen konnte die M. der Sekundärteilchen nicht ermittelt werden. Dagegen ergab sich beim Zerfall des Varitrons mit der M. 750—800 me für die M. des Sekundärteilchens der Wert von ~ 200 me. In letzterem Falle kann noch die Bldg. von 2 geladenen u. 1 schweren neutralen Teilchen angenommen werden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 667—70. Juli 1949. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der Armen. SSR u. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

W. B. Beresstetzi, *Über das Spektrum des Positroniums*. Die Feinstruktur des Niveaus des Positroniums, d. h. eines Atomst. aus Positron u. Elektron besteht, wird berechnet. Die Wechselwrg. ruft eine im Vgl. zur gewöhnlichen Hyperfeinstruktur zusätzliche Spaltung der S-Zustände hervor. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 1130—35. Dez. 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 90

Wolfgang Ehrenberg, *Über ein Schalenmodell der Atomkerne*. Vf. geht von folgenden Gesichtspunkten aus: 1. Die besetzten Quantenzustände bilden unter Zugrundelegung der Zustandsreihenfolge I 0, II 0, II 1, III 0, III 1, III 2 usw. (I, II . . . = Hauptquantenzahl, 0, 1 . . . = Nebenquantenzahl) einen geschlossenen Komplex. 2. Der (N=Z)-Anteil der Neutronen befindet sich in den gleichen Quantenzuständen wie die Protonen, die überschüssigen Neutronen nehmen die unmittelbar darunter liegenden Quantenzustände ein. 3. Allen stabilitätsmäßig nicht bevorzugten Elementen ist eine teilgefüllte Protonenuntergruppe zuzuordnen. 4. Der schrittweise Aufbau der Protonenschalen soll möglichst gleichmäßig erfolgen. Auf dieser Basis wird ein Schalenmodell der Atomkerne entwickelt, das den beobachteten Stabilitätsmaxima in der Reihe der Ordnungszahlen u. den Stabilitätsgrenzen der Isotopenreihen weitgehend gerecht wird. Eine theoret. Begründung kann noch nicht gegeben werden. (Z. Naturforsch. 4a. 70—74. April 1949. München, Wolfrathshauer Str. 17.) FUCHS. 90

A. P. Jutziss, *Die Wechselwirkung der Konfigurationen im Kohlenstoffatom*. Die Wechselwrg. der Konfigurationen $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2p^4$, $1s^2 2s^2 2p^3 p$ u. $1s^2 2s^2 2p^3 3s$ des C-Atoms werden theoret. untersucht. Die Wellenfunktionen für die Konfigurationen werden zusammengestellt. Mit Hilfe der Wellenfunktionen werden die Matrixelemente der Energie als diagonale sowie als verschied. Konfigurationen gleicher Gattung berechnet. Für jede Art von Termen der oben erwähnten Konfigurationen werden die Säkulargleichungen aufgestellt u. gelöst. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 565—76. Juli 1949. Wilna, Univ.) G. SCHMIDT. 90

P. Kusch und H. Taub, *Über die g_J -Werte der Alkaliatome*. Die Hyperfeinstruktur der Alkaliatome. Mittels der g_J -Werte von einem oder mehreren Alkaliatomen lassen sich mindestens 2 wichtige physikal. Größen, die magnet. Spinmomente des Elektrons u. des Protons bestimmen. Die g_J -Werte von ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, Na u. ${}^{39}\text{K}$ sind innerhalb 1 : 40000

identisch. Für *Rb* u. *Cs* sind die g_J -Werte größer als die der übrigen Alkalien. Es wird angenommen, daß die g_J -Werte von der Elektronenkonfiguration eines Atoms abhängen. Da die g_J -Werte von *Li*, *Na* u. *K* nach den Verss. der Vff. gleich sind, wird in Anbetracht der verschied. Elektronenstruktur dieser Atome vermutet, daß die Störungseffekte vernachlässigbar sind, u. daß die g_J -Werte dieser Atome gleich dem Verhältnis der magnet. Spinmomente des Elektrons sind. (Physic. Rev. [2] 75. 1477—80. 15/5. 1949. New York, Columbia Univ. u. City Coll.)
G. SCHMIDT. 90

Leslie J. Cook, Edwin M. McMillan, Jack M. Petersen und Duance C. Sewell, *Gesamtwirkungsquerschnitte von Kernen für 90 MeV-Neutronen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 364 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 75. 7—14. 1/1. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys., Radiation Labor.)
LIERMANN. 100

D. J. Hughes, M. T. Burgy, R. B. Heller und J. W. Wallace, *Magnetische Brechung von Neutronen an Korngrenzen*. Im Verlauf von Unterss. über die Polarisation von Neutronen fanden Vff. neben dem für diesen Fall von der Theorie geforderten Zusammenhang zwischen Streuwinkel u. Durchdringung an Eisenblöcken in Abhängigkeit vom magnet. Feld einen neuen Effekt, der sich darin äußert, daß schon bei ganz geringen Feldern u. kleinen ($<1^\circ$) Zerstreuungswinkeln eine starke Durchdringung des Eisens auftritt. Vff. schreiben diese Tatsache einer Mehrfachbrechung an den Korngrenzen entlang der Kristallachsen zu, wobei die Abweichung bes. von Gestalt u. Orientierung der Bereiche abhängt. Die Berechnung bedient sich einer von der Dicke der Eisenplatte abhängigen GAUSSschen Verteilungsbreite. Die daraus folgenden Kurven zeigen brauchbare Übereinstimmung mit den Meßpunkten. (Physic. Rev. [2] 75. 565—69. 15/2. 1949. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.)
SPEER. 100

I. W. Ruderman, W. W. Havens jr., T. I. Taylor und L. J. Rainwater, *Die Streuung von langsamen Neutronen durch paramagnetische Kristalle*. Ein paramagnet. Ion wie z. B. Mn^{++} , das infolge seiner 5 unpaarigen 3 d-Elektronen ein großes magnet. Moment besitzt, sollte Neutronen infolge der Wechselwrgk. der Ionen- u. neutronenmagnet. Momente streuen. Dieses Phänomen ist zwar theoret. ausführlich, experimentell aber noch gar nicht behandelt worden. Vff. berichten in der vorliegenden Arbeit über den Durchgang langsamer Neutronen durch 0,5 mm dicke Kristalle von reinem MnF_2 . Es war ein großer paramagnet. Wirkungsquerschnitt σ_{pm} zu beobachten. Für ein isoliertes paramagnet. Ion, das eine totale Elektronenspinquantenzahl S besitzt, ist σ_{pm} gegeben durch die Gleichung $\sigma_{pm} = [(8\pi/3)(e^2\gamma/mc^2)^2 S(S+1)]F$, wo γ das neutronenmagnet. Moment in Kernmagnetonen u. F den über alle Streuwinkel integrierten Formfaktor bedeuten. Mit $F=1$ wird σ_{pm} für Mn^{++} gleich 21,2 barns; die Größenordnung der paramagnet. Streuung ist demnach groß genug, um einen meßbaren Effekt zu geben. Vergleicht man nun die experimentelle Streukurve mit einer hypothet. Kurve, die unter alleiniger Annahme von Einfang erhalten wurde, so treten Unterschiede zwischen 0—4,2 Å u. 5,5—6,2 Å auf. Dieser Unterschied wurde als der paramagnet. Wirkungsquerschnitt genommen. Graph. wird die Beziehung zwischen der Wellenlänge der Neutronen u. dem paramagnet. Wirkungsquerschnitt gegeben. Ähnliche vorläufige Verss. wurden an MnO , MnS , $MnBr_2$ u. $MnSO_4$ durchgeführt, über die später berichtet werden soll. (Physic. Rev. [2] 75. 895—96. 1/3. 1949. New York N. Y., Columbia Univ.)
GOTTFRIED. 100

W. B. Beresstetzki und I. M. Schmuschkewitsch, *Innere Konversion der γ -Strahlen unter Paarbldg. in leichten Elementen*. Vff. berechnen die Koeffizienten der inneren Konversion der Strahlung eines elektr. u. magnet. Multipols unter Paarbldg. bei großen Energien der γ -Quanten u. geringer Kernladungszahl. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 591—96. Juli 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR.)
G. SCHMIDT. 100

V. K. Rasmussen, C. C. Lauritsen und T. Lauritsen, *Dopplerverbreiterung einer γ -Strahllinie*. Die beim Beschießen von Be mit Deuteronen beobachtete γ -Strahlung besteht aus Linien bei 0,411, 0,477 u. 0,715 MeV sowie einigen Komponenten mit höherer Energie. Die 0,411- u. 0,715 MeV-Linien werden dem in der d,n-Rk. erzeugten angeregten ^{10}B zugeschrieben, während die 0,477-Linie dem ersten angeregten Zustand von 7Li zuerkannt wird, das in der d, α -Rk. entsteht. Mittels eines magnet. Linsenspektrometers untersuchten Vff. das Sekundärelektronenspektr. dieser drei γ -Strahlen. Die gemessene Halbwertsbreite der 411 keV- u. 715 keV K-Konversionslinien ist 2,3 bzw. 1,6%. Die Halbwertsbreite des Maximums der K-Photoelektronen der 477 keV-Linie betrug 4,1%; dies wird einer Dopplerverbreiterung zugeschrieben, die durch die relativ hohe Geschwindigkeit des angeregten 7Li -Kerns verursacht wird. Um die Form der verbreiterten Linie direkt mit der n. Form vergleichen zu können, untersuchten Vff. die Sekundärelektronenspektren dieses γ -Strahls, wenn 7Li auf zwei andere Arten angeregt wird, u. zwar durch den Zerfall von 7Be , $^7Be(K)$ $^7Li^*$ u. bei unelast. Streuung von Protonen in Li. Das Photoelektronen-

maximum des aus dem Zerfall von ${}^7\text{Be}$ resultierenden γ -Strahls ist $2,1 \pm 0,1\%$ breit beim halben Maximum. Das Maximum der ${}^7\text{Li}$ (p, p') ${}^7\text{Li}^*$ -Rk. ist $2,2 \pm 0,1\%$ breit, das der ${}^8\text{Be}$ (d, α) ${}^7\text{Li}$ dagegen $4,1 \pm 0,1\%$; außerdem ist dieses Maximum um mehrere keV nach schwächeren Energien zu verschoben. Die verschied. Möglichkeiten zur Erklärung der Verbreiterung sowie der Verschiebung werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 75. 199—200. 1/1. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Kellogg Radiation Labor.) GOTTFRIED. 103

David E. Alburger, γ -Strahlen von Deutonenreaktionen. Es wurden durch Koinzidenzabsorption der COMPTON-Elektronen die durch 3,7 MeV-Deutonenbeschöpfung erzeugten γ -Strahlen von Na, Mg, Al, Si, P, S u. PbO_2 , gemessen. Mit PbO_2 , Al u. Mg wurden die COMPTON-Verteilungen mittels eines magnet. Spektrometers erhalten. Die Meßanordnung bestand aus zwei β -Strahlzählern mit dünnen Fenstern, die in einer Linie mit der Schicht angeordnet sind. Die in der Schicht gebildeten γ -Strahlen erzeugen COMPTON-Elektronen in der Wand des ersten Zählers, die beide Zähler durchqueren u. Koinzidenzen geben. Die Absorberdicke, die zwischen beiden Zählern angebracht ist, die die Ausbeute zu der regellosen Koinzidenzgeschwindigkeit gerade red., ist die maximale COMPTON-Elektronenreichweite; hieraus läßt sich die Energie der einfallenden γ -Strahlung berechnen. Für Na lag der Endpunkt bei $4,5 \text{ g/cm}^2$ entsprechend einer γ -Strahlenergie von $8,8 \pm 0,6 \text{ MeV}$. Bei den andern Elementen wurden folgende Energien beobachtet: Mg $5,1 \pm 0,3 \text{ MeV}$, $0,9 \text{ MeV}$; Al $8,5 \pm 0,5 \text{ MeV}$, $1,5 \pm 0,2 \text{ MeV}$; Si u. P $6,2 \pm 0,3 \text{ MeV}$; S $6,0 \pm 0,3 \text{ MeV}$. Messungen an PbO_2 nach beiden Methoden ergaben γ -Strahlenergien von $0,90 \pm 0,15 \text{ u. } 4,0 \pm 0,3 \text{ MeV}$ sowie vielleicht eine weitere Komponente von $2,1 \pm 0,3 \text{ MeV}$ bei $0,85 \text{ g/cm}^2$ Al. Bei den beiden ersten Werten handelt es sich wahrscheinlich um die Rkk. ${}^{16}\text{O}$ (d, p) ${}^{17}\text{O}$ u. ${}^{16}\text{O}$ (d, α) ${}^{14}\text{N}$. Spektrometermessungen an Al ergaben Energien von $1,72 \pm 0,08 \text{ MeV}$ u. wahrscheinlich bei $3,0 \pm 0,2 \text{ MeV}$. Bei der ersten Energie handelt es sich um die Rk. ${}^{27}\text{Al}$ (d, n) ${}^{28}\text{Si}$. (Physic. Rev. [2] 75. 51—56. 1/1. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) GOTTFRIED. 103

Conrad L. Longmire, Über gleichzeitige β - γ -Emission von Kernen. Theoret. untersucht wurde die Möglichkeit von gleichzeitiger β - γ -Emission als eines alternativen Prozesses für stark verbotenen β -Zerfall. (Physic. Rev. [2] 75. 15—17. 1/1. 1949. Rochester, N. Y., Univ.) GOTTFRIED. 103

F. Boehm und M. Walter, Richtungsverteilung der γ - γ -Koinzidenzen beim ${}^{111}\text{In}$. Die Richtungsverteilung der γ - γ -Koinzidenzen beim ${}^{111}\text{In}$ werden durch Verss. bestimmt. Zur Ermittlung der γ -Strahlen dienen Zählrohre mit einer Au-Kathode. Bei der Auswertung werden die gemessenen Koinzidenzen durch die in der gleichen Zeit im beweglichen Zählrohr gemessene Einzelstoßzahl geteilt, wodurch der zeitliche Abfall der Stärke des Präp. sowie eine etwa vorhandene Exzentrizität der Quelle ausgeglichen wird. Zum Vgl. der gefundenen Anisotropie mit den Formeln von HAMILTON ist es aufschlußreich, die Multipolarität der beiden γ -Übergänge zu kennen. In dieser Hinsicht können Messungen der Konversionskoeffizienten Auskunft geben. Dem 173 KeV-Quantum kann die Eig. eines magnet. Dipols, dem 247 keV-Quantum die eines elektr. Quadrupols zugeordnet werden. Die Rechnungen zeigen für Spinwerte von $5/2$ u. $3/2$ sowie von $7/2$ u. $5/2$ eine befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. An der gegebenen Deutung kann nur festgehalten werden, wenn das Vorrücken des Kernmomentes im Magnetfeld der Hülle nicht zu einer merklichen Verwischung der Anisotropie führt. (Vgl. auch C. 1950. I. 1186.) (Helv. physica Acta 22. 378—80. 15/8. 1949. Zürich, ETH.) WESLY. 103

—, Die Umwandlung von Quecksilber in Gold. Kurze allg. verständliche Darst. der Möglichkeiten der künstlichen Umwandlung von Hg in Au. (Atomes 5. 21—22. Jan. 1950.) KLEVER. 103

Gérard-André Renard, Über die Möglichkeit des Zerfalls des ${}^{198}\text{Au}$ -Kerns durch K-Einfang. Mittels eines mit Ar gefüllten Proportionalzählers wurde die auftretende AUBER-Strahlung untersucht u. eine dem Zerfall von Au zuzuschreibende Halbwertszeit gefunden. Es wird erwartet, daß bis zur Erreichung der hierfür erforderlichen Technik genaue β -spektrograph. Messungen im Gebiet sehr kleiner Intensitäten vorliegen werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 310—12. 24/1. 1949.) STEIL. 103

L. Ja. Schawtwalow, β -Spektrum von ${}^{198}\text{Au}$. Das β -Spektr. von radioakt. ${}^{198}\text{Au}$, das durch Beschöpfung von ${}^{197}\text{Au}$ mit langsamen Neutronen gewonnen wurde, besitzt eine obere Grenze bei 970 keV. Der Koeff. der inneren Konversion für die γ -Linie mit 415 keV Energie ist gleich 0,007. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 633—36. Juli 1949. Moskau, Univ.) G. SCHMIDT. 103

G. B. Knight und R. L. Macklin, Strahlungen von Uran Y. UY ist das zweite Glied der natürlich vorkommenden Aktiniumreihe radioakt. Isotopen. Es nähert sich schnell dem Gleichgewicht mit ${}^{235}\text{U}$, hat eine Halbwertszeit von ca. 1 Tag u. ist isotop. mit Th, Ionium u. UX₁. Da UX₁ mit beträchtlich größerer Geschwindigkeit aus ${}^{238}\text{U}$ in natür-

lichem U gebildet wird, ist es nicht möglich, UY in radioakt. reiner Form aus dieser Quelle herzustellen. Zur Darst. stand ein Präp. von ^{235}U zur Verfügung, das zum größten Teil von ^{238}U befreit war u. fast frei von allen anderen radioakt. Elementen. Das restliche ^{238}U entwickelt UX_1 mit einer Halbwertszeit von 24 Tagen. Aus diesem Grund wurde eine Wachstumsperiode von 1—3 Tagen benutzt, um eine gleichmäßige größere Zunahme in dem Zerfallsgeschwindigkeitsverhältnis von $\text{UY}/(\text{UX}_1 + \text{UX}_2)$ über das Gleichgewichtsverhältnis zu erhalten. Werte von über 200 für dieses Verhältnis wurden bei einigen Proben erhalten. Die UY-Proben wurden von ^{235}U am Ende jeder Wachstumsperiode mit 5 mg LaF_3 als Trägersubstanz bei der Fällung isoliert. Der Nd. wurde sorgfältig gewaschen u. als gleichmäßig dünner Film auf ein Filtrierpapier gebracht. Dieser Filter wurde zu den Zählverss. verwandt. Für die Koinzidenzunterss. wurde 1 mg LaF_3 -Nd. mit dem adsorbierten UY auf eine dünne Al-Folie aufgebracht. Bestätigt werden konnte die Ggw. der 210 keV- β -Strahlung. Neu festgestellt wurde eine 35 keV- γ -Strahlung, die zu 82% in der L-Schale konvertiert war. Die Halbwertszeit wurde zu 25,5 Tagen bestimmt. (Physic. Rev. [2] 75. 34—38. 1/1. 1949. Oak Ridge, Tenn., Carbide and Carbon Chemicals Corp., K-25 Res. Laborr.)

GOTTFRIED. 103

Amos S. Newton, *Die Bildung von ^{232}U durch Heliumionen auf Thorium.* ^{232}U war zuerst von GOFMAN u. SEABORG (Plutonium Project Reports [PPR] 17B. Nr. 2. 4) durch Deutonenbeschuß von Th erhalten worden. Nach Verss. von STUDIER u. HYDE (PPR 17B. Nr. 9. 2) bildet sich bei der α , 3 pn-Rk. aus Th ^{232}Pa , das unter β -Emission in ^{232}U zerfällt. Bei diesen Verss. war jedoch der Wirkungsquerschnitt für die Bldg. von ^{232}U nicht bestimmt worden. In Verb. mit Verss. über die Spaltung von Th mit He-Ionen wurde eine lange Beschießung einer dicken Th-Schicht erhalten, aus der der Wirkungsquerschnitt u. roh der Schwellenwert für die Bldg. von ^{232}U durch He-Ionen gemessen werden konnten. Von der akt. Oberfläche dieser Schicht wurden nach u. nach dünne Schichten abgetragen, quantitativ gesammelt, gewogen, in HCl gelöst u. auf ein bekanntes Vol. aufgefüllt. Sechs Monate nach der Beschießung wurde aus aliquoten Teilen dieser Lsgg. U durch Äthorextraktion von Uranylнитrat extrahiert; das Verf. wird genau beschrieben. Aus den Messungen wurde als mittlerer Wirkungsquerschnitt für die P'dg. von ^{232}U durch Beschießung von Th mit He-Ionen 3,2 Millibarns gefunden. Der Schwellenwert für die Bldg. von ^{232}U wurde im Mittel zu 30 MeV festgestellt. (Physic. Rev. [2] 75. 209—11. 1/1. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.)

GOTTFRIED. 103

Amos S. Newton, *Die Spaltung von Thorium mit α -Teilchen.* Nach der chem. Meth. wurde die Verteilung der Spaltprodd. bei der Spaltung von Th mit α -Teilchen von einer mittleren Energie von 37,5 MeV gemessen. Die gefundene Verteilung wurde mit der Verteilungskurve der Spaltprodd. aus der Spaltung von ^{235}U mit langsamen Neutronen verglichen. Die Technik der Trennung bestand darin, die beschossene Probe in HCl oder HNO_3 aufzulösen unter Zusatz von etwas Ammoniumfluorsilicat als Katalysator. Nach Verdünnung der Lsg. auf ein bekanntes Vol. wurden ihr aliquote Teile zur Best. jedes gewünschten Elementes entnommen. Zu jeder Fraktion wurde ein für das betreffende Element passender Träger zugesetzt, das Element chem. abgetrennt u. von anderen Aktivitäten gereinigt. Die Trennung der einzelnen Elemente wird ausführlich beschrieben. Die Ausbeute der einzelnen Spaltprodd. wurde graph. gegen die Massenzahlen aufgetragen u. die so erhaltene Kurve mit der entsprechenden Kurve des ^{235}U verglichen. Die Kurve des Th unterscheidet sich von der des U sehr deutlich, bes. im mittleren Gebiet der Verteilung. Während bei dem U ein Faktor von 600 in der Ausbeute zwischen den beiden Maxima u. dem dazwischenliegenden Minimum vorhanden ist, besteht bei der Th-Kurve nur ein Faktor von ca. 2 in der Tiefe des Minimums gegenüber den Maxima. Dieses Ansteigen des Minimums verursacht eine entsprechende Erniedrigung in der Ausbeute der Spaltprodd. der Elemente bei den beiden Maxima. Aus der Kurve des Th ergibt sich eine Bestätigung der schon lange gehegten Vermutung, daß die Isotopen in der Mitte der Verteilungskurve häufiger bei der Spaltung mit energiereichen Teilchen auftreten als bei der Spaltung des ^{235}U mit langsamen Neutronen. Bei der Spaltung des Bi mit 400 MeV- α -Teilchen ist die Spaltung offenbar vollkommen symm. u. die prim. Spaltprodd. haben ein n/p-Verhältnis, das konstant u. gleich dem des spaltenden Kerns ist. Der Wirkungsquerschnitt für die Spaltung des Th mit 37,5 MeV- α -Teilchen wurde gefunden zu ca. 0,6 barn, der Schwellenwert für die Spaltung zu 23—24 MeV. (Physic. Rev. [2] 75. 17—29. 1/1. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.)

GOTTFRIED. 104

M. Dérivé, *Die Kontrolle des Atommeilers von Chatillon.* Der Meiler von Chatillon, der mit schwerem W. in einem Betonblock von $6 \times 6 \times 4$ m mit ca. 2 kW Leistung betrieben wird, kann aus einer Entfernung von einigen Metern mittels in den Graphitmantel eingeschobener Zellen mit BF_3 ferngesteuert werden. (Mesures 14. 66—67. Febr. 1949.)

STIEL. 112

—, *Radioaktive Abfallstoffe. Ihre sichere Beseitigung ist kein unüberwindliches Problem.* Auszug aus einem Bericht der U. S. ATOMIC ENERGY COMMISSION über das mit den Nebenprod. der Atomenergie-Industrie verbundene gesundheitliche Gefahrenmoment, die medizin. Zulässigkeitsgrenzen für radioakt. Strahlung u. die Abfallbeseitigung u. sonstige Schutzmaßnahmen in den größeren Forschungslaborr. u. Atomzentren in Hanford, Argonne, Brookhaven u. Oake Ridge. (Chem. Age 60. 289—90. 19/2. 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 112

—, *Industrielle Radiographie. Eine Schutzvorrichtung für das Hantieren mit radioaktiven Quellen.* Es wird die Konstruktion einer Schutzvorr. beschrieben, die es erlaubt, gefahrlos mit radioakt. Material umzugehen. Sie besteht aus einem dickwandigen P-Bronzezylinder u. einem innen dick aufgetragenen koaxialen Cu-W-Mantel, der sehr günstige Absorptionsverhältnisse gegen Strahlung zeigen soll. Der radioakt. Stoff befindet sich in Platin eingeschlossen in der Zylindermitte. Strahlenaustrittsfenster sind angebracht. Die ganze tragbare u. sonst beliebig montierbare Vorr. hat ein Gesamtgewicht von 38 engl. Pfund. (Electr. Rev. 145. 149—50. 22/7. 1949.)

O. ECKERT. 112

Donald C. Worth, *Koinzidenzmethode zur Messung der Neutronenenergie.* Es wird eine Koinzidenzabsorptionsanordnung beschrieben, mit deren Hilfe man Neutronenenergien messen kann. In einem H₂-gefüllten Proportionalzählrohr werden von den einfallenden Neutronen Rückstoßprotonen erzeugt, die durch variierebare Absorptionsschichten in ein 2. Zählrohr gelangen. Die Koinzidenzen in beiden Zählrohren als Funktion der Absorption aufgetragen, ergeben durch Extrapolation Reichweite u. Energie der gestreuten Protonen u. damit auch der Neutronen. Die App. wird an Hand einer Skizze erläutert. Eine erste Prüfung der Meth. wurde mit der Rk. ²H (d, n) ³He durchgeführt. Die Ergebnisse sind graph. dargestellt, für die Energie wurde 3,08 ± 0,18 MeV gefunden. (Physic. Rev. [2] 75. 903. 1/3. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)

E. REUBER. 112

A. P. Grinberg, *Neue Beschleuniger geladener Teilchen. (Übersicht über veröffentlichte Daten.)* Zusammenfassende Übersicht über das physikal. Prinzip u. die Konstruktion des Synchrotrons u. des Phasotrons. — 77 Literaturangaben. — Übersicht über 27 vor allem anglo-amerikan. Veröffentlichungen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 1—29. Jan.; 153—83. Febr. 1949.)

AMBERGER. 112

R. B. R. Shersby-Harvie und L. B. Mullett, *Ein Lauffeld-Linearbeschleuniger mit HF-Leistungsrückkopplung und eine Beobachtung der HF-Absorption von Gas im Magnetfeld.* Die geriffelten Röhren der Linearbeschleuniger werden im Normalfall auf eine optimale Länge in bezug auf die Energieausnutzung dimensioniert; trotzdem verbleibt ein Rest HF-(Hochfrequenz-)Energie, der bisher vernichtet wurde. Vff. diskutieren, wie mit Hilfe einer Brückenschaltung diese HF-Energie am Ende der Beschleunigungsröhre rückgekoppelt werden kann. Bei den vorläufigen Verss. arbeitete der Beschleuniger bei 1,4 MW Eingangsleistung u. Rückkopplung so, als ob er ohne Rückkopplung 2,1 MW erhielt. Ohne Vorhandensein eines Elektronenstromes steigt bereits die HF-Absorption in der Beschleunigungsröhre beim Einschalten des Magnetfeldes; die Annahme, daß dieses auf Wirkungen des Restgases beruhe, ließ sich durch besseres Evakuieren bestätigen. (Proc. physic. Soc., Sect. B 62. 270—71. 1/4. 1949. Malvern, Worcs., Atomic Energy Res. Establ. at Telecommunications Res. Establ.)

E. REUBER. 112

Robert E. Fearson, *γ-Strahlen-Auffindungsmessungen.* Mit Ionisationskammern verschied. Wanddicke werden in einem Bohrloch in verschied. Gesteinsschichten die Intensitäten der γ-Strahlen gemessen. Neben den Ionisationskammern wird auch mit GEIGER-Zählern gearbeitet. Die Besonderheiten der Meßapp., bes. die spektrale Selektivität dickwandiger Ionisationskammern, werden beschrieben. (Nucleonics 4. Nr. 4. 67—75. April 1949. Tuha, Oklahoma, Well Surveys, Inc.)

G. SCHMIDT. 112

Karl Schütte, *Der heutige Stand der Planetenforschung.* Vff. beschreibt Methoden u. Ziele der Planetenforschung, u. a. die Anwendung der Spektralanalyse. Anschließend werden in kurzen Zügen die Forschungsergebnisse für die einzelnen Planeten (Merkur, Venus, Mars, Jupiter, Saturn, Uranus, Neptun, Pluto) besprochen. (Naturwiss. Rdsch. 2. 14—21. Jan. 1949. München.)

G. SCHMIDT. 113

R. G. Giovanelli, *Das Wasserstoffspektrum der Sonne.* Umfassende spektraltheoret. Betrachtung u. numer. Berechnung. — Es werden für das ferne UV die LYMAN-Linien L_α, I_β u. das -Kontinuum der H-Sonnenstrahlung intensitätsmäßig unter Annahme einer gleichmäßigen Chromosphäre mit 2,5 · 10⁴ Grad K errechnet. Der Kopf des LYMAN-Kontinuums hat eine 2 · 10⁴ mal höhere Intensität als die Sonne als schwarzer Körper bei 6000° K; die L_α- u. I_β-Intensitäten, unter Voraussetzung kohärenter Streuung abgeleitet, gleichen den der Emission eines schwarzen Körpers von 1,16 · 10⁴ Grad K. — Unter gleichen Voraussetzungen wurde auch die BALMER-Linie H_α des Sonnenspektr. berechnet u. als das 0,19fache des kontinuierlichen Hintergrundes gefunden. — Zum Schluß werden

die Annahme einer ungleichmäßigen Chromosphäre u. deren Auswirkungen auf die H-Strahlung kurz diskutiert. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 109, 298—323. 1949. Sydney, Council for Scientific and Industrial Res., Div. of Phys.) MICHELSEN. 113

C. W. Allen, *Breiten- und Intensitätsunterschiede von Fraunhofer-Linien im Zentrum und am Sonnenrand*. An verschied. Punkten der Sonnenscheibe werden die Intensitäten, Breiten u. Äquivalentbreiten von 20 ziemlich schwachen violetten u. blauen FRAUNHOFER-Linien von Ti, Zr⁺, Fe, CN, CH, V⁺, Ca, Ti⁺, Cr⁺ u. Co verglichen. — Ihre Breiten nehmen bei Annäherung an den Rand zu. Unter mathemat. Begründung ist der Schluß gezogen, daß die Sonnenatmosphäre einer ungleichmäßigen Turbulenz, u. zwar mit mehr waagrechter als senkrechter Geschwindigkeit, unterworfen ist (DOPPLER-Effekt). (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 109, 343—51. 1949. Canberra, Mount Stromlo, Commonwealth Observatory.) MICHELSEN. 113

J. Rud Nielsen und L. H. Berryman, *Eine allgemeine Methode zur Festlegung von molekularen Symmetriekoordinaten*. Zur Berechnung der Säkulargleichung für die n. Schwingungsfrequenzen von symm. Moll. werden gewöhnlich sogenannte Symmetriekoordinaten benutzt. Vff. beschreiben in der vorliegenden Arbeit eine allg. gruppentheoret. Meth. zur Festlegung von mol. Symmetriekoordinaten. Als Beispiel wird die Anwendung der Meth. auf BF₃ (D_{3h}) gebracht. (J. chem. Physics 17, 659—62. Juli 1949. Norman, Oklahoma, Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 114

J. J. Hermans, *Lichtzerstreuung durch geladene Teilchen in elektrolytischen Lösungen*. Theoret. Arbeit über die Lichtzerstreuung an geladenen Teilchen. Zunächst wird gezeigt, daß die Schwankungsvorgänge in elektrolyt. Lsgg. (Konzentrationschwankungen) nicht unabhängig voneinander erfolgen, so daß die Lichtzerstreuung solcher Lsgg. auf Grund der Schwankungstheorie nicht exakt beschrieben werden kann. Vff. betrachtet daher die Lichtzerstreuung als eine Interferenz der von benachbarten Streuzentren ausgehenden Strahlen. Die Verteilung dieser Zentren wird diskutiert. Unter der Annahme, daß ein koll. Teilchen mit seiner elektr. Doppelschicht als ein isoliertes Teilchen betrachtet werden kann, werden Streuformeln für kugelförmige Teilchen u. statist. Knäuel abgeleitet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 859—70. Nov. 1949. Groningen, Univ., Labor. for Inorg. and Phys. Chem.) FUCHS. 122

Nicola Pace, *Absorptionsmessungen an Jodlösungen im sichtbaren Bereich*. Unter Verwendung eines WINKEL-ZEISS-Monochromators u. eines LEITZ-Photometers wird die Absorption von Jod in C₂HCl₃, Dioxan, Bzl., Toluol, CHCl₃, CCl₄ u. CS₂ (jeweils 0,0127 g in 100 g Lösungsm.) gemessen. Es wurde eine verschleißbare Küvette von 0,997 cm Dicke gebraucht. Die Skala der Spaltöffnung wurde unter Benutzung der Spektrallinien von Fe geeicht. Die Meßtemp. betragen 15—25°. Die Extinktionsmaxima betragen für Lsgg. in C₂HCl₃ 0,39 (für die Wellenlänge 510 mμ), Dioxan 0,45 (455 mμ), Bzl. 0,46 (500 mμ), Toluol 0,50 (500 mμ), CHCl₃ 0,72 (510 mμ), CCl₄ 0,77 (520 mμ) u. CS₂ 0,91 (520 mμ). Die Ergebnisse werden hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Charakteristik der Lösungsmittel u. der Absorptionskurve besprochen. (Gazz. chim. ital. 79, 202—10. Febr./März 1949. Bologna, Univ., Ist. di Merceologia.) ENDRASS. 122

H. Brinkmann und Chr. C. Vlam, *Die Darstellung der Emissionsbanden von lumineszierenden festen Stoffen durch Gaußsche Verteilungsfunktionen*. Die spektrale Verteilung des Emissionslichtes einiger Phosphore (CaWO₄ mit <1 Mol-% PbWO₄, MgWO₄, ZnS·Cu, ZnS·Ag, Zn₂SiO₄ + Be₂SiO₄ allein u. mit Mn₂SiO₄ aktiviert) wird mit Monochromator, Photozelle, Wechselstromverstärker (das Emissionslicht wird zerhackt) u. Galvanometer bei Temp. zwischen 20 u. 290° K gemessen. Auf der Suche nach einer mathemat. Darst. der Spektralbanden in analyt. geschlossener Form betrachten Vff. hauptsächlich folgende Möglichkeiten (Formulierung bei 1. u. 3. nach dem Text durch den Referenten): 1. $I = I_0 \exp(-B[\lambda - \lambda]^2)$ (GAUSSsche Fehlerkurve, Energie über Wellenlänge); 2. $I = I_0 \exp(-C[\gamma - \gamma_0]^2)$ (GAUSSsche Fehlerkurve, Energie über Frequenz); 3. $I/\gamma = I_0/\gamma_0 \exp(-D[\gamma - \gamma_0]^2)$ (Zahl der Quanten über Frequenz); 4. $I = A \lambda^{-p} \exp(-q/\lambda)$, worin I die Intensität, λ die Wellenlänge, γ die Frequenz des Emissionslichtes, der Index 0 das Bandenmaximum bezeichnet u. A, B, C, D, p, q Konstante sind. Nur mit 2. erhalten Vff. gute Darst. der Meßresultate. Spektren, die aus mehreren Banden bestehen, werden (im wesentlichen durch Probieren) analysiert. In mehreren Fällen wird die Abhängigkeit der Lage des Maximums u. der Halbwertsbreite der Bande von der Temp. bestimmt. (Physica 14, 650—68. Febr. 1949. Arnheim.) BRAUER. 125

S. Chandrasekhar, *Radiative transfer*. London: Oxford U. Pr. 1950. (393 S. m. Taf.) s 35.—

Hermann Weyl, *Theory of groups and quantum mechanics*. New York: Dover Pubns. 1949. (444 S.) § 4,50.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

S. K. K. Jatkar und S. B. Kulkarni, *Dielektrizitätskonstante von Ionen-Festkörpern*. Die von JATKAR (vgl. C. 1944. II. 300.) für die parallele u. antiparallele Orientierung eines Dipols in einem nadelförmigen Hohlraum einer Fl. oder eines Festkörpers abgeleitete Beziehung ($\epsilon - n^2$) $M/d = 4 \pi N \mu^2 (J + 1)/3 Jk T$, worin $2 J + 1 = 2$, wird auf verschied. Ionenkristalle angewendet. Der scheinbare Ionencharakter i des Kristalls ($i = \text{Verhältnis des aus der Gleichung berechneten } \mu\text{-Wertes zu dem aus Ladung-Abstand berechneten } \mu\text{-Wert}$) ergibt sich daraus zu: *NaCl* 0,051, *NaBr* 0,050, *KCl* 0,046, *KBr* 0,045, *RbCl* 0,048, *RbJ* 0,047. Diese Werte können auf Grund der Annahme des Vorliegens einer Resonanz zwischen kovalenter u. Ionenbindung in einer entsprechenden Elementarzelle (z. B. *NaCl*₂-Zelle bei *NaCl*) quantitativ erklärt werden. Der effektive Ionencharakter von 6 *NaCl*-Bindungen (= 6 A i , wo A = MADELUNG-Faktor) berechnet sich zu 0,5. Daraus folgt weiter, daß nur eine von 6 Bindungen der genannten Kristalle kovalenter Natur ist. Vgl. auch die nachst. Referate. (Current Sci. 18. 76—77. März 1949. Bangalore, Indian Inst. of Sci.)

FUCHS. 131

S. K. Kulkarni Jatkar und S. B. Kulkarni, *Natur der Bindung in Ionenkristallen*. Für die Energie U einer Bindung A—B in einem Kristall wird die Beziehung abgeleitet $U = A [i e^2/r + (1 - i) \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}]$ (D = Bindungsenergie, über die Bedeutung von A u. i vgl. vorst. Ref.). Das erste Glied gibt die Ionenenergie, das zweite die kovalente Energie an. Auf Grund der bekannten Abstandswerte berechnet sich der effektive Ionencharakter im Kristall zu: *NaCl* 0,83, *NaBr* 0,86, *NaJ* 0,86, *KCl* 0,85, *KBr* 0,86, *KJ* 0,86, *CsCl* 0,91, *CsBr* 0,93 u. *CsJ* 0,90 (für den Gaszustand werden etwas niedrigere Werte gefunden). In Übereinstimmung mit den l. c. genannten Ergebnissen folgt, daß in den *Na*- u. *K*-Salzen eine von 6 Bindungen kovalenter Natur (Ionencharakter = $5/6 = 0,83$), in den *Cs*-Kristallen aber eine von 8 Bindungen ($7/8 = 0,875$) kovalenter Natur ist. (Current Sci. 18. 130—31. April 1949.)

FUCHS. 131

S. K. Kulkarni Jatkar, S. B. Kulkarni und S. N. Gopalswamy, *Ionencharakter von Wasserstoff- und Alkalihalogeniden*. Der Ionencharakter i einer Bindung A—B ergibt sich aus $i = Z_A \cdot n / (Z_A + Z_B)$, wo Z_A u. Z_B = Kernladungen u. n = Abschirmfaktor, zu: *HF* 0,267 ($n = 8/3$), *HCl* 0,149 (8/3), *HBr* 0,074 (8/3), *HJ* 0,049 (8/3), *NaCl* 0,64 (8/6), *NaBr* 0,64 (8/3), *NaJ* 0,45 (8/3), *KCl* 0,71 (8/6), *KBr* 0,70 (8/4), *KJ* 0,71 (8/4), *CsF* 0,86 (8/8), *CsJ* 0,68 (8/6). Die i -Werte stimmen weitgehend mit den aus $\mu \cdot e \cdot d$ (μ = gemessenes Dipolmoment) berechneten überein. (Vgl. auch vorst. Ref.) (Current Sci. 18. 131. April 1949.)

FUCHS. 131

S. K. Kulkarni Jatkar und S. B. Kulkarni, *Bindungsenergie und Ionencharakter von Wasserstoff- und Alkalihalogeniden*. Unter Verwendung der im vorst. Ref. genannten i -Werte wird die Größe $i e^2/r$ (e^2/r = COULOMB-Energie) berechnet. Sie stimmt innerhalb der experimentellen Fehler recht gut mit der Größe $\Delta i = D_{AB} - (1 - i) \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$, die den relativen Ionencharakter einer Bindung A—B angibt, überein. (Current Sci. 18. 131—32. April 1949. Bangalore, Gen. Chem. Sec., Indian Inst. of Sci.) O. FUCHS. 131

G. Herrmann und O. Krieg, *Der Einfluß von Gasen und Dämpfen auf die Emission von Oxydkathoden*. Vff. untersuchten den Einfl. verschied. Gase (Drucke 10^{-1} — 10^{-5} mm Hg) auf die Emission E_S einer *SrO*-*BaO*-Kathode (auf indirekt beheiztem Ni-Röhrchen) bei Kathodentemp. $T_K = 300$ — 1500° absolut. Zunächst wurde festgestellt, daß eine Erniedrigung von T_S durch Wärmeableitung erst bei Drucken oberhalb 10^{-3} mm u. oberhalb 550° stattfindet, der Einfl. ist dabei bei 10^{-1} mm unabhängig von der Gasart (Edelgase u. H_2). Dagegen war eine Abnahme von E_S durch allmähliches Abbröckeln der Oxydschicht (bedingt durch Ionenbeschuß) nicht feststellbar; erst nach Entfernung der gesamten Oxydschicht tritt eine Abnahme von E_S auf. Rein chem. Einflüsse wurden bei O_2 , CO_2 , CO u. *KW*-stoffen beobachtet: O_2 verbindet sich mit dem freien *Ba* in der aktivierten Kathode, während CO_2 u. CO außer mit *Ba* (gemäß $Ba + CO_2 \rightleftharpoons BaO + CO$ bzw. $Ba + CO \rightleftharpoons BaO + C$) auch mit dem Oxyd selbst (gemäß $MeO + CO_2 \rightleftharpoons MeCO_3$ bzw. $MeO + 2 CO \rightleftharpoons MeCO_3 + C$) reagieren, wodurch E_S abfällt. Die *KW*-stoffe (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_2 , C_2H_4 , *Bzl.*, Toluol, Naphthalin) wirken infolge Zers. emissionsvergiftend. Zwischen diesen Wirkungen u. dem zu berechnenden thermodynam. Verh. besteht eine gute Übereinstimmung. Die ionisierten Gase wirken nicht stärker vergiftend als die entsprechenden Moleküle. Als Maß der Kathodenvergiftung können im Druck-Temp.-Diagramm Kurven gleicher Austrittsarbeit für eine 10 Min. dauernde Einw. der Gase dienen. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß die Beeinflussung der Elektronenemission ein sehr brauchbares Mittel darstellt, um Grenzflächenvorgänge u. den Ablauf chem. Rkk. verfolgen zu können; z. B. verursacht die Carbonatbildung eine Abnahme von E_S um mehrere Zehnerpotenzen, ohne daß das Carbonat chem. oder röntgenograph. nachzuweisen wäre. (Ann. Physik [6] 4. 441—64. 1949. Berlin NW 87.)

FUCHS. 135

Jacqueline Beydon, Lucien Beaudoin, Jean Challansonnet und Jean Debiesse, *Verwendung der Radioelemente bei Untersuchung des Verhaltens alkalischer Erdmetalle in Oxydkathoden*. Mittels radioakt., bei der U-Spaltung erhaltener ¹⁴⁰Ba-, ⁹⁰Sr- u. ⁸⁹Sr-Isotope, die der Oxydkathode einer EL 3-Röhre zugemischt waren, wurde unter der Voraussetzung, daß die Verdampfung bei den verschied. Isotopen die gleiche sei, die Ablagerung auf den verschied. Elektroden nach verschied. Gebrauchszeiten der Röhre untersucht: Die verschied. Elektroden haben eine Aktivität von der gleichen Periode der Kathode, die hauptsächlich bei der Formierung u. Aktivierung der Röhren entsteht. Die Resultate streuen um 20%. Die Kathode enthielt z. B. 8 mg Ba u. 5 mg Sr als Carbonat. Es wurde gemessen (mg Ba, mg Sr) 1. Gitter 0,131; 0,103, 2. Gitter 0,013; 0,010, 3. Gitter 0,021; 0,016, Anode 0,104; 0,082. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 353—54. 1/8. 1949.) STEIL. 135

Erwin W. Müller, *Oberflächenwanderung von Wolfram auf dem eigenen Kristallgitter*. Über die Oberflächenwanderung von Atomen vom dem eigenen Kristallgitter existieren bisher nur wenig Beobachtungsergebnisse. Durch Anwendung des Feldelektronenmikroskops mit ca. 500000facher Vergrößerung (vgl. Z. Physik 106. [1937.] 541; 108. [1938.] 668) zeigt Vf. neue verbesserte Beobachtungsmöglichkeiten. Durch Ätzen hergestellte, submkr. feine W-Spitzen vergrößern beim Glühen ihren Krümmungsradius, der mit Hilfe ihrer Feldemission berechnet wird. So wird die Zahl der bei hohen Temp. in der Oberfläche beweglichen Atome bestimmbar. Die Gestalt der einkristallinen Spitze ist beim Glühen unter dem Einfl. der Oberflächenwanderung eine abgerundete Auflösungsform. Die Stromdichte- u. Richtungsverteilung der Feldemission scharfkantiger Kristalle, die bei den Gleichgewichts- u. Wachstumsformen zu erwarten wäre, wird berechnet. Durch Aufdampfen von W auf die Spitze läßt sich die Kondensation auf verschied. Kristallflächen, sowie die Entstehung von Wachstumsformen beobachten. Der Übergang derartiger Kondensate in die Temperform wird quantitativ verfolgt u. ermöglicht die Messung von Aktivierungsenergien der Oberflächenwanderung, die mit nach STRANSKI-SUHRMANN berechneten Werten weitgehend übereinstimmen. Es ergeben sich schließlich Anhaltspunkte für eine katalyt. Beeinflussung der Oberflächenwanderung durch adsorbierte Fremdgase wie H₂ u. O₂. (Z. Physik 126. 642—65. 1949. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chemie.) SPEER. 135

N. W. Afanassjew, *Der Einfluß von Schwefel Beimengungen auf die elektrischen Eigenschaften von Selen*. S (bis 5%) in Se eingeführt, vergrößert dessen elektr. Leitfähigkeit. Im Bereich 0—60° nimmt die elektr. Leitfähigkeit von Se- u. Se-S-Schmelzen mit Temperaturerhöhung nach $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-e U/2 k T)$ zu. Die Dissoziationsarbeit des Elektrons U nimmt von 0,47 für 0% S auf 0,33 für 2% u. 0,23 für 5% S ab. Die Thermo-spannung gegenüber Cu zeigt bei 50° den Verlauf $\Delta E/\Delta T = 0,92$ (mV/°C) für S = 0%, 0,67 für S = 1%, 0,64 für S = 3%, 0,17 für S = 4%, 0,12 für S = 5%, der im ganzen untersuchten Intervall 30—110° analog bleibt u. mit der Temp. leicht ansteigt. Die erhitzten Enden der Thermolemente Cu-Se u. Cu-Se-S zeigen negative Potentiale, was auf eine vorwiegende Löcherleitfähigkeit hinweist. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 225—30. Febr. 1949.) AMBERGER. 135

J. S. Koehler, *Berechnung der durch Kaltbearbeitung hervorgerufenen Änderungen in der Leitfähigkeit von Metallen*. Es ist experimentell gefunden worden, daß der elektr. Widerstand eines Metalls um einige % zunimmt, wenn das Metall einer starken Kaltbearbeitung unterworfen worden war. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über ausführliche theoret. Berechnungen dieses Effekts. Außerdem wurden Rechnungen durchgeführt, um die Abhängigkeit der durch die Kaltbearbeitung hervorgerufenen Änderung im elektr. Widerstand $\Delta \rho$, von der Orientierung des elektr. Feldes in bezug auf die verschied. kristallograph. Achsen in einem Einkristall formelmäßig bzw. zahlenmäßig festzulegen. Die Berechnung wurde durchgeführt unter der Annahme, daß die wichtigste Änderung, welche während der Kaltbearbeitung eintritt, die Einführung einer großen Anzahl von Gitterverschiebungen vom Typ TAYLOR ist. Ferner wurde angenommen, daß die quantenmechan. Methoden der Berechnung der Widerstände auf dieses Problem anwendbar sind. Gefunden wurde, daß für polykristallines Cu die berechnete Zunahme des elektr. Widerstandes mit dem experimentell gefundenen Wert gut übereinstimmt. Bei Einkristallen ergaben die Berechnungen, daß eine bestimmte Abhängigkeit des Gitterverschiebungswiderstandes von der Orientierung des elektr. Feldes relativ zu den kristallograph. Achsen besteht. In Cu ist das Verhältnis des größten Verschiebungswiderstandes zu dem kleinsten 8. Das Verhältnis ist groß für Metalle mit einem kleinen POISSON'schen Verhältnis. (Physic. Rev. [2] 75. 106—17. 1/1. 1949. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 136

Gerhard U. Schubert, *Abkühl- und Einschaltvorgänge an Supraleitern nach der von Laueschen Theorie*. Die Grundgleichungen der LAUESCHEN Elektrodynamik des Supra-

leiters (vgl. z. B. v. LAUE, C. 1943. I. 1754; 1949. II. 18) werden für zeitlich veränderliche Eindringtiefe gelöst. Damit ergibt sich eine phänomenolog. Beschreibung des MEISSNER-Effektes. Das Anlegen eines äußeren homogenen Magnetfeldes an einen supraleitenden Halbraum konstanter Temp. wird theoret. untersucht (Auftreten von Relaxationsvorgängen des Syst. OHMScher Strom + Suprastrom der Relaxationszeit 10^{-12} Sek. gegen 10^{-10} Sek. für OHMSchen Strom allein u. 10^{-14} Sek. bei Berücksichtigung der Trägheit des OHMSchen Stromes). Auch die Ausbreitung einer elektromagnet. Wellenfront im Supraleiter wird kurz behandelt. (Ann. Physik [6] 5. 213—36. 1949. München, TH, Labor. für techn. Phys.) FUCHS. 136

Ss. W. Wonsowski, *Die heutige Lehre über den Magnetismus*. Ausführliche Übersicht mit folgenden Abschnitten: I. Atommagnetismus (magnet. Moment des Elektrons, Magnetismus der Elektronenschale; Magnetismus der Nucleone u. der Atomkerne); II. Schwachmagnet. Körper (phänomenolog. Beschreibung der magnet. Eigg.: Klassifikation der magnet. Substanzen; Diamagnetismus; magnet. Eigg. von Supraleitern; Paramagnetismus; magnet. Abkühlung); III. Ferromagnetismus (phänomenolog. Beschreibung des ferromagnet. Zustandes; Theorie der Magnetisierung von Ferromagnetica; Theorie der techn. Magnetisierungskurve; Ferromagnetica in magnet. Wechselfeldern; ferromagnet. Substanzen; Einfl. der spontanen Magnetisierung auf andere Eigg. der Ferromagnetica). — Mehrere hundert Literaturangaben. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35. 514—55; 36. 30—82. 1948; 37. 1—64. 137—82. 1949.)

KLEVER. 137

K. P. Below, *Über den Einfluß einer Zugspannung auf die Sättigungsmagnetisierung von Fe-Ni-Legierungen im Invar-Gebiet*. Alle untersuchten bin. Fe-Ni-Legierungen (30—38% Ni) zeigen eine Zunahme der Sättigungsmagnetisierung bei elast. Streckung, bes. in der Nähe des CURIE-Punktes. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Messungen der Temperaturabhängigkeit der Magnetostriktion des Paraprozesses dieser Legierungen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 1032—40. Sept. 1949. Moskau, Lomonossow-Univ., Magnet. Labor.)

AMBERGER. 137

A. Naumowa und Ss. Shitkow, *Die elektrische Leitfähigkeit des Systems Anilin-Antimontrichlorid*. Vff. untersuchen die elektr. Leitfähigkeit des Syst. $\text{SbCl}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ bei 65,95 u. 125°. Die für SbCl_3 als Elektrolyten berechnete mol. elektr. Leitfähigkeit zeigt zwischen 2 Maxima ein scharf ausgeprägtes Minimum, was auf Komplexbldg. schließen läßt. Die Kurve des Temperaturkoeff. der elektr. Leitfähigkeit weist bei 50 Mol-% SbCl_3 ein Maximum auf, das auf die Existenz der Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{, SbCl}_3$ hinweist, bei geringeren SbCl_3 -Konz. kann aus dem Verlauf der Kurve auf instabile Komplexverb. geschlossen werden. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1429—34. Aug. 1949. Tomsk, Polytechn. Kirow-Inst., Labor. für physikal. Chemie.)

AMBERGER. 138

G. Charlot, S. Lacroix und J. P. Wolff, *Bemerkungen zu den Definitionen der Säuren und Basen*. Betrachtungen zu den Säure-Basen-Theorien von BRØNSTED-LOWRY u. von LEWIS hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der analyt. Chemie. (Analyt. chim. Acta 3. 285—89. Mai 1949. Paris, Ecole de Phys. et de Chim., Labor. de Chim. analyt.)

GERHARD GÜNTHER 139

Luigi Sacconi, *Die anorganische chromatographische Adsorption*. 2. Mitt. *Über die Pufferwirkung der Oberfläche aktivierter Tonerde*. (1. vgl. Gazz. chim. ital. 78. [1948.] 583.) Es wird die Stellung des Al in der chromatograph. Reihe, die Pufferwrkg. der Tonerde, die „bas.“ Adsorption der Kationen an Tonerde erörtert. Die Beziehungen zwischen Kationenadsorption u. Grad der Hydrolysierbarkeit der Salze werden besprochen. In zahlreichen Verss. wird das chromatograph. Verh. von Al^{+++} , Zr^{++++} u. Ce^{++++} aufgezeigt u. ihre Trennung von anderen Kationen beschrieben. Vf. folgert, daß die chromatograph. Adsorption in der Hauptsache als eine hydrolyt. Adsorption betrachtet werden muß, die wesentlich durch die Pufferwrkg. an der Oberfläche der Tonerde bestimmt wird. (Gazz. chim. ital. 79. 141—52. Febr./März 1949. Firenze, Univ., Ist. di Chim. fisica.)

ENDRASS. 140

Luigi Sacconi, *Die anorganische chromatographische Adsorption*. 3. Mitt. *Der Einfluß der ionischen Hydratation auf die chromatographische Adsorption*. *Die Chromatographie komplexer Kobaltamine*. (2. vgl. vorst. Ref.) Chromatograph. Verss. an komplexen Kobaltaminen zeigen, daß ihre Adsorption an Tonerde wesentlich von der Größe u. Polarisierbarkeit ihrer koordinierten Radikale bestimmt wird, daß die Hydratation der Ionen einen wesentlichen Faktor für die Beziehung zwischen Hydratation u. Hydrolyse, somit für die Adsorption darstellt. So ist auch zu erklären, daß stärker aktivierte Tonerden mehr Hydratationswärme entwickeln. (Gazz. chim. ital. 79. 152—64. Febr./März 1949.)

ENDRASS. 140

Carl Wagner, *Die Rolle der natürlichen Konvektion bei elektrolytischen Vorgängen*. Durch theoret. Ausführungen u. Verss. wird gezeigt, daß an vertikalen Elektroden eine

ganz bestimmte Konvektionsströmung auftritt, die durch die geringere D des Elektrolyten an der Grenzschicht u. die daraus sich ergebende Auftriebskraft verursacht wird. Sie hat ihre Parallele im Wärmeübergang vom Heizkörper an die umgebende Luft. Die gegenseitige Wechselwrkg. von Diffusion u. konvektiver Strömung bestimmt die Grenzstromdichte, die sich beim Anlegen einer Spannung von der Größe ergibt, daß die Konz. eines Reaktionsteilnehmers an der Elektrode auf den Wert 0 sinkt. Über elektrochem. u. hydrodynam. Betrachtungen kommt Vf. zu einer Gleichung, die es erlaubt, die Grenzstromdichte zu errechnen. Verss. mit einem Elektrolyten der Zus. $(0,1 \text{ mol. CuSO}_4 + 1,0 \text{ mol. H}_2\text{SO}_4)/\text{Liter u. Cu}$ als Elektroden ergaben gute Übereinstimmung mit den theoret. Werten. Die konvektive Strömung an vertikalen Elektroden ist von großer prakt. Bedeutung, da techn. Prozesse sonst ohne Rühren nicht durchgeführt werden könnten. (J. electrochem. Soc. 95. 161—73. April 1949. Darmstadt, TH, Eduard-Zintl-Inst. für anorgan. u. physikal. Chem.)

ENDRASS. 141

L. E. Netherton und M. L. Holt, *Die elektrolytische Abscheidung von Rhenium aus wäßrigen Lösungen*. Vf. untersuchten die günstigsten Bedingungen für die elektrolyt. Abscheidung von Rhenium. Sie verwenden das schwefelsaure Perrhenatbad von FINK u. DEREN (Trans. Electrochem. Soc. 86. [1934.] 471), sowie ein ammoniumcitratthaltiges Bad. Die halbquantitativen Unterss. ergaben für das schwefelsaure Bad eine kathod. Stromausbeute von 15%, wenn der pH -Wert 1 war, die Konz. 10 g/Liter $KReO_4$, die Stromdichte 8 Amp/dm² u. die Temp. 70° betrug. Beim citratthaltigen Bad ist die Ausbeute erheblich niedriger. Es wird für dünne Re-Überzüge empfohlen. (J. electrochem. Soc. 95. 324—28. Juni 1949. Madison, Wisc., Univ., Dep. of Chem.)

ENDRASS. 141

W. L. Cheifetz und N. Je. Poljakowa, *Über den Austauschstrom und die Überspannung von Wasserstoff an glattem Platin*. Vf. leiten die Formel $i_1/i_2 = (a_1/a_2)^\beta$ (i = Austauschstrom, a = Aktivitätskoeff.) ab u. finden sie mit einem Zahlenwert $\beta \approx 0,5$ experimentell bestätigt. Bei Abwesenheit einer spezif. Adsorption ist die Überspannung eine lineare Funktion des Logarithmus der H-Ionenaktivität. Die Überspannung in 2nH₂SO₄-Lsg. ist in dem untersuchten Bereich von 18,5—45° eine lineare Funktion der Temperatur. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 801—08. Aug. 1949. Leningrad, Univ., Lehrstuhl für Elektrochem.)

AMBERGER. 142

F. Tödt, *Neue Versuche über die Lokalelementtätigkeit von Oxyddeckungen auf Metalloberflächen*. Die bei der Korrosion wirksamen Lokalelemente in der Metalloberfläche werden auf die Kathodenwrkg. der Oxydhäute zurückgeführt. Die Lokalelementwrkg. der Oxydhäute gegen das Grundmetall als Anode wird bewiesen einmal durch die nach verschied. langer Belüftung festgestellte vermehrte Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens u. zweitens durch direkte Strommessungen von mit O₂ beladenen Metalloberflächen (Fe, Cu, Pt) gegen eine unedlere u. unpolarisierbare Elektrode aus Cd in konz. Cd-Salzlösung. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Fe in nHCl u. in 5%ig. Na₂SO₄-Lsg., die eingehend untersucht wird, erreicht in der Anfangszeit die höchsten Werte von 2400 g/m²·Tag bzw. 188 g/m²·Tag u. klingt mit der Zeit auf einen nahezu konstanten Wert ab. Der Mehrbetrag des gelösten Fe bis zum Zeitpunkt der konstanten Geschwindigkeit, der in beiden Lsgg. nach verschied. Zeiten erreicht wird, ist in beiden Lsgg. gleich (7—8 γ /cm²) u. auf die durch die Oxydhaut des Fe bedingte Lokalelementarwrkg. (Depolarisationsvorgang an der Kathode) zurückzuführen. Die Oxydhautbldg. während einer Belüftung wird verfolgt u. verläuft bei Fe zuerst schnell u. später langsamer. Die Auflösungsgeschwindigkeiten von Zn, Cu, Ni u. verschied. Al-Sorten werden an Hand der bekannten Literatur gegenübergestellt. Aus Stromzeitmessungen wird die Abhängigkeit der gebildeten Oxydschichten von der Belüftungszeit bestimmt. Die Abklingzeiten nehmen mit der Dauer der vorangegangenen Belüftung zu. Aus der COULOMB-Zahl wird auf die Oxydschichtdicke geschlossen u. diese für Cu-Oberflächen in Übereinstimmung mit der von EVANS-MILEY angegebenen gefunden. Für Fe verschied. Reinheitsgrade u. verschied. Vorbehandlung werden die Oxyddeckungen angegeben. Nach der kombinierten Meth. der Best. der Oxydationsgeschwindigkeit u. Messung der Oxydschichtstärken aus der Strommessung wird die Verfolgung der Lokalelementtätigkeit möglich. Es wird eine hypothet. Betrachtung über die elektr. Doppelschicht der Grenzfläche Metall-Elektrolyt angeschlossen. (Arch. Metallkunde 3. 273—78. Aug. 1949.)

KATZ. 142

L. Quevrou, Cours d'électricité. 2. Les Effets thermiques et chimiques du courant continu. Paris: Eyrolles. 1949. (153 S.) fr. 490,—.

A. Stieglar, Electrochimie, principes théoriques, Paris: Dunod. 1950. (IX + 166 S.) fr. 780,—.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Hs. H. Günthard und E. Heilbronner, *Ergänzungen zur chemischen Thermodynamik nach Schottky, Ulich und Wagner*. Den von SCHOTTKY, ULICH u. WAGNER angegebenen Stammbäumen der freien Energie u. der freien Enthalpie werden die Stammbäume der

inneren Energie u. der Enthalpie zugefügt. Es wird eine allg. Meth. angegeben, um, ausgehend von den in den Stammbäumen enthaltenen Ableitungen, mit Hilfe von Funktionalmatrizen beliebige Ableitungen der Form $\delta X_1 / \delta X_2(x_3, x_4)$ zu berechnen, wobei die X beliebige thermodynam. Zustandsfunktionen sind. Von den 9 Zustandsfunktionen P, V, T, S, λ (= Reaktionslaufzahl), U, H, F u. G liegt für prakt. Zwecke der Gebrauch der unabhängigen Variablen V, T, λ oder P, T, λ am nächsten; die Ableitungen von V bzw. P nach allen übrigen Variablen bei konstantem T u. λ werden zusammengestellt. Ferner wird die von SHAW (C. 1936. I. 2513) bereits für Systeme konstanter M . u. ohne chem. Veränderung in die Thermodynamik eingeführte Meth. der JACOBI'schen Funktionaldeterminanten auf die chem. Thermodynamik erweitert; die sich bei Konstanz jeder einzelnen Variablen ergebenden Formeln werden tabellar. zusammengestellt. Die beiden Methoden werden durch Anwendungsbeispiele erläutert (Zusammenhänge zwischen Reaktionsenthalpie H u. innerer Reaktionsenergie U ; Abhängigkeit der Reaktionslaufzahl λ von der Temp. für einen isenthalp. Prozeß, der unter Erhaltung des chem. Gleichgewichtes stattfindet). (Helv. chim. Acta 32. 925—39. 2/5. 1949. Zürich, ETH, organ.-chem. Labor.) REITZ. 146

R. P. Feynman, N. Metropolis und E. Teller, *Auf der generalisierten Fermi-Thomas-Theorie basierende Zustandsgleichungen der Elemente*. Aus dem FERMI-THOMAS-Modell wurden die Zustandsgleichungen für Materie bei hohen Drucken u. verschied. Temp. mit u. ohne Austauschterme abgeleitet. Die Diskussion ähnlicher Transformationen führt zu dem Virialtheorem u. zu Beziehungen der Lsgg. für verschied. Werte der Ordnungszahl. (Physic. Rev. [2] 75. 1561—73. 15/5. 1949. Los Alamos, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos, Sci. Labor.) STEIL. 146

George Jaffé, *Eine statistische Theorie der Flüssigkeiten*. 3. Mitt. (2. vgl. Physic. Rev. [2] 63. [1943.] 313). In der vorliegenden Arbeit berichtet VI. über eine Erweiterung seiner bisher aufgestellten Theorie der Fl. durch Einarbeiten des Zerstreuungsprozesses der Wärmeleitung u. der Viscosität in diese Theorie. Zu diesem Zweck wurden die Verff. der statist. Mechanik derart verallgemeinert, daß sie Prozesse mit Einschluß des Molekularflusses zu beschreiben vermögen. Dies wird erreicht in enger Analogie zu der BOLTZMANN'schen Behandlung für Gase, u. zwar wird die BOLTZMANN'sche Integral-Differentialgleichung durch das GIBBS'sche Prinzip der „Erhaltung der D. in Phase“ ersetzt. Die Lösung wurde in Form einer Potenzreihe gefunden. Die anisotrope Verteilungsfunktion im wirklichen Raum wurde erhalten durch Integration der vieldimensionalen Verteilungsfunktion mit Bezug auf alle Koordinaten u. Momente, ausgenommen die eines Teilchens. — Mit Hilfe der Theorie wurden die Wärmeleitung u. Viscosität von $Hg, Br, CS_2, Aceton, CCl_4, CH_4, Ae., Bz., A. u. W.$ berechnet. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist mit wenigen Ausnahmen gut. (Physic. Rev. [2] 75. 184—96. 1/1. 1949. Baton Rouge, La., State Univ.) GOTTFRIED. 146

G. W. Scott Blair, *Beschreibung der Verhaltensweise mit Hilfe physikalischer Eigenschaften*. Zu dem von TELANG (vgl. C. 1950. I. 1067. 1068) modifizierten Parachor $P_r = M C^{1/p}$ wird bemerkt, daß P_r nicht als Eig. des Mol., Atoms oder Radikals bezeichnet werden kann, sondern nur als „Quasieigenschaft“ angesehen werden muß. Einige analoge Erscheinungen werden erwähnt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2950. 16/8. 1949. Reading, Univ., National Inst. for Res. in Dairying.) SCHÜTZA. 148

O. Kubaschewski und Ortrud von Goldbeck, *Thermodynamik der Eisen-Nickel-Legierungen*. Es werden Gleichgewichtsmessungen zwischen H_2O, H_2 u. verschied. Fe-Ni-Legierungen mit 4—85% Ni-Geh. bei Temp. zwischen 600 u. 927° nach einer einfachen stat. Meth. ähnlich der von EASTMAN u. EVANS (C. 1924. II. 21) zur Unters. des Gleichgewichtes zwischen Fe u. Wasserdampf angewandten Meth. durchgeführt. Aus den erhaltenen Daten für das Gleichgewicht 1. $FeO + Fe_xNi_y + H_2 = Fe_{x+1}Ni_y + H_2O$ u. den entsprechenden für das Gleichgewicht 2. $FeO + H_2 = Fe + H_2O$ werden die partiellen u. integralen thermodynam. Daten der Bldg. von γ -Fe-Ni-Legierungen nach 3. $Fe + Fe_xNi_y = Fe_{x+1}Ni_y$ abgeleitet. Hierbei wird unter den etwas streuenden Literaturwerten für 2 durch Anwendung des RAOULT'schen Gesetzes auf die Legierungen mit niedrigem Ni-Geh. als wahrscheinlichster Wert $\log K_p = \log (p_{H_2O}/p_{H_2}) = -0,108$ bei 1200° absol. angenommen. Die Bildungsentropie der Legierungen ist beinahe ideal, die Bildungswärme leicht negativ (maximal —260 cal/g-Atom). Die entsprechenden Daten für die α -Phase werden aus Literaturdaten der spezif. Wärmen abgeleitet. Die Kurven der freien Energie für α - u. γ -Fe-Ni-Legierungen werden berechnet u. aus ihnen die Phasengrenzen $\alpha/\alpha + \gamma/\gamma$ abgeleitet. Ein Vgl. dieser Daten mit den zuverlässigsten Literaturangaben zeigt gute Übereinstimmung innerhalb der bei thermochem. Messungen u. Berechnungen n. Fehlergrenzen. Die Möglichkeit der Anwendung thermochem. Messungen zur Best. der Phasengrenzen intermetall. Systeme wird kurz diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 45. 948—60. Okt. 1949. Teddington, Middlesex, Nat. Phys. Labor.) REITZ. 152

W. A. Roth und H. Troitzsch, *Beitrag zur Thermochemie der Kieselsäure und einiger Silicate*. Die Meßmeth. (1936) wird ausführlich beschrieben, sie ähnelt der von TORGESON u. SAHAMA (C. 1949. I. 1217) benutzten. Die genau analysierten Proben werden in Gelatine-kapseln bei +77° in 20% ig. HCl-HF-Gemisch (SiO₂ in 20% ig. HF) gelöst. Die Meßeinrichtung besteht aus einem elektr. geeichten Au-Ag-Calorimeter mit Deckel aus Preßberstein u. BECKMANN-Thermometer mit einem temperierten Luftstrom zwischen Calorimeter u. Wassermantel. — Bestimmt wird die Lösungswärme von α -Quarz, β -Cristobalit, Quarzglas, Gel u. einem bei der Oxydation von Si in der Bombe entstandenen Cristobalit mit Störstellen. Bildungswärmen bei +20°: α -Quarz —208,3±0,6, β -Cristobalit —206,6, Quarzglas —205,3, Gel ca. —204,4, H₂SiO₃ (in Flußsäure, was wenig auszumachen scheint) —556,2, (SiF₄)_{Gasf.} —370,8 kcal. — CaO + Quarz = β -Wollastonit, nach Kombination mit Literaturdaten —21,5, für das Mineral —20,9 kcal; 2FeO + Quarz = Fayalit ca. —8,4 kcal; hier große Differenz gegen TORGESON u. SAHAMA, die mit künstlichem Fe₂SiO₄ eine endotherm. Rk. berechnen. — Bei +22° werden Wassergläser in 10% HF gelöst u. die Bildungswärmen aus den Oxyden bzw. aus Soda + Sand berechnet. Na₂O + Quarz = Na₂SiO₃ (krist) —53,8±0,6 kcal. — Drei Zement-Sorten werden bei +77° in 20% ig. HF-HCl-Gemisch gelöst; die Bildungswärmen aus den oxyd. Komponenten werden berechnet; für 2 Proben wird die Abbindungswärme nach Zusatz von 21% W. im Ablauf von 2—120 Tagen bestimmt. Die Wärmeentw. setzt sofort ein u. ist nach 3 Monaten noch nicht abgeschlossen; deutliche Verlangsamung durch Gipszusatz (Kurve). — Viele Hilfsgrößen, wie spezif. Wärmen, Verdampfungs- u. Verdünnungswärmen. (Z. anorg. Chem. 260. 337—44. Dez. 1949. Braunschweig, TH, Physikal.-chem. Inst.) W. A. ROTH. 155

A₄. Grenzschnittforschung. Kolloidchemie.

M. A. Nikolajewa und Je. M. Preiss, *Aggregatstabilität der Metallorganosole*. 2. Mitt. *Autokoagulation der Organosole einiger Metalle*. (1. vgl. Коллоидный Журнал [Colloid J.] 8. [1946.] 409.) Im KÖNIG-MARTENS-Spektrophotometer wurde die Autokoagulation des nach SVEDBERG hergestellten Zn-Organosols in Äthylacetat (I) u. der Ag-, Au- u. MnO₂-Hydrosol nach der Änderung der Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ bestimmt. Die Igtg α -Kurve (α = Drehwinkel des Analysators) von Zn ist steiler als die von Ag- u. MnO₂-Hydrosolen. Das Au-Hydrosol weist ein Maximum auf. Das nach den kurzen Wellen verschobene vermutliche Maximum des Zn-Organosols muß im Gebiet λ < 400 m μ liegen. Die zeitliche Änderung der Lichtabsorption des Zn-Organosols bei —20° u. λ = 580 m μ zeigt eine langsame Koagulation an, u. die Igtg α -Kurve ähnelt denen der lyophoben Hydrosole. Das Absinken des Dispersitätsgrades kann nur durch die Aggregation bedingt sein. Die Autokoagulation der Metallorganosole ist stark ausgeprägt u. verläuft in der Regel bis zur völligen Sedimentation der dispersen Phase. Bei dem weniger stabilen Cd-Organosol in Äthylacetat ist der Prozeß rasch beendet, u. die zeitliche Lichtabsorption geht durch ein Maximum. Bei KCNS-Zugabe zum Zn-Organosol tritt eine dem Maximum entsprechende Trübung u. schließlich teilweise Sedimentation ein. Die bei den Organosolen beobachtete Geschwindigkeit der Autokoagulation sofort nach der Herst. deckt sich mit der Vorstellung über die spontane Koagulation dieser Sole. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 184—87. Mai/Juni 1949. Moskau, Chem.-technol. Mendelejew-Inst., Labor. für Kolloidchem.) LEBTAG. 163

Albert Sprague Coolidge, *Imaginäre Kontaktwinkel und der Jones-Ray-Effekt*. Bei zwei sich im Gleichgewicht miteinander befindlichen in Berührung mit einer festen Oberfläche stehenden Fl. (oder in einer Fl. mit einer Dampfphase im Kontakt mit einer festen Substanz) gilt die GIBBSsche Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel u. den freien Energien: $\cos \alpha = (s' - s)/\sigma$. Reelle Werte gibt diese Gleichung nur für den Fall $s' \leq s + \sigma$; für $s' > s + \sigma$ müßte ein imaginärer Kontaktwinkel auftreten, d. h. der Meniskus der Fl. u. die feste Substanz haben keinen Kontakt miteinander. Vorliegende Arbeit zeigt, daß ein derartiger Winkel wohl im Einklang mit den mechan. u. thermodynam. Erfordernissen steht, u. gibt eine Erklärung für den JONES-RAY-Effekt, für den LANGMUIR folgende Deutung gegeben hatte: der bei verd. elektrolyt. Lsgg. auftretende bedeutend kleinere Radius des Meniskus in Capillaren wird durch die Ggw. eines benetzenden Films oberhalb von diesem verursacht u. vermindert so durch seine eigene Dicke den effektiven Radius des Tubus. Auch LANGMUIR's Meth. zur Berechnung der resultierenden Korrektur zu der scheinbaren Oberflächenspannung einer Fl. ist inkorrekt. Das Zusammenwirken der Kräfte an den Phasengrenzen u. in benetzenden Filmen wird ausführlich einerseits durch das LAPLACE-Modell der inkompressiblen Fl. u. andererseits durch das DEBYE-HÜCKEL-Modell einer verd. elektrolyt. Lsg. erklärt. Es wird gezeigt, daß die Oberflächenspannung nicht für alle Voraussetzungen exakt den GIBBSschen Energien an der Oberfläche entspricht. Explicite Formeln für die Beziehung zwischen Δ u. δ werden aufgestellt. Im

Grenzfall des hohen ζ -Potentials muß LANGMUIRS Korrektur der gemessenen Oberflächenspannung verdoppelt werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2153—67. Juni 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) JÄGER. 166

A. A. Leontjewa, *Einfluß des freien Kohlenstoffs auf die Zwischenphasen-Oberflächen-spannung im System Silicat-Eisensulfid*. Im Kryptolofen wird die Schmelze von FeS (I) u. Silicatglas (II) ca. $\frac{1}{2}$ Stde. bei 1500° u. dann ca. 2 Stdn. bei $\sim 1190^\circ$ gehalten. Im Korundtiegel zerfließt I nicht u. bildet am Tiegelboden einen Tropfen. Die nach BASHFORTH berechnete Zwischenphasen-Oberflächenspannung beträgt $\sigma_{AB} = 140$ dyn/cm. Im Kohletiegel ist der I-Tropfen linsenförmig. Die konvexe II-Oberfläche ist mit einem dünnen I-Film versehen. Die nach PORTEB berechnete σ_{AB} beträgt 9,5 dyn/cm. Dieser starke σ_{AB} -Abfall ist durch die Adsorption der zerstäubten Kohleteilchen u. die dadurch an der Oberfläche der I- u. II-Schmelzen hervorgerufenen Rkk. bedingt. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 176—77. Mai/Juni 1949. Inst. für geolog. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für techn. u. exp. Petrographie.) LEBTAG. 166

James L. Gabbard und Maurice R. Thompson, *Die Wirkung von Natriumhydroxyd auf die elektrothoretische Abscheidung von elektrodialysiertem Kaolin*. Durch Fraktionieren u. Elektrodialysieren werden verschied. Suspensionen von Kaolin eines bestimmten Teilchengrößenbereichs hergestellt u. stufenweise mit NaOH titriert; der p_H -Wert wird gemessen, u. bei verschied. Punkten der Titration werden die Suspensionen anaphoret. mit verschied. Metallen als Anode abgeschieden. Die einzelnen Beträge der Ausbeute an Kaolin in g/Coulomb werden als Funktion der zugefügten Menge Base in Milliäquivalenten NaOH/100 g Ton in einer Kurve aufgetragen. Der Verlauf der Kurve ist hyperbol. u. kann angenähert durch die Beziehung, Milliäquivalente NaOH/100 g Ton $\cdot (g/F) = 10^6$ ausgedrückt werden. Unter Zugrundelegung der HENDERSON-HASELBALCHschen Gleichung für die Titration schwacher Säuren wird für diese Beziehung eine mathemat. Erläuterung gebracht. Elektrodialysierter Kaolin reagiert ähnlich wie eine schwache Säure bei der Titration mit einer starken Base. Ag als Anode ergibt höhere Ausbeuten als Cu, Pb, Sn, Zn u. Pt. (J. electrochem. Soc. 95. 329—43. Juni 1949. Norris, Tenn., U. S. Bureau of Mines, Electrotechn. Labor.) ENDRASS. 168

Robert Edelberg und Fred Hazel, *Strömungspotentialmessungen an Phosphoren*. Es wird untersucht, welche Rolle die Mischung Kaliumsilicat u. Natriumsulfat bei der Herst. von fluoreszierenden Überzügen auf dem Glas von Kathodenstrahlröhren in der Fernseh-Schirmfabrikation spielt. Mit Hilfe nichtpolarisierbarer Elektroden in einer näher beschriebenen App. werden die Strömungspotentiale an den Oberflächen von Phosphoren u. Pyrexglas bestimmt. Die Bedingungen werden so gehalten, daß zunächst der Einfl. jedes einzelnen Salzes u. dann der der Mischung auf die Adhäsion P an Pyrexglas beobachtet wird. Aus den erhaltenen Strömungspotentialdaten werden nach der HELMHOLTZ-GIBBSschen Gleichung die Potentiale ζ der festen Oberflächen berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß die Potentiale ζ durch Zusatz von Silicat allein zunehmen, bei Zugabe von Na_2SO_4 allein abnehmen u. bei Zusatz der Mischung beider Salze in geringerem Maße abnehmen u. im letzteren Falle doch eine gute Adhäsion ergeben. Vff. erklären diese Erscheinung so, daß das Silicat an beiden Oberflächen adsorbiert wird (Zunahme des Potentials bei geringen Konz. an Silicat); Na_2SO_4 beschleunigt die Adhäsion durch Herabsetzen des Potentials beider Oberflächen u. ermöglicht dadurch eine für die gegenseitige Bindung der Oberflächen erforderliche Annäherung der Teilchen. Außerdem fördert es vermutlich die Bindung der Oberflächen durch Bldg. von Sauerstoffbrücken zwischen den adsorbierten Silicatmolekülen. (J. electrochem. Soc. 96. 13—20. Juli 1949. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. and Chem. Engng.) ENDRASS. 168

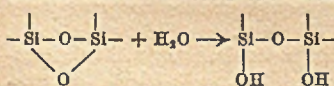
Herbert S. Harned und Arthur L. Levy, *Der differentiale Diffusionskoeffizient von Calciumchlorid in verdünnten wäßrigen Lösungen bei 25°*. Die Best. des Differentialkoeff. von KCl (vgl. C. 1950. I. 952) ergab eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Theorie. Zur weiteren Prüfung wurde der unsymm. Elektrolyt. $CaCl_2$ in 0,001—0,005 mol. wss. Lsgg. untersucht, bestimmt wurde der Diffusionskoeff. aus der Leitfähigkeit am Boden u. oberen Ende einer Leitfähigkeitszelle in Abhängigkeit von der Zeit, wobei das $CaCl_2$ von einem zum andern Elektrodenpaar diffundierte. Die Ergebnisse stimmen auch befriedigend mit den nach der Diaphragmameth. erhaltenen überein. Nicht dagegen stimmen die gemessenen differentialen Diffusionskoeffizienten mit der Theorie von ONSAGER u. FROSS überein. Es wird daher der Schluß gezogen, daß die Abschätzung des elektrothoret. Effektes dieser Autoren für den unsymm. Elektrolyttyp entweder falsch oder unvollständig ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2781—83. 16/8. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Chem.) SCHÜTZA. 171

Louis J. Gosting und Margaret S. Morris, *Diffusionsuntersuchungen an verdünnten wäßrigen Rohrzuckerlösungen bei 1° und 25° mittels des Interferenzverfahrens nach Gouy*. Das sehr genaue Verf. nach GOUY benutzt die photograph. Registrierung der Verschiebung

von (RAYLEIGH)-Interferenzstreifen, wie sie infolge geringer Drehungsunterschiede während der Diffusion einer Lsg. in das reine Lösungsm. auftreten. Nach Beschreibung der teilweise verbesserten Versuchsanordnung u. des Auswertungsverf. werden die Meßergebnisse für die Diffusionskoeff. von Rohrzuckerlsgg. verschied. Konz. bei 1° u. 25° mitgeteilt. Gleichzeitig werden Messungen der relativen Viscosität u. des Brechungsindex der Zuckerlsgg. (bis 6%) ausgeführt. Die so erhaltenen Diffusionskoeff. werden zur Prüfung der von GORDON für Nichtelektrolyte aufgestellten Beziehung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeff. benutzt, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergibt. Die theoret. Behandlung der vom Spaltbild am weitesten entfernten Streifen nach KEGELES u. GÜSTING kann durch Benutzung des AIRY-Integrals noch verbessert werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1998—2006. Juni 1949. Madison, Wisc., Univ.) HENTSCHEL. 171

E. Darmais, *Über das Eindringen von Wasserstoff in Eisen und einige Folgerungen*. H₂ dringt mit steigender Temp. in zunehmendem Maße durch eine 0,5 mm starke Wand eines evakuierten Fe-Rohres; bei 850° gehen je Stde. 42 cm³ H₂ durch die Wand. Der H₂ durchdringt das Rohr auch, wenn es als Kathode bei einer NaOH-Elektrolyse in der Kälte dient; der Druck im Rohrrinnern kann dabei auf 14 at steigen. Man nimmt allg. an, daß die eindringende H₂ in atomarer Form vorliegt. Es zeigt sich ferner, daß die Menge des in ein Fe-Plättchen diffundierenden H₂ mit abnehmender Acidität der angreifenden Lsg. abnimmt, um bei p_H 7 Null zu werden. Das in W. gelöste H-Ion ist wahrscheinlich ein Proton u. kein hydratisiertes Ion. Ist der H₂ von Fe (Pd, Pt) adsorbiert, so ist er stark in Protonen u. Elektronen dissoziiert. Man kann annehmen, daß die Protonen der Lsg. in das Metall übergehen. Dem chem. Angriff u. der Diffusion muß eine Adsorption der H-Ionen an der Fe-Oberfläche vorausgehen, wobei die dem H-Ion assoziierten Ionen eine diffuse Schicht in der Nähe der Oberfläche bilden. Die adsorbierte Menge H₂ hängt von der Konz. der H-Ionen in der Lsg. ab. Der mit dem Eindringen des H₂ in das Fe verknüpfte Gewichtsverlust des Fe ist proportional dem adsorbierten H₂. Eine Lsg. mit p_H 7, die Fe nicht angreift, ruft sogleich eine Entw. u. Diffusion von H₂ hervor, wenn ihr einige Tropfen Na₂S-Lsg. zugefügt werden, weil die H-Ionen von den S⁻-Ionen adsorbiert werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 170. März/April 1949. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Physique.) WESLY. 171

Ss. P. Shdanow, *Über die Erscheinung der irreversiblen Hysterese der Sorptionsisothermen des Wassers auf porigem Glas und Silicagel*. Die Isothermen der ersten Adsorption von Wasserdämpfen bei 15° an bei 300° u. 500° geglühtem Glas u. bei 650° geglühtem Silicagel zeigen eine deutliche irreversible Hysterese, deren Schärfe mit der Glühtemp. ansteigt. An ungeglühtem Glas u. bei der zweiten Sorption im Hochvakuum (10⁻⁶ mm) tritt die übliche bogenzte Hysterese auf. Das Glühen bei 300° bewirkt eine geringe Erhöhung der Adsorptionsaktivität. Die Erhöhung der Glühtemp. auf 500° bewirkt einen scharfen Adsorptionsabfall bei kleinen p/p_s u. eine Änderung des Isothermencharakters. Das bei 650° geglühte Silicagel besitzt eine bei geringen p/p_s konkave Isotherme, während bei der ungeglühten Probe diese konvex ist. Die zweiten Isothermen von Glas u. Silicagel werden bei niederen relativen Drucken wieder konvex u. liegen bedeutend höher als die ersten Isothermen. Die irreversible Hysterese u. die Änderung der Adsorptionsaktivität hängen vermutlich mit der Veränderung des Sorbenten beim Glühen u. bei der ersten Sorption zusammen. Es ist anzunehmen, daß nicht das gesamte beim Glühen austretende W. aus den OH-Gruppen der Kieselsäure gebildet wird. Das bei niedriger Temp. austretende adsorbierte W. wird bei der Evakuierung ohne Erhitzen nicht entfernt. Weiter erfolgt die Wasseradsorption vor allem an den OH-Gruppen. Die durch Glühen dehydratisierte Oberfläche der Kieselsäuremicellen kann bei der prim. Adsorption teilweise nach nebenst.



Formel hydratisiert werden. — Die chem. Rk. des W. mit den Oberflächenmoll. der Kieselsäure ist die Hauptursache der irreversiblen Hysterese neben der möglichen irreversiblen Adsorption der Wassermoll. in den feinsten Mikroporen. Zwischen der irreversiblen Adsorption u. der Oberflächenverunreinigung bestehen keine Beziehungen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 99—102. 1/9. 1949.)

LEBTAG. 176

E. Heymann und I. J. O'Donnell, *Physikalisch-chemische Untersuchung eines Kationenaustauscharzes (Amberlit IR 100)*. 1. Mitt. *Harzgleichgewichte*. Das im Handel erhältliche Harz wird für die Verss. zur Entfernung lösl. Anteile ausgewaschen u. mit n/10-HCl in die H-Form übergeführt; zur Einstellung der Gleichgewichte wird das Harz mit den Salzlsgg. 24 Stdn. (bei Salzen schwacher organ. Säuren bis zu 48 Stdn.) unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen. Vorverss. zeigten, daß die Austauschgleichgewichte mit Salzen starker Säuren in 4—5 Stdn. eingestellt sind u. daß der Temperaturkoeff. für den Austausch Na-H zwischen 0 u. 40° prakt. Null ist. Potentiometr. Titration des Harzes

in wss. Suspension zeigt seinen Charakter als starke Säure (ca. $1,3 \cdot 10^{-2}$ g-Äquivalent H pro g lufttrockenes Harz = 0,78 g wasserfreies Harz). Bei der Titration ergibt sich eine Hysterese, welche zunimmt, wenn die Rücktitration nicht sofort vorgenommen wird, sondern das Harz zu vor einige Zeit mit dem Alkali in Berührung bleibt (vgl. auch GREGOR u. BREGMAN, C. 1949. II. 807). Der bei hohen Salzkonz. erreichte Grenzwert des Austausches ist für alle Alkali- u. Erdalkalichloride u. -sulfate bei niedrigerem p_H nahezu der gleiche. Für die Salze schwacher Säuren ist der Grenzwert bei höherem p_H (4—8) höher u. steigt mit abnehmender Dissoziationskonstante der Säure. Danach ist anzunehmen, daß das Harz Gruppen enthält, die schwächer sauer sind als $-\text{SO}_3\text{H}$ (wahrscheinlich $-\text{COOH}$ u. phenol. OH-Gruppen). Nur bei Na-Trichloracetat ist der Grenzwert niedriger als bei NaCl. Der Grenaustausch bei p_H 2—2,5 liegt ca. 8% unter dem Äquivalenzwert der stark sauren Gruppen, wie er sich sowohl aus dem S-Geh. als auch aus der potentiometr. Titration ergibt. Bei den Erdalkalichloriden wird der Grenzwert bereits bei niedrigeren Konz. erreicht als bei den Alkalichloriden. Auf die Gleichgewichte mit den Salzen starker Säuren wird das Massenwirkungsgesetz angewandt. Das Verhältnis der Aktivitätskoeff. des H^+ -Ions zu den Metallionen zeigt in der Harzphase eine deutliche Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, deren wahrscheinliche Ursachen erörtert werden. (J. Colloid Sci. 4. 395—404. Aug. 1949. Melbourne, Australien, Univ., Dep. of Chem.) REITZ. 176

E. Heymann und I. J. O'Donnell, *Physikalisch-chemische Untersuchungen eines Kationenaustauschharzes (Amberlit IR 100)*. 2. Mitt. *Harzleitfähigkeit*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die elektr. Leitfähigkeit von Harzkörpern, die zwischen perforierten platinieren Pt-Elektroden gefaßt sind u. verschied. Kationen enthalten, wird in Ggw. von Leitfähigkeitswasser in einer Strömungszelle untersucht, die den Ersatz einer Ionenart durch eine andere in der gleichen Harzprobe gestattet. Das H-Harz ist ein recht guter Leiter (spezif. Leitfähigkeit ca. $14 \cdot 10^{-3}$); die Leitfähigkeit von Alkalimetallharzen ist ca. 6—12mal kleiner im ungefähren Verhältnis der Beweglichkeiten der betreffenden Kationen in W.; bei Harzen mit mehrwertigen Kationen oder Ag ist die Leitfähigkeit gering ($0,2$ — $0,4 \cdot 10^{-3}$) u. kein Zusammenhang mit der Beweglichkeit mehr zu erkennen. Es wird angenommen, daß die letzteren Kationen sehr viel fester gebunden sind als die ersteren in der Reihenfolge $\text{Th}^{++++} > \text{La}^{+++} \gg \text{Ba}^{++} > \text{Ag}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} \gg \text{Alkalimetallionen} > \text{H}^+$. Die Ausnahmestellung des Ag findet ihre Parallele in der geringen Löslichkeit der Ag-Salze vieler organ. Säuren. Die Änderung des Widerstandes von Alkalimetallharzproben mit dem p_H der für den Austausch verwendeten Salzlsg. wird untersucht. Der Widerstand hat ein Maximum bei p_H ca. 3,5 u. fällt bei höherem p_H der Salzlsg. wieder ab. Es wird angenommen, daß bis zu p_H ca. 3,5 nur die $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen in Rk. treten, bei höherem p_H zusätzlich Gruppen von schwächer saurem Charakter. Die Alkalimetallsalze der letzteren zeigen beim Durchströmen von W. durch den Harzkörper eine langsame Hydrolyse, während die der ersteren beständig sind. (J. Colloid Sci. 4. 405—16. Aug. 1949.) REITZ. 176

A₆. Strukturforschung.

E. Fues und H. Riedel, *Zur Theorie der Kikuchibänder*. Die Ergebnisse einer Arbeit von RIEDEL (Dissertation, Stuttgart, 1949) über die Theorie der KIKUCHI-Bänder werden der Theorie von ARTMANN (C. 1950. I. 20) gegenübergestellt. ARTMANN berechnete im Sinne des LAUESchen Reziprozitätssatzes die „Beleuchtung“, welche die Atome der dichtest besetzten Netzebenen erfahren, wenn aus dem Winkelbereich eines Bandes von außen auf den Kristall eingestrahlt wird. Seine Überlegung läßt sehr große Beleuchtungsdichten erwarten. Auf den Einwand eines der Vff. erweiterte ARTMANN durch einen weiteren Näherungsschritt seine Theorie, die so als dynam. Vielstrahlproblem eine sehr befriedigende Deutung vieler Bänder liefert. Vff. zeigen, daß aber durchaus nicht alle KIKUCHI-Bänder die Wrkg. einer komplizierten Vielstrahlkopplung sind. Oft genügt eine Beschränkung auf den Zwei- bzw. Dreistrahl-Fall. Die Theorie ARTMANNs ist offenbar auf den Fall sehr tiefer, die vorliegende Theorie auf den Fall seichterer Potentialrinnen der für das Band verantwortlichen Netzebenen beschränkt. Beide Fälle sind experimentell durch charakterist. Intensitätsverläufe unterschieden. (Ann. Physik [6] 6. 105—09. 1949. Stuttgart, Inst. für theoret. u. angew. Phys.) SPEER. 181

Kurt Artmann, *Warum wird ein Kikuchi-Band durch zwei scharfe Kanten begrenzt?* Vff. gibt eine Vervollständigung seiner allg. Theorie der KIKUCHI-Bänder (C. 1950. I. 20). Der Ausbau erfolgt in der Richtung, daß jetzt auch die experimentell beobachteten scharfen Kanten der KIKUCHI-Bänder erklärt werden können. Die vom streuenden Atom ausgehende Kugelwelle denkt man sich in ebene Elementarwellen aller Fortschreitungsrichtungen zerlegt. Dann wird die in Richtung des KIKUCHI-Kegels $\nu = 3$ verlaufende Elementarwelle vom Oberflächengitter des Kristalls teilweise um eine Ordnung gebeugt.

Da die schwache Intensität dieser gebeugten Welle an der Stelle: x -Komponente des Wellenvektors $= \pi/a$ rasch veränderlich ist als Funktion ihrer Fortschrittrichtung, so verursacht sie hier eine Kante. Die rechner. Behandlung bedient sich nicht der tatsächlichen Wellenvorgänge, sondern unter Ausnutzung des Reziprozitätssatzes der Wellenmechanik der reziproken Prozesse. Wesentlich ist, daß nun auch die Eigenfunktionen der im period. Potentialfeld freien Elektronen in Rechnung gestellt werden. Bei der Auswertung wird ein Näherungsverf. benutzt u. abschließend der Zusammenhang zwischen der elementaren Theorie u. den Rechnungen gezeigt. (Z. Physik 128. 533—47. 1949. Hamburg, Univ., Inst. für physikal. Chemie.) SPEER. 181

Sch. Sch. Rasskin, A. W. Ssetschkarew und F. I. Skripow, *Über einige mögliche Besonderheiten in der Dynamik von molekularen Kristallgittern*. Es werden die Schwingungen ebener eindimensionaler Molekularkristalle theoret. untersucht, wobei dem Molekül zwei translator. u. ein rotator. Freiheitsgrad gelassen werden. In die Lsgg. gehen Molekülmasse u. Trägheitsmoment ein. Die Symmetrie bedingt in einigen Fällen, bes. wenn das Molekül in einem Inversionszentrum liegt, eine Unterteilung der Schwingungen in translator. u. rotatorische. Es wird auf weitere Fälle hingewiesen, in denen diese Unabhängigkeit im wesentlichen erhalten bleibt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. 837—40. 11/6. 1949. Leningrad, Shdanow-Univ., Physikal. Inst.) SCHUBERT. 181

Charles P. Fenimore und Arthur Thraillkill, *Die wechselseitige Änderung des Habitus von Natriumchlorid- und Zwitterionen-Kristallen*. Vff. untersuchten zunächst den Einfl. verschied. Aminosäuren auf den Habitus der in Ggw. dieser Aminosäuren erhaltenen NaCl-Kristalle. Z. B. scheidet eine gesätt. wss. NaCl-Lsg., die 10% Glycin (I) enthält, NaCl-Kristalle aus, die in etwa gleicher Menge kub. bzw. dodekaedr. sind. Bei Anwesenheit von 15% I entsteht nur die dodekaedr. Form; wird hierbei der p_H -Wert aber durch HCl- bzw. NaOH-Zusatz von 7 auf 1,3 erniedrigt bzw. auf 10,8 erhöht, so bilden sich fast wieder nur kub. Kristalle. Harnstoff (II) in 15% ig. Lsg. gibt kub. u. oktaedr. Kristalle; HCl hat hier keinen Einfluß. Pyridinbetain, $C_6H_9NCH_2COOH$ (III, 40%), verhält sich ohne HCl wie II, mit HCl entsteht die kub. Form. β -Alanin (IV) liefert Verstümmelungen aus kub. u. oktaedr. Kristallen (auch bei Ggw. von NaOH); bei HCl-Zusatz Bldg. von kub. Kristallen. α -Alanin, Betain, α -Amino-*n*-valeriansäure u. ϵ -Amino-*n*-capronsäure sind ohne Einfl. auf die Kristallform des NaCl. I zeigt einen nur geringen Effekt bei Verwendung von KCl statt NaCl, III + KCl bzw. IV + KCl verhalten sich ähnlich, aber nicht so ausgeprägt, wie IV + NaCl. Bei NaBr wurde kein Effekt beobachtet. Ferner wurde umgekehrt der Einfl. von NaCl auf die Kristallform der Zwitterionen untersucht. Bei I wurde so durch opt. Goniometrie das Auftreten der {100}-Ebene beobachtet (Dodekaeder), die bei Abwesenheit von NaCl nicht auftrat (monoklin). Bei III wurde kein Effekt festgestellt, IV aus W. allein gibt nur {010}, mit NaCl aber orthorhomb. Kristalle mit {010}, {210} u. {101}. Der Vgl. der Atomabstände in I u. IV mit jenen des NaCl zeigt, daß die Erscheinungen durch die geomet. Verhältnisse der einzelnen Kristalle bedingt sind. Röntgenaufnahmen an IV ergeben für die Elementarzelle (8 Moll. pro Zelle) $a = 9,82$, $b = 13,45$, $c = 6,04$, Raumgruppe Pbc_a. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2714—17. 16/8. 1949. Aberdeen Proving Ground, MD., Ballistic Res. Labor.) FUCHS. 190

O. Ss. Iwanow und M. A. Skrjabina, *Untersuchung des Aufbaus der Legierungen Fe-Co-Al-NiAl*. Im Syst. Fe-Ni-Al (ebenso im Syst. Fe-Co-Al) stellen die hochkoerzitativen Legierungen sehr disperse Gemenge der Phasen α -Fe (Ni, Al) = β u. NiAl (Fe) = β_2 dar. Das Zweiphasengebiet $\beta + \beta_2$ geht durch den ganzen Schnitt Fe-CoAl-NiAl des quaternären Syst. Fe-Co-Ni-Al. Man findet eine dauernde Verengung beim Übergang vom Schnitt Fe-NiAl zum Schnitt Fe-CoAl. Oberhalb 970° besteht eine ununterbrochene β -Phase. Auf drei Schnitten Fe-(Co_{1/2}, Ni_{1/2})Al, Fe-(Co_{1/4}, Ni_{3/4})Al u. Fe-(Co_{1/4}, Ni_{3/4})Al wird Sättigungsmoment, Koerzitivfeldstärke u. spezif. elektr. Widerstand gemessen. H₀ hat sein Maximum immer in der Mitte des β - β_2 -Feldes. Die β_2 (Fe)-Phase verliert ihren Zimmertemperatur-Ferromagnetismus bei 5—6 Gew.% Fe. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 337—42. Juli/Aug. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) SCHUBERT. 197

I. Larson, R. W. Moulton und G. L. Putnam, *Physikalische Eigenschaften von aus chloridhaltigen Bädern abgeschiedenem Eisen*. In Hinsicht auf den Elektroformprozeß untersuchen Vff. die mechan. Eigg. von Eisenproben, die sie aus (100 g/Liter FeCl₂ + 100 g/Liter CaCl₂)-Bädern elektrolyt. abscheiden. Es werden der Einfl. der Stromdichte, der Temp., des p_H -Wertes u. des Geh. an Fe⁺⁺⁺-Ionen auf die BRINELL-Härte, Zugfestigkeit u. prozentuale Dehnung untersucht. Ein Steigen der Stromdichte beeinflusst die Härte nur wenig, bewirkt eine leichte Minderung der Zugfestigkeit, dagegen eine Zunahme der prozentualen Dehnung. Hinsichtlich des Temperatureinfl. ergibt sich für die Zug-

festigkeit ein Optimum bei 97°. Ein Rückgang des p_H -Wertes hat bei den angegebenen Versuchsbedingungen eine beträchtliche Steigerung der Zugfestigkeit u. der prozentualen Dehnung zur Folge. Eine Zunahme der Fe^{+++} -Ionenkonz. bis zu 0,72 g/Liter bewirkt eine erhebliche Steigerung der Zugfestigkeit. (J. electrochem. Soc. 95. 86C—91C. April 1949. Seattle, Wash., Univ. of Washington.)

ENDRASS. 200

Günther Leibfried und Kurt Lücke, *Über das Spannungsfeld einer Versetzung*. Zur Berechnung des Spannungsfeldes einer Versetzung wird unter der Annahme eines ebenen Verzerrungszustandes die Versetzung durch einen Hohlzylinder ersetzt, aus dem parallel zu einer Mantellinie (y -Richtung) eine Scheibe mit der Dicke des Atomabstandes λ in der Gleitrichtung (x -Richtung) herausgeschnitten u. der dann wieder an den Endflächen zusammengefügt wird. Mit Hilfe der AIRYSchen Spannungsfunktion wird die Lsg. aufgestellt, welche einen spannungsfreien Innenrand des Zylinders ergibt. Es wird gezeigt, daß sich derselbe Spannungszustand auch in der von TAYLOR angegebenen Weise ergibt, wenn man den Zylinder längs der x -Achse aufschneidet u. die Enden um den Betrag λ gegeneinander verschiebt. Die von TAYLOR angegebene Lsg. gibt jedoch keinen spannungsfreien Innenrand des Zylinders u. keine Gitterdilatationen, was in Wirklichkeit nicht zutreffen kann. Es wird gezeigt, daß die Lsg. der Vff. mit der von PEIERLS unter näherungsweise Berücksichtigung der atomist. Struktur der Kristalle erhaltenen Lsg. prakt. übereinstimmt. (Z. Physik 126. 450—64. 1949.)

KOCHENDÖRFER. 200

D. P. Smith, *Hydrogen in Metals*. London: Cambridge Univ. Press. 1949. (XIV + 368 S.) s 55.—

B. Anorganische Chemie.

F. F. Mikus und F. J. Poss, *Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Selenwasserstoff*. Die Gleichgewichtskonstanten für den Zerfall des Ammoniumhydrogenselenids gemäß der Rk. $NH_4HSe_{fest} \rightleftharpoons NH_3_{gasf.} + H_2Se_{gasf.}$ wurden im Temperaturbereich 15—30,1° bestimmt. Wenn der Überschuß an NH_3 bzw. H_2Se ausgetrieben wird, ist $P_{NH_3} = P_{H_2Se} = P/2$, wobei P der beobachtete Gleichgewichtsdruck ist; die Gleichgewichtskonstante wird dann $K_p = (P/2)^2$. — Für die Bestimmungen mit überschüssigem NH_3 bzw. H_2Se sind der Gesamtdruck u. die Partialdrücke abgeleitet. Die Werte für K_p sind bei den Bestimmungen mit überschüssigem Gas von gleicher Größenordnung wie bei den Verss. mit Austreiben des Gasüberschusses. Der aus K_p mittels der VANT HOFFSchen Gleichung gewonnene Wert von ΔH für die Rk. ist 27600 cal im angegebenen Temperaturbereich. — Der bei der Anlagerung von H_2Se an NH_3 gebildete weiße kristalline Stoff, der wegen seiner Zersetzlichkeit durch Spuren Luft bei der Analyse Schwierigkeiten macht, muß, da die Gase Mol. für Mol. reagieren, NH_4HSe sein. — Es wird eine App. mit 2 durch ein Glasrohr miteinander verbundenen HEMPELSchen Büretten für die Bestimmungen mit Austreiben des Gasüberschusses beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 429—31. Febr. 1949. Houghton, Mich., Michigan Coll. of Mining and Technol., Chem. Dep.) v. DECHEND. 239

Ja. A. Fialkow und I. D. Musyka, *Physikalisch-chemische Untersuchung des Systems Benzamid-Jodchlorid*. Vff. geben experimentelle Ergebnisse über die spezif. elektr. Leitfähigkeit [Maximum bei 9 Mol-% $C_6H_5CCNH_2$ (I)], deren Temperaturkoeff. (fast senkrechter Anstieg bei 30 Mol-% von I), die D., die mol. elektr. Leitfähigkeit, sowie über die elektrolyt. u. kryoskop. Eigenschaften. Nach der Meth. der therm. Analyse konnte die Bldg. einer Komplexverb. der Zus. $C_6H_5CONH_2 \cdot JCl$ (II) nachgewiesen werden. Die gleiche Komplexverb. bildet sich auch in Nitrobenzollsg. des Syst., wobei aus den Ergebnissen anzunehmen ist, daß sich II in einem assoziierten Zustand, in Form von dimeren Moll. befindet. Die Unters. der Elektrolyse u. der Ionenwanderung von II in Nitrobenzol ergab, daß die dimeren Moll. nach folgendem Schema in Ionen dissoziieren: $(C_6H_5CONH_2 \cdot JCl)_2 \rightleftharpoons [(C_6H_5CONH_2)_2J]^+ + [JCl_2]^-$. Für das monomere Mol. ist gleichfalls eine Ionenform $[C_6H_5CONH_2 \cdot J]Cl$ anzunehmen. Die Struktur des dimeren Ions wird diskutiert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1416—28. Aug. 1949. Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR, Labor. für Komplexverbindungen.)

AMBERGER. 251

George W. Rathjens jr. und Kenneth S. Pitzer, *Lösungen von Diboran in Ammoniak*. B_2H_6 wurde zu festem NH_3 , das sich in einer calorimet. App. befand, dest. u. nach Zufügung elektr. gemessener Energie ein dadurch bestimmter Anteil geschmolzen u. die dazugehörige Gleichgewichtstemp. bestimmt. Diese bei etwa 195° K durchgeführten Messungen der Schmelzpunktniedrigung ergeben nur die Ggw. von $B_2H_6 \cdot NH_3$. Dissoziation oder Assoziation konnte nicht festgestellt werden. Die bei der Rk. von B_2H_6 (fl.) mit festem NH_3 entwickelte Wärme wurde zu $15,9 \pm 1,2$ kcal pro Mol B_2H_6 festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2783—85. 16/8. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California, Chem. Dep.)

SCHÜTZA. 271

Harry Hahn und Heinz Mühlberg, *Metallamide und Metallnitride*. 20. Mitt. *Das System Eisen-Nickel-Stickstoff*. (19. Mitt. vgl. C. 1950. I. 681.) An Fe-Ni-Legierungen mit 10—95 Atom-% Fe werden Azotierungs-Vers. im NH_3 -Strom bei Temp. zwischen 300 u. 1000° durchgeführt. Die Ni-reichen Legierungen nehmen wesentlich geringere N_2 -Mengen auf als die Legierungen mit hohen Fe-Gehalten. Die höchsten N_2 -Aufnahmen liegen zwischen 350 u. 600°, u. zwar mit steigenden Fe-Gehh. bei höheren Temperaturen. Durch Vorbehandlung der Legierungen mit NH_3 bei 600—800°, Abschrecken auf Zimmertemp. u. nochmaliges Azotieren bei 400—500° wird die N_2 -Aufnahme wesentlich erhöht. — Die röntgenograph. Unters. der azotierten Legierungen zeigte folgende Phasen: bei den Legierungen von 10—70 Atom-% Fe eine kub.-flächenzentrierte Legierungsphase u. eine kub.-flächenzentrierte Nitridphase, bei den Fe-reicheren Legierungen außerdem noch eine kub.-raumzentrierte Legierungsphase u. bei hohen N-Gehh. eine hexagonale Nitridphase. Die kub.-flächenzentrierte Legierungsphase, die bei allen azotierten Legierungen mit N-Gehh. unter 5% auftritt u. dem γ -Fe entspricht, hat gegenüber den reinen Fe-Ni-Legierungen eine viel größere Gitterkonstante, was durch Aufnahme von N in fester Lsg. erklärt wird; die Löslichkeit des N wächst mit dem Fe-Geh. der Legierung. Die kub.-raumzentrierte Legierungsphase wird nur bei N_2 -Konz. bis zu 3% u. Azotierungstemp. bis 450° beobachtet; sie entspricht dem α -Eisen u. vermag nur geringe Stickstoffmengen zu lösen. Die kub.-flächenzentrierte Nitridphase, die in allen untersuchten azotierten Legierungen auftritt, entspricht dem Fe_4N ; vom Fe_4N ausgehend kann das Fe weitgehend (wenigstens bis 90%) durch Ni ersetzt werden. Die Phasenbreiten der kub.-flächenzentrierten Nitridphase der einzelnen Legierungen werden erörtert. Die hexagonale Nitridphase entspricht dem Fe_2N ; in den von Fe u. Ni gebildeten ternären Nitriden kann das Fe nur bis etwa 30 Atom-% durch Ni ersetzt werden. — Die azotierten Legierungen sind therm. sehr unbeständig (Zers. zwischen 400 u. 500°); die Ni-reichen Legierungen geben den N bei tieferen Temp. ab als die Fe-reichen. (Z. anorg. Chem. 259. 121—34. Juli 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst., Abt. für anorgan. Chem.)

v. DECHEND. 346

H. M. Richardson und G. R. Rigby, *Das Vorkommen von Eisencordierit an Hochofenbesätzen*. Zunächst unterziehen Vff. die schwarze Hochofenschlacke aus der Zone 2 einer genauen Unters., u. zwar röntgenograph., petrolog. u. chemisch. Die Analyse ergab: SiO_2 38,20%, TiO_2 0,64%, das gesamte Eisen als Fe_2O_3 27,07%, Al_2O_3 32,89%, CaO 0,59%, MgO 0,68%, K_2O 0,74%, Na_2O 0,50%. Unter dem Mikroskop fielen zahlreiche farblose Kristalle in glasiger Grundmasse auf, zweiachsig, negativ, gerade Auslöschung, $\alpha = 1,539$, $\gamma = 1,555$. Einige Kristalle zeigten komplizierte Zwillingsbildung. Pulveraufnahmen ergaben Linien von künstlichem Cordierit, u. zwar einem Eisencordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Mkr. u. röntgenograph. ließen sich geringe Gehh. an *Mullit* u. *Herzynit* nachweisen. Einige Vers. ergaben, daß beim Erhitzen auf 1200° der Eisencordierit sich vollständig in *Eisen-(III)-oxyd*, *Cristobalit* u. *Mullit* umwandelt. — In einem weiteren Kapitel wird auf die in der Literatur angegebenen Berichte über den Eisencordierit hingewiesen. Vff. berichten dann ferner eingehend über ihre Vers., Eisencordierit im Labor. herzustellen, außerdem über das Vorhandensein von Eisencordierit in feuerfestem Material u. seine reversible therm. Ausdehnung. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 28. 547—56. Juni 1949. Stoke on Trent, British Ceramic Res. Assoc.) RÖSING. 346

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Rudolf Mosebach, *Eine Differenzmethode zur Erhöhung der Meßgenauigkeit und Erweiterung des Meßbereiches normaler Drehkompensatoren*. Bei der Ermittlung von kleinen u. großen opt. Gangunterschieden I_{r} kann durch Messung einer Summe von Unterschieden oder eines Restgangunterschiedes I_{r} der Meßwert stets in den besten Meßbereich des jeweils benutzten Kompensators gerückt werden. Hierdurch wird meist eine höhere Genauigkeit erzielt als bei der direkten Ermittlung durch Kompensation auf $I_{\text{r}} = 0$. Außerdem wird der Meßbereich der Drehkompensatoren hierdurch erweitert. (Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 2. 167—71. 1949.) SPANGENBERG. 372

Rudolf Mosebach, *Ein einfaches Verfahren zur Erhöhung der Meßgenauigkeit kleiner optischer Gangunterschiede*. (Vgl. C. 1950. I. 958 u. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß die Messung kleiner opt. Gangunterschiede zwischen 0 u. $\lambda/2$ im Na-Licht (oder anderem monochromat. Licht) durch Kompensation auf einen Restgangunterschied $I_{\text{r}} = 1\lambda$ u. 2λ nicht nur eine mögliche Meßart darstellt, sondern auch wesentlich genauer ist als die übliche Kompensation auf $I_{\text{r}} = 0$. (Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 2. 172—75. 1949.) SPANGENBERG. 372

D. P. Sserdjutschenko, *Pektolith vom Nordkaukasus*. Der Pektolith (I) vom nordkaukas. Fluß Malka hat in den großen Adern ein langgestreckt prismat. Aussehen mit

deutlichen, parallelen, gradlinigen Spaltrissen. In den kleineren Adern ist er schuppig-faserig oder nadelartig. In der Gabbro-Noritmasse ersetzt er Plagioklas u. Pyroxen u. tritt in strahligen Aggregaten, gekrümmten Bündeln, Flecken u. Schuppen aus. Er ist 2-achsig, positiv, nach N_g entwickelt, mit gerader Auslöschung u. hellen Interferenzfarben. Im Immersionspräp. ist $N_g = 1,631 \pm 0,001$; $N_m = 1,601 \pm 0,001$; $N_p = 1,592 - 0,001$; $N_g - N_p = 0,039$. Auf dem FEDOROW-Tisch ist $2V = +40^\circ$. In kalter HCl ist I zersetzlich; $n_D^{20} = 2,812$. Die Erhitzungskurve besitzt bei $700-730^\circ$ einen dem Austritt von Konstitutionswasser entsprechenden scharfen endothermen Haltepunkt u. einen durch die Ggw. von Calcitbeimengung bedingten schwachen Knick bei $790-830^\circ$. Zwischen $300-600^\circ$ tritt W. vom Zeolithtypus aus. Beim Glühen bei 900° zerfällt I in kleine Tropfen u. Filme geschmolzenen Glases von schneeweißem anisotropem Ca-Silicat mit gerader Auslöschung, positiver linearer Ausdehnung u. sehr geringer Doppelbrechung. Nach den opt. Eigg. nähert sich die Neubldg. stark dem Devitrit. Aus der therm. u. chem. Unters. folgt die empir. Formel $(OH)_{n_1} \cdot Na_2Ca_5Si_7O_{19} + 0,4 H_2O$, die sich von der Formel des gewöhnlichen I nach BELJANKIN u. IWANOWA durch eine zusätzliche $CaSiO_3$ -Gruppe unterscheidet. Der Nordkaukasus-I ist mit gewöhnlichem I u. Wollastonit isomorph. Die I-Bldg. nach den Zerfall u. die Pektolithisierung der gesteinsbildenden Gabbro-Noritminerale erfolgten postmagmat. u. pneumato-hydrothermal. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 67, 725-28. 1/8.1949.) LEBTAG 380

Ja. Ja. Jarshemski, *Über den sekundären Quarz in halitischen Gesteinen*. Im Halit-Gestein von Nowo-Karlagan u. Stebnik wird epigenet. Quarz (I) festgestellt, dessen Bldg. in Beziehung zum benachbarten Salzton steht, wo in einigen Bezirken eine deutliche Biotitverdrängung durch Chlorit beobachtet wird. Hierbei wird I als feinste unregelmäßige Mikroanhäufung in der feinkörnigen Tonsubstanz u. in größeren Körnern nahe des Salztons abgetrennt. Diese neben der autigenen Hydroglimmerbldg. u. a. nicht erfassbaren Prozesse verlaufende I-Bldg. erfolgt wahrscheinlich nach $2 MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgO \cdot MgCl_2 + 2 HCl$ u. Biotit + HCl \rightleftharpoons Chlorit + H_2SiO_4 . H_2SiO_4 kann nicht migrieren, wird entwässert u. fällt im Salzton oder in den benachbarten Mikrorissen aus. Möglicherweise fällt nicht sofort I aus, sondern isotrope Gele des in Ggw. des Halits nicht feststellbaren Opals. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 66, 915-18. 11/6. 1949. Allunions-wiss. Forschungs-Inst. für Halurgie des Ministeriums der chem. Ind. der UdSSR.) LEBTAG 380

G. M. Gad und L. R. Barrett, *Die Konstitution einiger ägyptischer Tone*. Die hier untersuchten Tonproben stammen von Aswan in Ober-Ägypten u. von der Halbinsel Sinai. Zunächst wird außer einer makroskop. petrograph. Unters. der freie Quarz bestimmt. Zur Erkennung der Tonminerale werden chem. Analysen durchgeführt. Weißer Aswan-Ton: SiO_2 (total) 50,54%, freier Quarz 20%, SiO_2 (gebunden) 30,54%, Al_2O_3 32,0%, H_2O 10,05%; roter Aswan-Ton: SiO_2 (total) 53,53%, freier Quarz 18%, SiO_2 (gebunden) 35,53%, Al_2O_3 27,0%, H_2O 11,05%; Sinai-Kaolin: SiO_2 (total) 29,10%, freier Quarz 8%, SiO_2 (gebunden) 21,10%, Al_2O_3 36,0%, H_2O 14,0%. Kationenaustausch-Messungen durch Elektrodialyse u. die Meth. von R. H. BRAY u. F. M. WILLHITE (Ind. Engng. Chem. analyt. Edd. 1. [1929.] 144) ergaben für den weißen Aswan-Ton 4,7 (Milligramm Äquivalent auf 100 g des Tonmaterials), den roten Aswan-Ton 7,1 u. den Sinai-Kaolin 2,6. Um die einzelnen Mineralien identifizieren zu können, wurden 3 Methoden angewandt: Die Stufen der Dehydratation beim Erhitzen, die differentielle therm. Analyse u. die Röntgen-(Pulver)-Analyse. Die Ergebnisse der beiden ersten Methh. sind graph. wiedergegeben. Die Röntgenunters. stimmen im wesentlichen mit ihnen überein. Es zeigt sich, daß das hauptsächlichste Tonmineral in einer Anzahl von diesen Tonen im Charakter zwischen Kaolinit u. Halloysit liegt. Vff. weisen in diesem Zusammenhang auf die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der in den letzten Jahren durchgeführten Unters. hin. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 28, 587-97. Juni 1949. London, Imperial Coll. of Science and Technol. Dep. of Chem. Engng. and Appl. Chem.) RÖSING 380

Je. Ja. Jarshemskaia, *Über die substantielle Zusammensetzung von Salztonen*. Den wasserunlös. Hauptbestandteil der Salztonen bilden die autigenen mikrokörnigen Carbonate (I) der Dolomit-Ankerit-Magnesitreihe u. Anhydrit (II), bei den Sulfat- u. K-Gesteinen auch Polyhalit. Der terrigene Teil ist oft unbedeutend u. besteht in der Tonfraktion ($< 0,001$ mm) gewöhnlich aus Hydroglimmer (III). Beigemengt sind häufig Glimmer, Chlorit (IV), Quarz (V), Feldspat (VI). Die eigentlichen Salztonen mit 25% leichtlös. Salze enthalten vorwiegend III, IV, V, VI. I u. II sind von untergeordneter Bedeutung. Die Salzmergel mit nicht über 25% leichtlös. Salze enthalten über 50% I u. II mit wechselnden Mengen III, IV, V, VI. Die Mischgesteine bestehen je zur Hälfte aus in W. lös. u. unlös. Salzen. Die Salzgesteine (gewöhnlich halit.) enthalten über 75% leichtlös. Salze u. unter 25% auto- u. terrigene Mineralien. Die Zus. des wasserunlös. Restes ist ähnlich. Salzgestein-III unterscheidet sich von dem in der Literatur beschriebenen durch die Ggw.

von viel W., RO u. Na₂O. 2 Halit-, 1 Gips-u. 4 K₂O-Lagerstätten werden genau beschrieben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. 919—21. 11/6. 1949. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Halurgie.) LEBTAG. 380

—, *Abbau von Niobmineralien im Kaiserstuhl*. Im zentralen Kaiserstuhl ist ein größeres, abbauwürdiges Vork. an Nb-haltigem Marmor mit einem ungefähren Mindestgehalt von 0,2% Nb₂O₅. Es handelt sich dabei um den oktaedr. *Koppit* u. den hexaedr. *Dysanalyt*. (Chemie-Ing. Techn. 21. 120. März 1949.) HENTSCHEL. 384

Roland Dane Parks and others, Examination and valuation of mineral property. 3rd ed. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Press. 1949. (519 S.) \$ 5.—

Lewis Lomax Nettleton, Geophysical case histories; Vol. 1. Tulsa 1, Okla.: Soc. of Exploration Geophysicists. 1949. (688 S.) \$ 7.—

Hans Schnelderhöhn, Einführung in die Kristallographie. Freiburg: Karl Alber. 1949. (XVI + 360 S.; 102 S. m. Abb.; m. 2 Tab., 32 Taf. u. 458 Abb.) gr. 8°. DM 40.—

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

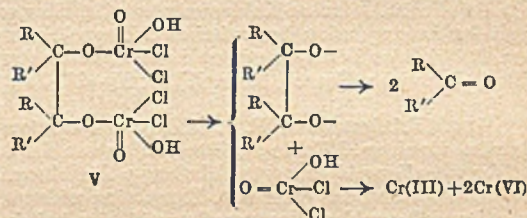
D. P. Craig und Allan Maccoll, *Der nicht-benzoloide aromatische Kohlenwasserstoff Pentalen, eine theoretische Betrachtung*. (Vgl. COULSON u. RUSHBROOKE, C. 1940. II. 2872.) Theoret. Behandlung des hypothet. KW-stoffes *Pentalen* (I) nach der Valenzbindungs-(V. B.) u. Molekularbahn- (molecular, orbital, M. O.)-Meth. führt zu verschied. Werten für die einzelnen Bindungsordnungen. Wie Vff. zeigen, liegt der Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse in den Symmetrieeigg. von I (D_{2a}). Aus diesen folgt für die Wellenfunktion des Grundzustandes der π -Elektronen eine gewisse Asymmetrie, d. h. die Verteilung der π -Elektronen über das Mol. ist nicht gleichmäßig, sondern es tritt an einzelnen Stellen Anhäufung, an anderen Verarmung ein, wie sie bei *Azulen* (II), *Bzl.* oder anderen arom. KW-stoffen nur beim Anregungszustand beobachtet wird. Da nun solche ungleichmäßigen Elektronenverteilungen nur bei der V. B.-Meth., nicht aber bei der M. O.-Meth. berücksichtigt werden, liefert nur die erste in diesem Fall richtige Werte für die Bindungsordnungen. Wie für I trifft dies auch für das hypothet. *Heptalen* zu. — Ob u. wie diese Symmetrieeigg. des Grundzustandes von I eine Erklärung dafür bieten können, daß I weder in der Natur gefunden noch bisher dargestellt werden konnte, ist nicht klar. Die nach der V. B.-Meth. berechnete Resonanzenergie des Mol. ist von ungefähr gleicher Größe wie bei II u. liegt etwas unter der des Bzls., der Energieunterschied zwischen Grund- u. Anregungszustand bei I würde für eine Absorption bei ~ 6600 Å sprechen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 964—71. April. London, Univ. Coll.) KRESSE. 400

Robert L. Burwell jr., *Stereochemische Verhältnisse bei der Sulfatierung von optisch-aktivem sekundären Butylalkohol*. Die geringen Ausbeuten der bei der Rk. von sek. Alkoholen mit *Sulfaminsäure* (I) entstehenden Prodd. können im Fall des sek.-*Butylalkohols* bei 100° durch Zugabe von *Pyridin* gesteigert werden, wobei das Prod. zu 100% opt. aktiv ist. Auf diesem Wege können die Alkaliverbb. des sek.-Butylsulfats hergestellt werden, die sich im Gegensatz zum Ba-Salz bei Zimmertemp. nicht zersetzen. Hinzu kommt die leichtere Anwendungsweise von I gegenüber dem ebenfalls verwendeten SO₃ u. Chlorsulfonsäure. Vf. deutet die Rk. als eine durch das O-Atom veranlaßte Verschiebung des NH₃ u. Übergang des Protons der (OH)-Gruppe zum NH₃ unter Bldg. des NH₄⁺. Pyridin wirkt als Protonenacceptor u. sein Ion als Protonendonator, wodurch die Aktivierungsenergie wahrscheinlich herabgesetzt wird. — *Na-sek.-Butylsulfat*, $[\alpha]_D^{25} + 5,47$, bezogen auf einen Alkohol mit $[\alpha]_D^{25} + 5,60$. Reiner sek.-Butylalkohol mit $[\alpha]_D^{25} + 10,97$ gab ein Na-Salz mit $[\alpha]_D^{25} + 10,7$. — (+)-*Ba-sek.-Butylsulfat*, durch Dest. von Dioxan, SO₃ u. (+)-sek.-Butylalkohol in Äthylchlorid u. Eingießen des Prod. in BaCO₃, $[\alpha]_D^{25} + 4,38$. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1769—71. Mai 1949. Evanstone, Ill., Chem. Labor. of Northwestern Univ.) SCHIPKE. 400

William McBride, Ronald A. Henry und G. B. L. Smith, *Löslichkeit von Nitroamino-guanidin*. Die Löslichkeit (L) von *Nitroamino-guanidin* (I) in H₂O wird bei p_H 6,4 (bei 30°) in Übereinstimmung mit der Gleichung: $\log L \text{ in g in } 100 \text{ g H}_2\text{O} = (-1916,7/T) + 5,9632$ zwischen den Temp. 10—50° gefunden. Im Phosphatpuffer (p_H 6,96—7,04 bei 30°) liegen die L-Daten 6% höher: $\log L \text{ in g in } 100 \text{ g H}_2\text{O} = (-1914/T) + 5,9801$. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von I vom p_H zeigt dessen amphoteren Charakter. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2937—38. 16/8. 1949. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) HECHT. 400

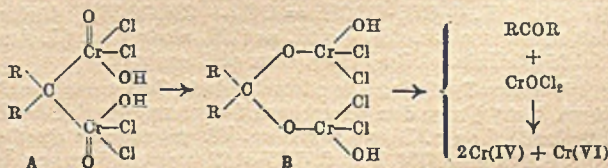
I. N. Kaganow, *Löslichkeit von Zucker in reinem Wasser*. Vf. entwickelt neue Gleichungen zur Berechnung der Löslichkeit von Zucker in reinem Wasser. In einer Tabelle sind die neu berechneten Werte im Vgl. zu den nach HERZFELD u. CRUTH bestimmten für Temp. von 20—80° wiedergegeben. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 23. Nr. 2. 27—28. Febr. 1949.) R. RICHTER. 400

R. Slack und William A. Waters, *Untersuchung des Mechanismus der Oxydation mit Chromsäure*, 3. Mitt. *Glykolspaltung mit Chromsäure und Chromylchlorid*. (2. vgl. C. 1950. I. 30.) Vff. haben die Oxydation verschied. Glykole mit CrO₃ (I) bzw. CrO₂Cl₂ (II) untersucht. Ähnlich wie *Pb-Tetraacetat* (III) können I u. II die —C(OH)—C(OH)—Bindung aufspalten unter Bldg. von Aldehyden bzw. Ketonen. Bei I sind die Ausbeuten im allg. schlecht, nur *Pinakon* wird — wie auch durch KMnO₄ — glatt zu *Aceton* oxydiert, sonst erfolgt in verd. H₂SO₄ — oder in Eisessig als Haupt-Rk. die übliche Oxydation zu Diketonen u. weiter zu Säuren. Es konnten jedoch bei der Rk. von I mit *Äthylenglykol Formaldehyd*, mit *2,3-Butylenglykol Acetaldehyd* u. mit *Octan-4,5-diol Propionaldehyd* nachgewiesen werden. Wichtig für diese Reaktionsart von I ist, daß die Glykolspaltung nur in Ggw. von freier Säure durchgeführt werden kann. *tert.-Butanol* wird unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen, *2-Oxytriäthylamin* — im Gegensatz zu seiner Rk. mit III — an der C-N-Bindung zu NH(C₂H₅)₂ u. *Glyoxal* gespalten, ebenso N(C₂H₅)₃ zu Acetaldehyd u. C₆H₅N(CH₃)₂ zu Formaldehyd. — II bildet in CCl₄ mit Glykolen braune, unlösl. Komplexe, die 2 Moll. II auf 1 Mol. Glykol enthalten. Durch W. werden diese Komplexe zers., es entstehen Oxoverbb., in der Lsg. können neben Cr(III)-Ionen auch noch Cr(VI)-Ionen nachgewiesen werden. Da solche Komplexe sowohl bei der Rk. von *meso-Hydrobenzoin* (IV) wie auch von *rac.-Hydrobenzoin* (IVa) gebildet werden, ist eine *cis-Konfiguration* der Glykole für ihre Bldg. unwesentlich. Werden die Komplexe mit FeSO₄-Lsg. zers. u. die gebildeten Oxoverbb. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin abgefangen, oder wird Eisessig als Lösungsm. angewendet u. analog aufgearbeitet, so ergibt die Oxydation gute Ausbeuten an Oxoverbb., so aus IV oder IVa *Benzaldehyd*, aus *Benzpinakon Benzophenon*. Aus den Analysen der Reaktionsgemische schließen Vff. auf folgenden Mechanismus der Glykolspaltung: Addition jeder Hydroxylgruppe des Glykols an eine Cr=O-Bindung je eines II-Mol.; Zers. dieser Komplexe unter Bldg. eines Biradikals u. eines Cr(V)-Derivats. Annahme einer intermediären cycl. Verb. wie bei III wird durch die Zus. des Komplexes ausgeschlossen, die Homolyse jedoch erfolgt wie bei III an den schwachen Bindungen von O zu den schweren Metallatomen, die zur Erzielung einer beständigeren Wertigkeitsstufe ein Bindungselektron auf eine ihrer inneren Elektronenbahnen schicken. Vff. weisen darauf hin, daß die Reaktionsfähigkeit von I zu II steigt, der Komplex V als 3. Glied dieser Reihe also am unbeständigsten sein sollte. (J. chem. Soc. [London] 1949. 594—99. März. Oxford, Dyson Perrins Labor.)



KRESSE. 400

R. Slack und William A. Waters, *Untersuchung des Mechanismus der Oxydation mit Chromsäure*. 4. Mitt. *Kinetik der Anfangsreaktion*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vff. erweiterten ihre Unters. der CrO₃-Oxydation von *Diphenylmethan* (I) in Eisessiglsg. in 2 Richtungen: einmal wurde aus der Reaktionsmischung *Chromiacetochromat* (II) isoliert, zum anderen zur Klärung des Rk.-Verlaufs — Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit, lange bevor alles CrO₃ verbraucht ist — die Anfangs-Rk. sorgfältig kinet. untersucht. Es ergab sich, daß diese Rk. von 2. Ordnung in bezug auf „akt.“ CrO₃ ist, 4 Äquivalente CrO₃ entsprechen dabei 1 Äquivalent „akt.“ Verbindung. In bezug auf I läßt sich die Anfangsoxydation als Rk. 1. Ordnung darstellen. In Analogie zur Oxydation von I mit CrO₂Cl₂ (vgl. ÉTARD, Ann. Chim. Phys. 22. [1881.] 218) kann man aus den Ergebnissen folgern, daß sich auch aus I u. 2 Moll. CrO₃ ein Komplex (A) bildet. Bei *Triphenylmethan* (III) enthält dieser Komplex nur 1 Mol. CrO₃, die Rk. ist daher von 1. Ordnung in bezug auf „akt.“ CrO₃; der entsprechende Komplex III-CrO₂Cl₂ konnte in CCl₄ isoliert werden. Für den Mechanismus der Oxydation von II nehmen Vff. an, daß der zuerst gebildete Komplex A C-Cr-Bindungen enthält, die sich unter Übergang Cr(VI) → Cr(IV) (Hereinnehmen von Bindungselektronen in die innere Elektronenschale des Cr in C-O-Cr-Bindungen im Komplex B umlagern. B wird durch W. gespalten zu *Benzophenon* u. Cr(III)- u. Cr(VI)-Verbb., bei III entsteht in analoger Weise *Triphenylcarbinol*. Als Neben-Rk. kann A auch in Radikale zerfallen, die von den Vff. früher nachgewiesen wurden. Auch aus diesen entsteht jedoch durch Wiedervereinigung unter Umlagerung B. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang der Anfangs-Rk. ist die Bldg. von A, Umlagerung zu B



verläuft rasch. Bei längerer Reaktionsdauer wird B wahrscheinlich durch Essigsäure selbst zers., das dabei gebildete Cr(VI) durch II-Bldg. abgefangen. — II, $\text{Cr}(\text{HCrO}_4)(\text{OCOCH}_3)_2$, aus einer I-Lsg. in Eisessig mit CrO_3 unter Kühlung, braunes, hygroskop. Pulver. Analog entstand aus CrO_3 u. J_2 in Eisessig *Chromacetojodat*, $\text{Cr}(\text{JO}_3)(\text{OCOCH}_3)_2$. — (J. chem. Soc. [London] 1949. 599—604. März.) KRESSE. 400

Gaston Berthier und Bernard Pullman, *Über den Vorgang der Autoxydation der Olefine*. Das Verf. der Molekularbahnen wird für die Unters. des Vorgangs der Bldg. von Hydroperoxyden der Olefine in α -Stellung im Verlaufe von Autoxydations-Rkk. angewandt. Die Theorie der Hyperkonjugation eignet sich bes. gut für die Erforschung dieses Vorganges. Die Zahl der freien Wertigkeiten eines zu einem organ. Mol. gehörenden C-Atoms stellt die Ergänzung der Summe der diesem Atom zugehörigen Bindungszahlen bis zur möglichen Höchstmenge dar. Eine entsprechende Zahl wird für die freien Wertigkeiten des CH_3 - oder CH_2 -Wasserstoffs aufgestellt. Prakt. entspricht die freie Wertigkeit von H_2 oder H_3 der Ergänzung der Bindungszahl $\text{C}=\text{H}_2$ oder $\text{C}=\text{H}_3$ auf den Wert 1 u. mißt also unmittelbar den Grad der Nichtsättigung der Gruppe $\text{C}=\text{H}_2$ oder $\text{C}=\text{H}_3$ u. bes. die Neigung dieser H-Atome, sich in Form von freien Radikalen vom Molekülskelett zu trennen, d. h. die relative Neigung zu Autoxydationsreaktionen. Die Diagramme, die die Verteilung der für verschied. Moll. erhaltenen Zahlen veranschaulichen, zeigen, daß die CH_2 -Bindung sich in bezug auf die Doppelbindung oder den arom. Kern in α -Stellung befindet, sich am meisten hyperkonjugiert u. daß ihre Elektronen die größte Verlagerung erleiden. Ein Vgl. des Grades der Hyperkonjugation der α - CH_2 -Gruppen für die verschied. Moll. ermöglicht es, die Unterschiede in der Geschwindigkeit ihrer Autoxydation zu erläutern. Die freie Wertigkeit der α - CH_2 -Wasserstoffe ist im Cyclohexen etwas höher als im Buten-1; es ist bekannt, daß Cyclohexen-KW-stoffe mehr zur Autoxydation neigen als die aliph. Äthylen-Kohlenwasserstoffe. Ebenso erklärt sich die bes. große Leichtigkeit der Autoxydation der zwischen 2 Doppelbindungen $\text{C}=\text{C}$ befindlichen CH_2 -Gruppen am Beispiel des Divinylmethans durch die sehr starke Hyperkonjugation dieser Gruppe. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 85—88. Jan./Febr. 1949. Paris, Inst. du Radium.) WESLY. 400

Lewis Friedman und W. F. Libby, *Die Heißatomchemie der Propylbromide*. Untersucht wurden die chem. Effekte des Rückstoßes von der durch die (n, γ) -Rk. auf ^{81}Br in Propyl- u. Isopropylbromid erzeugten Einfang- γ -Strahlung. Gefunden wurde, daß der Hauptteil des Radiobroms, das einer wss. Extraktion widersteht, Propylbromid ist. Das Verhältnis von Propylbromid zu Isopropylbromid, das bei der Bestrahlung von Propyl- oder Isopropylbromid gebildet wird, beträgt etwa 2,5. Die Bestrahlung von Propylbromid, das auf die Temp. von fl. N_2 abgekühlt worden war, erzeugte keine Änderung in der Ausbeute der beiden Radiobromide, verglichen mit den Ausbeuten bei Zimmertemperatur. In direktem Gegensatz hierzu war die Ausbeute der Dibromide (1,2- u. 1,3-Dibrompropan), die H-Substitution verlangen, bedeutend höher bei der tiefen Temperatur. Diese Ergebnisse werden gedeutet als Beweis dafür, daß Bromsubstitution eine Rk. ist, die hauptsächlich in dem Hochenergiegebiet auftritt, wo die chem. Bindungen zu vernachlässigen sind, u. daß ferner die H-Substitution in dem niedrigeren Energiegebiet vorkommt, wo die zurückprallenden Br-Atome mit dem Mol. als Ganzes kollidieren, u. zwar in einer unelast. Art. Die Differenz in der Temperaturabhängigkeit der zwei Typen von Substitutions-Rkk. scheint herzurühren von dem Unterschied in der Größe der beteiligten Energien. Die Tatsache, daß die Bestrahlung von Isopropylbromid 2,4 mal soviel Propylbromid als Isopropylbromid erzeugt, kann als weiterer Beweis für die extrem energet. Natur der Br-Substitutions-Rk. angesehen werden; das freie Radikal besitzt anscheinend genügend Energie um sich zu isomerisieren, bevor Rekombination in dem Lösungsm. eintritt. (J. chem. Physics 17. 647—52. Juli 1949. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Nuclear Studies.) GOTTFRIED. 400

Wallace Davis jr., *Methanbildung bei der Photolyse von Aceton bei 130°*. Unter den photochem. Zersetzungsprodd. von Aceton oberhalb 100° hatte man CO, Äthan u. auch Methan gefunden. Vf. bestimmte die Quantenausbeute der Methanbldg. bei 126—138° (bezogen auf die Ausbeute der CO-Bldg. = 1). Die Ausbeute schwankte bei den Verss. zwischen 0,4 u. 1,27 u. nahm zu bei abnehmender Bestrahlungsintensität. Sie zeigte im allg. auch eine Abhängigkeit vom Dampfdruck des Acetons. Die Aktivierungsenergie für die Rk. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{COCH}_2$ dürfte gering sein, vorausgesetzt, daß sie für die Rk. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ niedrig ist. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1867—68. Mai 1948. Univ. of Rochester, Dep. of Chemistry.) ERXLBEN. 400

Wallace Davis jr., *Die photochemische Zersetzung von Diäthylketon bei 3130 Å*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter den photochem. Zersetzungsprodd. des Diäthylketons hatte man CO, Äthylen, Äthan u. Butan gefunden. Vf. untersuchte die Quantenausbeute für CO, C_2H_4 u. C_2H_6 bei 26—138°. Von C₂-KW-stoffen wurde fast nur Äthan gebildet, wahrscheinlich

nach der Rk. $C_2H_5 + C_2H_5COC_2H_5 = C_2H_5 + C_2H_4COC_2H_5$. Die Aktivierungsenergie dieser Rk. dürfte zwischen 2500 u. 5000 cal liegen. Die Ausbeute an Äthan nahm mit steigender Temp. u. abnehmender Lichtintensität zu. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1868—69. Mai 1948. Univ. of Rochester, Dep. of Chemistry.)

ERXLBEN. 400

Leon M. Dorfman und Zachary D. Sheldon, *Der Mechanismus der photochemischen Zersetzung von Diäthylketon*. Vff. arbeiteten mit gasförmigem Diäthylketon bei 56° u. 120°. Es kam Licht von $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ zur Verwendung. Die absorbierten Intensitäten wurden über einen weiten Bereich variiert. Als Zersetzungsprodd. erhielten Vff. CO, C₂-KW-stoffe u. C₄H₁₀. Für den Primärprozess wird folgende Rk. angenommen (vgl. vorst. Ref.): $C_2H_5COC_2H_5 + h\nu = 2 C_2H_5 + CO$ mit einer prim. Quantenausbeute von $\cong 1$. In Sekundär-Rk. können sich 2 Äthylradikale zu Butan vereinigen, weiter können durch Disproportionierung der Radikale Äthylen u. Äthan nach $C_2H_5 + C_2H_5 = C_2H_4 + C_2H_6$ entstehen. Äthan kann jedoch auch aus folgender Rk. hervorgehen: $C_2H_5 + C_2H_5COC_2H_5 = C_2H_6 + C_2H_4COC_2H_5$ (DAVIS). Das mitentstehende Radikal $C_2H_4COC_2H_5$ vermag mit C₂H₅-Radikal Äthylbutylketon zu bilden oder es kann folgende Rk. stattfinden: $2 C_2H_4COC_2H_5 = (C_2H_4CCC_2H_5)_2$. Vff. stellten fest, daß die Quantenausbeute von Butan mit wachsender Intensität zunimmt, während die ϕ -Werte der C₂-KW-stoffe mit wachsender Intensität kleiner werden. Durch kinet. Analysen der experimentell gewonnenen Daten wird die Gültigkeit des angenommenen Zersetzungsmechanismus bewiesen. Unter der Annahme, daß für die Vereinigung zweier C₂H₅-Radikale zu Butan keine Aktivierungsenergie notwendig ist, bestimmten Vff. die Aktivierungsenergie der Disproportionierung von Äthylradikalen zu E = 4,8 kcal/Mol. Für die Äthanbildg. aus C₂H₅-Radikal u. Diäthylketon-Mol. ergibt sich E = 4,1 kcal/Mol. (J. chem. Physics 17. 511 bis 515. Juni 1949. New York, Rochester, Univ.)

E. JAHN. 400

R. P. Bell und A. F. Trotman-Dickenson, *Säure-Basenkatalyse in nichtwäßrigen Lösungsmitteln*. 12. Mitt. Die durch Amine katalysierte Zersetzung von in Anisol gelöstem Nitramid. (11. vgl. C. 1949. I. 371.) Untersucht wurde die Kinetik der Zers. von in Anisol gelöstem Nitramid, katalysiert durch folgende Amine: Chinolin, Pyridin, Isochinolin, α -, β - u. γ -Picolin, 2,4-Lutidin, symm. Kollidin, Dimethylanilin, Dimethyl-m-toluidin, Dimethyl-o- u. p-toluidin, Diäthylanilin, Diäthyl-p-toluidin, Benzyl-diäthylamin, Tri-n-butylamin, Triäthylamin, Methylanilin, Äthyl-o-toluidin, Äthylanilin, o-, m- u. p-Chloranilin, Anilin. Die Rk. ist erster Ordnung, zwischen der Dissoziationskonstanten in W. u. den katalyt. Konstanten werden einfache Beziehungen gefunden, die jedoch bei prim., sek., tert. Aminen u. den Heterocyclen verschied. sind. Diese Unterschiede werden auf Anomalien der Dissoziationskonstanten in W. zurückgeführt, die durch Wasserstoffbindungen zwischen den Aminationen u. den Wassermoll. bedingt sind. Unters. in anderen Lösungsmitteln wie m-Kresol, Isoamylalkohol u. W. zeigen, daß eine erhöhte DE, die durch Amine katalysierte Zers. des Nitramids begünstigt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1288—93. Mai. Oxford, Phys. Chem. Labor.)

SCHÜTZA. 400

A. W. Nolle, *Modulation von Ultraschallsignalen in Flüssigkeiten mittels elektrischer Felder*. Bei keiner der untersuchten Fll. (n-Butylacetat, -alkohol u. -chlorid, CCl₄, Chlorbenzol, Chlf., Dibutyläther u. -phthalat, Diäthylketon, A. (wss. u. absol.), Äthylmethylketon, n-Hexan, n-Hexylalkohol, Methylacetat, Methylpropylketon, Nitrobenzol, KCl-Lsg., Trichloräthylen u. W.) wurde Amplitudenmodulation beobachtet. Bei einigen Fll., deren spezif. Widerstand nicht größer als $5 \cdot 10^{-4}$ Ohm/cm ist, wurde eine Phasenmodulation (als therm. Wrkg. der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit) gefunden. (J. appl. Physics 20. 589—92. Juni 1949. Cambridge, Mass.. Inst. of Technol., Acoustics Labor.)

STEIL. 400

A. Harry Sharbaugh und John Mattern, *Mikrowellenspektrum von Methylbromid*. Gemessen u. analysiert wurde der $J = 0 \rightarrow 1$ Rotationsübergang von ¹³CH₃⁷⁹Br u. ¹²CH₃⁸¹Br. Die gefundenen Mol.- u. Kernkonstanten standen in guter Übereinstimmung mit den von GORDY SIMMONS u. SMITH (Physic. Rev. 2] 74. [1948.] 243) mitgeteilten Werten für den entsprechenden Übergang $J = 1 \rightarrow 2$. Die experimentellen Werte für die gefundenen Frequenzen sowie die berechneten Trägheitsmomente sind tabellar. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 75. 1102. 1/4. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Research Labor.)

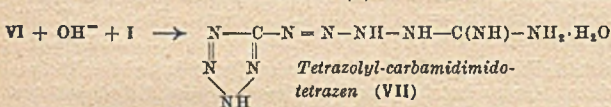
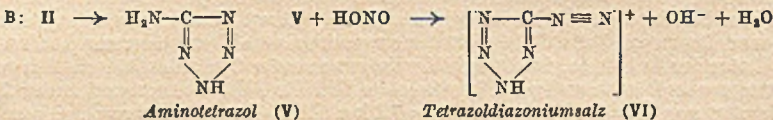
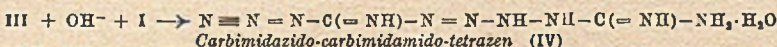
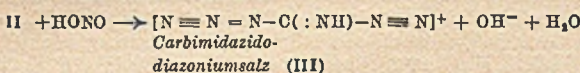
GOTTFRIED. 400

O. R. Gilliam, H. D. Edwards und Walter Gordy, *Mikrowellenuntersuchungen von Methylfluorid, Fluoroform und Phosphortrifluorid*. Aus Messungen der Rotationsübergänge im Mikrowellengebiet wurden die Trägheitsmomente (in $\text{g cm}^2 \cdot 10^{-40}$) zu 32,8544 für ¹²CH₃F, 33,7444 für ¹³CH₃F, 81,0693 für ¹²CHF₃ u. 107,286 für ³¹PF₃ bestimmt. Aus diesen Werten wurden die Moleküldimensionen der Verb. berechnet. Für CH₃F beträgt der Abstand C—H 1,109 Å, der Abstand C—F 1,385 Å u. der Winkel HCH 110° 0'; für CHF₃ ist C—F = 1,326 unter der Annahme von C—H = 1,111 Å, der Winkel FCF = 110°.

In PF_3 ist $\text{F}-\text{F} = 1,546 \pm 0,008 \text{ \AA}$ mit dem Winkel $\text{FPF} = 104^\circ \pm 3'$. Die Kernspinwerte für ^{31}P u. ^{19}F betragen $\frac{1}{2}$. (Physic. Rev. [2] 75. 1014—16. 1/4. 1949. Durham, North Carolina, Duke Univ., Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 400

Ruth Hofsonner und Max Pestemer, *Über die Ultravioletabsorption und Konstitution von Tetrazenen aus Aminoguanidinsalzen*. Bei der Rk. von Aminoguanidinsalzen mit Nitrit zu Tetrazenen entstehen zwei Isomere; ihre Konst. bestimmen Vff. durch Messung der Absorptionsspektren der Zwischenprodd. u. deren Vgl. mit den Spektren der Reaktionsstufen einer analogen Umsetzung von Stoffen mit sichergestellter Konstitution. Zwei Reaktionsgänge werden festgestellt:



Ähnlichkeiten der Absorptionsverhältnisse beim Bzl.-u. Tetrazolring werden festgestellt. Zur Stütze der Auffassung, daß beim Reak-

tionschema A keine Tetrazolringbildung auftritt, wird ein analoges Schema untersucht, bei dem $=\text{C}(\text{:NH})$ durch die Gruppe $=\text{C}(\text{:O})$ ersetzt ist.

Versuche: Die Zwischenprodd. wurden nach Literaturangaben hergestellt u. gereinigt; VI konnte wegen Explosionsgefahr nicht isoliert u. gereinigt werden. Für VII wurde durch systemat. Veränderung der Versuchsbedingungen unter Kontrolle des pH -Wertes eine verbesserte Herst. entwickelt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 383—87. Dez. 1949.)

KELLERMANN. 400

P. Torkington, *Die Schwingungszuordnung für Tetrachloräthylen und einige Bemerkungen über die Kraftkonstante der C=C-Bindung in diesem Molekül*. Es wird gezeigt, daß die Valenzkraftkonstante $\text{K}_{\text{C}=\text{C}}$ in C_2Cl_4 einen für äthylen. Doppelbindungen n. Wert von $9,59 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ annimmt, wenn eine Konstante der Größe $0,51 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ ($= \text{ca. } \frac{1}{20} \text{K}_{\text{C}-\text{C}}$) für die Wechsellwrg. zwischen den C=C- u. C-Cl-Valenzbindungen in die Potentialfunktion eingeführt wird. Relativ große Wechsellwrg. des hier eingeführten Typs sind aus theoret. Gründen zu erwarten. Eine vollständige Frequenzuordnung für C_2Cl_4 wird gegeben, die eine Deutung aller zusätzlich beobachteten Frequenzen als Ober- oder Kombinationsstöne erlaubt. Für die starke Ultrarotfrequenz 802 cm^{-1} wird eine durch FERMI-Resonanz begründete 3fache Kombination angenommen. (Trans. Faraday Soc. 45. 445—47. Mai 1949. Oxford, Univ., Physic. Chem. Labor.)

REITZ. 400

Mario Rolla, *Molekulare Konfiguration und elektrisches Dipolmoment von Hexachlorcyclohexanisomeren*. (Unter Mitarbeit von P. Fontana u. A. M. Mariangeli.) Es werden die Dipolmomente von α -, β - u. γ -Hexachlorcyclohexan bestimmt. Für das α -Isomere wird der Wert 2,12 D, für die β -Form $\mu = 0$ u. für das γ -Isomere $\mu = 2,84$ D gefunden. Für die Messungen der DEE, wurde ein KIPP- u. ZONEN-Gerät, für die Mol.-Refr.-Best. ein PULFRICH-Refraktometer in einem HÖPPLER-Ultrathermostat benutzt. Die Darst. u. Reinigung der Proben wird beschrieben. (Gazz. chim. ital. 79. 491—502. Juni/Juli 1949. Bologna, Univ., Istituto Chimico.)

ENDRASS. 400

George S. Parks und John A. Hatton, *Thermische Daten organischer Verbindungen*. 24. Mitt. *Die Molwärmern, Entropien und Freien Energien von cis- und trans-Dekahydronaphthalin*. Von den von SEYER (vgl. C. 1949. I. 183) rein dargestellten u. näher untersuchten cis- u. trans-Dekahydronaphthalinen werden die Molwärmern gemessen u. die Entropien u. Freien Energien berechnet. Die benutzten Proben hatten nach der F.-Meth. eine Reinheit von 98,9—99,6 Mol-%. Die Schmelzwärme der cis-Verb. (I) beträgt $16,97 \text{ cal/g}$ beim F. $230,1^\circ \text{ K}$, die der trans-Verb. (II) $24,92 \text{ cal/g}$ beim F. $242,4^\circ \text{ K}$. Die Molwärmern werden zwischen 80 u. 298° K gemessen u. tabuliert. Die Bildungsenthalpien u. Entropien bei $293,16^\circ \text{ K}$ betragen für die fl. Verbb. von I — 52440 u. $61,80 \pm 0,7$ u. von II — 54560 cal/Mol u. $62,74 \pm 0,7 \text{ cal}^\circ\text{-Mol}$. Für die Umwandlung I \rightarrow II beträgt

die Änderung der Freien Energie in II. Phase —2390 ± 280 cal, in gasförmiger Phase —2850 ± 280 cal. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2773—75. 16/8. 1949. Stanford, Calif., Univ.)

SCHÜTZA. 400

G. B. Carpenter, *Die Elementarzelle und Raumgruppe von N-Acetyl-l-tyrosylamid*. Klare Kristalle von rac. N-Acetyltyrosylamid u. N-Acetyl-l-tyrosylamid erwiesen sich als sehr ähnlich u. schienen tetragonal zu sein. LAUE-Aufnahmen der inakt. Form ergaben tetragonale Symmetrie mit der LAUE-Symmetrie D_{4h}. WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben als Raumgruppe D₄^h — P 4₂ 2₁. Drehkristallaufnahmen lieferten die folgenden Elementarkörperdimensionen: a = 10,84 ± 0,04 Å, c = 20,31 ± 0,05 Å. In dieser Zelle sind 8 Moll. enthalten. Die Raumgruppe kann jedoch d- u. l-Moll. in der Elementarzelle nur unterbringen, wenn wenigstens 16 vorhanden sind, d. h. wenn die symm. Einheit 1 d- u. 1 l-Mol. enthält. Es hat dabei den Anschein, daß das Racemat bei der Kristallisation spontan zerfällt. Diese Schlußfolgerung wurde durch eine LAUE-Aufnahme von N-Acetyl-l-tyrosylamid bestätigt; sie erwies sich als ident. mit den entsprechenden Aufnahmen des Racemats. Auch die DD. scheinen ident. zu sein. Ferner wurde beobachtet, daß der F. von aus dem Racemat erhaltenen Einkristallen derselbe war (224—226°) wie der der l-Verb., während ein Pulver von zahlreichen Kristallen des Racemats bei ca. 198° schmolz. (Acta crystallogr. [London] 2. 260. Aug. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technology, Gates and Crellin Labor. of Chem.)

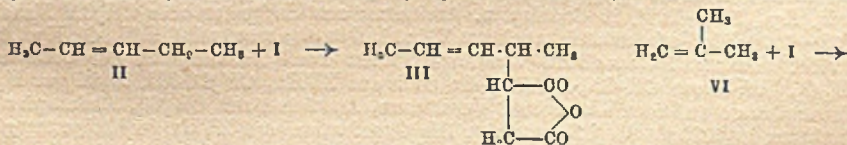
GOTTFRIED. 400

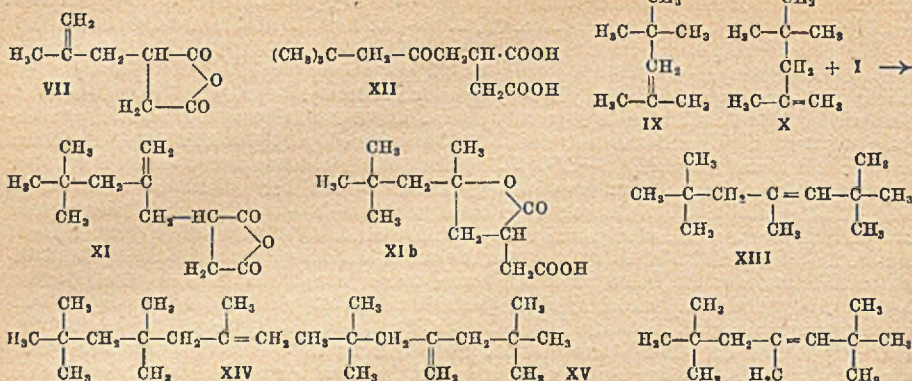
O. Hassel und E. Wang Lund, *Die Kristallstruktur von Tetrachlorcyclohexan, Schmelzpunkt 174°*. Die direkte Chlorierung von Cyclohexan bei starkem Licht bei gewöhnlicher Temp. liefert Tetrachlorcyclohexan vom F. 174°. Die Strukturformel wurde jedoch nicht festgelegt. Beobachtungen der Vff. ergaben, daß Chlorierung von Chlorcyclohexan u. 1,2-Dichlorcyclohexan zu dem gleichen Tetrachlorprod. führt. Es ist deshalb anzunehmen, daß wenigstens 2 der Cl-Atome der Tetrachlorverb. in 1,2-Stellungen sind. Frühere Elektronenbeugungsaufnahmen hatten ergeben, daß der sechsgliedrige Ring die symm. Sesselform besitzt, daß kein C-Atom direkt an mehr als ein Cl-Atom gebunden ist u. daß das Mol. sowohl ε- als auch α-C-Cl-Bindungen besitzt. (Zu der Bezeichnung ε u. α vgl. HASSEL, C. 1943. II. 1086.) Es bestehen daher die folgenden Strukturmöglichkeiten: 1. 1 ε, 2 ε, 4 α, 5 α; 2. 1 α, 2 α, 3 α, 5 ε; u. 3. 1 α, 2 ε, 3 ε, 5 α. Um zwischen diesen drei Möglichkeiten eine Unterscheidung zu treffen, wurde eine röntgenograph. Strukturanalyse durchgeführt. Dünne Nadeln von Tetrachlorcyclohexan wurden aus Chlf. erhalten. Drehkristall- u. WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben für die rhomb., pseudotetragonale Elementarzelle die Dimensionen a = 7,60, b = 7,54, c = 7,72 Å. In dieser Zelle sind 2 Moll. enthalten; Raumgruppe ist D₂^h — P 2₂ 2₁. Das Mol. muß demnach eine zweizählige Symmetrieachse besitzen, wodurch die obigen Strukturmöglichkeiten 2 u. 3 ausgeschlossen werden. FOURIER-Analysen mit Projektion auf (001) u. (010) ergaben die folgenden Parameter: Cl₁: (x =) 0,282; (y =) —0,008; (z =) 0,437; Cl₂: 0,025; —0,215, 0,105; Cl₃: 0,062; —0,081; 0,408; Cl₄: 0,062; —0,081; 0,082; Cl₅: 0,028; —0,194; 0,245. Es folgt hieraus, daß die Struktur des Tetrachlorcyclohexans der 1 ε, 2 ε, 4 α, 5 α-Konfiguration entspricht, daß aber geringe Abweichungen von der „idealen“ Struktur auftreten. Diese Abweichungen bestehen darin, daß die zwei ε-C-Cl-Bindungen, die zu demselben Mol. gehören, nicht streng parallel sind. Diese Bindungen sind beide von der Hauptachse des C-Rings abgelenkt, wahrscheinlich wegen der abstoßenden Kräfte zwischen den ε-Cl-Atomen u. den zwei nächsten ε-α-Atomen. Der Winkel zwischen der C-Cl-Richtung u. der Achse des C-Ringes beträgt ca. 7°. (Acta crystallogr. [London] 2. 309—17. Okt. 1949. Oslo, Univ., Chem. Inst.)

GOTTFRIED. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Kurt Alder und Herbert Söll, *Über die Addition von Maleinsäureanhydrid an einfache, ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Über substituierende Additionen*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1943. II. 1627.) Vff. ergänzen das Beobachtungsmaterial zur Frage der Addition von Maleinsäureanhydrid (I) in α-Stellung zur Doppelbindung des Donators (C. 1943. II. 1624). Aus I u. n-Penten-(2) (II) wird [1-Methylbuten-(2)-yl-1]-bernsteinsäureanhydrid (III) erhalten. Die zugehörige freie Säure (IV) liefert beim Ozonabbau neben Acetaldehyd die IV entsprechende Aldehydsäure, daraus durch Nachoxydation α-Methyltricarbaldehydsäure. IV gibt bei der Hydrierung [1-Methylbutyl-1]-bernsteinsäure (V). Das Addukt aus I u.





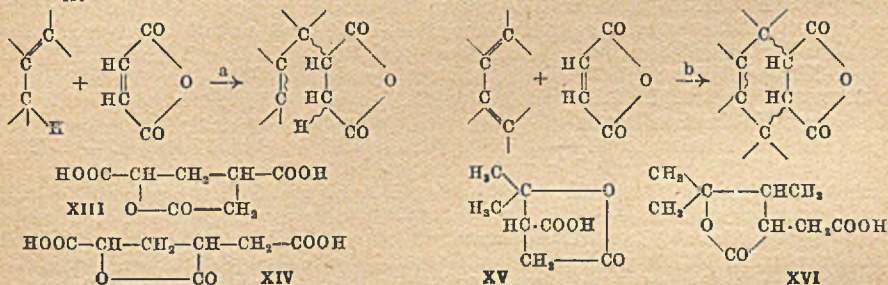
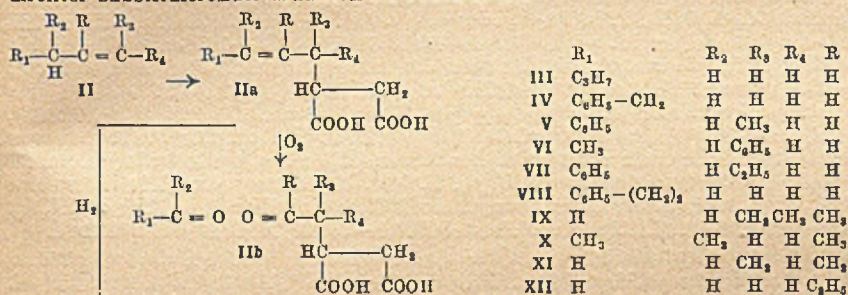
Isobutylen (VI) ist [2-Methylallyl-1]bernsteinsäureanhydrid (VII), da der Ozonabbau der Säure *Acetonylbernsteinsäure* (VIII) ergibt. VI reagiert ebenfalls leicht mit *Azodicarbon-säurediäthylester*. Eine therm., nicht katalysierte Dimerisation von VI gelang nicht. Aus dem Gemisch der beiden isomeren *Diisobutylen* IX u. X liefert nur X ein Addukt mit I (XI). Aus der beim Ozonabbau von XIa anfallenden Ketodicarbon-säure (XII) erhält man mit HNO₃ *tert.-Butylelessigsäure*. Von den in *Triisobutylen* vorliegenden KW-stoffen XIII—XVI wurde mit I nur ein Addukt isoliert (XVII), das man ebenfalls erhält, wenn man von einheitlichem 1,1-Dineopentyl-äthylen (XV) ausgeht. Der Ozonabbau von XVIIa ergibt *Trimethylacetaldehyd* u. XII. Bei XIII u. XVI, wie auch bei IX, wird die Addition von I durch voluminöse Substituenten am Additionszentrum verhindert. (Zum Reaktionsmechanismus s. nachst. Ref.)

Versuche: [1-Methylbuten-(2)-yl-1]-bernsteinsäureanhydrid (III) durch 24std. Erhitzen der Komponenten in Bzl. auf 200°; Kp.₁₇ 152—154°; daraus die freie Säure (IV), C₉H₁₄O₄, aus Essigester, F. 129—130°. Daraus durch katalyt. Hydrierung V, C₉H₁₆O₄, aus Essigester, F. 138°. Ozonisation von IV in Essigester u. Spaltung des Ozonids a) mit W., b) mit Ag₂O, c) durch katalyt. Hydrierung mit anschließender Luftoxydation ergibt in jedem Fall die niedrigschm. Form der α -Methyltricarbaldehydsäure, C₈H₁₀O₆, F. 146—147° (Essigester). Daneben *Acetaldehyd*; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₈H₈O₄N₄, F. 164°. — Ozonisation der freien Säure von VII ergibt neben *Formaldehyd* (isoliert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 160°) *Acetonylbernsteinsäureanhydrid*, C₇H₈O₄, F. 88°; daraus *Acetonylbernsteinsäure* (VIII), C₇H₁₀O₅, F. 108°. Der mit CH₃N₂ gewonnene VIII-Dimethylester ist fl.; *Dimethylestersemicarbazon*, F. 130°. — [2-Methen-4,4-dimethylpentyl-1]-bernsteinsäureanhydrid (XI), aus Diisobutylen (IX + X) u. I; Kp.₁₂ 172—174°; freie Säure (XIa), C₁₂H₂₀O₄, aus Essigester, F. 136°; daneben isomere *Lactonsäure* (XIb), C₁₂H₂₀O₄, aus den Mutterlauge aus CH₃CN, F. 142°. XIb entsteht aus XIa u. konz. H₂SO₄ u. kann mit NaOH wieder rückverwandelt werden. XIa-Methylester, Kp.₁₃ 150—153°. Der XIb-Methylester ist fest. Ozonisation von XIa in sodaalkal. Lsg. u. fraktionierte Kristallisation des Reaktionsprod. aus CH₃CN ergibt neben einer *Oxidoverb.* C₁₂H₂₀O₆, F. 176°, die *Keto-säure* XII, C₁₁H₁₈O₅, F. 110°; *Dimethylestersemicarbazon*, C₁₄H₂₂O₅N₂, aus wenig A., F. 75°. Die *Oxidoverb.* wird auch aus XIa mit Benzopersäure nach PRILESCHAJEW erhalten. Der Ozonabbau von XI in Essigester liefert ausschließlich XII. Red. von XII nach WOLFF-KISHNER gibt [4,4-Dimethylpentyl-1]-bernsteinsäure, C₁₁H₂₀O₄, aus Essigester, F. 132°. Oxydation von XII mit HNO₃, Dampfdest., Sättigen des angesäuerten Destillats mit CaCl₂, Ausziehen mit CH₂Cl₂, Eindampfen, Veresterung mit CH₂N₂ u. Überführung in das Anilid nach HARDY (C. 1936. I. 4338) ergibt *tert.-Butylelessigsäureanilid*, C₁₂H₁₇ON; aus CH₃OH Nadeln, F. 131°. Der Rückstand der Dampfdest. führt ähnlich zu *Oxanilid*, C₁₄H₁₂O₂N₂; aus CH₃OH Blättchen, F. 245°. — [2-Neopentyl-4,4-dimethylpenten-(2)-yl-1]-bernsteinsäure (XVIIa), C₁₆H₂₈O₄, aus 1 u. Triisobutylen nach Lösen der Hauptfraktion (*Anhydrid*, Kp.₁₃ 190—194°) in Sodalsg. u. Ansäuern; aus Essigester oder CH₃CN Nadeln, F. 168—169°. Die Verb. entsteht auch aus XV u. I. *Dimethylester*, mit CH₂N₂, Öl, Kp.₁₈ 174 bis 175°. Sodaalkal. Ozonabbau von XVIIa führt nach Ansäuern zu der *Oxidoverb.* C₁₆H₂₈O₆, Tafeln aus CH₃CN, F. 173°, die auch aus XVIIa, CH₃COOH, H₂SO₄ u. H₂O₂ nach Erwärmen auf dem Wasserbad, Verdünnen, Ausziehen mit CH₂Cl₂, Abdampfen u. Aufnehmen in heißem CH₃CN entsteht. Die Ozonisation von XVIIa in Essigester gibt

nach PtO₂-Hydrierung *Trimethylacetaldehyd*, nachweisbar im Destillat als *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₁H₁₄O₄N₄, F. 208° (CH₃OH), oder *Semicarbazon*, C₆H₁₃ON₃, Blättchen aus W., F. 189°. Der Rückstand nach Abdest. des Essigesters besteht aus XII. Ausbeute quantitativ. (Liebigs Ann. Chem. 565. 57—72. 31/10. 1949. Köln, Univ., Chem. Inst.) SALFELD. 450

Kurt Alder, Herbert Söll und Hanna Söll, *Über die indirekte substituierende Addition. Über substituierende Additionen*. 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Addition von *Maleinsäureanhydrid* (I) in Allylstellung unter „Umkappen“ der Doppelbindung (vgl. l. c. u. C. 1943. II. 1624) wird *indirekte substituierende Addition* genannt im Gegensatz zur *direkten*, bei der die Lage der Doppelbindung erhalten bleibt. Zuordnung zu einem der beiden Reaktionstypen kann auf Grund der Konst. der Reaktionsprodd. nur erfolgen, wenn einer der 4 Substituenten R₁, R₂, R₃ u. R₄ in II von den übrigen verschied. ist. — *n-Hexen-(1)* (III) u. I ergeben *[n-Hexen-(2)-yl-1]-bernsteinsäureanhydrid*, dessen freie Säure (IIIa) bei der Hydrierung *n-Hexylbernsteinsäure* (III c) u. beim Ozonabbau *Butyraldehyd* u. *Tricarballylsäure* (über IIIb) liefert. Analog reagieren die Addukte aus I u. *4-Phenylbuten-(1)* (IV), *4-Phenylbuten-(2)* (V), *5-Phenyl-n-penten-(3)* (VII), *[1-Phenylbuten-(1)* (VI) reagiert dagegen wie Styrol), *5-Phenyl-n-penten-(1)* (VIII), *Tetramethyläthylen* (IX) [auch im Gemisch mit *asymm.-Methylisopropyläthylen* (X)] u. *Trimethyläthylen* (XI) im Gemisch mit *1-Methyl-1-äthyläthylen* (XII). — In allen untersuchten Fällen liegt indirekte substituierende Addition vor. Wegen des regelmäßig erfolgenden Umklappens der Doppel-

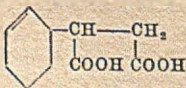
bindung des Donators wird angenommen, daß die Gruppe $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}<$ als Ganzes reagiert (a), woraus sich eine formale Analogie zur Diensynth. (b) ergibt. Ein Vgl. mit dem reaktiven Verh. anderer Acceptoren (SeO₂, Azodicarbonsäureester u. vornehmlich O₂) legt die Vermutung nahe, daß auch bei I in bislang noch unbekanntenen Fällen mit direkter substituierender Addition zu rechnen ist.



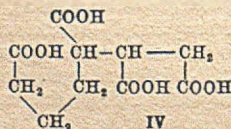
Versuche: *[n-Hexen-(2)-yl-1]-bernsteinsäure* (IIIa), C₁₀H₁₆O₄, über das aus I u. III (Kp. 60—62°) in Bzl. im Rohr bei 190° erhaltene *Anhydrid* (Kp.₁₀ 172—174°); aus Essigester oder CH₃CN, F. 71—72°. Daraus durch PtO₂-Hydrierung *n-Hexylbernsteinsäure* (III c), C₁₀H₁₈O₄, F. 84—85°. Ozonisierung von IIIa in Essigester mit anschließender hydrierender Spaltung (PtO₂) ergibt *n-Butyraldehyd*, isoliert als *Semicarbazon*, C₅H₁₁ON₃, F. 90° (Bzl.), u. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₀H₁₂O₄N₄, F. 119° (CH₃OH), außerdem aus dem Rückstand des Essigesterdessillats nach Luftoxydation *Tricarballylsäure*, C₆H₈O₆, F. 160° (CH₃CN). — *[4-Phenylbuten-(2)-yl-1]-bernsteinsäure* (IVa), C₁₄H₁₆O₄, aus Essigester, F. 110°; daraus durch Hydrierung *[4-Phenylbutyl]-bernsteinsäure* (IV c), C₁₄H₁₈O₄, F. 135° (CH₃CN). *Anhydrid*, mit (CH₃CO)₂O durch Kochen gewonnen, F. 76°. Ozonabbau von IVa führt zu *Phenylacetaldehyd* (*2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₄H₁₂O₄N₄, aus A. goldgelbe Blättchen, F. 118°) u. *Tricarballylsäure*. IVa wird mit HNO₃ (1,4) zu *p-Nitrobenzoesäure* (*Methylester*, C₈H₇O₄N, F. 96°) u. einer *Lactonsäure* C₇H₈O₆ oxydiert, die

aus dem Filtrat durch Eindampfen gewonnen werden kann; ihr kommt die Konst. XIII oder XIV zu; F. 154° (CH₃CN). — [*1-Methyl-3-phenylallyl-1*]-bernsteinsäure (Va), C₁₄H₁₆O₄, über das Anhydrid (Kp.₁₂ 225—228°); aus CH₃CN, F. 151°. [*1-Methyl-3-phenylpropyl-1*]-bernsteinsäure (Vc), C₁₄H₁₈O₄, durch Hydrierung von Va, aus CH₃CN, F. 137°. Ozonisation von Va ergibt Benzaldehyd (2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus Aceton, F. 236°) u. die hochschm. Form der α -Methyltricarballysäure, C₇H₁₀O₆, F. 182° (CH₃CN). — [*1-Äthyl-3-phenylallyl-1*]-bernsteinsäure (VIIa), C₁₅H₁₈O₄; als einzige Fraktion aus stereoisomeren Säurengemisch aus I u. VII über das Anhydrid (Kp.₁₃ 227—233°) wurde die mit F. 130° rein isoliert; die Hauptmenge schmolz bei 115—117°. Bei der Ozonisation von VIIa wurde Benzaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert. — [*1.1.2-Trimethylallyl-1*]-bernsteinsäure (IXa), C₁₀H₁₆O₄, aus IX u. I über das Anhydrid (Kp.₁₇ 162—163°) aus Essigester, F. 124—125°. Daneben, aus den Mutterlaugen, eine isomere Verb. C₁₀H₁₆O₄, wahrscheinlich entstanden durch Hydrolyse des Adduktes aus I u. asymm. Methylisopropyläthyl. [*1.1.2-Trimethylpropyl-1*]-bernsteinsäure (IXc), C₁₀H₁₆O₄, aus Essigester, F. 130°. Der Ozonabbau von IXa liefert Formaldehyd; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 160° u. [*1.1-Dimethyl-2-oxopropyl-1*]-bernsteinsäure (IXb), C₉H₁₄O₅, aus Essigester, F. 118 bis 119°. Anhydrid, C₉H₁₂O₅, F. 136°; nach Zers. des Ozonids mit W. außerdem Terebinsäure (XV), C₇H₁₀O₆, F. 174° (Essigester). HNO₃-Abbau von IXb führt zu α,α -Dimethyltricarballysäure, C₈H₁₂O₆, F. 154—155° (CH₃CN). Ozonabbau des Adduktgemisches aus dem Gemisch von IX u. X (aus Pinakolinalkohol) mit I ergibt nach Hydrolyse, Behandeln mit Soda, Ausäthern des Destillationsrückstandes, Ansäuern, Entziehen der Abbausäuren durch erneutes Ausäthern u. Vakuumdest. IXb-Anhydrid. Der nicht krist. Anteil liefert nach Veresterung mit CH₃N₂ u. Vakuumdest. Acetonylbernsteinsäuredimethylester (Semcarbazon, C₁₀H₁₇O₅N₂, aus CH₃OH, F. 130°) u. XV-Methylester, C₈H₁₂O₄, F. 124° (Essigester). Reduktionsvers. von IXb nach WOLFF-KISHNER ergibt nur das cycl. Hydrazid, C₉H₁₄O₃N₂, F. 165° (W. oder Essigester). — Das Gemisch von XI u. XII (aus tert.-Amylalkohol) ergibt mit I über das Addukt (Kp.₁₈ 159—161°) nach Behandeln mit Sodalg. u. fraktionierter Kristallisation aus Essigester die Säuren XIa, C₉H₁₄O₄, F. 108—110° (vermutlich ster. nicht einheitlich), u. XIIa, C₉H₁₄O₄, F. 135°. XIa gibt bei der katalyt. Hydrierung [*1.2-Dimethylpropyl-1*]-bernsteinsäure (XIc), C₉H₁₆O₄, F. 135°, u. mit halbverd. H₂SO₄ eine Lactonsäure C₉H₁₄O₄ (XVI), F. 119°. Der Ozonabbau von XIa liefert neben HCHO ein nicht krist. Spaltstück (XIIb); dieses gibt bei der Dest. im Vakuum eine Enollactoncarbonsäure C₈H₁₀O₄, F. 146°. Hydrierung von XIIa liefert eine Verb. C₉H₁₀O₄, F. 108°, u. der Ozonabbau neben HCHO eine Ketosäure (XIIb), C₈H₁₂O₅, aus Essigester, F. 117°. (Liebig's Ann. Chem. 565. 73—99. 31/10. 1949.) SALFELD. 450

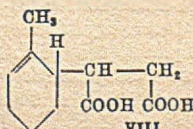
Kurt Alder und Andreas Schmitz, Über die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an cyclische und semicyclische Monoolefine. Über substituierende Additionen. 6. Mitt. (5. vgl. vorst. Ref.) Die Strukturbest. des Adduktes (III) aus Maleinsäureanhydrid (I) u. Cyclohexen (C. 1943. II. 1624) wurde durch den Ozonabbau ergänzt, bei dem eine Tetracarbonsäure (IV) erhalten wurde. Modellstudien an III ergaben: Dehydrierung mit Brom u. Eisessig u. Oxydation der so erhaltenen Phenylbernsteinsäure (IX) mit HNO₃ führt zur *p*-Nitrobenzoesäure; die Harzbdg. bei der Synth. von III ist im Widerspruch zu HULTZSCH (C. 1939. II. 2237) keine Folge-Rk. der substituierenden Addition; die Addition an Maleinsäuredimethylester (II) verläuft analog der an I; um entsprechende Ausbeuten zu erhalten, muß bei höherer Temp. (300°) gearbeitet werden. — 1-Methylcyclohexen-(1) (V) ergibt mit I je nach der angewandten Temp. Addukt „A“ oder „B“. „A“ lagert sich bei höherer Temp. in „B“ um. Auch die Hydrierungsprodd. von „A“ u. „B“ sind verschieden. Beide liefern bei der Dehydrierung *o*-Tolylbernsteinsäure, die zu 4-Nitrophthalsäure abgebaut u. auch synthetisiert wurde. Da weder „A“ noch „B“ bei der Ozonisation HCHO ergeben u. damit von den beiden möglichen Strukturen VII u. VIII VII ausscheidet, wird für „A“ u. „B“ Strukturidentität u. Stereoisomerie angenommen. — Die aus Methylcyclohexan (VI) u. I erhaltene Säure (X) ist nicht mit „A“ oder „B“ ident., ihre Dehydrierung führt zur bekannten Benzylbernsteinsäure. — Synth. substituierter Bernsteinsäuren: Aus dem Gemisch der Reaktionsprodd. aus GRIGNARD-Verbb. u. II bzw. Fumarsäuredimethylester konnten durch fraktionierte Dest. entsprechende substituierte Bernsteinsäureester (XI), offenbar über XII, in befriedigender Ausbeute erhalten werden. Entsprechend wurde aus Acetylcyclohexan säureester mit C₆H₅MgBr (XIII) meso-Diphenylbernsteinsäureester erhalten.



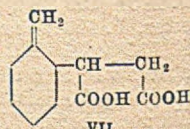
III



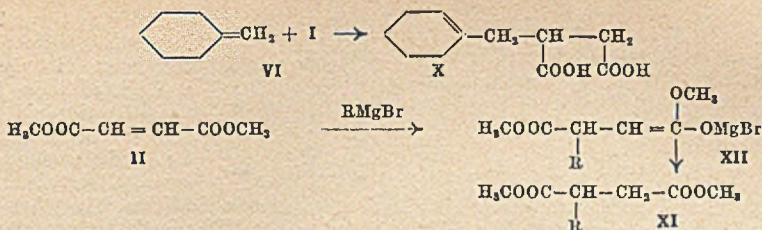
IV



VII

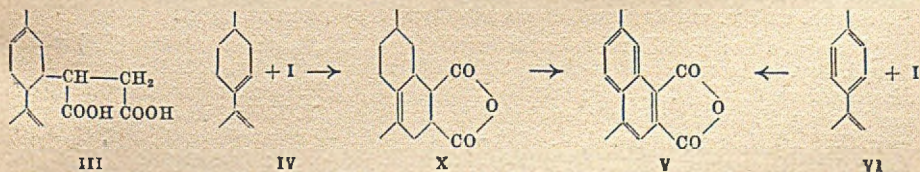


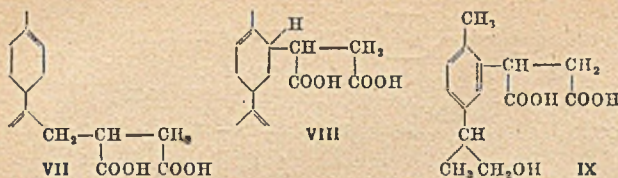
VIII



Versuche: Δ^2 -Cyclohexenylbernsteinsäure(III)-dianilid nach HARDY (C. 1936. I. 4338); aus Acetonitril Nadelchen, F. 205—206°. Ozonisation von III in Essigester. Isolierung der anfallenden *n*-Hexan-1.2.3.6-tetracarbonsäure (IV) über den mit CH_2N_2 erhaltenen Methyl ester (Kp.₁₂ 200—230°) als *Tetrahydrazid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$, aus verd. Methanol, F. 220—221° (Zers.). — Dehydrierung von III nach NEWMAN u. MCCLEARY (C. 1942. I. 750) in Eisessig + Br_2 bei 110—115°, Eindampfen nach 20 Stdn. im Vakuum. 10 std. Erhitzen des Rückstandes auf 210—220°, 5std. Kochen mit CH_3COCl , Dest. des Anhydrids (Kp.₁₂ 170—180°), Ansäuern u. Ausäthern: *Phenylbernsteinsäure* (IX), Nadelchen aus CH_3CN , F. 168°. HNO_3 -Oxydation im Rohr zu 4-Nitrobenzoesäure, F. 235° (Bzl.); *Methyl ester*, gelbliche Blättchen, F. 96° (verd. CH_3OH). — *Cyclohexen* u. II geben im Autoklaven nach 8std. Rk. bei 300° III-Dimethylester, dünnfl. Öl, Kp.₁₁ 145—165°. — *1-Methylcyclohexen*-(I) (V), zu 83% aus 1-Methylcyclohexanol u. KHSO_4 ; Kp. 110—112°. Säure „A“, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus V mit I in benzol. Lsg. im Rohr (15 Stdn., 175°), aus W., F. 163°; Hydrierungsprod., $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus Essigester Nadeln, F. 161°. „A“-Dianilid, Nadeln, F. 222°. — Säure „B“, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus I u. V bei 235° (10 Stdn.), F. 179—180°. Hydrierungsprod., $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus Essigester, F. 183—184°. „B“-Dianilid, aus CH_3CN , F. 205°. Dehydrierung beider Säuren zu *o*-Tolylbernsteinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 179—180°. Daraus durch HNO_3 -Oxydation im Rohr 4-Nitrophthalsäure, F. 183—165°; Anhydrid, F. 115°. — Säure „C“, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus einer höher sd. Fraktion (210—220°/11 mm) der Darst. des Anhydrids von „A“ u. „B“ in geringen Mengen, aus Essigester-Leichtbenzin, F. 179 bis 180°. — *Tetrahydrobenzylbernsteinsäure* (X), $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ aus I u. VI über das Anhydrid (Kp.₁₁ 185—195°); Nadeln aus Essigester-Ligroin, F. 124—125°. Dehydrierung über das Anhydrid zu *Benzylbernsteinsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$; aus CH_3CN , dann Essigester-Ligroin, F. 160—161°. — Synth. substituierter Bernsteinsäuren: XIII (aus 90 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$) u. 65 g II oder Fumarsäuredimethylester ergeben nach Fraktionierung der Reaktionsprod. im Vakuum, Erhitzen der Fraktion von Kp.₁₂ 163—172° mit methanol. KOH, Versetzen mit W., Ausäthern u. Ansäuern der alkal. Lsg. IX; aus der nach Fraktionierung der Reaktionsprod. aus der GRIGNARD-Rk. erhaltenen letzten Fraktion sowie aus dem Rückstand konnte *α,α,α',α'*-Tetraphenyl-dihydrofuran, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$, F. 194—195° (CH_3OH), erhalten werden. — Ähnlich *Cyclohexylbernsteinsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, F. 147°. — Aus $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ u. II entstehen nach Aufarbeitung wie bei IX derbe Prismen von *o*-Tolylbernsteinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 179—180° (CH_3CN) (75% des Endprod.), neben dünnen Blättchen u. Tafeln (25% des Endprod.) von *p*-Tolylbernsteinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 210°. — *Benzylbernsteinsäure*, aus CH_3CN , F. 163—164°, neben etwas *Dibenzyl*. — *α-Naphthylbernsteinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 219°. — *β-Naphthylbernsteinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 226°, neben viel *β,β'*-Dinaphthyl. — III u. Acetylcyclohexenylbernsteinsäure bilden *meso*-Diphenylbernsteinsäuredimethylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$, sechsseitige Prismen aus Essigester, F. 220°. — Ähnlich *meso*-Dicyclohexenylbernsteinsäuredimethylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$, aus CH_3CN Nadeln, F. 143° (Liebig's Ann. Chem. 565. 99—118. 31/10. 1949.) SALFELD. 450

Kurt Alder und Andreas Schmitz, *Über die Addition von Limonen an Maleinsäureanhydrid. Über substituierende Additionen.* 7. Mitt. (6. vgl. vorst. Ref.) Nach HULTZSCH (C. 1939. I. 2877 u. II. 2237) gibt *Limonen* (II) mit *Maleinsäureanhydrid* (I) durch substituierende Addition eine krist. „Säure-X“ der Konst. III. Nach Beobachtungen der Vff. handelt es sich jedoch um eine *n*. Diensynth., bei der ein Umlagerungsprod. von II, Δ^2 ,⁽⁹⁾-Menthadien (IV), in Rk. tritt. Das Reaktionsprod. ist *Oktahydro-4,7-dimethylnaphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid* (X), denn es wird durch NaOCH_3 in die zugehörige



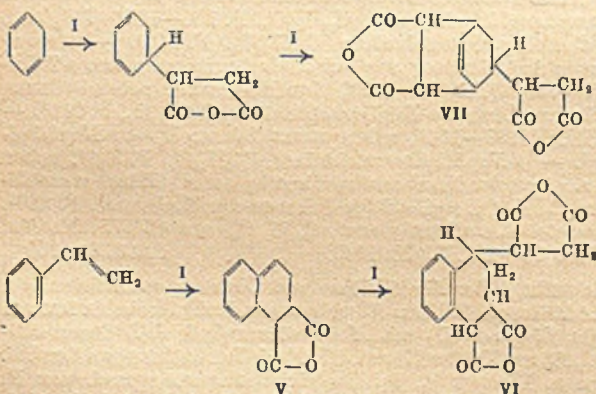
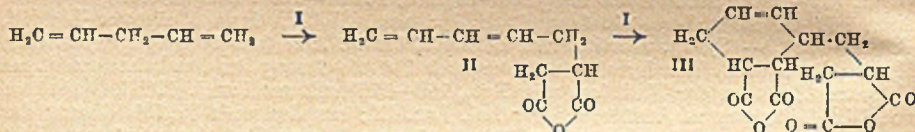


trans-Form umgelagert u. liefert bei der Dehydrierung mit Brom-Eisessig 4,7-Dimethylnaphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid (V) das auch in n. Diensynth. aus I u. 1-Methyl-4-isopropenylbenzol (VI) erhalten wird. Bei

erhöhter Temp. erfolgt zwischen I u. II substituierende Addition. Sie führt zu einer Menthadienylbernsteinsäure („Säure-Y“, wahrscheinlich VII oder VIII), aus der bei der Dehydrierung mit Brom-Eisessig ein Cymolderiv. mit einem zusätzlichen O-Atom, vielleicht IX, erhalten wird.

Versuche: „Säure-X“ (cis-Oktahydro-4,7-dimethylnaphthalin-1,2-dicarbonsäure, (Xa), C₁₄H₂₀O₄, durch Kochen von I u. II in benzol. Lsg. über das Anhydrid X (Kp.₁₁ 197 bis 199°); aus CH₃CN, F. 147°. Dimethylester, C₁₆H₂₄O₄, Nadeln aus verd. CH₃OH, F. 197 bis 80°. Dihydrazid, Nadeln aus verd. CH₃OH, F. 156°. Anhydrid, C₁₄H₁₆O₃, aus Ligroin, F. 52°. Trans-Säure, C₁₄H₂₀O₄, mit NaOCH₃ aus dem Xa-Ester, aus Essigester-PAe., F. 200°. — 4,7-Dimethylnaphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid (V), durch Eisessig-HBr-Dehydrierung (vgl. vorst. Ref.) aus Xa; aus Bzl. feine Blättchen, F. 230°; freie Säure nicht zu isolieren. Dimethylester, C₁₆H₁₆O₄, aus CH₃OH gelbliche Prismen, F. 128°. V wird auch aus I u. VI in Bzl. bei 180° gewonnen. — „Säure-Y“ (VII oder VIII), C₁₄H₂₀O₄, durch Kochen von I mit dem bei der Darst. von X anfallenden Vorlauf am Steigrohr; aus CH₃CN, F. 181°. Über den nicht krist. Dimethylester das Dihydrazid, aus CH₃OH seidige Nadeln, F. 178°. Tetrahydroverb., C₁₄H₂₄O₄, durch PtO₂-Hydrierung der Säure; aus CH₃CN würfelförmige Kristalle, F. 158°. Dehydrierungsprod. C₁₄H₁₈O₅, aus Essigester-Ligroin Prismen, F. 187°. (Liebigs Ann. Chem. 565. 118—25. 31/10. 1949.) SALFELD. 450

Kurt Alder und Ferdinand Münz, Diensynthese und substituierende Addition beim Divinylmethantypus. Addition von Maleinsäureanhydrid an Pentadien-(1,4) und an 1,4-Dihydrobenzol. Über substituierende Additionen. 8. Mitt. (7. vgl. vorst. Ref.) Pentadien-(1,4) reagiert mit 2 Mol Maleinsäureanhydrid (I), mit dem ersten als substituierende Addition zu II u. mit dem zweiten als Diensynth. zu III. Unter den angewandten Ver-



suchsbedingungen wird in einer sek. Rk. CO₂ abgespalten u. ein bicycl. Ketodiacid anhydrid (IV) isoliert. Die sek. Rk. wird als Umstellung der beiden Anhydridgruppen gedeutet, wobei die neuen Anhydridringe mit größerer Spannweite sich dann in bekannter Weise durch CO₂-Abspaltung u. Ketonbdg. stabilisieren. — Die Rk. zwischen I u. 1,4-Dihydrobenzol verläuft analog, aber ohne die sek. Rk. (vermutlich ausster. Gründen). — Styrol, dessen Polymerisation durch geeignete Inhibitoren zurückgedrängt werden konnte, reagiert mit dem ersten Mol. I als Diensynth. zu V u. mit dem zweiten als substituierende Addition zu VI.

eignete Inhibitoren zurückgedrängt werden konnte, reagiert mit dem ersten Mol. I als Diensynth. zu V u. mit dem zweiten als substituierende Addition zu VI.

Versuche: Ketodiacid anhydrid (IV), C₁₂H₁₂O₄, aus Pentadien-(1,4) u. I in benzol. Lsg. im Autoklaven (66 Stdn., 200—205°); aus Essigester, F. 151°; daraus Ketodiacid anhydrid, C₁₂H₁₄O₅, F. 182°. Dimethylester, C₁₄H₁₈O₅, F. 65°; Anilinsäure, C₁₈H₁₆O₄N, aus Eisessig, F. 153°; Semicarbazol der freien Ketsäure, F. 215°. Dimethylestersemicarbazol, C₁₈H₂₁O₅N₃, aus Methanol, F. 165°. — Dihydroketodiacid anhydrid, C₁₂H₁₄O₄, durch Hydrierung von IV, F. 97°; freie Säure, F. 150—153°; Dimethylester, C₁₄H₂₀O₅,

F. 67°; *Dimethylestersemicarbazon*, F. 188—189° (absol. A.). — *Anhydriddicarbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_7$, nach Behandlung des Adduktes aus 1,4-Dihydrobenzol u. I (VII, $C_{14}H_{12}O_6$, C_6H_6 , F. 104—106°) mit W.; aus CH_3CN , F. 222° (Zers.); daraus *Dianhydrid*, $C_{14}H_{12}O_6$, aus Eisessig-Ligroin, F. 182—183°; *Tetramethylester*, $C_{18}H_{24}O_8$, F. 113°; *Dimethylesteranhydrid*, $C_{10}H_{10}O_7$, aus Essigester-Ligroin, F. 128—129°; *Dihydroverb. der Anhydriddicarbonsäure*, $C_{14}H_{16}O_7$, durch PtO_2 -Hydrierung, in Eisessig; F. 215° (Essigester-Ligroin). (Liebigs Ann. Chem. 565. 126—35. 31/10. 1949.) SALFELD. 450

B. C. Saunders und G. J. Steacey, *Toxische Fluorverbindungen, die die C—F-Bindung enthalten*. 1. Mitt. *Fluoressigsäuremethylester und verwandte Verbindungen*. (Vgl. auch C. 1949. I. 977.) *Fluoressigsäuremethylester* (I) entsteht in guten Ausbeuten bei der Umsetzung von Chloressigsäuremethylester mit KF im Autoklaven bei 220° (vgl. auch SWARTS, Bull. Soc. chim. 15. [1896.] 1134). Analog konnten *Fluoressigsäure- α -propylester* (II), *Fluoressigsäureisopropylester* (III) u. *Fluoressigsäurephenylester* (IV) erhalten werden; I, II, III u. IV sind bei geringen Konz. 1:10⁶ prakt. geruchlos, bei höheren Konz. zeigen sie den charakterist. Estergeruch der harmlosen Vertreter dieser Stoffklasse. Im Tiervers. sind sie bes. giftig gegen Kaninchen, Ratten u. Meerschweinchen; Mäuse sind etwas widerstandsfähiger. Ihre Aufnahme kann außer auf den üblichen Wegen auch durch die Haut erfolgen. Die Symptome sind zunächst Krampfstörungen, von denen sich die Tiere teilweise erholen können, dann folgt der Tod. *α -Fluorpropionsäuremethylester* (V) u. *α -Fluorisobuttersäuremethylester* (VI) sind nicht giftig. Auch der nach dem gleichen Verf. aus Chlorameisensäureäthylester zugängliche *Fluorameisensäureäthylester* (VII) ist ungiftig u. reizt im Gegensatz zu den Angaben von GOSWAMI u. SARKAR (J. Indian. chem. Soc. 1933. 537) nicht die Schleimhäute. Von den im Versuchsteil beschriebenen Verbb. sind *Fluoracetylchlorid* (VIII) u. *Fluoracetylfluorid* (IX) von bes. Bedeutung, weil mit ihrer Hilfe die für die Giftwrkg. verantwortliche Gruppe CH_2F in Verbb. verschied. Körperklassen eingeführt werden kann.

Versuche: I, $C_3H_5O_2F$, aus Chloressigsäuremethylester u. 1,2 Mol KF 4 Stdn. bei 220° u. 12 at, Kp. 104,5°, F. —32°; $D_{20} = 1,1744$; $n_D^{20} = 1,3679$, Löslichkeit in W. ca. 15%. — *Fluoressigsäureäthylester*, $C_4H_7O_2F$, analog, Kp. 117—121°. — II, $C_5H_9O_2F$, aus Chloressigsäure-n-propylester vom Kp. 156—158° mit KF bei 200°, Kp. 135—137°. — III, $C_6H_9O_2F$, Kp. 148,5; Ausbeute 71%. — IV, $C_8H_9O_2F$, aus Phenol u. VIII in Pyridin bei 50°, aus wss. A. Tafeln, F. 63,5—64°; Ausbeute 100%. — V, $C_4H_7O_2F$, aus α -Brompropionsäuremethylester mit KF bei 200—210°, Kp. 106,5—108,5°. — *α -Bromisobuttersäuremethylester*, $C_5H_9O_2Br$, aus Isobuttersäure mit Brom u. rotem P auf dem Wasserbad u. Behandeln der Reaktionsmischung mit Methanol, Kp., 53—55°; Ausbeute 84,2%. — VI, $C_5H_9O_2F$, durch Kochen des Vorst. mit AgF u. Extrahieren mit Ae., Kp., 24—30°, Kp. 108—109°. — *1,3-Difluoracetessigsäuremethylester*, $C_5H_9O_3F_2$, aus I in Methanol mit Na unter Kühlen mit Eiswasser, Kp., 97°; Ausbeute 35%, oder in 15%ig. Ausbeute aus I mit Na-Draht unter Kühlen mit Eis, Neutralisieren mit Eisessig u. Extrahieren mit Ae., Kp., 104°, Kp., 103—105°; bei der Kondensation von I in sd. Na-Methylatlsg. wurden nur geringe Mengen erhalten. — *Fluoressigsäure* (X), $C_2H_3O_2F$, aus I in W. mit $Ba(OH)_2$, Ansäuern der erhaltenen Lsg., Einengen des Filtrats u. Neutralisieren des mit A. gefällten Ba-Salzes mit 100%ig. H_2SO_4 , Nadeln, F. 31—32°, Kp. 167—168,5°; Ausbeute 94,2%. — VIII, C_2H_2OCIF , aus X mit PCl_5 , Kp., 71,5—73°. — *Chloracetylfluorid*, C_2H_2OCIF , aus Chloracetylchlorid mit KF bei 170° (30 Min.) im Autoklaven, Kp., 73—76°; Ausbeute 55,6%; in sd. Nitrobenzol (6 Stdn.) entstanden nur 6,8% u. in Benzoylchlorid bei 150° nur 15% VIII. — IX, $C_2H_2OF_2$, durch Eintropfen von Benzoylchlorid in eine heiße Mischung von X u. KF als Destillat in 17,1%ig. Ausbeute oder aus VIII mit SbF_3 durch Kochen am Rückfluß, Kp. 50,5—51°; Ausbeute 64,4%. — VII, $C_3H_5O_2F$, aus Chlorameisensäureäthylester mit KF bei 100—105° im Autoklaven, Kp. 55,5°. — *Methylenbisfluoracetat*, $C_5H_6O_4F_2$, als hochsd. Anteil des durch Erwärmen von IX mit Paraformaldehyd mit wenig $ZnCl_2$ auf dem Wasserbad erhaltenen Prod. (Kp., 180°), aus PAE. Nadeln, F. 57°. — *Fluoressigsäures Na* (XI), $C_2H_3O_2FNa$, durch Eindampfen der aus I u. NaOH erhaltenen wss. Lsg.; *p-Nitrobenzylester*, $C_8H_7O_4NF$, aus A. Nadeln, F. 76°. — *Fluoressigsäureanhydrid*, $C_4H_4O_3F_2$, aus XI u. VIII bei 110—120° (1,5 Stdn.), Kp., 88 bis 89°; Ausbeute 77,7%. — *Triäthylbleifluoracetat*, $C_8H_{17}O_2FPb$, aus X mit Tetraäthylblei u. etwas Silicagel in sd. Ae. als Nd., aus Toluol + wenig A., F. 180,5° (Zers.). — *Glykol-bis-fluoracetat*, $C_6H_8O_4F_2$, aus Glycerin mit VIII bei 100°, Kp., 140—141°. — *Cholesterylfluoracetat*, $C_{27}H_{47}O_2F$, analog oder in Pyridin, aus A., F. 144—144,5°; Ausbeute 62%. — *O-[Fluoracetyl]-salicylsäure*, $C_9H_7O_4F$, aus Salicylsäure u. VIII in sd. Pyridin, aus Bzl. F. 131,6°; Ausbeute 40%. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1773—79. Nov. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

COLD. 810

B. C. Saunders, G. J. Steacey und I. E. G. Wilding, *Toxische Fluorverbindungen, die die C—F-Bindung enthalten*. 2. Mitt. *2-Fluoräthanol und seine Derivate* (1. vgl. vorst. Ref.)

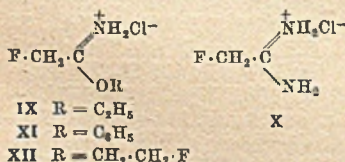
2-Fluoräthanol (I) konnte durch Umsetzung von Äthylenchlorhydrin mit KF bei 135° im Autoklaven erhalten werden (vgl. SWABTS, C. 1914. I. 1551). I ist wie Fluoressigsäuremethylester ein Atemgift; 0,19 mg/Liter Atemluft töten 62% der Versuchstiere (Kaninchen, Meerschweinchen u. Ratten). *1-Chlor-2-fluoräthan* (II) ist nicht giftig. II reagiert nicht mit Phthalimid-K, KCNS u. Mg; die Einw. von Anilin auf II ergab *N,N'-Diphenylpiperazin* (III) u. *N,N'-Diphenyläthylendiamin* (IV). II u. Na-Phenolat lieferte den weniger giftigen *Phenyl-2-fluoräthyläther* (V). Das Bromatom in dem ebenfalls wenig giftigen *1-Brom-2-fluoräthan* (VI) ist etwas reaktionsfähiger u. liefert mit KCNS *2-Fluoräthylthiocyanat* (VII), das weniger giftig ist. Das aus VII nach JOHNSON u. DOUGLASS (J. Amer. chem. Soc. 61. [1939.] 381) erhältliche *2-Fluoräthylsulfonchlorid* (VIII) verursacht lediglich Schleimhautreizungen. Die Umsetzung von SO₂Cl₂ mit I ergab im wesentlichen *2-Fluoräthylchlorosulfonat* (IX); *Disfluordäthylsulfat* (X) entstand nur in geringen Mengen. IX, X u. der mit X aus β-Naphthol erhältliche *2-Naphthyl-2-fluoräthyläther* (XI) sind weniger giftig als I. Durch Braunsteinoxydation von I konnte *Fluoracetaldehyd* (XII) erhalten werden; es besitzt die gleiche Toxizität wie Fluoressigsäuremethylester.

Versuche: I, C₂H₅OF, aus Äthylenchlorhydrin u. KF (zweckmäßig in Nitrobenzol) im Autoklaven bei 130–135° (4 Stdn.) u. Entfernen des gebildeten Crotonaldehyds aus der äther. Lsg. des Reaktionsprod. mit trockenem Bisulfit, Kp. 103,5°, F. –43°; D₄¹⁹ = 1,1150; D₄¹⁵ = 1,1095; D₄²⁰ = 1,1040; Ausbeute 42%; NaF liefert geringe Ausbeuten, ZnF₂ u. SbF₃ reagieren nicht; *Phenylurethan*, C₆H₁₀O₂NF, F. 36°; *1-Naphthylurethan*, C₁₀H₁₂O₂NF, aus Bzn., F. 128°; *3,5-Dinitrobenzoat*, C₆H₃O₆N₂F, aus A. Prismen F. 86°. — II, C₂H₄ClF, aus I u. SOCl₂ bei 90°, Kp. 51–55°; Ausbeute 44%. — IV, C₁₁H₁₀N₂, durch Kochen von II u. Anilin am Rückfluß als in Bzl. schwer lösl. Anteil des Reaktionsprod., aus wss. A., F. 65°. — III, C₁₆H₁₈N₂, aus der benzol. Lsg. von IV, Kp.₁₂ 230–235°, aus Chlf. + A., F. 164–165°. — V, C₈H₉OF, aus II u. Na-Phenolat in sd. A., Kp.₇₇ 97 bis 98°, Kp.₁₇ 92,5–93°, F. 41–41,5°; Ausbeute 24,3%. — VI, C₆H₄BrF, aus I u. PBr₃, Kp. 71–74°; Ausbeute 57%. — VII, C₃H₄NFS, aus VI u. KCNS in sd. hochprozentigem A., Kp.₁₀ 77,5–78,5°; Ausbeute 78,2%. — VIII, C₂H₄O₂ClFS, aus VII durch Chlorieren in wss. Suspension bei 0° nach dem Ausäthern, Kp.₁₃ 81,5–84,5°; Ausbeute 60,6%. — *2-Fluoräthylxanthat*, C₅H₉OFS, aus VI u. Na-Xanthat in sd. A., schwach gelbe Fl., Kp. 208 bis 210°; Ausbeute 55%. — IX, C₂H₄O₃ClFS, aus I u. SO₂Cl₂ unter Kühlen mit Eiswasser später durch Kochen am Rückfluß, Kp.₁₈ 80°. — X, C₄H₈O₄F₂S, analog mit überschüssigem I, Kp.₁₈ 145°. — XI, C₁₂H₁₁OF, durch Alkylieren von β-Naphtholnatrium mit X in sd. 10%ig. NaOH, aus A. Tafeln, F. 49,5–50°; Ausbeute 78%. — XII, C₂H₃OF·H₂O durch Dest. von I mit MnO₂ u. wss. H₂SO₄ u. Einengen des Destillats, Kp. 89–93°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₈H₇O₄N₂F, aus A. oder Bzl. + Bzn. orangefrote Nadeln, F. 141,5–147°; die Bichromatoxydation war weniger erfolgreich. (J. chem. Soc. [London] 1949. 773–77. April.)

GOLD. 810

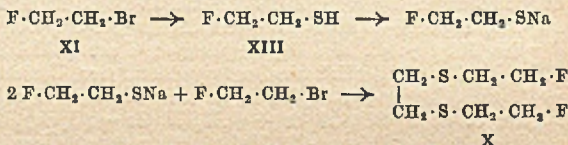
F. J. Buckle, R. Heap und B. C. Saunders, *Toxische Fluorverbindungen, die die C-F-Bindung enthalten*. 3. Mitt. *Fluoracetamid und verwandte Verbindungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) *Fluoracetamid* (I) entsteht in guter Ausbeute aus *Fluoressigsäuremethylester* (II) u. NH₃; bei der Dest. mit P₂O₅ unter Atmosphärendruck entstand *Fluoracetonitril* (III) (vgl. SWARTS, Bull. Soc. chim. Belg. 31. [1922.] 364). Die Toxizität von III ist etwas geringer als die von II; dabei ist III für Kaninchen giftiger als für Meerschweinchen u. Ratten. — Um eine blasenziehende Wrkg. mit der Krampfgiftwrkg. des I zu vereinigen, wurde *N-[2-Oxyäthyl]-fluoracetamid* (IV) aus I u. Aminoäthanol u. daraus *N-[2-Chloräthyl]-fluoracetamid* (V) hergestellt. Sowohl bei diesen, als bei dem analog gewonnenen *N,N-Bis-[2-oxyäthyl]-fluoracetamid* (VI) u. *N,N-Bis-[2-chloräthyl]-fluoracetamid* (VII) wurde die blasenziehende Wrkg. nicht gefunden. Die Einw. von Brom u. KOH auf I ergab kein Fluormethylamin; als Reaktionsprod. wurde *N-Fluoracetyl-N'-fluormethylharnstoff* (VIII) isoliert. — Durch Umsetzung von III mit A., Phenol oder 2-Fluoräthanol wurden Fluoracetiminoätherchlorhydrate dargestellt; *Fluoracetiminoäthylätherchlorhydrat* (IX) ergab mit NH₃ *Fluoracetamidinchlorhydrat* (X). Die Addition erfolgte leichter als beim Acetonitril, was auf den induktiven Effekt des F-Atoms zurückgeführt wird. Aus dem pharmakol. Test dieser Verbb. ergab sich, daß im Organismus eine hydrolyt. Spaltung erfolgt. So ist die Toxizität von IX, X u. *Fluoracetiminophenylätherchlorhydrat* (XI) mit der von II vergleichbar, während die Toxizität von *Fluoracetimino-2-fluoräthylätherchlorhydrat* (XII) der des Fluoressigsäure-2-fluoräthylesters (vgl. nachst. Ref.) entspricht.

Versuche: I, C₂H₃ONF, aus II u. NH₃ (D. 0,88) unter Kühlen, aus Chlf. u. Chlf. + Bzn. Nadeln, F. 108°; Ausbeute 100%. — III, C₂H₃NF, durch Dest. von I mit P₂O₅ bei 110–160°, Kp.₇₆₀ 80°; Ausbeute 65,2%. — *Fluoressigsäure*, C₂H₃O₂F, durch Einleiten



trocknen nitrosen Gase (aus As₂O₃ u. HNO₃) in krist. I bis zur Verflüssigung, Kochen des Reaktionsprod. am Rückfluß unter N₂ u. Zugabe von P₂O₅, Kp. 164,5—165°, Nadeln, F. 31°; Ausbeute 90% (aus vorvorst. Ref.). — *N*-Methylfluoracetamid, C₃H₇ONF, analog I, F. 64°; Ausbeute 75%; *N*-Nitroverb., C₃H₆O₂N₂F, Kp.₁₄ 84°. — VI, C₆H₁₂O₂NF, aus II u. Diäthanolamin, Kp._{0,2} 142°. — VII, C₆H₁₀ONCl₂F, aus VI u. SOCl₂ in sd. Chlf., Kp._{0,04} 102°, viscoses Öl; Ausbeute 40%. — IV, C₄H₈O₂NF, analog VI, Kp._{0,1} 114°; Ausbeute 91,4%. — V, C₄H₈ONClF, wie VII, oder aus Fluoracetylchlorid u. Athanolamin, Kp.₁₇ 125—130°, Kp.₁ 40—60°, aus Bzl., F. 64,5°; Ausbeute 70%. — VIII, C₄H₈O₂N₂F₂, durch Zugabe von 10%ig. KOH zu einer Mischung von I u. Brom, aus Bzl. Nadeln, F. 84°. — IX, C₄H₈ONClF, aus III in absol. A. mit trockenem HCl unter Kühlen mit Eiskochsalz als Niederschlag. — X, C₂H₄N₂ClF, aus IX in A. mit alkoh. NH₃ u. Eindampfen des Filtrats, aus absol. A. Nadeln, F. 161—162° (Zers.); *Pikrat*, C₈H₈O₇N₂F, aus A. gelbe Nadeln, F. 222—224° (Zers.). — XII, C₄H₈ONClF₂, wie IX, aus III u. 2-Fluoräthanol. — XI, C₃H₆ONClF, analog. (J. chem. Soc. [London] 1949. 912—16. April.) GOLD. 810

B. C. Saunders und G. J. Steacey, *Toxische Fluorverbindungen, die die C-F-Bindung enthalten*. 4. Mitt. (a) Fluoressigsäure-2-fluoräthylester und verwandte Verbindungen. (b) 2,2'-Difluordithioldithioäthylenglykoläther. (3. vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung auf die Toxizität werden eine Reihe fluorierter Essigsäureester dargestellt u. ihre Wrkg. mit der von Fluoressigsäuremethylester (I) verglichen. Von diesen verhielten sich Fluoressigsäureäthylester (II) u. Fluoressigsäureäthylester (III) ähnlich I, Fluoressigsäure-2-chloräthylester (IV) u. Chloressigsäure-2-fluoräthylester (V) waren eher wirksamer u. Fluoressigsäure-2-fluoräthylester (VI) zeigte die doppelte Wirksamkeit. Essigsäure-2-fluoräthylester (VII) u. Fluororthoessigsäurephenylester (VIII) waren weniger giftig. Die Wrkg. von Fluororthoessigsäure-2-chloräthylester (IX) war bei Injektionen gering u. beim Einatmen noch beträchtlich geringer. VI konnte aus Chloressigsäure-2-chloräthylester nur in geringen Ausbeuten (maximal 13,4%) erhalten werden. — In Anbetracht der gefährlichen blasenziehenden Wrkg. des 2,2'-Dichlordithioldithioäthylenglykoläthers wurde das Fluoranalogue X nach nebenst. Schema aus Bromfluoräthan (XI) hergestellt. In geringen Ausbeuten konnte X auch aus Dithioäthylenglykol u. XI neben Dithian erhalten werden.

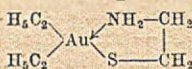


Versuche: VI, C₄H₈O₂F₂, aus Fluoracetylchlorid (XII) (vgl. vorvorst. Ref.) u. Fluoräthanol bei 110—120°, Kp.₆₇ 92—95°, Kp. 158°, F. —25,4°; D.₂₀⁴ = 1,2906; Dampfdruck 0,45 mm/0°, 1,28 mm/15°, 3,29 mm/30°; Ausbeute 77,4%. — IV, C₄H₈O₂ClF, aus XII u. Äthylchlorhydrin bei 100°, Kp.₁₅ 78,5°, Kp.₇₀₀ 179°, F. —8,7°; D.₂₀⁴ = 1,3230; Dampfdruck 0,85 mm/15°; Ausbeute 76,9%. — V, C₄H₈O₂ClF, aus Fluoräthanol u. Chloracetylchlorid auf dem Wasserbad oder aus Chloressigsäure, Fluoräthanol u. wenig konz. H₂SO₄ bei 120°, Kp.₁₅ 78—79°, Kp.₇₀₀ 178°; Ausbeute 92,8%. — VII, C₄H₈O₂F, aus Acetylchlorid u. Fluoräthanol, Kp.₇₆₀ 118—119°. — VIII, C₆H₈OFS, aus XII u. Thio-phenol bei 220°, Kp.₁₈ 132°, aus A., F. 36,5—37,5°; Ausbeute 21%. — IX, C₄H₈OClFS, aus XII u. Chloräthylmercaptan bei 150—190° (30 Min.), Kp.₃₃ 104—105°; Ausbeute 63%. — II, C₃H₇O₂F, analog, Kp.₇₆₀ 136—137°; Ausbeute 46%. — 2,2'-Difluordithioldithioäthylenglykoläther (X), C₆H₁₂F₂S₂, aus XI mit einer sd. mit H₂S gesätt. Äthylatls., Überführen der erhaltenen alkoh. Lsg. des Mercaptans XIII in das Na-Salz u. Umsetzen mit XI in sd. A., Kp.₁₇ 138—139°. X gleichfalls durch Umsetzen von Äthylbromid mit NaHS in sd. A. wie vorst. für XII beschrieben u. Kondensation des erhaltenen Dimercaptan-Na mit XI in sd. A., Kp.₁₅ 132—138°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 916—19. April.) GOLD. 810

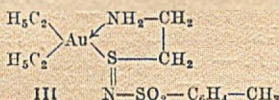
Richard H. Wiley und Leonard L. Bennett jr., *Einige Acylaminosäureester und Amide*. Folgende bisher nicht beschriebene Ester u. Amide von Butyrylglycin u. Acetylanilin wurden dargestellt: Butyrylglycinäthylester, Kp.₅ 136°. — Butyrylglycin-*N*-*n*-butylamid, F. 147,5—148,5°. — Butyrylglycinanilid, F. 158,5—159,5°. — Acetylanilin-*N*-*n*-butylamid, C₉H₁₃O₂N₂, aus Nitromethan, F. 114—115,2°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2949. Aug. 1949. Chapel Hill, N. C., Univ., Venable, Chem. Labor.) HILLGER. 940

R. V. G. Ewens und C. S. Gibson, *Die organischen Goldderivate*. 10. Mitt. Cyclische Diäthylgoldderivate mit dem *N*-C-C-S-System. (9. vgl. C. 1941. II. 2800.) Diäthylmonobromgold (I) reagiert mit 2-Aminoäthanthiol unter Bldg. des Nichtelektrolytes [2-Aminoäthylthio]-diäthylgold (II). Diese Verb. gibt mit Chloramin T [2-Aminoäthylthio]-diäthylgold-*p*-toluolsulfimin (III) u. läßt sich mit Äthylbromid zu [Äthyl-2-aminoäthylsulfid]-diäthylgoldbromid alkylieren. Aus I u. Dithiooxamid wurde das stabile [Dithiooxamido]-tetra-

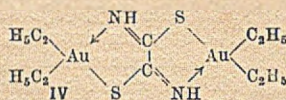
äthylgold (IV) hergestellt. Bei der Best. des Mol.-Gew. von II in Lsg. traten infolge von Zers. Schwierigkeiten auf.



II



III



IV

Versuche: (Ausbeuten in Klammern): [2-Aminoäthylthio]-diäthylgold (II), C₉H₁₆NSAu, aus Diäthylmonobromgold (I) u. frisch sublimiertem 2-Aminoäthanthiol in Chlf. mit NaOC₂H₅, Nadeln aus A., F. 172—173°; (87%). — [2-Aminoäthylthio]-diäthylgold-p-toluolsulfimin (III), C₁₃H₂₃O₂N₂S₂Au, aus II u. Chloramin T in A. + W., Nadeln aus A., F. 136°; (71%). — [Äthyl-2-aminoäthylsulfid]-diäthylgoldpikrat, C₁₄H₂₃O₇N₄SAu, aus I u. Äthyl-2-aminoäthylsulfid (V) mit AgNO₃-Lsg. durch mehrstd. Schütteln u. anschließende Zugabe von Na-Pikrat-Lsg. oder besser aus I u. V in A. durch Zugabe von Na-Pikrat-Lsg., gelbe Prismen aus A., F. 120—121° unter Zers. (74°). Diese Verb. bildet sich auch durch Stehenlassen von II u. Äthylbromid in A. bei Zugabe von Na-Pikrat-Lösung. — [Dithiooxamido]-tetraäthylgold (IV), C₁₀H₂₂N₂S₂Au₂, aus I u. Dithiooxamid in Ligroin in Ggw. der berechneten Menge KOH in A., gelbe Prismen aus Chlf. + Ligroin, F. 142 bis 143°, Zers.; (77%). (J. chem. Soc. [London] 1949. 431—35. Febr. London, S.E. 1, Univ., Guys Hospital Med. School.) K. FABER. 950

Oscar Gawron, Die Chlormethylierung von Veratrol. 4-Chlormethylveratrol wird dargestellt in Anlehnung an das Verf. von VAVON u. Mitarbeiter (C. 1939. II. 4466) durch 7std. Rühren von Veratrol u. Chlormethyläther in Eisessig bei 20—30°. Gießen auf Eis + Chlf.; F. 48—50°; Ausbeute 54%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 744. Febr. 1949. Pittsburgh, Pa., Duquesne Univ.) REISNER. 1020

H. Burton und P. F. Hu, Der Mechanismus der Bildung von Diphenylsulfoxid aus Phenylmagnesiumbromid und Thiophen-(2)-sulfonylchlorid. Die Bldg. von Diphenylsulfoxid nach der von BURTON u. DAVY (C. 1948. II. 596) gegebenen Formulierung: Ar·SO₂·MgBr + C₆H₅MgBr → Ar·MgBr + C₆H₅·SO₂·MgBr läßt den Schluß zu, daß für die Bldg. von 1 Mol Diphenylsulfoxid aus 1 Mol Thiophen-(2)-sulfonylchlorid 3 Mol C₆H₅·MgBr erforderlich sind entsprechend den Gleichungen 1. Ar·SO₂Cl + C₆H₅·MgBr → Ar·SO₂·MgBr + C₆H₅Cl; 2. Ar·SO₂·MgBr + C₆H₅·MgBr → Ar·MgBr + C₆H₅·SO₂·MgBr; 3. C₆H₅·SO₂·MgBr + C₆H₅·MgBr → (C₆H₅)₂O + (MgBr)₂O. Das bei der Rk. gebildete 1 Mol Thieryl-(2)-MgBr müßte durch Überführung in Thiophencarbonsäure-(2) nachweisbar sein. Vorläufige Unters. ergaben, daß beim Behandeln des Reaktionsgemisches mit CO₂ ca. 30% der berechneten Menge Säure neben wenig oder gar keiner Benzoesäure gebildet werden. — Thiophencarbonsäure-(2), C₈H₆O₂S, aus 0,05 Mol Thiophensulfonsäure-(2)-chlorid u. 0,15 Mol C₆H₅·MgBr in sd. Bzl. + Ae. u. nachfolgendem Leiten von CO₂ durch das Reaktionsgemisch, Kristalle aus W., F. 124—126°; Amid, Nadeln aus W., F. 175—176°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 258. Jan.) HILLGER. 1040

M. Ss. Malinowski, Über die Spaltung von aromatischen Arsinen mit Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Im Anschluß an frühere Veröffentlichung (Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 5. [1935.] 1355) berichtet Vf. über die Spaltung von Phenylchlorarsin (I) u. Diphenylchlorarsin (II) durch die Säurechloride von Propion-, Butter-, Isobutter-, u. Isovaleriansäure in Ggw. von AlCl₃ unter Bldg. von aliphat.-aromat. Ketonen unter Abspaltung von As. Die Bldg. von Ketonen aus halogensubstituierten Arsinen oder ihren Substitutionsprodd. ermöglicht es, die Stellung des Substituenten im Verhältnis zu As, an dessen Stelle die Ketongruppe eintritt, zu bestimmen.

Versuche: Isobutylphenylketon, aus 8,4 g I (bzw. 13,2 g II) in CS₂ u. 5 g (bzw. 12,5 g) Isovaleriansäurechlorid + AlCl₃, Reaktionsgemisch gekühlt u. danach 2 Stdn. auf Wasserbad erwärmt, mit Eis zers., ausgeäthert u. fraktioniert, Kp. 228—232°; Ausbeute: 69 bzw. 61%; Oxim, F. 73,5—75°. — Analog wurden dargestellt: Propylphenylketon, aus 5,7 g I (bzw. 13,2 g II) in CS₂ u. 3 g (bzw. 11 g) Buttersäurechlorid + AlCl₃, Kp. 220—226°; Ausbeute: 2,8 bzw. 10 g; Oxim, Kp. 49—50°. — Isopropylphenylketon, aus 5,7 g I (bzw. 6,6 g II) in CS₂ u. 3 g (bzw. 5,5 g) Isobuttersäurechlorid + AlCl₃, Kp. 214 bis 218°; Ausbeute: 2,6 g bzw. 4,5 g; Oxim, F. 57—58°. — Äthylphenylketon, aus 5,7 g I (bzw. 6,6 g II) in CS₂ u. 3 g (bzw. 5 g) Propionsäurechlorid + AlCl₃, Kp. 206—210°; Ausbeute: 2,6 g bzw. 4,3 g; Oxim, F. 49—50°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19 (81.) 130—33. Jan. 1949. Gorki, Univ., Labor. für organ. Chemie.) ОВЕРН. 1060

R. B. Contractor und A. T. Peters, Neue Zwischenprodukte und Farbstoffe. 1. Mitt. 4-tert.-Butylphthalsäure und ihr Anhydrid. Die Oxydation von 4-tert.-Butyl-o-xylol mit KMnO₄ liefert 4-tert.-Butylphthalsäure, aus der sich leicht das Anhydrid darstellen läßt, das bei der Kondensation mit Bzl. nach FRIEDEL-CRAFTS wahrscheinlich 2-Benzoyl-5-tert.-butylbenzoesäure liefert, daraus entsteht durch Ringschluß das bekannte β-tert.-Butylanthrachinon.

Versuche: *4-tert.-Butyl-o-xylol*, C₁₂H₁₈, aus *o*-Xylol u. *tert.*-Butylchlorid in Ggw. von ZnCl₂, Kp. 208—211°; (Ausbeute) 63,6%. — *4-tert.-Butylphthalsäure*, C₁₂H₁₄O₄, durch Oxydation vorst. Verb. in W. mit wss. KMnO₄ während 12 Stdn. in der Wärme; nach Zugabe von NaOH wurde das Prod. mit HCl ausgefällt, aus Bzl.-Ae. Prismen, F. 154°; 36%. — *4-tert.-Butylphthalsäureanhydrid*, aus der vorst. Säure mit Acetanhydrid, F. 75,5—76,5°; 84,9%. — *2-Benzoyl-5 (oder 4)-tert.-butylbenzoesäure*, C₁₈H₁₈O₃, durch Kondensation des vorst. Anhydrids mit Bzl. in Ggw. von AlCl₃ beim Kp. während 5 Stdn., Zers. mit Eis-HCl, Extrahieren mit Sodalg. u. Ansäuern, aus Chlf.-Päc. Nadeln, F. 179°; 61,6%. — *2-tert.-Butylanthrachinon*, durch Ringschluß der vorst. Säure mit rauchender H₂SO₄, aus CH₃OH blaßgelbe Nadeln, F. 104°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1314. Mai 1949. Leeds, Univ., Clothworkers Res. Labor.) HECKER. 1120

P. R. Saraiya und R. C. Shah, *Eine abgeänderte Methode für die Veresterung einiger aromatischer Polyoxysäuren*. Die n. Veresterungsmethoden mit Alkylsulfaten oder -halogeniden in Alkali bei Ggw. von wasserfreien Lösungsmitteln sind wegen teilweiser Verätherung bei *aromat. Polyoxysäuren* ebensowenig befriedigend wie die Veresterung mit Alkohol u. Säure. Vff. verestern *o*-Orsellinsäure, *p*-Orsellinsäure, α - u. β -Resorcylsäure mit 1,25 Mol Dimethylsulfat bzw. Diäthylsulfat oder 3 Mol C₂H₅J durch 10std. Kochen in Aceton in Ggw. von 1,25 Mol NaHCO₃. (Current Sci. 18. 218. Juni 1949. Bombay, Royal Inst. of Science, Organ Chem. Laborr.) NITZSCHKE. 1140

Henry Gilman und G. G. Stückwisch, *Halogen-Metallaustausch mit halogenierten Anilinen und Aniliden*. (Vgl. C. 1950. I. 277.) Halogenierte Anilinderivv. u. *N*-(*p*-Jodphenyl)-phthalimid wurden mit *n*-Butyl-Li metalliert u. die Metallderivv. carbonisiert. Die erhaltenen Säuren wurden als solche oder als Benzolsulfonamidderivv. isoliert.

Versuche: (Ausbeuten in Klammern): *Anthranilsäure-N-benzolsulfonamid*, aus *o*-Bromanilin mit *n*-Butyl-Li (I) in Ae. bei Raumtemp., durch Carbonisieren der metallorgan. Verb. u. anschließendes Umsetzen mit Benzolsulfochlorid (40%). — *p-Benzolsulfonamidobenzoensäure*, analog aus *p*-Bromanilin (65%), — *p-N-Methylaminobenzoensäure*, aus *p*-Brom-*N*-methylanilin mit I durch anschließendes Carbonisieren (27%). — *N*-(*p*-Carboxyphenyl)-phthalimid, aus *N*-(*p*-Jodphenyl)-phthalimid mit I bei -50° durch anschließendes Carbonisieren (37%). — *p.N.N*-Trilithiumanilin, aus *p*-Bromanilin u. I in Ae., gibt bei Hydrolyse 1 Mol Anilin u. 3 Mol LiOH. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2933—34. 16/8. 1949. Ames, Iowa, State Coll., Dep. of Chem.) K. FABER. 1270

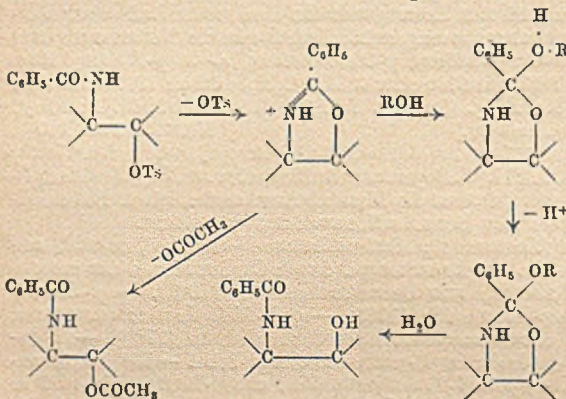
Leonard E. Miller, Harlow B. Staley und D. J. Mann, *Eine Darstellung von Phenylmaleinsäureanhydrid*. Beim Kochen von *N*-Bromsuccinimid u. *Phenylbernsteinsäureanhydrid* (Mol.-Verhältnis 2:1) in CCl₄ in Ggw. katalyt. Mengen Benzoylperoxyd entsteht in 57 bis 64%ig. Ausbeute *Phenylmaleinsäureanhydrid* (aus Aceton-Päe., F. 119—120°). (J. Amer. chem. Soc. 71. 374. Jan. 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) CORTE. 1500

Harry M. Walborsky, *Eine neue Synthese des Cyclobutandicarbonsäure-(1.1)-diäthylesters*. *Cyclobutandicarbonsäure-(1.1)-diäthylester* läßt sich aus Trimethylenbromid u. Malonsäurediäthylester nach HEISIG u. STODOLA (C. 1946. I. 1216) nur in 25%ig. Ausbeute gewinnen. Durch Addition von HBr an Allylmalonsäurediäthylester u. nachfolgender Cyclisierung mit Na-Äthylat gelang es, die Ausbeute auf 50% zu steigern.

Versuch: γ -Brompropylmalonsäurediäthylester (I), aus Allylmalonester u. HBr in Toluol bei Ggw. von wenig Dibenzoylperoxyd bei 0°, Kp.₅ ca. 140°; n_D²⁵,⁶ = 1,455; Ausbeute 79%. — *Trimethyl- δ , δ -bis-carbäthoxybutylammoniumpikrat*, C₁₈H₂₃O₁₁N₄, aus vorst. Verb., Trimethylamin u. Pikrinsäure, aus A., F. 102,5—103,5°. — *Cyclobutandicarbonsäure-(1.1)-diäthylester*, durch langsame Zugabe von I zu sd. Na-Äthylatlsg. u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemisches, Kp.₂₃ 119—126°, n_D²⁰ = 1,433; Ausbeute 74%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2941. Aug. 1949. Pasadena 4, Calif., California Inst. of Techn., Gates and Crellin Laborr. of Chem.) HILLGER. 1900

G. E. McCasland, R. K. Clark jr. und Herbert E. Carter, *Stereochemie cyclischer Aminoalkohole. Inversion, „retention“ und „participation“*. Die Synth. von Streptamin (1,3-Diamino-2,4,5,6-tetraoxycyclohexan) aus Glucosamin zeigt, daß „natürliches“ Streptamin die „all trans“-Mesoform ist. Zur Ergänzung der stereochem. Unters. über Streptamin werden als Modellverb. einfacherer Struktur die 2-Aminocyclohexanole (I) (rac. A-Isomeres, F. 68°; rac. B-Isomeres, F. 72°) untersucht, die theoret. beide (cis- u. trans-Isomeres) spaltbar sind. Das A-Isomere entsteht durch Aminierung von Cyclohexenoxyl (vgl. BRUNEL, Ann. chim. [8] 6. [1905.] 253) bzw. Cyclohexenhalogenhydrin (vgl. OSTERBERG u. KEUDALL, J. Amer. chem. Soc. 42. [1920.] 2616) oder durch Red. von 2-Oxycyclohexanonoxim (vgl. WILSON u. READ, J. chem. Soc. [London] 1935. 1269). Die Darst. des B-Isomeren wurde zuerst in einem Patent (vgl. C. 1937. I. 2260) beschrieben. Auf Grund der derzeitigen Kenntnis über die Bldg. u. Öffnung von Oxydringen ist bei der Aminierung von Cyclohexenoxyl oder trans-Halogenhydrin in wss. oder alkoh. NH₃ die

Bldg. von *trans*-I zu erwarten, so daß also dem A-Isomeren die *trans*-Struktur zuzuschreiben ist, wofür auch spricht, daß Cyclohexenoxyd mit KNH_2 in wasserfreiem fl. NH_3 nur das A-Isomere (wenn auch in sehr geringer Ausbeute) liefert, da hier wegen der hohen Konz. des stark nucleophilen Amidons eine *trans*-Ringöffnung ziemlich sicher ist. Vff. haben entsprechend den Verss. von WINSTEIN, HESS u. BUCKLES (J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 812) über die Detosylierung von *dl-trans*-2-Acetoxylohexyl-*p*-toluolsulfonat die Solvolyse des *N-Benzoyl-O-p-toluolsulfonylderiv. des A-Isomeren* (II) untersucht, da sie als wahrscheinlich annehmen, daß sich eine *trans*-Acylaminogruppe bei derartigen Detosylierungs-Rkk. stereochem. wie eine Acyloxygruppe verhalten wird. Die Resultate entsprechen den von WINSTEIN erhaltenen. In trockener Essigsäure entsteht das A-Benzamidoacetat unter Beibehaltung der Konfiguration, während in feuchter Essigsäure bzw. trockenem A. unter Konfigurationswechsel der B-Benzamidoalkohol gebildet wird. Für den Mechanismus der Detosylierung wird nachst. Formulierung angenommen.

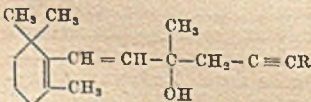


Da sek. Alkohole mit PCl_2 im allg. unter Konfigurationswechsel die entsprechenden Alkylchloride ergeben, betrachten Vff. das aus *trans*-I-Hydrochlorid mit PCl_2 entstehende 2-Chlorcyclohexylaminhydrochlorid als das *cis*-Isomere. Verss., aus dieser Verb. mit Ag_2O das Cl zu entfernen, führten nicht zum Ziel. Das Chlorid u. sein *N-Benzoylderiv.* reagierten auch nicht mit Ag -Acetat in sd. Essigsäure. Die Röntgenpulveraufnahmen von *trans*-u. *cis-dl*-2-Acetaminocyclohexanol sind im Original wiedergegeben.

Versuche: *dl-trans*-2-Aminocyclohexanol, F. 68—69°; Hydrochlorid, aus absol. A.-Bzl. (1:2) Prismen, F. 176—177°. α -Naphthylthioharnstoff, F. 172°. *N-Benzylidenverb.*, F. 90—92°. — *dl-trans*-2-Acetaminocyclohexylacetat, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, aus Bzl.-Ligroin (1:1) lange Nadeln, F. 117—119°. — *dl-trans*-2-Acetaminocyclohexanol, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, durch Hydrolyse vorst. Verb., aus Bzl. kurze Nadeln, F. 126—127°. — *dl-trans*-2-Benzoylaminocyclohexylbenzoat, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, Nadeln, F. 215—216°. — *dl-cis*-2-Acetaminocyclohexanol, durch Hydrierung von 2-Acetaminophenol in absol. A. mit RANEY-Ni bei 100 at. u. 180°, Prismen, F. 146—147°. — *dl-cis*-2-Aminocyclohexanol, F. 72—73°; Hydrochlorid, F. 189—190° (Zers.). α -Naphthylthioharnstoff, F. 150°. — *dl-cis*-2-Benzoylaminocyclohexylbenzoat, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, aus A. Kristalle, F. 152—154°. — *dl-trans*-2-Benzoylaminocyclohexyl-*p*-toluolsulfonat (II), $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NS}$, aus dem Benzamidoalkohol mit *p*-Toluolsulfchlorid in Pyridin bei 0° u. anschließen dem Stehen bei 25° (24 Stdn.), aus 60—70% ig. A. Nadeln, F. 113—114°. — *dl-cis*-2-Benzoylaminocyclohexanol, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, durch Kochen von II mit Essigsäure unter Zusatz von etwas W. u. Na-Acetat bzw. absol. A. u. geschmolzenem Na-Acetat, aus Bzl.-Ligroin Platten, F. 192—193°. — *dl-trans*-2-Benzoylaminocyclohexylacetat, durch Kochen von II mit wasserfreier Essigsäure unter Feuchtigkeitsausschluß, aus 50% ig. A. Platten, F. 143 bis 144°. — *dl-cis*-2-Benzoylaminocyclohexylacetat, F. 193°. — *dl-cis*-2-Benzoylaminocyclohexyl-*p*-toluolsulfonat, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NS}$, analog II aus dem *cis*-Benzamidoalkohol, aus verd. A. oder absol. CH_3OH Nadeln, F. 163—165°. — *dl-cis*-2-Chlorcyclohexylaminhydrochlorid, aus Bzl.-A., F. 185—186° (Zers.). — *dl-cis*-2-Benzoylaminocyclohexylchlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ONCl}$, aus A. rechteckige Blättchen, F. 153—154°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 637—42. Febr. 1949. Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

CORTE. 2000

B. N. Feitelson, V. Petrow und O. Stephenson, Die Synthese des 4-Oxy-6-[2'.6'.6'-trimethylcyclohexen-(1')-yl]-4-methylhepten-(5)-in-(1). Durch Kondensation von β -Jonon mit Propargylbromid wurde in guter Ausbeute 4-Oxy-6-[2'.6'.6'-trimethylcyclohexen-(1')-yl]-4-methylhepten-(5)-in-(1) (I) erhalten; gelbes Öl; maximale Lichtabsorption bei $\lambda = 232 \text{ m}\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 255$); gibt mit CARR-PRICE-Reagens eine Blaufärbung. Die Konst. wurde bewiesen mittels GRIGNARD-Rk. mit *p*-Methoxybenzaldehyd, wobei 1,5-Dioxy-7-[2'.6'.6'-trimethylcyclohexen-1'-yl]-1-[4'-methoxyphenyl]-5-methylhepten-6-in-(2) (II), $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3$, ent-



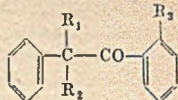
I: R = H;

II: R = -CH(OH)-C₆H₄-OCH₃,

stand. Die Rk. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ergab das entsprechende 4'-Dimethylaminoanalogon, C₂₅H₃₅O₂N. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 847. Nov. 1949. London, N 1, British Drug Houses Ltd.)

SCHMERSAHL 2230

Melvin S. Newman und Jack Linsk, *Sterische Hinderung bei der Stobbe-Kondensation*. Die STOBBE-Kondensation, die im Verlauf der Synth. des 1,2-Benzanthracens angewandt wurde (NEWMAN u. HART, C. 1948. I. 1112), versagt, von Vff. in analoger Weise zur Synth. des 1,9-Dimethyl-1,2-benzanthracens benutzt. Die Kondensation von o-α-Dimethyldeoxybenzoin (I) (R₁=R₃=CH₃, R₂=H) mit Bernstein-säureäthylester läßt sich nicht durchführen, auch wenn an Stelle von NaOC₂H₅ tert.-K-Butylat verwandt u. Bernsteinsäureäthylester durch den Methyl-ester, das Anhydrid oder durch N-Methylsuccinimid ersetzt wird. Ebenso mißglückten Verss., die vom o-α-Trimethyldeoxybenzoin (II) (R₁=R₂=R₃=CH₃) ausgehen, sie schalten den Verdacht aus, daß die Enolfom des Ketons die Kondensation verhindert. Von den Verb. α-Methyldeoxybenzoin (III) (R₁=R₃=H, R₂=CH₃), α,α-Dimethyldeoxybenzoin (IV) (R₁=R₂=CH₃, R₃=H) u. 2,5-Dimethylphenyl-ethylketon (V) (eine dem o-Methyldeoxybenzoin [R₁=R₂=H, R₃=CH₃] analoge, aber leichter darzustellende Verb.) gibt nur III die STOBBE-Kondensation. Während die Einführung einer CH₃-Gruppe in die CH₂-Gruppe (Keton III) die Kondensation nicht behindert, wird sie durch die Anwesenheit einer zweiten CH₃-Gruppe in der CH₂-Gruppe (Keton IV) oder durch die Einführung einer CH₃-Gruppe in o-Stellung in dem der CO-Gruppe benachbarten Benzolkern (Keton V) unmöglich gemacht.



Versuche (alle FF. kor.) : 2-Phenyl-1-[o-tolyl]-propanol-(I) (VI), C₁₆H₁₈O, zu 2,87 Mol Hydratropaldehyd in 600 cm³ Ae. wird unter Rühren in 2 Stdn. die aus 3,83 Mol o-Jodtoluol hergestellte GRIGNARD-Verb. in Ae. zugetropft. Nach Zers. mit eisgekühlter HCl Öl, Kp.₂ 149—150°; Ausbeute 65%. p-Nitrobenzolat, C₂₅H₂₁O₄N, F. 112,1—113,4° (CH₃OH). — I, C₁₆H₁₈O, aus 0,98 Mol VI, die innerhalb von 10 Min. in eine Mischung von 100 cm³ Bzl. u. 200 g K₂Cr₂O₇, in 900 cm³ W. u. 90 cm³ konz. H₂SO₄ gelöst, gegeben werden. Die Temp. darf 54° nicht überschreiten, sie fällt während 12std. Rühren auf Raumtemperatur. Reaktionsprod. in Ae. aufnehmen, nach üblicher Aufarbeitung Öl, das schnell krist., aus CH₃OH, F. 54,4—55,5°; Ausbeute 65%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₂H₂₀O₄N₄, kleine gelbe Nadeln aus Essigester u. Chlf.-A., F. 136—137°. — II, C₁₇H₁₈O, aus I mit tert.-K-Butylat u. CH₃J, F. 38,6—39,6°; Ausbeute 92%; gibt kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Semicarbazon oder Oxim. — III, zu 0,48 Mol Hydratropnitril in Bzl. die aus 1 Mol C₆H₅Br u. 30 g Mg in 400 cm³ Ae. bereitete GRIGNARD-Verb. während 1 Stde. tropfenweise zugeben, 200 cm³ Ae. abdest. u. durch gleiche Menge Bzl. ersetzen, 5 Stdn. kochen. Mit verd. HCl zers., nach Zugabe von 200 cm³ konz. HCl noch 2 Stdn. kochen, um das Iminhydrochlorid zu hydrolysieren. Öl, das schnell krist., federartige Nadeln, F. 52—53°. — 3-Carboxy-4,5-diphenyl-4-hexensäure (die Lage der Doppelbindung ist hypothet.), C₁₉H₁₆O₄; 0,05 Mol III u. 0,09 Mol Bernsteinsäureäthylester in 30 cm³ tert.-Butanol unter Rühren zu einer gekühlten Lsg. von 0,055 Mol K in 30 cm³ tert.-Butanol (unter N₂ dargestellt) geben, 1³/₄ Stdn. kochen, abkühlen, mit 12 cm³ 6N HCl versetzen. Da der Halbestoff nicht krist., wurde verseift; freie Säure aus wss. CH₃OH in Nadeln, F. 174,6—175,7°; 42% Ausbeute; 19% III wurden wiedergewonnen. — IV, durch Methylierung von III mit 84% Ausbeute, dünne Stäbchen, F. 45—47°. — V, C₁₆H₁₆O, zu der gekühlten u. gerührten Lsg. von 0,5 Mol Phenylacetylchlorid u. 90 g p-Xylol in CS₂ innerhalb 1 Stde. 110 g AlCl₃ geben. 1 Stde. kochen, weitere 2 Stdn. bei Raumtemp. rühren, mit Eis u. HCl zers., F. 30,5—32,0°; Ausbeute 86%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 936—37. März 1949. Columbus, O., Univ., Chem. Labor.)

KOTHE 2260

Leonard E. Miller, Arthur S. Neave jr., Grace E. Szosz und L. H. Wiedermann, *Succinylierung von 1-Acetylamino-6-methoxynaphthalin und 1-Acetylamino-8-methoxynaphthalin*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1948. II. 1070) über die Umsetzung von 1-Acetylamino-7-methoxynaphthalin mit Bernsteinsäureanhydrid bei Ggw. von AlCl₃ in Nitrobenzol, bei der in guter Ausbeute β-[1-Acetylamino-7-methoxynaphthoyl-(3)]-propionsäure entstand, wurde nunmehr der Einfl. der Methoxy- u. Acetaminogruppe in isomeren Verb. untersucht. Bei der Succinylierung von 1-Acetylamino-6-methoxynaphthalin unter den genannten Bedingungen gelang es, β-[2-Methoxy-5-acetylamino-naphthoyl-(1)]-propionsäure zu erhalten. Die Richtigkeit der angenommenen Struktur ließ sich beweisen durch Überführung in die bekannte β-[2-Methoxynaphthoyl-(1)]-propionsäure. Daß in diesem Falle die Substitution in o-Stellung zur Methoxygruppe erfolgt, mag nach Ansicht der Vff. auf die ster. Behinderung durch die Acetaminogruppe zurückzuführen sein. In 1-Acetylamino-7-methoxynaphthalin dürfte der ster. Einfl. der Acetaminogruppe in peri-Stellung den Eintritt des γ-Oxobuttersäurerestes in o-Stellung behindern; in 1-Acetylamino-6-methoxynaphthalin kann die Acetaminogruppe hindernd auf den Eintritt des γ-Oxobuttersäurerestes in 6-Stellung (para zur Methoxygruppe) wirken. Während

Naphthalin bei der Succinoylierung ein Gemisch von α - u. β -Naphthoylpropionsäuren ergibt, waren Verss. zur Einführung des β -Oxobuttersäurerestes in 1-Acetaminonaphthalin unter gleichen Bedingungen ohne Erfolg. Daß auch die Methoxylgruppe einen dirigierenden Einfl. bei der geschilderten Rk. ausübt, ließ sich bei der Succinoylierung von 1-Acetaminonaphthalin beweisen; bei diesem Vers. entstand β -[4-Methoxy-5-acetaminonaphthoyl-(1)]-propionsäure in 88% ig. Ausbeute. Durch Hydrolyse der Acetylgruppe, Diazotierung, Entaminierung mit Hypophosphorsäure u. Hypochloritoxydation der entstandenen β -[4-Methoxynaphthoyl-(1)]-propionsäure erhält man 4-Methoxynaphthoesäure-(1), die keine F.-Depression mit der durch Hypochloritoxydation von 4-Methoxy-1-acetylnaphthalin gewonnenen Säure ergab.

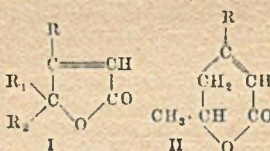
Versuche: 1-Acetaminonaphthalin, Kristalle aus Methanol, F. 140 bis 141°. — β -[2-Methoxy-5-acetaminonaphthoyl-(1)]-propionsäure, C₁₇H₁₇O₅N, bei der Umsetzung von 1-Acetaminonaphthalin mit Bernsteinsäureanhydrid in Ggw. von AlCl₃ in Nitrobenzol bei 0°, Kristalle aus Methanol, F. 140—141°; Ausbeute 61,5°; Methyl ester, C₁₈H₁₉O₅N, Nadeln aus Methanol, F. 144,5—145,5°. — β -[2-Methoxy-5-aminonaphthoyl-(1)]-propionsäurehydrochlorid, aus vorverst. Verb. beim Kochen mit verd. HCl, schwach rote Plättchen aus verd. HCl, F. 258—259° (Zers.); Ausbeute 95,7%. — β -[2-Methoxynaphthoyl-(1)]-propionsäure, aus vorst. Hydrochlorid durch Diazotieren u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit Hypophosphorsäure (50%), Reinigung über den Methyl ester, Nadeln aus Bzl., F. 134—135°; Ausbeute 17,7%. — 1-Acetaminonaphthalin, aus 1-Aminonaphthalinsulfonsäure-(8), Prismen aus Methanol, F. 128,5—129°. — β -[4-Methoxy-5-acetaminonaphthoyl-(1)]-propionsäure, C₁₇H₁₇O₅N, analog wie die isomere Verb. (s. o.), Nadeln aus Methanol, F. 222—224° (Zers.); Ausbeute 88,4%; wenig lösl. in heißem Methanol. — β -[4-Methoxy-5-aminonaphthoyl-(1)]-propionsäurehydrochlorid, analog wie das isomere Hydrochlorid (s. o.), rötliche Kristalle aus verd. HCl; Ausbeute 92,1%. — β -[4-Methoxynaphthoyl-(1)]-propionsäure, analog wie die isomere Säure (s. o.), schm. im auf 160° vorgewärmten Bad bei 174—174,5°; Ausbeute 20,7%. — 4-Methoxynaphthoesäure-(1), aus vorst. Säure oder 4-Methoxy-1-acetonaphthon bei der Oxydation mit Na-Hypochloritlsg., schm. im auf 220° vorgewärmten Bad bei 236—239° unter Dunkel färbung u. Zers.; Ausbeute 20,5%. Die Infrarotabsorptionsspektren der beiden Verb. sind ident.: Starke Absorption bei 1677 cm⁻¹, 1268 cm⁻¹ u. 768 cm⁻¹. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2120—22, Juni 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) HILLGER. 2700

Henry Gilman und Robert R. Burtner, Orientierung in Furankernen. 12. Mitt. 3-Methyl-4-furancarbonsäure und einige ihrer Derivate. (11. vgl. C. 1939. I. 3545.) Die Annahme, daß bei Kernsubstitution von 3-Methylfurancarbonsäure-(4) (I) das H-Atom in 2-Stellung ersetzt wird, wurde durch eine Reihe von Rkk. bestätigt. I wurde bromiert, ihr Methyl ester mercuriert u. ihr Äthylester nitriert. Die Stellung der Nitrogruppe in der 2-Nitrofurancarbonsäure-(4) wurde eindeutig nachgewiesen.

Versuche: 2-Brom-3-methylfurancarbonsäure-(4) (III), C₆H₅O₃Br, zu einer essigsauren Lsg. von I wurde bei 15—20° Br₂ zutropft u. 12 Stdn. gerührt. Nach Entfernung des Br₂ im Vakuum wurde auf Eis gegossen. F. 163—164° aus heißem W. u. durch Sublimieren. — 2-Chlormercuri-3-methylfurancarbonsäure-(4)-methyl ester (IV), C₇H₇O₃ClHg, eine alkoh. Lsg. von I-Methyl ester wurde zu der Lsg. von HgCl₂ u. wasserfreiem Na-Acetat zugefügt u. 12 Stdn. gerührt. Nach Abtrennen des Nd. konnte durch Kochen unter Rühren eine weitere Menge abgeschieden werden, F. 175° (A.). — Überführung von IV in III: Zu IV in Essigsäure wurde unter Rühren Br₂ getropft. Nach 3 Stdn. wurde die Lsg. mit W. verd. u. überschüssiges Br₂ mit SO₂ reduziert. Das Gemisch wurde mit H₂S gesätt., 1 Stde. gekocht u. heiß filtriert. Äthylätherextraktion lieferte III. — 2-Brom-3-methylfurancarbonsäure-(4,5) (VI), C₇H₇O₃Br, zu 0,022 Mol 3-Methylfurancarbonsäure-(4,5)-dimethylester (VII) in Chlf. wurden bei 20° 0,04 Mol Br₂ getropft. Nach 3 Stdn. Rühren u. Entfernung des Br₂ blieb der Ester zurück, F. 131—132°. Er wurde durch alkoh. KOH verseift, das Lösungsm. entfernt, der Rückstand in W. aufgenommen u. angesäuert; Ausbeute 1,5 g, Nadeln, F. 257° (Gasentw.). — Decarboxylierung von VI: 0,004 Mol VI, 0,004 Mol HgCl₂ u. 0,25 g NaOH in W. wurden 1 Stde. gekocht, das Gemisch wurde alkal. gemacht, filtriert u. angesäuert. Nach Verdünnen wurde mit H₂S gesätt., kurz gekocht u. filtriert, F. 165° (W.); Ausbeute 0,3 g III. — 3-Methyl-4-carbomethoxyfurancarbonsäure-(5) (VIII), C₈H₇O₅, VII wurde mit der äquimol. Menge NaOH in CH₃OH so lange gekocht, bis die Lsg. nicht mehr alkal. reagierte. Nach Entfernung des Lösungsm. wurde in W. gelöst u. angesäuert, F. 119,5° (50% ig. A.). — 3-Methyl-4-carbomethoxy-5-chlormercurifuran, C₇H₇O₃ClHg, VIII wurde in wss. NaOH gelöst u. zu einer Lsg. von HgCl₂ zugefügt. Nach 1½ Stdn. wurde filtriert u. das Filtrat 30 Min. unter Rühren gekocht. Der Nd. wurde mit CH₃OH extrahiert u. der Auszug nach 1 Woche eingengt, aus CH₃OH, F. 141—142°. — 2-Nitro-3-methylfurancarbonsäure-(4) (IX), C₈H₇O₅N, 0,06 Mol I-Äthylester in Essigsäureanhydrid wurden zu 0,3 Mol HNO₃ (1,51) u. Essigsäureanhydrid

bei -10° getropft. Nach 30 Min. wurde auf Eis gegossen, die überschüssige Säure mit 40% ig. NaOH neutralisiert u. der Auszug mit Pyridin behandelt. Nach 12 Stdn. wurde das Lösungsm. entfernt u. der IX-*Äthylester*, $C_8H_9O_5N$, mit eiskalter 10% ig. HCl gefällt, F. 42° (CH_3OH); Ausbeute 5 g. Er wurde durch Kochen mit verd. H_2SO_4 verseift; IX, F. 194° (W.). IX wurde auch durch Nitrierung von I dargestellt. — 2-Nitro-3-methylfuran-dicarbonssäure-(4.5) (V), $C_7H_7O_5N$, VII wurde nitriert, das Gemisch nach 1std. Rühren bei -10° mit Eis verd. u. wie üblich aufgearbeitet, F. 218° (Bzl.); Ausbeute 1,5 g aus 5 g VII. V wurde auf 225° erhitzt u. dabei IX erhalten. — 2-Nitrofuran-dicarbonssäure-(4.5)-dimethylester (II), $C_8H_9O_7N$, eine Lsg. von 0,033 Mol Furan-2,3-dicarbonssäuredimethylester in Essigsäureanhydrid wurde mit 0,16 Mol HNO_3 nitriert u. das Gemisch wie üblich aufgearbeitet, F. 97° (CH_3OH); Ausbeute 5,1 g. II wurde durch 4std. Kochen mit verd. H_2SO_4 verseift, das Hydrolysat mit Chlf. gewaschen u. mit Ae. ausgezogen; 2-Nitrofuran-4,5-dicarbonssäure, F. 225° (Ae.-Bzl.). Decarboxylierung bei 235° liefert eine Säure, die ident. ist mit dem Nitrierungsprod. von 3-Furancarbonsäure, F. 137° . (J. Amer. chem. Soc. 71. 1213—15. April 1949. Ames, Iowa State Coll., Chem. Labor.) HORST BAGANZ. 3051

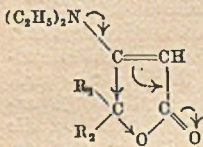
E. R. H. Jones und M. C. Whiting, *Untersuchungen über Verbindungen, die dem Auxin a und Auxin b verwandt sind*. 1. Mitt. (Ungesättigte Lactone. 3. Mitt.) (2. vgl. nachst. Ref.) Die unter bes. ausgewählten Bedingungen durchgeführte saure Hydrolyse von β -substituierenden α,β -ungesätt. Lactonen vom Typ I u. II (über deren Darst. vgl. nachst. Ref.) führt zu Tetronsäuren (I, R = OH) bzw. zum 4-Oxy-6-methyl-5,6-dihydro-2-pyron (II, R = OH), das zum Auxin b in Beziehung steht. Neben dem Strukturbeweis für das Pyron werden einige weitere Rkk. der dargestellten Verb. sowie die Daten der Lichtabsorption wiedergegeben.



Versuche: Lacton der β -Oxy- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure (I, R = OH, statt R_1 , u. R_2 : $>[CH_2]_5$, $C_9H_{12}O_4$, a) durch Erwärmen des entsprechenden Lactons (I, R = $N[C_2H_5]_2$, statt R_1 , u. R_2 : $>[CH_2]_5$) mit konz. HCl für 45 Min., nach Abkühlung Verdünnen mit W.; b) durch 2½std. Kochen des entsprechenden Lactons mit R = OCH_3 in konz. HCl + Methanol; c) durch 5std. Kochen des gleichen Lactons mit wss.-methanol. KOH; d) durch 2std. Kochen von trans- β -Phenoxy- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure mit konz. HCl + Methanol, Äthylätherextraktion nach Verdünnen mit W., Ausschütteln des Ae. mit $NaHCO_3$ -Lsg. u. Ansäuern; aus Essigester + PAe. Prismen, F. 198° . — Die Methylierung des vorst. Ketons gelingt durch Einw. von CH_3J + $4nNaOH$ in Methanol u. ergibt das neutrale Lacton (I, R = OCH_3 , statt R_1 , u. R_2 : $>[CH_2]_5$), aus wss. Methanol Kristalle, F. 104° (vgl. nachst. Ref.). — γ -Lacton der 3-Methylbuten-(1)-diol-(2,3)-carbonssäure-(1) (γ,γ -Dimethyltetronsäure; I, R = OH, $R_1=R_2=CH_3$), a) durch 45 Min. Erhitzen des entsprechenden Lactons mit R = $N[C_2H_5]_2$ in konz. HCl; b) durch 2std. Kochen des Lactons mit R = OCH_3 in konz. HCl, aus Essigester + PAe. Kristalle, F. 142° . — γ -Lacton der Hexen-(1)-diol-(2,3)-carbonssäure-(1) (γ -Propyltetronsäure; I, R = OH, $R_1=H$, $R_2=C_3H_7$), $C_7H_{10}O_5$, durch 20 Min. Erhitzen des entsprechenden Lactons mit R = $N[C_2H_5]_2$ in konz. HCl, Äthylätherextraktion, dann Ausschütteln des Ae. mit $NaHCO_3$ -Lsg. u. Ansäuern, aus W. Platten, F. 83° . — 4-Oxy-6-methyl-5,6-dihydro-pyron (III), $C_8H_9O_3$, a) das Lacton II mit R = OCH_3 wird in trockenem Ae. gelöst u. mit konz. HCl 48 Stdn. stehengelassen, Prismen, F. $123-124^{\circ}$; b) das Lacton mit R = $N[C_2H_5]_2$ wird mit 2n HCl 24 Stdn. stehengelassen, Äthylätherextraktion nach Sättigen mit KCl, aus Bzl., F. 118° . Löst sich unter Aufbrausen in $NaHCO_3$ -Lsg., rote $FeCl_3$ -Rk.; Semicarbazon, $C_8H_{11}O_3N_3$, aus W. Nadeln, F. 200° . p-Phenylphenacylester, $C_{20}H_{18}O_4$, aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 174 bis $174,5^{\circ}$. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{12}H_{12}O_6N_4$, oberhalb 220° Zers. ohne Schmelzpunkt. Sehr schnelle Zers. erfolgt in sd. Eisessig unter Bldg. des Äthylidenacetons-2,4-dinitrophenylhydrazons (F. $158-159^{\circ}$). — 3,3'-Methylenbis-[4-oxy-6-methyl-5,6-dihydro- α -pyron], $C_{18}H_{16}O_6$, durch Behandlung von in W. gelöstem III mit 40% ig. Formaldehyd u. einer Spur Piperidin, aus wss. Methanol sowie Bzl. + PAe. Kristalle, F. $170-172^{\circ}$. — Die Hydrolyse von III mit heißer $2nH_2SO_4$, ferner sein Erhitzen auf 200° liefern Äthylidenacetone. — 4-Oxy-3,6-dimethyl-5,6-dihydro-2-pyron, $C_7H_{10}O_3$, durch Einw. von CH_3J u. Ag_2O auf III in Methanol erfolgt C-Methylierung, aus Essigester Platten, F. $148-149^{\circ}$ (Zers.). — Crotonyllessigsäure, $C_6H_8O_3$, diese mit III isomere Verb. wurde zu Vergleichszwecken durch Zugabe von konz. HCl zu einer Suspension von β -Melthozorsorbinsäure in trockenem Ae. bei 0° dargestellt, aus PAe. Nadeln, F. $68-72^{\circ}$ (Zers.). Behandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ergibt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Äthylidenacetons. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1419—23. Juni. London, SW 7, Imp. Coll. of Sci. and Technol. u. Manchester, Univ.) HENKEL. 3201

E. R. H. Jones und M. C. Whiting, *Ungesättigte Lactone*. 2. Mitt. (Untersuchungen über Acetylenverbindungen. 19. Mitt.) Reaktionen der Ester von α,β -dreifach ungesättigten

Oxyensäuren mit nucleophilen Reagenzien. (3. vgl. vorst. Ref.; 18. über Acetylenverb. vgl. C. 1950. I. 1094; Bezifferung Fortsetzung des vorst. Ref.) An die Ester von γ - bzw. δ -Oxy- α - β -dreifach ungesätt. Carbonsäuren (vgl. HAYNES u. JONES, C. 1946. I. 1390; 1947. 1839) lassen sich leicht Amine (bes. sek.), ferner in Ggw. von Alkalialkoholaten oder des BF₃/HgO-Katalysators Alkohole anlagern, wobei β -substituierte α - β -ungesätt. γ - bzw. δ -Lactone vom Typ I bzw. II (vgl. vorst. Ref.) gebildet werden. VII. nehmen als ersten Schritt der Rk. cis-Addition des nucleophilen Reagens an die Acetylenbindung an. Die physikal. u. chem. Besonderheiten der Lactone vom Typ I werden erörtert u. einem erhöhten Dipolcharakter durch Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares des β -Substituenten, verbunden mit einem induktiven Effekt, entsprechend Ia zugeschrieben. — Bei der Addition von Phenol (IV) u. Benzylthiol (V) an γ -oxy- α - β -dreifach ungesätt. Carbonsäureester erhält man Gemische aus dem Lacton vom Typ I u. dem entsprechenden *trans*-Oxyester (Daten der Lichtabsorption vgl. Original).



Versuche: β -[1-Oxycyclohexyl]-propionsäuremethylester (VI), C₁₀H₁₄O₃, durch Veresterung der Säure mit Methanol + H₂SO₄, aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 59–60°. — *Pentin*-(1)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-methylester (VII), C₇H₁₀O₃, Kp._{0,1} 86°, n_D¹⁹ = 1,4678. — 3-Methylbutin-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (VIII), C₇H₁₀O₃, Kp._{0,2} 70°, n_D²² = 1,4555. — Lacton der β -Diäthylamino- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure, C₁₃H₂₁O₂N, durch Einw. von Diäthylamin auf VI in Ae., nach 24 Stdn. Abdest. des Ae. u. 30 Min. Erhitzen auf dem Dampfbad, aus Bzl. + PAe. Blättchen, F. 112°. — Lacton der β -Bis-[2-oxyläthylamino]- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure, C₁₃H₂₁O₄N, durch Einw. von Diäthylamin auf VI in Aceton, aus Essigester Nadeln, F. 129°. — Lacton der β -Anilino- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure, C₁₅H₁₇O₂N, durch 24std. Erhitzen von Anilin mit VI auf dem Dampfbad, aus Pyridin oder Acetessigester Platten, F. 306°. — Lacton der 2-Piperidino-3-methylbuten-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1), C₁₁H₁₇O₂N, durch Einw. von Piperidin auf VIII in Ae., nach 24 Stdn. Abdest. des Ae. u. 1std. Erhitzen auf dem Dampfbad, aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 111°. — Lacton der 2-Anilino-3-methylbuten-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1), C₁₂H₁₅O₂N, durch 24std. Erhitzen von Anilin u. VIII auf dem Dampfbad, aus A. Kristalle, F. 256°. — Lacton der 2-Diäthylaminohexen-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1), C₁₁H₁₉O₂N, aus Diäthylamin u. VIII, zuerst in Ae., dann auf dem Dampfbad (30 Min.), Dest. bei 100° (Badtemp.) u. 10⁻⁴ mm, n_D¹⁸ = 1,5168. — Lacton der 2-Diäthylaminopenten-(1)-ol-(4)-carbonsäure-(1), aus VII analog der vorst. Verb., Dest. bei 80° (Badtemp.) u. 10⁻⁴ mm, n_D¹⁸ = 1,5230. — 15 Min. Kochen der vorst. Verb. mit 20% ig. H₂SO₄, Dest. u. Einw. von 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid ergab das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Äthylidenacetons, C₁₁H₁₂O₄N₄, aus Essigester Kristalle, F. 158–159°. — Lacton der β -Methoxy- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure, C₁₀H₁₄O₃, durch 45 Min. Kochen von VI mit einer Lsg. von NaOCH₃ in Methanol, aus wss. Methanol Kristalle, F. 108°. — Lacton der β -2-Oxyläthoxy- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure, C₁₁H₁₆O₄, durch 1½ std. Erhitzen von VI mit einer Auflsg. von Na in Glykol, aus Essigester + Bzl. Nadeln, F. 126°. — Lacton der 2-Methoxy-3-methylbuten-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1), C₇H₁₀O₃, durch Zugabe von VIII zu einer Lsg. von NaOCH₃ in Methanol, dann 45 Min. Kochen, Verdünnen mit W. u. Äthylätherextraktion, aus Bzl. + PAe. Prismen, F. 74°. — Lacton der 2-Äthoxy-3-methylbuten-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1), C₈H₁₂O₃, aus dem VIII entsprechenden Äthylester durch Einw. von NaOC₂H₅ in A., aus PAe. Prismen, F. 40°, Kp._{0,01} 72°. — Lacton der 2-Methoxyhexen-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1), C₈H₁₂O₃, a) der Methylester der Hexin-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1) wird in der Kälte mit NaOCH₃ in Methanol behandelt, nach Stehenlassen mit wss. KOH Äthylätherextraktion; b) eine Mischung, bestehend aus dem BF₃-Ae.-Komplex, Trichloroessigsäure u. HgO, wird in trockenem Methanol auf 65° erwärmt, nach Abkühlung auf 30° Zugabe des unter a) erwähnten Esters, Verdünnen mit W. u. Äthylätherextraktion, Kp._{0,01} 83°, Kp._{0,1} 87°, n_D²⁰ = 1,4724. — Lacton der 2-Methoxypenten-(1)-ol-(4)-carbonsäure-(1) (IX), C₇H₁₀O₃, a) durch Einw. von NaOCH₃ in Methanol auf VII in der Kälte, nach 24 Stdn. Sättigen mit NaCl u. Äthylätherextraktion; b) durch Zugabe von VII zu einer Mischung des BF₃-Ae.-Komplexes u. HgO in Methanol unterhalb 55°, nach mehrtägigem Stehen Chloroformzugabe u. Schütteln mit konz. KHCO₃-Lsg.; aus Cyclohexen Prismen, F. 69°. Beim Erhitzen von IX mit 20% ig. H₂SO₄ entstehen Äthylidenacetone u. CO₂. — β -Methoxysorbinensäure, C₇H₁₀O₃ [CH₃-CH:CH-C(OCH₃):CH-CO₂H], entsteht neben IX bei dessen Darst. nach a), Islierung durch Ansäuern der NaCl-Schicht, die Ausbeute steigt mit zunehmender NaOCH₃-Menge, aus kaltem Methanol oder Bzl. Prismen, F. ~152° (Zers.). Zers. beim Erwärmen mit Wasser. — Lacton der 2-Methoxybuten-(1)-ol-(4)-carbonsäure-(1), C₆H₈O₃, Darst. analog IX; b) aus dem Methylester der Butin-(1)-ol-(4)-carbonsäure-(1), aus CCl₄ + PAe. Nadeln, F. 78°. — *trans*- β -Phenoxy- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure, C₁₁H₁₄O₄, durch Verseifung des nachst. Esters, aus wss. Methanol Platten, F. 192° (Zers.). Methylester (X),

$C_{16}H_{20}O_{11}$, durch Zugabe von VI zu einer Suspension von Na-Phenolat in IV unter Erhitzen bis 125°, Äthylätherzugabe u. Ausschütteln mit 4n NaOH, nach Abdest. des Ae. Aufschmelzen in überschüssigem PAe. u. Abkühlen a uf -15°, Prismen, F. 103°. — *Lacton der β -Phenoxy- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure*, $C_{15}H_{16}O_3$, die Petroläthermutterlauge aus der Darst. von X wird eingedampft, in Methanol aufgenommen u. mit W. versetzt, Platten, F. 69,5°. — *Lacton der β -Benzylthio- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure* (XI), $C_{16}H_{18}O_2S$, durch Einw. von V auf VI in Ggw. von Triäthylamin, Temp. steigt bis 95°, nach 48std. Stehenlassen mit wss.-methanol. KOH Äthylätherextraktion, aus PAe. Nadeln, F. 94°. — *trans- β -Benzylthio- β -[1-oxycyclohexyl]-acrylsäure*, $C_{16}H_{20}O_3S$, durch Ansäuern der KOH-Schicht der Darst. von XI, aus wss. Methanol Platten, F. 151—152°. — *β -Phenoxyacrylsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, durch Erhitzen einer Mischung von Tetrölsäuremethylester, Na-Phenolat u. IV bis auf 160°, Äthylätherextraktion nach Zugabe von W. ergibt den rohen Methylester, der durch Stehenlassen mit wss.-methanol. KOH verseift wird, aus Bzl. + PAe. Kristalle, F. 151 bis 153°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1423—30. Juni.) HENKEL 3201

Ian Heilbron, E. R. H. Jones und Marc Julia, *Untersuchungen über Acetylenverbindungen*. 20. Mitt. *Einige Reaktionen des Acetylen-Äthylen-Aldehyds, 3-Methylpenten-(2)-in-(4)-al-(I)*. (19. vgl. vorst. Ref.) Für 3-Methylpenten-(2)-in-(4)-al-(I) (I) (vgl. JONES u. WEEDON, C. 1946. I. 1387) wird ein verbessertes Darstellungsverf. mit Ausbeuten bis zu 90% angegeben. Verschied. Rkk. von I, darunter Additionen, Acetalisierung, partielle Hydrierung, Oxydation u. Kondensationen, werden beschrieben, ferner die Darst. des Methyl-2,2-dichlorvinylketons (II) u. seine Umsetzung mit einigen GRIGNARD-Verb. (über Daten der Lichtabsorption vgl. Original).

V e r s u c h e: 1-Chlor-3-methylpenten-(1)-in-(4)-ol-(3) (III), durch sehr langsame Zugabe einer äther. Lsg. von Methylchlorvinylketon (1 Mol) zu in fl. NH_3 gelösten Acetylen-Na (2,7 Mol); Ausbeute bis zu 55%. — 3-Methylpenten-(2)-in-(4)-al-(I) (I), durch viertägiges Stehenlassen von III mit viel $2nH_2SO_4$ unter N_2 in Ggw. einer Spur Hydrochinon, dann Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ u. Äthylätherextraktion, blaßgelbe Fl., $Kp_{12} 45^\circ$; $n_D^{21} = 1,5018$; Ausbeute 90%. — 5-Diäthylamino-3-methylpentadien-(2,4)-al-(I), $C_{10}H_{17}ON$, durch Einw. von Diäthylamin auf I in Ae. bei 0° unter N_2 , aus Ae. + PAe. goldgelbe Blättchen, F. 57,5 bis 58°, $Kp_{p,0,5} 105-111^\circ$. — 1-p-Toluidino-5-p-tolylimino-3-methylpentadien-(1,3)-hydrochlorid, $C_{20}H_{25}N_2Cl$, durch Zugabe von in Methanol gelöstem I zu p-Toluidin in Methanol + $2nHCl$ unterhalb 20° (unter N_2), aus Methanol tiefviolette Nadeln, F. 145°. — 1-p-Carboxyanilino-5-p-carboxyanilo-3-methylpentadien-(1,3)-hydrochlorid, $C_{20}H_{19}O_4N_2Cl$, durch Einw. von I auf p-Aminobenzoesäure analog vorst. Verb., aus Methanol rötlichviolette Prismen, F. unbestimmt, Zers. oberhalb 180—200°. — γ -Picolin, a) durch Zugabe von I zu konz. NH_4OH u. Zusatz von A. bis zur Homogenisierung, b) durch Zugabe einer Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ in möglichst wenig W. + A. zu in A. gelöstem I, dann $\frac{1}{2}$ Stde. Kochen; Pikrat, F. 167°. — 1,1-Diäthoxy-3-methylpenten-(2)-in-(4) (IV), $C_{10}H_{16}O_2$, durch Zugabe einer heißen Lsg. von NH_4NO_3 in A. zu einer Mischung von I u. Orthoameisensäureester, nach 5 Min. Kochen Zugabe von Ae. u. mehrfaches Schütteln mit wss. NH_4OH ; das durch Dest. im Vakuum gewonnene Öl wird durch $NaHSO_3$ gereinigt, $Kp_{12} 77^\circ$; $n_D^{18} = 1,4500$. — 3-Methylnonen-(2)-in-(4)-ol-(6)-al-(I), die durch Einw. von C_2H_5MgBr auf IV in Bzl. bei 0° unter N_2 erhaltene Lsg. wird mit Butyraldehyd in Bzl. verrührt, Zers. mit NH_4Cl -Lsg., $Kp_{p,0,01} 102-104^\circ$; $n_D^{20} = 1,4649$. Semicarbazon, aus A. Nadeln, F. 197—198°. — 3-Methylpentadien-(2,4)-al-(I)-acetal, $C_{10}H_{18}O_2$, durch teilweise Hydrierung von IV in Methylacetat in Ggw. eines zum Teil vergifteten Pd-Katalysators (vgl. ISLER u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 103), $Kp_{18} 79-80^\circ$; $n_D^{23} = 1,4550$. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{12}H_{11}O_4N_4$, aus Essigester + Methanol tiefrote Nadeln, F. 131—132°. Semicarbazon, $C_7H_{11}ON_3$, aus Essigester Nadeln, F. 166—167°. — 2-Methylbuten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(I), $C_6H_8O_2$, durch Zugabe von in H_2SO_4 gelöstem CrO_3 zu in Aceton gelöstem I unterhalb 25° (unter N_2), aus PAe. Nadeln, F. 107,5—109°. — 1-Benzoyl-4-methylhexadien-(1,3)-in-(5), $C_{14}H_{18}O$, durch Kondensation von I mit Acetophenon in W. + A. in Ggw. von NaOH unterhalb 20° (unter N_2), Ansäuern mit $2nH_2SO_4$, aus wss. Methanol dunkelgelbe Nadeln, F. 86—88°. — 6-Methyloctadien-(3,5)-in-(7)-on-(2) (V), $C_9H_{10}O$, durch Kondensation von I mit Aceton analog der vorst. Verb., blaßgelbes Öl, $Kp_{p,0,001} 44-46^\circ$; $n_D^{18} = 1,5630$ (F. nach Stehenlassen bei 0° dicht oberhalb Zimmertemp.). (Der Destillationsrückstand explodiert beim Erhitzen über 75°.) Semicarbazon, $C_{10}H_{13}ON_3$, aus A. blaßgelbe Nadeln, Zers. bei $\sim 185^\circ$. — 6-Methyloctanon-(2), $C_9H_{18}O$, durch Hydrierung von V in Ggw. von PtO₂ in A., angenehm riechende Fl., $Kp_{10} 70^\circ$; $n_D^{18} = 1,4250$. Semicarbazon, $C_{10}H_{12}ON_3$, aus wss. A. Blättchen, F. 131°. — Methyl-2,2-dichlorvinylketon (II), $C_4H_4OCl_2$, zu in Kältemischung stehendem Acetylchlorid wird $AlCl_3$ gegeben u. dann bei Zimmertemp. Vinylidencchlorid (vgl. CATCH u. Mitarbeiter, C. 1949. II. 403) eingetropf., aufnehmen in CCl_4 u. Wasserdampfdest., $Kp_{10} 45^\circ$, $Kp_{15} 58^\circ$; $n_D^{20} = 1,4940$. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{10}H_8O_4N_4Cl_2$, aus Bzl. orangefarbene Prismen, F. 195°. — 1,1-Dichlor-

3-methylnonen-(1)-in-(4)-ol-(3), C₁₀H₁₄OCl₂, zu der durch Einw. von C₂H₅MgBr auf Hexin-(1) in Ae. erhaltenen Lsg. wird II, gelöst in Ae., gegeben, Zers. mit NH₄Cl-Lsg., Kp._{0,03} 90°, Kp._{0,03} 65°; n_D²⁰ = 1,4909. — 1.1-Dichlor-3-methylbuten-(1)-ol-(3), C₈H₈OCl₂, durch Einw. von CH₃MgBr auf II in Ae., Kp.₁₃ 63°; n_D¹⁹ = 1,4814. p-Nitrobenzoat, C₇H₅O₂NCl₂, aus A. blaßgelbe Blättchen, F. 97—98°. — 1.1.8.8-Tetrachlor-3.6-dimethyloctadien-(1.7)-in-(4)-diol-(3.6), C₁₀H₁₀O₂Cl₄, das durch Einleiten von Acetylen in eine Benzollsg. von C₂H₂·MgBr erhaltene Acetylenmagnesiumbromid wird mit einer Lsg. von II in Bzl. verrührt, Zers. mit NH₄Cl-Lsg., Benzolextraktion, aus PAe. Nadeln, F. 98°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1430—34. Juni.)

HENKEL 3201

Ralph A. Zingaro, Judson E. Goodrich, Jacob Kleinberg und Calvin A. Vander Werf, Reaktionen der Silbersalze von Carbonsäuren mit Jod in Gegenwart einiger tertiärer Amine. Es wurden Salze des positiv einwertigen Jods, koordiniert mit Pyridin, α- oder β-Picolin, dargestellt, um evtl. Verbb. zu finden, die gegen Bakterien u. Pilze wirksam sind. Zur Darst. der Salze wird eine Suspension des Ag-Salzes der betreffenden Säure in trockenem Chlf. unter Zusatz von so viel Jod geschüttelt, daß die Lsg. hellorange bleibt. Nach Zusatz der koordinierenden Base wird unter Schütteln die Jodzugabe fortgesetzt (bis die Jodfarbe bestehen bleibt), das AgJ abfiltriert u. die Lsg. mit dem 1—4fachen Vol. Skellysolve A versetzt, worauf sich beim Stehen im Dunkeln das weiße oder hellgelbe Jodsalz abscheidet, das im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet wird. — Deriv. von α-Picolinjod: Benzoat, F. 122—124° (Zers.); 9% (Ausbeute). o-Nitrobenzoat, F. 116—119° (Zers.); 14%. m-Nitrobenzoat, F. 139—143°; 53%. p-Nitrobenzoat, F. 163—165° (Zers.); 14%. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 159—162° (Zers.); 64%. p-Chlorbenzoat, F. 113—116° (Zers.); 21%. p-Jodbenzoat, F. 118—121° (Zers.); 30%. Beim Vers. zur Darst. des p-Brombenzoats wurden über 70% p-Brombenzoesäure erhalten. — Deriv. von β-Picolinjod: Benzoat, F. 123 bis 126° (Zers.); 24%. o-Nitrobenzoat, F. 88—91°; 36%. m-Nitrobenzoat, F. 134—137° (Zers.); 32%. p-Nitrobenzoat, F. 188—191°; 52%. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 164—167° (Zers.); 32%. p-Chlorbenzoat, F. 129—132° (Zers.); 17%. p-Brombenzoat, F. 127—129° (Zers.); 14%. p-Jodbenzoat, F. 116—120° (Zers.); 50%. — Deriv. von Monopyridinjod: o-Nitrobenzoat, F. 120—121°; 36%. m-Nitrobenzoat, zers. sich innerhalb eines weiten Temperaturbereiches; 55%. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 157° (Zers.); 64%. α-Naphthoat, F. 109—112° (Zers.); 48%. p-Chlorbenzoat, F. 105—109° (Zers.); 47%. 2.4-Dichlorbenzoat, F. 105—113° (Zers.); 18%. p-Brombenzoat, F. 142—145°; 62%. m-Brombenzoat, F. 84—93° (Zers.); 9%. p-Jodbenzoat, F. 152—155° (Zers.); 58%. m-Jodbenzoat, F. 94—96° (Zers.); 8%. p-Fluorbenzoat, F. 158—162°; 50%. m-Fluorbenzoat, F. 81—84°; 37%. o-Fluorbenzoat, zers. sich innerhalb eines weiten Temperaturbereiches; 11%. p-Methylbenzoat, F. 118—121° (Zers.); 60%. Saures Phthalat, zers. sich innerhalb eines weiten Temperaturbereiches; 69%. Stearat, F. 64—66°; 51%. — Der Erfolg der Rk. für die Synth. der Jodsalze scheint mit abnehmendem Elektronenanziehungsvermögen der Ringsubstituenten abzunehmen u. die Ausbeute von der Stellung des Substituenten abzuhängen (p > m > o). Die Rk. gelingt nicht bei Verwendung von Säuren mit o-Substituenten, die schwache +I- oder +T-Effekte ausüben, oder mit Substituenten, wie OH oder NH₂, die starke +T-Effekte bewirken. (J. Amer. chem. Soc. 71. 575—76. Febr. 1949. Lawrence, Kans., Univ.)

CORTE 3221

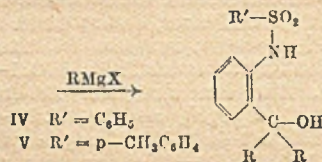
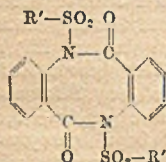
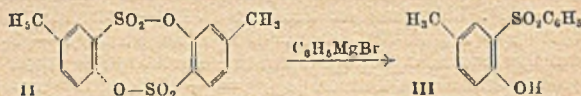
Seymour Yolles und Harry P. Schultz, Untersuchungen über Chinoxaline. 1. Mitt. Darstellung von 2-Oxy-3-methyl-6-methoxychinoxalin und 2-Oxy-3-methyl-7-methoxychinoxalin. Ausgehend von 3-Amino-4-nitroanisol (IV) oder 3-Amino-4-acetamidoanisol bzw. 3-Nitro-4-aminoanisol werden 2-Oxy-3-methyl-6-methoxychinoxalin (II) u. 2-Oxy-3-methyl-7-methoxychinoxalin (I) in eindeutiger Weise dargestellt. Aus dem F.-Diagramm von Mischungen aus I u. II geht hervor, daß es sich bei dem Prod. von HINSBERG (Liebigs Ann. Chem. 292. [1896.] 249) ebenfalls um ein Gemisch von I u. II handelt; dieses weist im Verhältnis 1:1 ein Eutektikum, F. 193°, auf. Die UV-Spektren von I u. II werden angegeben.

Versuche: N-[2-Nitro-4-methoxyphenyl]-dl-α-alanin (III), C₁₀H₁₂O₅N₂, aus 3-Nitro-4-aminoanisol u. α-Brompropionsäure während 24 Stdn. bei 100—105°, nach Extraktion mit NH₄OH u. W., Ansäuern mit CH₃COOH u. Ausfällen mit 10% ig. HCl, orangefarbene Prismen, F. 135—135,5°. — 2-Oxy-3-methyl-7-methoxychinoxalin (I), C₁₀H₁₀O₂N₂, durch Red. des vorst. Prod. mit H₂ in Ggw. von RANEY-Ni oder mit Zn-Staub u. CH₃COOH u. Luftoxydation des nicht isolierten 2-Oxy-3-methyl-7-methoxydihydrochinoxalins in 5% ig. NaOH bei 70—80° während 4 Stdn., F. 240—240,5° (A.); 48%. — 3-Amino-4-nitroanisol (IV). N-Acetyl-m-anisidin (aus N-Acetyl-m-aminophenol mit Dimethylsulfat) wird unterhalb 0° mit konz. HNO₃ nitrirt, 3-Acetamido-4-nitroanisol aus dem Gemisch der Nitroverbb. mit PAe. extrahiert u. mit 5% ig. HCl hydrolysiert, F. 129 bis 130,5° (A.). — N-[2-Nitro-5-methoxyphenyl]-dl-α-alanin, C₁₀H₁₂O₅N₂, analog III, gelbes Pulver, F. 149—150°. — 2-Oxy-3-methyl-6-methoxychinoxalin (II), C₁₀H₁₀O₂N₂, aus vorst.

Prod. analog I, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 245—245,2°, oder aus V (s. nachst.) durch Hydrolyse u. Ringschluß durch 2std. Kochen mit 10% ig. HCl u. Luftoxydation des intermediären *2-Oxy-3-methyl-6-methoxydihydrochinoxalins*; 13%. — *N*-[2-Acetamido-4-methoxyphenyl]-*dl*- α -alanin α thylester (V), C₁₄H₂₀O₄N₂, aus 3-Amino-4-acetamidoanisol u. α -Brompropionsäure α thylester in verd. A. während 4 Stdn. auf dem Dampfbad, aus Bzl. Nadeln, F. 119—120°; 8%. — Aus der nach HINSBERG (l. c.) durch Kondensation von 3,4-Diaminoanisol (durch Red. von IV in A. mit H₂ in Ggw. von RANEY-Ni) mit Brenztraubensäure dargestellten Mischung von I u. II, F. 192—193°, wurde durch fraktionierte Kristallisation aus A. etwas II als schwerer lösl. Prod. isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2375—77. Juli 1949. Coral Gables, Fl., Univ. of Miami, Dep. of Chem.) KLEBERG. 3252

Ahmed Mustafa und Ahmed Mohamed Gad, *Die Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Naphthosulton, Toluylen-3,4-sulfonylid und auf N,N'-Diarylsulfonylderivate von Dianthranilid*. Durch Einw. von Phenyl-MgBr bzw. α -Naphthyl-MgBr auf Naphthosulton (I) wurden *1-Oxy-8-phenylsulfonylnaphthalin* u. *1-Oxy-8-[α -naphthylsulfonyl]-naphthalin* hergestellt. Toluylen-3,4-sulfonylid (II) gibt mit Phenyl-MgBr *2-Oxy-5-methyldiphenylsulfonyl* (III). *N,N'*-Diarylsulfonylderiv. des Dianthranilids (IV, V) gehen bei der Rk. mit GRIGNARD-Verbb. in *2-Arylsulfonamidotriarylcarbinole* (VI—VIII) über. Die Konst. dieser Verbb. wurde durch Synth. auf einem anderen Wege bewiesen.

Versuche: *1-Oxy-8-phenylsulfonylnaphthalin*, C₁₆H₁₂O₃S, aus *Naphthosulton* (I) u. Phenyl-MgBr in Ae. + Bzl., 3 Stdn. Rückfluß, Kristalle aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 140°. Gibt mit Diazomethan den *O-Methyläther*. — *1-Oxy-8-[α -naphthylsulfonyl]-naphthalin*, C₂₀H₁₄O₃S, analog aus I u. α -Naphthyl-MgBr, Kristalle



- VI R = R' = C₆H₅
 VII R = C₆H₅, R' = *p*-CH₂C₆H₄
 VIII R = R' = *p*-CH₂C₆H₄

aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 188° (braune Schmelze). Gibt mit äther. Diazomethan den *O-Methyläther*. — *2-Oxy-5-methyldiphenylsulfonyl* (III), C₁₃H₁₂O₃S, analog aus Toluylen-3,4-sulfonylid (II) u. Phenyl-MgBr, Kristalle aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 137—138°. Gibt mit äther. Diazomethan den *O-Methyläther*. — *2-[Benzolsulfonamido]-triphenylcarbinol* (VI), C₂₅H₂₁O₃NS, aus *N,N'*-Diphenylsulfonyldianthranilid (IV) u. Phenyl-MgBr in Ae. + Bzl. unter Rühren in 15 Stdn., Kristalle aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 188° (Zers., gelbe Schmelze). — *2-[p-Toluolsulfonamido]-triphenylcarbinol* (VII), C₂₆H₂₃O₃NS, analog aus *N,N'*-Di-[*p*-toluolsulfonyl]-dianthranilid (V) u. Phenyl-MgBr oder aus *o*-Aminotriphenylcarbinol mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin, in 4 Stdn. bei 100°, Kristalle aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 196° (gelbe Schmelze). — *2-[p-Toluolsulfonamido]-phenyldi-(p-tolyl)-carbinol* (VIII), C₂₈H₂₇O₃NS, aus V mit *p*-Tolyl-MgBr analog, Kristalle aus A., F. 140° (gelbe Schmelze). — *2-[p-Toluolsulfonamido]-phenyldimethylcarbinol*, C₁₆H₁₉O₃NS, analog aus V mit Methyl-MgJ, Kristalle, F. 112°. — *Bis-[2-(p-toluolsulfonamido)-triphenylmethyl]-äther*, C₆₅H₄₄O₅N₂S₂, aus VII durch 3std. Kochen mit Anilin, nach Wasserdampfdest. Kristalle aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 212° (gelbe Schmelze). — *2-(p-Toluolsulfonamido)-benzanilid*, C₂₀H₁₈O₃N₂S, aus V u. Anilin durch 3std. Kochen oder aus *2-[p-Toluolsulfonamido]-benzoylchlorid* u. Anilin in Bzl. in 4 Stdn., Kristalle aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 140°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 384—87. Febr. Cairo, Fuad I Univ., Fac. of Sci.) K. FABER. 3357

P. Karrer und R. Schwyzer, *Kondensationsprodukte von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin mit D-Glucose und mit D-Fructose*. Zur Überprüfung der früher bei der Kondensation von *2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin* (I) mit Hexosen erzielten Ergebnisse (C. 1948. II. 207) führten Vff. diese Kondensationsprodd. in ihre *Acetyl*deriv. über, die sich aber nicht so gut zur Reinigung der *Tetraoxybutylpteridine* wie die der *Oxymethylpteridine* eignen, da sie sich nur schlecht kristallisieren lassen. Als Hauptreaktionsprodd. wurden Tetraacetylderiv. von Tetraoxybutylpteridinen isoliert, die nicht einheitlich zu sein scheinen, da durch fraktionierte Kristallisation Fraktionen mit verschied. opt. Drehwerten erhalten wurden (C. 1950. I. 2235). Damit wird gezeigt, daß im Gegensatz zu der Annahme von WEYGAND u. Mitarbeitern (C. 1949. I. 896) bei den Hexosen die Kondensation mit I zu Pteridinderiv. im Sinne einer AMADORI-Umlagerung mit oxydativer Aromatisierung des zuerst gebildeten Dihydropteridinderiv. verläuft. Der oxy-

dativ Abbau der Kondensationsprodd. beweist die Entstehung isomerer Pteridinderiv. bei der Verwendung von *Glucose* bzw. *Fructose*. Bei der Kondensation unter Zusatz von Hydrazin entsteht aus *D-Fructose* u. I *2-Amino-6-oxo-8-[D-arabotetraoxybutyl]-pteridin*, dagegen ergab die Kondensation von *D-Glucose* mit I unter Zusatz von Hydrazin ein Pteridin, dessen spezif. Drehung höher war u. sich beim oxydativen Abbau als Gemisch von *2-Amino-6-oxo-9-tetraoxybutylpteridin* u. *2-Amino-6-oxo-8-tetraoxybutylpteridin* zu erkennen gab. Es ist bemerkenswert, daß bei dieser Kondensation u. auch bei Verwendung von *Glucose* das 8-Isomere in großer Menge entsteht, während bei Anwendung der niederen Aldosen (Glycerinaldehyd) u. von Ketonaldehyden (Methylglyoxal, Oxymethylglyoxal) das 9-Isomere gebildet wird.

Versuche: Kondensation von *D-Glucose* mit *2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin* (I) in Essigsäure u. W. mit Hydrazinhydrat gab ein braungelbes Prod., dessen Acetylierung ein *Tetraacetylderiv.*, C₁₈H₂₁O₉N₅, lieferte, aus Ae. mikrokristallines Pulver, F. 108—109°; Ausbeute 62%; $[\alpha]_D^{20} = -20,6^{\circ}$ ($\pm 1,1^{\circ}$). — *2-Amino-6-oxo-9 (u. 8)-[D-arabotetraoxybutyl]-pteridin*, C₁₀H₁₃O₅N₅, Vorst. Tetraacetylprod. mit ca. 0,7n NaOH versetzen, dann in einen geringen Überschuß heißer 2n HCl filtrieren. Aus W. hellgelbe Kristalle; Ausbeute 71%; $[\alpha]_D^{18} = -91,2 \pm 0,7^{\circ}$ ($c = 1\%$ in n. NaOH, Schichtlänge 1 dm). Daraus durch KMnO₄-Oxydation *2-Amino-6-oxypyteridincarbonsäure-(9)* u. *2-Amino-6-oxypyteridincarbonsäure-(8)* (II), die durch fraktionierte Kristallisation ihrer Na-Salze getrennt wurden; Die Kondensation von *D-Fructose* mit I unter Zusatz von Hydrazin gab ein braungelbes Rohprodukt. Daraus das *Tetraacetylderiv.*, F. 97,5—99°, Misch.-F. mit dem Prod. aus *Glucose* 96—105°. Bei schnellem Erhitzen F. 102—104°, Misch.-F. 100—106°; $[\alpha]_D^{20} = -19,3 \pm 0,8^{\circ}$ ($c = 1\%$ in 70% ig. A., Schichtlänge 1 dm). — *2-Amino-6-oxo-8-[D-arabotetraoxybutyl]-pteridin*, C₁₀H₁₃O₅N₅, durch Verseifung des vorst. Tetraacetylprod. wie oben, hellgelbes kristallines Pulver, $[\alpha]_D^{18} = -86,2 \pm 0,55^{\circ}$ ($c = 1\%$ in 0,1n NaOH, Schichtlänge 1 dm). daraus durch Oxydation II. — Kondensation von *D-Glucose* mit I ohne Hydrazinzusatz in W. u. Essigsäure gab ein hellgelbes Pulver, daraus durch Acetylierung braunes Harz, das mit Essigester-Ae. extrahiert wurde; aus dem Rückstand (braune M.) aus Aceton-A. fast farbloses, am Licht sich rot färbendes Prod., F. 231—233° (starke Zers.), nach Analysenwerten uneinheitlich. Aus den Essigester-Ae.-Auszügen *Tetraacetyl-2-amino-6-oxo-9-tetraoxybutylpteridin*, C₁₈H₂₁O₉N₅, aus Ae. F. 98—99°; $[\alpha]_D^{15} = +9,6 \pm 0,8^{\circ}$ ($c = 1\%$ in Essigester, Schichtlänge 1 dm). Verseifung ergab ein *Tetraoxybutylpteridinderiv.*, $[\alpha]_D^{17} = -61,7^{\circ}$ (in 0,1n NaOH). — Kondensation von *D-Fructose* mit I ohne Hydrazinzusatz gab nach Acetylierung eine in Ae. unlösl., aus Aceton u. A. umkristallisierbare, nicht analysenreine Verb. vom F. 256—257°, Misch.-F. mit der entsprechenden Verb. aus *Glucose* 205—218°, sowie eine in Ae. leichter lösl. Verb. vom F. 105° mit den Eigg. eines *Tetraacetyl-2-amino-6-oxotetraoxybutylpteridins*. Das durch Verseifung gewonnene freie Pteridinderiv. zeigte $[\alpha]_D^{17} = -25,5^{\circ}$ (in 0,1n NaOH), daraus durch Oxydation II. (Helv. chim. Acta 32. 1041—46. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

AMELUNG. 3400

Hans Heinrich Schlubach und Ilse Huchting, *Untersuchungen über Fructoseanhydride*. 25. Mitt. *Über das Pyrosin*. (24. vgl. C. 1940. II. 499.) Vff. berichten über das *Pyrosin* (I), ein in den Halmen der *Weizenpflanze* gebildetes Polyfructosan, das von den beiden in der Roggenpflanze gefundenen u. von zahlreichen anderen bekannten verschied. ist. Es ist nur aus Fructoseeinheiten aufgebaut u. red. FEHLING'sche Lsg. nicht. Für die Teilchengröße ergeben sich nach der kryoskop. u. der osmometr. Meth. stark abweichende Werte. Die Konst. wurde durch Hydrolyse der Trimethylverb. ermittelt, die *Tetramethyl-, Trimethyl-, Dimethylfructose* im Verhältnis 1,4:3:1 ergab. Der Überschuß an Tetramethylfructose, die sich als *1.3.4.6-Tetramethylfructose* erwies, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei der Methylierung von I eine teilweise Aufspaltung zu *Fructose* erfolgt ist. Entsprechend der Regel von SCHLUBACH u. KETU SINH (l. c.), daß die Polyfructosane, deren Acetylverb. eine positive Drehung aufweisen, dem *Phleintypus* angehören, ergab die Hydrolyse von I nur *1.3.4-Trimethylfructose* (II). Die *Dimethylfructose* ist wahrscheinlich eine *1.3-Dimethylfructose*. I besteht entweder aus einem viergliedrigen Ring von Fructoseeinheiten, der an einem Glied eine eingliedrige Fructoseseitenkette am 4. C-Atom gebunden enthält oder, weniger wahrscheinlich, aus einem Ring von Fructoseeinheiten, in dem an jedem Glied eine 4-gliedrige Seitenkette eingefügt ist. Es steht dem *Secalin* (III) aus Roggenhalmen im Bau sehr nahe. In der Drehung nähert es sich dem *Asphodelin* u. dem *Asparagosin*, unterscheidet sich aber von beiden im Bau. Nach einer Regel von SCHLUBACH u. KETU SINH sollte die Differenz der Drehwerte zwischen den Polyfructosanen u. ihren Acetylverb. um so größer sein, je größer der Geh. an Trimethylfructose ist. Da I einen höheren Anteil an II liefert (60%) als III (50%), sollte die Differenz bei I (39) größer sein als bei III (41), doch folgt I dieser Regel nicht. Die bisher aus den Halmen von Getreidearten isolierten Polyfructosane: III aus Roggen, I aus Weizen u.

ein aus Gerste erhaltenes Polysaccharid gehören zum Phleintypus, die bisher aus den Ähren erhaltenen: *Graminin* aus Roggen u. *Kritesin* aus Gerste, gehören dem *Inulintypus* an, der vielleicht mit seinen 1.2-Bindungen eine geeignetere Vorstufe für die Stärke bildet als das erstere mit seinen 2.6-Bindungen.

Versuche: *Pyrosin* (I) wurde aus frischen Weizenhalmen mit 96%ig. A. extrahiert, Eiweiß mit bas. Bleiacetat entfernt. Reinigung durch Fällen der wss. Lsgg. mit A., nach 30 Umfällungen $[\alpha]_{D}^{20} = -30^{\circ}$ (W.; c = 1). — *Triacetylpyrosin*, aus I mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, nach 40 Umfällungen $[\alpha]_{D}^{20} = +8,5^{\circ}$ (Chlf.; c = 1); Verseifung ergab I, $[\alpha]_{D}^{20} = -30,0^{\circ}$ (W.; c = 1). Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Polyfructosane ergab sich auch durch Vgl. der Säurehydrolyse. Der Aldosegeh. wurde nach AUERBACH-BODLÄNDER gemessen (nach 24 Stdn. 1,5%). — *Methylpyrosin* (IV), aus vorst. Verb. mit Dimethylsulfat in Aceton unter N₂, $[\alpha]_{D}^{20} = -29^{\circ}$ (Chlf.); Ausbeute 90%. — *Hydrolyse von IV* in 96%ig. A. mit Oxalsäure in W., dann mit 0,25%ig. wss. HCl gab nach Glykosidifizierung mit absol. CH₃OH u. Benzoylierung, durch Dest. 3 Fraktionen: aus 1 u. 2 ($n_D = 1,450$) *Tetramethylmethylfructosid* (V) u. *Trimethylmethylfructosid* u. aus 3 *Trimethylbenzoylmethylfructosid* (VI), Kp. 134°, $n_D^{20} = 1,499$, der Rückstand bestand aus fast reinem *Dimethyldibenzoylmethylfructosid* (VII). Aus V durch Säurehydrolyse *Tetramethylfructose*, $n_D^{20} = 1,4518$, $[\alpha]_{D}^{20} = +31,4^{\circ}$ (W.; c = 1,9), $+21,4^{\circ} \rightarrow 17,5^{\circ}$ (Chlf.; c = 1). VI ergab *Trimethylfructose*, F. 75°, $n_D = 1,4660$, $[\alpha]_{D}^{20} = -51,0^{\circ} \rightarrow -57,6^{\circ}$ (W.; c = 0,8); $+3,4^{\circ} \rightarrow -26,0^{\circ}$ (CH₃OH; c = 0,6); $+10,0^{\circ} \rightarrow +16,5^{\circ}$ (Chlf.; c = 0,9). VII lieferte *Dimethylfructose*, $[\alpha]_{D}^{20} = -10,7^{\circ} \rightarrow -19,0^{\circ}$ (CH₃OH; c = 0,8); $-5,1^{\circ} \rightarrow 7,3^{\circ}$ (Chlf.; c = 0,9). — Tabellen vgl. Original. (Liebigs Ann. Chem. 581. 173—80. 1949.)

AMALUNG. 3400

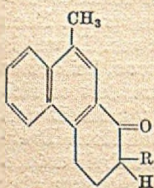
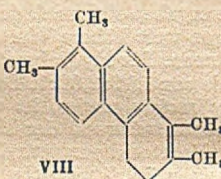
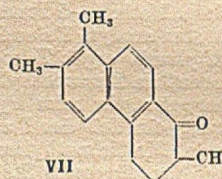
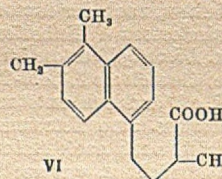
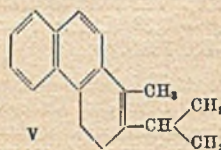
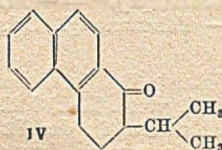
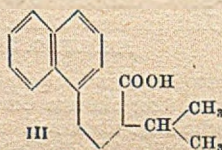
Hans Heinrich Schlubach und Erwin Rathje, *Untersuchungen über Fructoseanhydride*. 26. Mitt. *Über das Kritesin*. (25. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über ein aus Gerstenähren gewonnenes Polyfructosan, *Kritesin* (I), das FEHLINGSche Lsg. nicht red. u. bei Hydrolyse keinen Aldosewert ergibt, also nur aus Fructose aufgebaut ist. Für die Teilchengröße ergaben sich nach der Kryoskop. Meth. 4—5 Fructoseeinheiten, nach der osmomet. dagegen weit höhere Werte. Nach dem analyt. Befund sind mindestens 4 Einheiten anzunehmen. Die Hydrolyse der Methylverb. ergab *Tetra*-, *Tri*- u. *Dimethylfructose* im Verhältnis von 1,12:2,02:1. Der Überschuß an Tetramethylfructose, die sich als 1.3.4.6-Tetramethylfructose erwies, ist möglicherweise wie beim Pyrosin (l. c.) dadurch entstanden, daß schon während der Methylierung ein Teil des I aufgespalten u. zum Tetramethylmethylfructosid permethyliert wurde. Die Trimethylfructose krist. auch nach Animpfen mit reiner 1.3.4-Trimethylfructose (II) u. längerem Stehen bei 0° nicht u. unterscheidet sich von dieser auch durch ihre Drehung. Sie ist aber auch nicht ident. mit der 3.4.6-Trimethylfructose (III), die aus den Polyfructosanen vom Inulintypus erhalten wurde. Nach dem Ergebnis der Osazonbildung liegt ein Gemisch von 2 Trimethylfructosen vor. Es wurde ein Osazon ohne Abspaltung einer OCH₃-Gruppe erhalten u. ein zweites Osazon, bei dessen Bldg. mindestens eine OCH₃-Gruppe abgestoßen war. Wahrscheinlich handelt es sich um III, der eine andere Trimethylfructose beigemischt ist. Jedenfalls liegt keine II vor, u. I gehört wahrscheinlich zur *Inulingruppe*. Die Dimethylfructose ist nach ihren Drehwerten ident. mit 3.6-Dimethylfructose u. sicher verschied. von 1.3-Dimethylfructose. I nähert sich in seinen Eigg. am meisten dem Secalin, unterscheidet sich von diesem aber im Bau. Für die Zugehörigkeit von I zur Inulinreihe spricht auch die Befolgung der Regeln von SCHLUBACH u. SINE. In den Halmen u. Ähren der Getreidearten werden gerade die Glieder mit der niedrigsten Teilchengröße, der stärksten Verzweigung u. der leichtesten Hydrolysierbarkeit gebildet. Der transitor. Charakter dieser Polyfructosane, in dem sie sich dem Rohrzucker nähern, tritt deutlich hervor.

Versuche: *Kritesin* (I) wurde aus Gerstenähren im Stadium der „Milchreife“ in Ggw. von CaCO₃ mit 96%ig. A. extrahiert u. Eiweiß mit Bleiacetat entfernt, $[\alpha]_{D}^{20} = -37,0^{\circ}$. — *Acetylkritesin*, aus I mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, Reinigung durch Ausfällen der Benzollsgg. mit Pae., $[\alpha]_{D}^{20} = -4,8^{\circ}$ (Chlf.; c = 1), mit n NaOH verseift, $[\alpha]_{D}^{20} = -37,2^{\circ}$ (W.; c = 1). Die Identität beider I-Präpp. konnte auch durch Vgl. der Säurehydrolyse bestätigt werden. Aldosegeh. nach AUERBACH-BODELÄNDER zunächst 0, erst nach 24 Stdn. merklich. — *Methylkritesin* (IV), aus vorst. Verb., $[\alpha]_{D}^{20} = -32^{\circ}$ (Chlf.; c = 0,47). *Hydrolyse von IV* mit Oxalsäure-A. bei 85° während 20 Stdn. u. nachfolgend mit 0,25%ig. HCl, Glykosidifizierung mit CH₃OH u. Benzoylierung lieferte *Tetramethylmethylfructosid* (V), *Trimethylbenzoylfructosid* (VI) u. *Dimethyldibenzoylmethylfructosid* (VII) im Verhältnis 1,12:2,02:1. Aus V *Tetramethylfructose*, $[\alpha]_{D}^{20} = +30,5^{\circ}$ (W.; c = 1,2), $+18,5^{\circ}$ (CH₃OH; c = 1,5), $+16,5^{\circ}$ (Chlf.; c = 1,1), $n_D^{20} = 1,4500$. Aus VI *Trimethylfructose*, $[\alpha]_{D}^{20} = -23^{\circ}$ (W.; c = 1,3), $+10,5^{\circ}$ (CH₃OH; c = 0,9), $+23^{\circ}$ (Chlf.; c = 1,2), $n_D^{20} = 1,4665$. Mit Phenylhydrazin in 20%ig. Essigsäure *Monomethyl-*

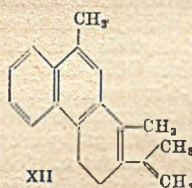
fructosazon, F. 120—130°, u. *Trimethylfructosazon*. Aus VII *Dimethylfructose*, $[\alpha]_D^{20} = +15^\circ$ (W.; c = 0,06), $+10,2^\circ$ (CH₃OH; c = 0,08), $+19,5^\circ$ (Chlf.; c = 0,08), $n_D^{20} = 1,4830$. — Tabellen vgl. Original. (Liebig's Ann. Chem. 561. 180—86. 1949.) AMELUNG. 3400

B. G. Engel, A. Ronco, K. Berse, Pl. A. Plattner und L. Ruzicka, *Zur Kenntnis der Erythrophleum-Alkaloide*. 11. Mitt. *Zur Lage der Carboxylgruppe in der Cassansäure*. (10. vgl. *Experientia*[Basel] 4. [1948.] 430.) Aus dem Vgl. des UV-Spektr. des aus *Cassansäure* (I) gewonnenen *Phenanthren-KW-stoffs* C₂₀H₂₂ (II) (vgl. C. 1945. II. 1739) mit den Spektren von 1.2.8-Trimethylphenanthren u. 1.7.8-Trimethyl-2-isopropylphenanthren wird gefolgert, daß in II ein trisubstituiertes Phenanthren, vermutlich ein 1.2.8-Trialkylphenanthren, vorliegt. Die COOH-Gruppe von I befindet sich demnach wahrscheinlich nicht am Ring, sondern in einer Seitenkette. — *1-Methyl-2-isopropylphenanthren*, *1.2.7.8-Tetramethylphenanthren*, *1.9-Dimethyl-2-isopropenylphenanthren* u. *1.9-Dimethyl-2-isopropylphenanthren* werden neu dargestellt; für *2-Isopropylphenanthren* wird eine neue Synth. beschrieben.

Versuche (alle FF. korr.): γ -[1.2.3.4-Tetrahydronaphthyl-(1)]- α -isopropylbuttersäure, aus β -[1.2.3.4-Tetrahydronaphthyl-(1)]-äthylbromid, Na-Isopropylmalonester u. Diäthylcarbonat, nachfolgende alkal. Verseifung u. Decarboxylierung, Kp._{0,06} 155°. — γ -[Naphthyl-(1)]- α -isopropylbuttersäure (III), C₁₇H₂₀O₂, aus vorst. Verb. durch Dehydrierung mit Pd-C, Kp._{0,03} 165—166°, F. 70—71°. — *1-Oxo-2-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (IV), C₁₇H₁₈O, aus III durch Cyclisierung nach FIESER u. HERSHBERG (J.



IX R = H
X R = CO-COOCH₃
XI R = COOCH₃



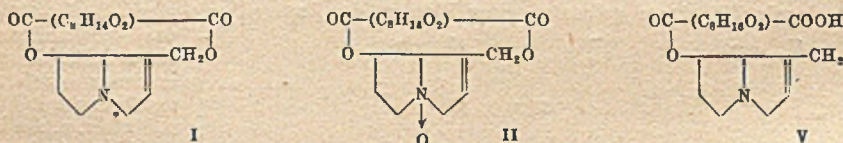
Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 1032), F. 86—88°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₃H₂₂O₄N₄, orangerot, F. 240 bis 242°. — *2-Isopropylphenanthren*, C₁₇H₁₆, aus IV durch Red. nach CLEMMENSEN-MARTIN u. nachfolgende Dehydrierung mit

Pd-C, F. 45—55°; *Trinitrobenzolat*, C₂₃H₁₉O₆N₃, kanariengelb, F. 126,5—127,5°. — *1-Methyl-2-isopropyl-3.4-dihydrophenanthren* (V), C₁₇H₂₀, aus IV durch Umsetzung mit CH₃MgJ u. nachfolgende Dehydrierung mit HCOOH, F. 80°; *Trinitrobenzolat*, C₂₄H₂₃O₆N₃, orangerot, F. 126—127°. — *1-Methyl-2-isopropylphenanthren*, C₁₈H₁₈, aus V durch Dehydrierung mit Chloranil in Toluol, F. 112—113°; *Trinitrobenzolat*, C₂₄H₂₁O₆N₃, kanariengelb, F. 147—149°; *Pikrat*, C₂₄H₂₁O₇N₃, gelb, F. 143°. — γ -[5.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(1)]- α -methylbuttersäure, aus β -[5.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(1)]-äthylbromid u. Na-Methylmalonester in Bzl., Kp._{0,15} 157—158°. — γ -[5.6-Dimethylnaphthyl-(1)]- α -methylbuttersäure (VI), C₁₇H₂₀O₂, aus vorst. Verb. durch Dehydrierung mit Pd-C, F. 97°. — *1.2.7-Trimethyl-8-oxo-5.6.7.8-tetrahydrophenanthren* (VII), C₁₇H₁₈O, aus VI durch Cyclisierung mit ZnCl₂ in Eisessig-Acetanhydrid, F. 111°. — *1.2.7.8-Tetramethyl-3.4-dihydrophenanthren* (VIII), aus VII u. CH₃MgJ in Toluol, F. 135—137°. — *1.2.7.8-Tetramethylphenanthren*, C₁₈H₁₈, aus VIII durch Dehydrierung mit Pd-C, F. 170 bis 170,5°; *Trinitrobenzolat*, C₂₄H₂₁O₆N₃, kanariengelb, F. 209—210°; *Pikrat*, C₂₄H₂₁O₇N₃, orangerot, F. 180—182°. *Chinon*, C₁₈H₁₆O₂, aus vorst. Verb. u. CrO₃, rotbraun, F. 233 bis 235°; *Chinoxalin*, C₂₁H₂₀N₂, gelblich, F. 146°. — *1-Oxo-9-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-glyoxylsäuremethylester* (X), C₁₈H₁₆O₄, aus *1-Oxo-9-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (IX) durch Kondensation mit Oxalsäuredimethylester, F. 116—117°. — *1-Oxo-9-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (XI), C₁₇H₁₈O₂, aus

X durch CO-Abspaltung, F. 123—129°. — 1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-3,4-dihydrophenanthren (XII), aus XI u. CH₃MgBr in Anisol, Kp_{0,102} 180—195°; Trinitrobenzolat, C₂₅H₂₃O₆N₃, orangerot, F. 136—137°. — 1,9-Dimethyl-2-isopropenylphenanthren, C₁₉H₁₉, aus XII durch Dehydrierung mit Chloranil in Toluol, F. 98—99°; Trinitrobenzolat, C₂₅H₂₁O₆N₃, gelb, F. 162—164°. — 1,9-Dimethyl-2-isopropylphenanthren, C₁₉H₂₀, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit PtO₂ in A., F. 79—80°; Trinitrobenzolat, C₂₅H₂₃O₆N₃, kanariengelb, F. 150—152°. (Helv. chim. Acta 32. 1713—22. 1/8. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) BOIT. 3500

B. G. Engel und R. Tondeur, Untersuchungen über Erythrophleum-Alkaloide. 12. Mitt. Cassamin und Erythrophlamin; Fraktionierung der Gesamtalkaloide von Erythrophleum guineense. (11. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Alkaloidgemisch der Rinde von Erythrophleum guineense aus Yangambi (Provinz Stanleyville) werden durch Fraktionierung Cassein (I), Cassaidin (II), eine mit dem „Alkaloid A“ (vgl. Ruzicka, Plattner u. Engel, Experientia [Basel] 1. [1945.] 160) ident. tert. Base Erythrophlamin (III) u. eine in der 10. Mitt. (Experientia [Basel] 4. [1948.] 430) als „Alkaloid B“ bezeichnete tert. Base Cassamin (IV) isoliert. III u. IV enthalten je eine OCH₃-Gruppe u. nach Ausweis der Absorptionsspektren eine Doppelbindung in α,β-Stellung zu einer COOH-Gruppe. — I, C₂₄H₃₉O₄N, F. 142,5°, [α]_D = -110,5° (A.) bzw. -101° (0,1nHCl); Hydrogensulfat, C₂₄H₃₉O₄N·H₂SO₄·½H₂O, F. 290° (Zers.), [α]_D = -95° (0,1nH₂SO₄); Hydrochlorid, C₂₄H₃₉O₄N·HCl·H₂O, F. 220°; Hydrobromid, C₂₄H₃₉O₄N·HBr, F. 221—225° (Zers.), [α]_D = -93° (W.); Perchlorat, C₂₄H₃₉O₄N·HClO₄·½H₂O, F. 202—204° (Zers.); Oxalat, C₂₄H₃₉O₄N·(COOH)₂·½H₂O, F. 210—212° (Zers.), [α]_D = -97° (W.); Acetyl-I, C₂₆H₄₁O₅N, F. 122—123°, [α]_D = -79° (A.); Perchlorat, C₂₆H₄₁O₅N·HClO₄, F. 160—163°. — II-Hydrochlorid, F. 249—252°, [α]_D = -96° (W.); Oxalat, C₂₄H₃₉O₄N·(COOH)₂, F. 193—201°, [α]_D = -84° (W.). — III, C₂₅H₃₉O₃N, F. 149—151°, [α]_D = -62,5° (A.); Pikrat, C₂₅H₃₉O₆N·C₆H₅O₇N₃, F. 184—187° (Zers.). — IV, C₂₅H₃₉O₇N, F. 86—87°, [α]_D = -56° (A.); Perchlorat, C₂₅H₃₉O₇N·HClO₄, F. 200 bis 210° (Zers.), [α]_D = -50° (A.); Hydrogensulfat, C₂₅H₃₉O₇N·H₂SO₄, F. 191—194°, [α]_D = -49,5° (W.); Hydrochlorid, C₂₅H₃₉O₇N·HCl, F. 214—217° (Zers.); [α]_D = -48° (W.). (Helv. chim. Acta 32. 2364—81. 1/12. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) POIT. 3500

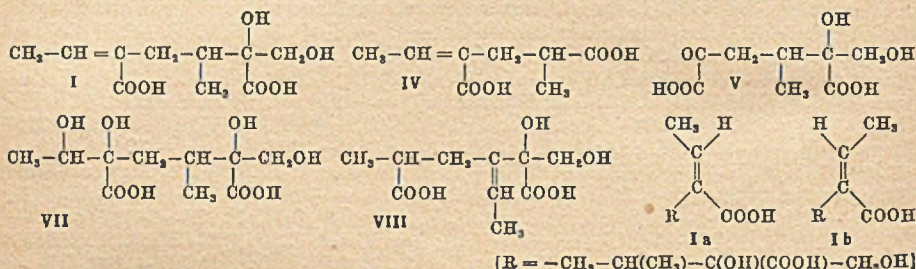
Stuart M. H. Christie, Meyer Kropman, Ernest C. Leisegang und Frank L. Warren, Senecio-Alkaloide. 3. Mitt. Die Struktur von Retrorsin und Isatidin. Die Isomerie von Retronecinsäure und Isatinecinsäure. (2. vgl. Leisegang u. Warren, C. 1950. I. 418.) Retrorsin (I) läßt sich durch Erhitzen mit H₂O₂ in A. zu Isatidin (II, F. 140,5—141,5°) oxydieren; umgekehrt kann II durch Zn + H₂SO₄ zu I (F. 212—214°, [α]_D = -17,6° [A.] red. werden. I u. II liefern bei der Hydrolyse mit wss. NaOH oder Ba(OH)₂ Isatinecinsäure (III; F. 148°; Brucin-Salz, C₃₃H₄₂O₁₀N₂·1½H₂O, F. 160—161°), während bei Anwendung von alkoh. Alkali aus beiden Alkaloiden Retronecinsäure (IV; F. 180—181°; Brucin-Salz, F. 148°), ident. mit der „neuen“ Isatinecinsäure von DE WAAL (C. 1940. I. 1503) erhalten wird. Durch Kochen von III mit alkoh. KOH u. nachfolgende Behandlung mit Mineralsäure, durch Erhitzen von III oder IV mit wasserfreier Oxalsäure oder durch Erhitzen von IV mit konz. HCl entsteht Retronecinsäurelacton (VI, F. 185—186°, welches neben III auch durch Hydrolyse von II mit wss. NaOH oder Ba(OH)₂ gebildet wird. III u. IV sind nach Ausweis des Absorptionsspektr. α,β-ungesätt. Säuren, die sich mit PtO₂ in W. zu den gleichen Dihydroisatinecinsäure bzw. Dihydroretronecinsäure (Bis-p-phenylphenacyl-ester, C₃₈H₃₈O₈, F. 118—120°) hydrieren lassen. Beide spalten bei der Ozonolyse Acetaldehyd (identifiziert als Dimedon-Verb., F. 140°) ab, enthalten also eine Äthyliden-gruppe. Es handelt sich demnach um geometr. Isomere, von denen III wegen seines niedrigeren F., seiner größeren Löslichkeit in W. u. seines leichten Übergangs in VI die cis-Konfiguration zukommt. Diese Form liegt ursprünglich in den Alkaloiden vor; die trans-Form IV entsteht erst durch Isomerisierung bei der Aufarbeitung. Das durch katalyt.



Red. von II erhältliche Oktahydroanhydroisatidin (DE WAAL, l. c.) ist als Retronecanol-ester der Dihydroisatinecinsäure (V) zu formulieren. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1700 bis 1702. Juli. Pietermaritzburg, South Africa, Natal Univ., Dep. of Chem. and Chem. Technol.) BOIT. 3500

Stuart M. H. Christie, Meyer Kropman, Lawrence Novellie und Frank L. Warren, Senecio-Alkaloide. 4. Mitt. Die Struktur von Retronecinsäure und Isatinecinsäure. (3. vgl. vorst. Ref.) Isatinecinsäure (Ia) u. Retronecinsäure (Ib) besitzen eine Gykolgruppierung

mit einer prim. OH-Gruppe, wie der schnelle Verbrauch von 2 Äquivalenten O u. die Bldg. von 0,75 Mol. Formaldehyd bei der Behandlung mit Bleitetraacetat u. mit Perjodsäure zeigen. Der langsamere Verbrauch eines 3. Äquivalentes O bei der Einw. dieser Reagenzien weist auf das Vorliegen einer α -Oxysäure-Gruppierung hin, was durch die Bldg. von 0,75 Mol. CO beim Erhitzen von Ia mit konz. H₂SO₄ u. durch die gelbe FeCl₃-Rk. bestätigt wird. Bei der Oxydation mit Bleitetraacetat geht Ia unter Freiwerden von 1 Mol. CO₂ in *cis*- α -Methyl- γ -äthylidenglutarsäure (IVa), C₈H₁₂O₄, F. 95°, Ib in *trans*- α -Methyl- γ -äthylidenglutarsäure (IVb), C₈H₁₂O₄, F. 151°, über, die beide das gleiche *trans*-Imid, C₈H₁₁O₂N, F. 90°, liefern. IVb läßt sich in Ggw. von PtO₂ zu α -Methyl- γ -äthylglutarsäure (III) hydrieren (Imid, C₈H₁₃O₂N, F. 114°), die andererseits auch aus Dihydroisatinecinsäure bzw. Dihydroretronecinsäure (II) durch Oxydation mit Bleitetraacetat (unter Freiwerden von 1 Mol. CO₂) erhalten wird. Bei der Ozonolyse u. nachfolgenden Oxydation mit Bleitetraacetat werden Ia u. Ib unter Freisetzung von 2 Mol. CO₂ in Methylbernsteinsäure (VI), C₆H₈O₄, F. 98° (*saures Strychninsalz*, F. 185°), übergeführt, wobei offenbar V als Zwischenprod. auftritt. Von den nach diesen Abbaueergebnissen für Ia u. Ib möglichen

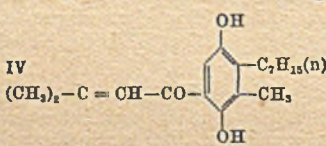
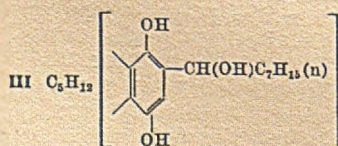
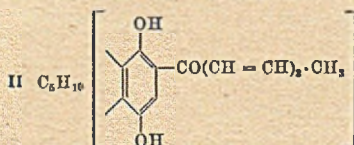
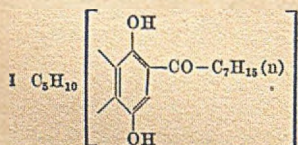


Strukturformeln I u. VIII scheidet die letztere aus, da Ia durch OsO₄ in Ac. zu *Dioxydihydroisatinecinsäure* (VII), C₁₀H₁₈O₆, F. 245°, oxydiert wird, während VIII unter diesen Bedingungen eine lactonisierbare γ -Oxysäure liefern müßte. Folglich ist in Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren Ia *cis*-, Ib *trans*-1,2-Dioxy-3-methylhepten-(5)-dicarbonsäure-(2,5). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1703—05. Juli.) EÖIT. 3500

James Verghese, H. K. Sondhi, Bharat Bhushan und M. L. Joshi, *Gewinnung von p-Cymol aus Caren*. Wird *Caren* aus *Pinus longifolia* (Kp.₇₄₅ 163—168°; D.₁₅²⁰ = 0,8468; n_D²⁰ = 1,4716) bei 250 ± 15° mit teilweise entwässertem FeSO₄ behandelt (erhalten durch 3std. Erhitzen von FeSO₄ · 7 H₂O auf 250°), entstehen nach einmaligem Durchlauf u. 2maliger Fraktionierung 30,7% *p*-Cymol mit einem Geh. von 25—30% ungesätt. Verbindungen. (Current Sci. 18. 205—06. Juni 1949. Lahore, Forman Christian Coll., Techn. Chem. Labor.) NITZSCHKE. 3550

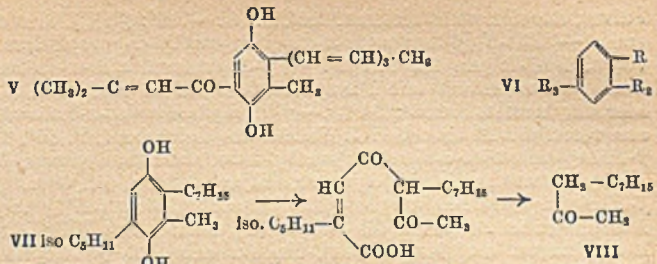
James Verghese, H. K. Sondhi, Bharat Bhushan und M. L. Joshi, *Pyrogene Zersetzung von Caren in Gegenwart von Kupfer- und Aluminiumkatalysatoren*. (Vgl. vorst. Ref.) Werden *Carendämpfe* durch *Cu*-Drehspäne, erhitzt auf 400 ± 15°, geleitet, entstehen 8,8% gasförmige u. 89,2% ölige Prodd.; 20,3% Pyrolysat mit dem Kp.₇₄₅ 173 bis 178° (D.₁₅¹⁵ = 0,8697; n_D²⁰ = 1,4775) enthalten *p*-Cymol. Mit *Al*-Spänen werden 12,3% Gas u. 83,7% Öl erhalten; die Fraktion Kp.₇₄₅ 173—178° macht 18,5% aus. (Current Sci. 18. 207. Juni 1949.) NITZSCHKE. 3550

A. Quilico, L. Panizzi und E. Mugnaini, *Die Struktur von Flavoglaucin und Auroglaucin*. Vff. untersuchten Stellung u. Struktur der Seitenketten im Flavoglaucin (I) u. Auroglaucin (II), einem gelben u. roten Pigment des *Aspergillus glaucus*. Sie bestätigen



das Vorhandensein der *n*-C₇H₁₅-Gruppe, bewiesen durch Aboxydation mit H₂O₂ u. NaOH, u. die Hydrochinonstruktur durch das UV-Absorptionsspektr. des *Tetrahydroflavoglaucin* (III)-*Dimethyläthers*, nehmen aber die Formel IV an Stelle von I u. V an Stelle

von II an. Sie bauen I zu Methylterephthalsäure u. Trimellitsäure ab, wodurch die Stellung der Seitenketten gemäß VI festgelegt ist, wo R₂ = CH₃ ist. Die Struktur von R₁ ergibt sich aus der Oxydierbarkeit des *Tetrahydrodesoxyflavoglaucins* (VII), es entsteht neben *n*-Caprylsäure *Methyl-n-octylketon* (VIII),



zu -C₇H₁₅(n). R₃ wird bewiesen als (CH₃)₂·C=CH-CO- durch Oxydation von I zu Aceton u. α -Oxyisobuttersäure durch KMnO₄. (Nature [London] 164. 26—27. 2/7. 1949. Mailand, Istituto di Chimica Generale del Politecnico.)

SCHIPKE. 3600

Paul E. Hilmer und Walter C. Hess, *Darstellung und Eigenschaften der 2,4-Dinitrophenylhydrazone einiger Androgene*. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone folgender Androgen wurden dargestellt: *Isoandrosteron*, gelborange, F. 215—216°; *Ätiocholan-3- β -ol-17-on* gelb, F. 178—180°; *Dehydroepiandrosteron*, gelborange, F. 237—238°; *17-Methyltestosteron* rotorange, F. 218—221°; *Equilenin*, gelborange, F. 268—270° u. von ihnen die Absorptionmaxima bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2947—48. 16/8. 1949. Washington, Georgetown Univ., School of Med., Dep. of biol. Chem.)

NEZEL. 3750

Wilson Baker und W. D. Ollis, *Versuche zur Synthese von Penicillinhomologen*. Zur Darst. von *Penicillin-Homologen* mit β -Amino- α -formyl-*n*-buttersäure- bzw. β -Amino- α -formylisovaleriansäure-Resten an Stelle des C-Formylglycinrestes wurde β -Benzamidoisovaleriansäure (I) mit Essigsäureanhydrid in 6-Keto-2-phenyl-4,4-dimethyl-5,6-dihydro-1,3-oxazin übergeführt. Die geplante Kondensation dieser Verb. an der Methylengruppe mit Orthoameisensäureester gelang nicht. Dagegen konnte β -Benzamido-*n*-buttersäuremethylester in β -Benzamido- α -dimethoxymethyl-*n*-buttersäuremethylester (II) übergeführt werden u. weiter nach Umwandlung in das Hydrazid mit *d*-Penicillamin zu *N*-[β -Benzamido- α -dimethoxymethyl-*n*-butyryl]-*d*-penicillamin (III), umgesetzt werden. Ähnlich wurde aus β -Phenylacetamido-*n*-buttersäuremethylester das in zwei isomeren Formen auftretende *N*-[β -Phenylacetamido- α -dimethoxymethyl-*n*-butyryl]-*d*-penicillamin (IV) hergestellt. Weder III noch die beiden Formen von IV zeigten nach Erhitzen auf 110°, 130° oder 160° für 10 Min. eine antibiot. Wrkg. gegenüber *Staphylococcus aureus*.

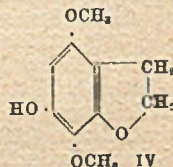
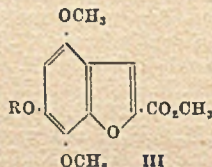
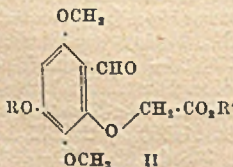
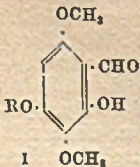
Versuche (Ausbeuten in Klammern): β -Benzamidoisovaleriansäure (I), aus β -Aminoisovaleriansäure (dargestellt aus β , β -Dimethylacrylsäure mit konz. NH₃ unter Druck) in 2 n NaOH mit Benzoylchlorid (25%) oder besser durch alkal. Hydrolyse von nachst., Platten aus W., F. u. Misch.-F. 141°. — β -Benzamidoisovaleriansäureäthylester, C₁₄H₁₉O₃N, aus β -Aminoisovaleriansäureäthylester (Kp.₄ 50°) mit Benzoylchlorid in Pyridin, 12 Stdn. bei 20°, dann 20 Min. bei 100°, seidige Nadeln aus Leichtbzn., F. 49°, Kp.₃ 158°; (74%). — 6-Keto-2-phenyl-4,4-dimethyl-5,6-dihydro-1,3-oxazin, C₁₂H₁₃O₂N, aus I u. Acetanhydrid in 4 Stdn. bei 100°, Öl, Kp.₃ 110—111°; (92%). Geht mit Mineralsäuren leicht in I, beim 2std. Erhitzen mit absol. A. in I-Äthylester über. — β -Benzamidoisovaleriansäureanilid, C₁₅H₂₀O₂N₂, aus vorst. mit Anilin in Ac. bei 20° in 12 Stdn. (80%) oder aus I u. Anilin bei 160—170° in 1 Std., Nadeln aus A., F. 170°. — β -Benzamido-*n*-buttersäureäthylester, C₁₃H₁₇O₃N₂, aus β -Amino-*n*-buttersäureäthylester mit Benzoylchlorid in Pyridin, Kristallpulver aus Leichtbzn., F. 47,5°, Kp.₂ 158—160°; (58%). — β -Benzamido-*n*-buttersäureanilid, C₁₇H₁₈O₂N, aus vorst., Nadeln aus Äthylacetat u. dann aus Isopropanol, F. 190°. — β -Benzamido-*n*-buttersäure, C₁₁H₁₃O₃N, aus β -Amino-*n*-buttersäure (dargestellt aus Crotonsäure u. konz. NH₃ bei 150° in 24 Stdn.) in NaOH mit Benzoylchlorid bei 0°, Nadeln aus W., F. 151,5°; (63%). — β -Benzamido-*n*-buttersäuremethylester, C₁₂H₁₅O₃N, aus vorst. mit Methanol + HCl, Nadeln aus Leichtbzn., F. 83°, Kp.₃ 165—166°; (80%). — β -Benzamido- α -dimethoxymethyl-*n*-buttersäuremethylester (II), C₁₅H₂₁O₃N, aus vorst. mit Methylformiat u. K in wasserfreiem Ae., nach 18 Stdn. bei 0° u. 48std. Stehenlassen des erhaltenen β -Benzamido- α -formyl-*n*-buttersäuremethylesters (Öl; 76%); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₉H₁₉O₅N₃, Nadeln aus Methanol, F. 200°, Zers.) in wasserfreiem Methanol + HCl bei 0°, Öl; (37%). — β -Benzamido- α -dimethoxymethyl-*n*-buttersäurehydrazid, C₁₄H₂₁O₄N₃, aus II mit sd. methanol. Hydrazinhydrat in 24 Stdn., Nadeln aus A., F. 184,5°; (66%). — *N*-[β -Benzamido- α -dimethoxymethyl-*n*-butyryl]-*d*-penicillamin (III), C₁₉H₂₅O₅N₅, aus vorst. mit NaNO₂ + 2nHCl bei 0° u. dann mit *d*-Penicillaminchlorhydrat in W. + Na₂CO₃ in 3 Stdn. bei 30—40°, mikrokristallines

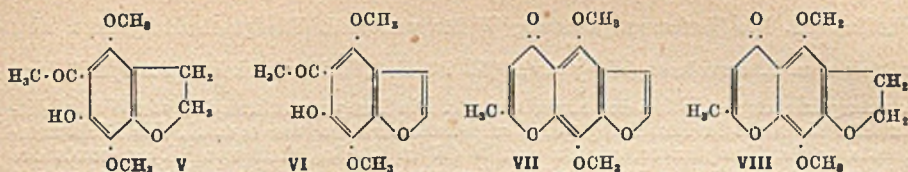
Pulver, das sich nicht umkrist. läßt, F. 105—106°; (51%). Gibt ein *2,4-Dinitrophenylhydrazon*. — *Bis-N*-[β -benzamido- α -dimethoxymethyl-*n*-propyl]-harnstoff, C₂₇H₃₈O₂N₄; neben vorst., Nadeln aus A., F. 148°. — β -Phenylacetamido-*n*-buttersäure, C₁₂H₁₅O₃N, aus β -Amino-*n*-buttersäure mit Phenylacetylchlorid in verd. NaOH, Kristallpulver aus Bzl. oder Äthylacetat, F. 108°; (54%). — β -Phenylacetamido-*n*-buttersäuremethylester, C₁₃H₁₇O₃N, aus vorst. mit Methanol-HCl, Nadeln aus Leichtbzn., F. 50°, Kp.₃ 171—172°; (71%). — β -Phenylacetamido- α -dimethoxymethyl-*n*-buttersäuremethylester, C₁₈H₂₃O₅N, aus vorst. mit Methylformiat in Ae. in Ggw. von K in 18 Stdn. bei 0° u. Behandeln des gebildeten β -Phenylacetamido- α -formyl-*n*-buttersäuremethylesters (85%) mit Methanol + HCl, nach Aufnehmen in Ae. krist. die α -Form (V), Nadeln aus W., F. 112°; (7%). Aus den äther. Mutterlaugen die β -Form (VI), Nadeln aus Bzl. + Leichtbzn., F. 76°; (58%). — β -Phenylacetamido- α -dimethoxymethyl-*n*-buttersäurehydrat, C₁₅H₂₃O₄N₃, α -Form (VII), aus V mit Hydrazinhydrat in Methanol in 48 Stdn., Nadeln aus A., F. 188°; β -Form (VIII), analog aus VI, Nadeln aus A., F. 181°. — *N*-[β -Phenylacetamido- α -dimethoxymethyl-*n*-butyryl]-*d*-penicillamin, C₂₀H₃₀O₆N₂S, α -Form, aus VII wie bei III, Nadeln aus A., F. 185°; β -Form, analog aus VIII, läßt sich nicht umkrist., F. ca. 80° (Zers.). Beide Formen bilden *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, sind in Alkali lösl. u. geben eine blaue FeCl₃-Reaktion. (J. chem. Soc. [London] 1949. 345—49. Febr. Bristol, Univ.) K. FABER. 3850

Roberto Trave, *Eine neue Synthese von Penicillamin*. α -Nitrodimehylacrylsäureäthylester wurde durch Anlagern von Benzylmercaptan in α -Nitro- β -benzylmercaptoisovaleriansäureäthylester übergeführt, der weiter nach Verseifung u. Red. der Nitrogruppe in *S*-Benzylpenicillamin übergeht.

Versuche: α -Nitromethylacrylsäureäthylester, aus Dimethylacrylsäureäthylester u. HNO₃ (D. 1,44) bei 5°, dann 5—6 Stdn. bei 20°, nach Aufgießen auf Eis Öl, Kp.₂₀ 110 bis 125°; Ausbeute 70—75%. — α -Nitro- β -benzylmercaptoisovaleriansäureäthylester, aus vorst. u. Benzylmercaptan in Methanol in Ggw. von wenig Piperidin bei 20° in 48 Stdn., bei erhöhter Temp. instabiles Öl. — *S*-Benzylpenicillaminoäthylester, C₁₄H₂₁O₂NS, aus vorst. in A. mit Sn-HCl bei 20—25°; nach Abdampfen des A. fällt das Chlorostannat (F. 126°; Ausbeute 70—75%) an, das mit H₂S in W. zers. wird. Öl, Kp.₂₀ 202—204°; Ausbeute 95—97%. — *S*-Benzylpenicillamin, C₁₂H₁₇O₂NS, aus vorst. mit 10%ig. HCl oder 30%ig. NaOH, Kristalle, F. u. Misch., F. 200—204°. Benzoylderiv., mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg., Kristalle aus Methanol, F. 168°. (Gazz. chim. ital. 79. 233—39. April 1949. Mailand, Univ., Ist. di Chim. Industr.) K. FABER. 3850

R. A. Baxter, G. R. Ramage und J. A. Timson, *Furochromone*. 1. Mitt. *Die Synthese von Khellin*. Ausgehend von Pyrogallol wird die Totalsynth. von *Khellin* beschrieben, wobei als wesentliches Zwischenprod. Cumarone von der Art der Verb. III zuerst in Betracht gezogen wurden. Es erwies sich jedoch als unmöglich, hier nach HÖSCH, GATTERMANN oder FRIEDEL-CRAFTS oder mittels der FRIEßschen Verschiebung die für den Aufbau eines γ -Pyrone rings notwendige Acetylgruppe einzuführen. Dagegen gelang dies bei dem entsprechenden Cumaran mit Acetonitril u. ZnCl₂ nach HÖSCH. 6-Oxy-4,7-dimethoxycumaran (IV) ergab so nach anschließendem Kochen mit 2n H₂SO₄ das 5-Acetylderiv. V u. letzteres durch Dehydrierung in Dampfform über Pd-Kohle *Khellinon* (VI). Die Verb. V u. VI lieferten durch Esterkondensation die 5-Acetoacetylderiv. des 6-Oxy-4,7-dimethoxycumarans bzw. -cumarons, welche sich mit alkoh. H₂SO₄ oder alkoh. HCl nach *Dihydrokhellin* (VIII), bzw. *Khellin* (VII) cyclisieren ließen. — Die als Ausgangsprod. der Synth. wichtige Verb. IV wurde auf folgende Weise dargestellt: 2,6-Dioxy- oder besser 2,6-Dibenzyloxy-1,4-dimethoxybenzol wurde nach einer modifizierten GATTERMANN-Rk. unter Verwendung von Zn(CN)₂ in 2,4-Dioxy-3,6-dimethoxybenzaldehyd (I) übergeführt, der mit Phenyl Diazomethan oder mit Benzylchlorid (bzw. besser Benzylbromid) u. K₂CO₃ zum 4-Benzoyloxyderiv. veräthert wurde. Letztere Verb. lieferte bei der Kondensation mit Bromessigester den entsprechenden 2-Formylphenoxyessigester II, dessen freie Säure bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat unter Abspaltung der Carboxylgruppe zum 6-Benzoyloxy-4,7-dimethoxycumaron cyclisiert wurde, welches bei der katalyt. Hydrierung unter reduktiver Abspaltung der Benzylgruppe die Verb. IV lieferte. Der Ester II ergab bei der Cyclisierung mit Na-Methylat in 30%ig., mit Mg-Methylat in 90%ig. Ausbeute Verb. III.





Versuche: 2,4-Dioxy-3,6-dimethoxybenzaldehyd (I), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$, aus 2,6-Dibenzyl-oxy-1,4-dimethoxybenzol: 1. durch 15std. Einw. von Zn (CN)₂ in HCl-gesätt. absol. Ac. unter Rühren, Abtrennen des Ac., Abstumpfen der Säure mit 2n NaOH bis zur Kongorok., 1std. Erhitzen auf 100° u. Umkrist. des abfiltrierten u. gewaschenen Prod. aus Methanol. 2. nach reduktiver Abspaltung der Benzylgruppen (mit H₂ u. Pd-Kohle bei gewöhnlichem Druck in Methanol), Eindampfen bis zur Trockne u. Umsetzung des gummiartigen Rohprod. nach GATTERMAN wie oben, goldgelbe Nadeln, F. 198°. — 2-Oxy-4-benzyl-oxy-3,6-dimethoxybenzaldehyd (I, R = C₆H₇), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5$, durch Veräthern der vorst. Verb. durch Einw. von Benzylbromid in Ggw. von K₂CO₃ in sd. Aceton, aus Methanol Nadeln, F. 122°. — 5-Benzyl-oxy-3,6-dimethoxy-2-formylphenoxyessigsäure (II, R = C₆H₇, R' = H), $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$, durch 8std. Einw. von Bromessigsäuremethylester u. wasserfreiem K₂CO₃ auf die Benzylverb. von I in sd. Aceton, Filtrieren, Eindampfen u. Umkristallisieren des festen Rückstandes aus Leichtbzn. u. Verseifen des Esters mit methanol.-wss. 1 n NaOH auf dem Wasserbad, aus Methanol lange Nadeln, F. 150—151°; Methylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7$, aus Leichtbzn., F. 103°; Äthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$, Tafeln vom F. 84—86°. — 6-Benzyl-oxy-4,7-dimethoxycumaron-2-carbonsäuremethylester (III, R = C₆H₇), $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$, durch Einw. von Na-Methylat auf den Methylester von II in sd. absol. Methanol, nach Aufnehmen in Ae., Waschen mit 2n HCl, W. u. Sodalsg., Vertreiben des Ae. u. Umkristallisieren aus Methanol Prismen, F. 105°. — 6-Oxy-4,7-dimethoxycumaron-2-carbonsäuremethylester (III, R = H), $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8$, durch reduktive Abspaltung des Benzylrestes aus der vorst. Verb., aus wss. Methanol Nadeln, F. 135—136°. — 6-Benzyl-oxy-4,7-dimethoxycumaron, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$, durch 1std. Siedenlassen einer Lsg. von II u. wasserfreiem Na-Acetat in Essigsäureanhydrid, Eingießen in W., Aufnehmen in Ae., Waschen mit Sodalsg., Dest. (Kp., 170—175°) u. Umkristallisieren aus PAe., Tafeln, F. 47°. — 6-Oxy-4,7-dimethoxycumaron (IV), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, durch Red. der vorst. Verb. mit H₂ u. Pd-Kohle bei Zimmertemp. u. 5 at in Methanol, Vertreiben des Lösungsm., Dest. im Vakuum u. Umkristallisieren aus wss. Methanol, Prismen, F. 114°, die sich leicht bei 10⁻³ Torr u. 100° sublimieren lassen. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-acetylcumaron (V), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$, durch 3tägige Einw. von Acetonitril in Ggw. von ZnCl₂ auf IV in ciskaltem HCl-gesätt. Ae., Abtrennen des festen Reaktionsprod., Waschen mit Ae., Lösen in W., 2std. Erhitzen des so erhaltenen Imidechlorids in sd. 2 n H₂SO₄, Aufnehmen in Äthylacetat, Waschen, Dest. u. Umkristallisieren aus Methanol, gelbe Prismen, F. 105°. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-acetylcumaron (Khellinon) (VI), $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$, durch 2maliges Sublimieren von V bei 150° u. 10⁻⁴ Torr durch ein 30 cm langes Rohr mit Pd-Tierkohle (30%ig.) auf Glaswolle u. Umkristallisieren aus Methanol, F. 99—100°; der Erfolg der Dehydrierung hängt entscheidend von der Qualität der verwendeten Tierkohle ab. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-acetoacetylcumaron, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$, durch Kondensieren von VI mit Äthylacetat unter der Einw. von Na-Pulver, aus Methanol längliche Tafeln, F. 79—80°. — 5,8-Dimethoxy-2-methylfuro[4.5:6.7]-chromon (Khellin) (VII), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$, durch 1std. Erhitzen der vorst. Verb. auf dem Wasserbad 1. mit 20%ig. alkoh. H₂SO₄, Fälln mit W. u. Umkristallisieren aus wss. Methanol, 2. mit alkoh. HCl, Fälln, Umkristallisieren u. Filtrieren in Benzinslg. über Al₂O₃, F. 153°. — 6-Oxy-4,7-dimethoxy-5-acetoacetylcumaron, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$, durch 2std. Erhitzen von V mit Äthylacetat in Ggw. von Na-Pulver auf dem Wasserbad, Abdest. des überschüssigen Esters u. Zerlegen mit verd. Essigsäure, aus verd. A. Prismen vom F. 116—117°. — 5,8-Dimethoxy-2-methyl-2',3'-dihydrofuro[4.5:6.7]-chromon (Dihydrokhellin) (VIII), $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$, durch Erhitzen einer Lsg. der vorst. Verb. in bei Zimmertemp. mit HCl gesätt. A. zum Sieden, Vertreiben des A., Fälln mit W. u. Umkristallisieren aus verd. Methanol, Nadeln vom F. 150—151°. (J. chem. Soc. [London] Suppl. Nr. 1. 30—33. 1949. Alderley Edge, Cheshire British Schering Res. Inst.)

NAFZIGER. 3900

D₃. Makromolekulare Chemie.

Walter Scheele, Zur Kenntnis der Fließvorgänge bei hochpolymeren Verbindungen. Vf. zeigt im Anschluß an frühere Unt. (C. 1945. I. 1001), daß zwischen 47 u. 65° die aufgenommene Fließkurven einer polymerhomologen Reihe von Polyvinylacetaten als nicht-NEWTONsche Körper Potenzfunktionen mit nur einem temperaturabhängigen Exponenten n sind ($v = K \tau^n$, v = Fließgeschwindigkeit, τ = Schubspannung). Die Konstante K stellt v für τ = 1 dar u. ergibt sich aus der doppeltlogarithm. Auftragung der

Fließkurven. Die Verformungsleistung W für verschied. Fließgeschwindigkeiten wird mittels n u. K berechnet ($W = \int_0^v \tau dv$). $1/W$ ist die „Verformbarkeit“. Die spezif. Verformungsleistung ist W bei der Einheit von v . Die Temperaturfunktion von W wird diskutiert; sie steht in Beziehung zur Temperaturfunktion von n u. K . Die Richtungskonstante der Temperaturfunktion von W (W in Abhängigkeit von $1/T$) u. somit das Fließvermögen stehen in funktionellem Zusammenhang mit dem Polymerisationsgrad innerhalb einer polymerhomologen Reihe lösungsmittelfreier Kettenpolymerisate. Einige Ergebnisse an weichgemachten Polymerisaten werden bereits diskutiert (Herabsetzung von W ohne Änderung der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion von W bei plastifiziertem Polyvinylacetat oder mit Änderung dieser Konstanten bei Polystyrol mit Phthalsäureestern). (Z. Naturforsch. 4b, 433—39. Sept. 1949. Hannover, TH, Inst. für Physikal. Chem., Kolloid-Abt.) SCHÄFF. 4000

A. Dupre, *Molekülstruktur und Löslichkeit von Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und reactivityliertem Polyvinylalkohol*. Polyvinylacetat verschied. Mol.-Gew. wurde verseift u. der erhaltene Polyvinylalkohol erneut zu Polyvinylacetat acetyliert. Osmot. Mol.-Gew.-Bestimmungen u. Viscositätsmessungen an diesen Prodd. werden so gedeutet, daß Polyvinylacetat verzweigt aufgebaut ist. Bei der Verseifung tritt Abbau ein. Da in erster Linie Seitengruppen abgespalten werden, sind der erhaltene Polyvinylalkohol u. die reactivitylierten Prodd. linear aufgebaut. Polyvinylalkohol wird in W . nicht vollständig mol. gelöst. In den Lsgg. sind im Ultramikroskop u. Übermikroskop Teilchen mit 0,005 bis 0,2 μ Durchmesser u. Agglomerate nachweisbar. Enthalten die wss. Lsgg. Glycerin oder Dimethylformamid, so werden weniger Agglomerate beobachtet. Die Viscositätszahl dieser Lsgg. ist höher als die in W . gemessene. Ca. 20% ig. Lsgg. von Dimethylformamid in W . sind das beste Lösungsm. für Polyvinylalkohol. Die Viscosität der Lsgg. von Polyvinylalkohol sinkt im Laufe der Zeit ab; diese Alterung ist in wss. Lsgg. von Dimethylformamid am geringsten. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 22. 89a—98. Febr. 1950. Shawin Chemicals, Ltd., Canada.) SCHNELL. 4010

Takehiko Simanouti, *Berechnung der Normalschwingungen polyatomarer Moleküle durch das Urey-Bradley-Feld*. 2. Mitt. *Schwingungen von Polythen, Athan und ihren Deuteriumverbindungen*. (1. vgl. C. 1950. I. 1081.) Bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen von Methan u. seinen Derivv. hatte Vf. (vgl. l. c.) geschlossen, daß die abstoßenden Kräfte zwischen nicht direkt gebundenen Atomen im Vgl. mit Streckungs- u. Biegungsbindungskräften nicht vernachlässigt werden können u. daß daher das UREY-BRADLEY-Feld der adäquadeste Typ der Potentialenergie für die n. koordinierte Behandlung dieser Moll. ist. Es zeigt sich, daß dieser Typ des Potentialfeldes auch im Falle von Polythen, $(CH_2)_n$, Athan u. den voll deuterisierten Verb. $(CD_2)_n$ u. C_2D_6 anwendbar ist. Unter Benutzung des UREY-BRADLEY-Feldes wurden unter Benutzung eines Modells der Struktur von Polythen u. Deuteropolythen fünf ord.-akt. Frequenzen des Mol. hergeleitet. Wenn man als Kraftkonstanten $K_{CH} = 4,2$, $K_{HCH} = 0,15$, $F_{HH} = 0,1$, $F_{HC} = 0,4$, $F_{HH}' = 0$ u. $F_{HC}' = -0,05$ (10^5 dyn/cm) setzt, werden die beobachteten Frequenzen von $(CH_2)_n$, $(CD_2)_n$ sowie die von CH_4 , CD_4 , C_2H_6 u. C_2D_6 befriedigend erklärt. (J. chem. Physics 17. 734—37. Aug. 1949. Tokyo, Univ., Fac. of Sci., Chem. Inst.) GOTTFRIED. 4010

F. C. Cleveland and R. W. Kerr, *Messungen des osmotischen Druckes an Maisamylose*. Zur Feststellung des Polymerisationsgrades führen Vff. Messungen des osmot. Druckes mit Amyloseacetat der Maisstärke in $CHCl_3$, Pyridin u. Pentandion-(2.4) durch. Die Acetylverb. wurde hergestellt durch Auflösen von Stärke in wss. Pyridin, Entfernen des W . durch Dest. des azeotropen Gemisches, Zugabe von Acetanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat u. Kochen am Rückfluß. Durch Eingießen in W . wurde das Prod. isoliert. Die Berechnung des Polymerisationsgrades erfolgte nach der Formel $P = RT/([\pi/C]_c - \pi_0)$. Hierin haben R u. T ihre allg. Bedeutung, π ist der osmot. Druck in cm Wassersäule, π_0/C wird dem Diagramm entnommen u. M ist das Mol.-Gew. einer Glucosetriacetat-Gruppe. Vff. nehmen an, daß Amylolederivv. in organ. Lösungsmitteln verschied. assoziiert sind. Sie fanden bei sehr kleinen Konz. ein Sinken der Werte unter die extrapolierte Kurve, was sie durch eine Adsorption durch die Membranwand erklären. (J. Amer. chem. Soc. 71. 16—20. Jan. 1949. Argo, Ill., Corn Prod. Refin. Co., Res. Labor.) SCHIPKE. 4050

D. D. Eley, *Biologische Polymere*. Vortrag über den Aufbau der *Proteine*, bes. vom Gesichtspunkt der Röntgenstrukturanalyse, sowie über Besonderheiten einzelner Gruppen, wie Lipo- u. Nucleoproteine, Antikörper u. *Enzyme*. (Chem. and Ind. 1949. 263—65. 23/4. Bristol, Univ., Chem. Dep.) BECKER. 4070

H. Schwander und R. Cerf, *Messungen der Strömungsdoppelbrechung von verdünnten Lösungen einer schonend hergestellten Thymonucleinsäure*. Die Strömungsdoppelbrechung

eines nach SIGNER u. SCHWANDER (Helv. chim. Acta 32. [1949.] 853; C. 1950. I. 557) schonend dargestellten Präp. von Na-Thymonucleinat wurde gemessen. Ein Vgl. der dabei erhaltenen Rotations-Diffusionskonstanten mit denen früherer Messungen (A. WISSELER, Dissertation Bern, 1940) zeigt, daß das vorliegende Präp. ein wesentlich höheres Mol.-Gew. besitzt als die früher erhaltenen. (Helv. chim. Acta 32. 2356—60. 1/12. 1949. Strasbourg, Frankreich, Centre d'Études de Physique Macromoléculaire.) W. BROSER. 4070

G. Vallet und H. Schwander, *Viscositätsmessungen an verdünnten Lösungen der Thymonucleinsäure bei p_H 6*. Es werden die Viscositäten sehr verd. Na-Thymonucleinat-lsgg. (c = 29,5—147 mg/Liter) bei p_H 6,0 in Abhängigkeit von der Schubspannung im Capillarviscosimeter gemessen. Selbst diese sehr verd. Lsgg. zeigen sehr starke Strukturviscosität. Der steile Abfall der Viscositätskurve u. der Anstieg der Orientierungswinkelkurven bei der Strömungsdoppelbrechung (vgl. vorst. Ref.) fallen in denselben Gradientenbereich. (Helv. chim. Acta 32. 2508—09. 1/12. 1949.) W. BROSER. 4070

H. Schwander, *Viscositätsmessungen an verdünnten Thymonucleinatlösungen bei verschiedenen p_H-Werten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Viscositäten sehr verd. Na-Thymonucleinat-lsgg. in Abhängigkeit von der Schubspannung werden bei p_H 6,60 u. p_H 3,70 gemessen. Die Viscosität ist bei p_H 3,70 um ca. 10—30% geringer als bei p_H 6,60; die Lsgg. zeigen in beiden Fällen Strukturviscosität. Die p_H-Abhängigkeit der Viscosität wird auf Änderung der Teilchenwechselwrkg. u. nicht auf starke Depolymerisation zurückgeführt. (Helv. chim. Acta 32. 2510—12. 1/12. 1949.) W. BROSER. 4070

Wolfgang Gruber, Die Genfer Nomenklatur in Chiffren und Vorschläge für ihre Erweiterung auf Ringverbindungen. Ein neues Ordnungssystem für organische Verbindungen. Weinheim/Bergstraße: Verl. Chemie. 1950. (72 S.) gr. 8° = Beilage zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“. Nr. 58. DM 4,50.

Helmut Scherer, Die Synthese von Oxalbernstolensäure und das Fermentsystem ihrer Decarboxylierung. (78 gez. Bl. m. eingekl. Fig.) 4^o (Maschinenschr.). München, Naturwiss. F., Diss. v. 25/6. 1948.

Georg Schrott, Die chemischen und optischen Eigenschaften der Salze des Indigo mit Säuren. (43 gez. Bl., 4 Bl. m. eingekl. Abb.) 4^o (Maschinenschr.). Erlangen, Naturwiss. F., Diss. v. 11/5. 1949.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₂. Enzymologie. Gärung.

R. Ammon und W. Savelsberg, *Die enzymatische Spaltung von Atropin, Cocain und chemisch verwandten Estern*. Es wird untersucht, ob u. inwieweit die verschied. ausgeprägte Empfindlichkeit von Gesunden u. PARKINSON-Kranken, sowie verschied. Tierarten, gegenüber *Atropin, Cocain* (I) u. chem. verwandten Estern sich auf fermentchem. Eigentümlichkeiten der verschied. Organismen zurückführen läßt. Es wurde von bereits bekannten Befunden anderer Autoren ausgegangen, wonach eine *Atropinesterase* (II) sich in 11—72% der untersuchten Kaninchenseren feststellen läßt. Zur Erfassung der II-Wrkg. wurde nach der von AMMON (1933) entwickelten gasometr. Meth. zur Best. der Acetylcholinspaltung gearbeitet. Maßstab für Geschwindigkeit u. Größe der Atropinhydrolyse sind dabei die mm³ an freigesetztem CO₂. Als Substrat dienten neben Atropinsulfat (III) (0,9%) I, Ekgonin usw.; in verschied. Parallelverss. wurde auch die Acetylcholinspaltung mitgemessen. Bei 33 einer Inzuchtsippe entstammenden Kaninchen war das Serum von 16 Tieren gegen III völlig unwirksam. Bei den restlichen 17 Sera war das Ausmaß der Spaltung verschied. Bei 35 Tieren verschied. Herkunft ließ sich nur im Serum von 9 Tieren II nachweisen. Filtriertes Weinbergsschneckenblut, das eine hohe Cholinesterase-Wirksamkeit besitzt, war gegenüber III, l-Eyoscyamin, Homatropin u. I ohne Effekt. II ist mit Cholinesterase demnach nicht identisch. Im Harn von Tieren, deren Serum II enthält, oder denen III laufend injiziert war, ließ sich eine II-Wrkg. nicht nachweisen. Auch das Serum von Gesunden u. PARKINSON-Kranken war frei davon. In bezug auf II-Wrkg. inakt. Kaninchenserum besitzt keine hemmende Wrkg. auf II-akt. Serum anderer Tiere. II war gegen Physostigmin (IV) wesentlich unempfindlicher als Cholinesterase. Eine 50% ig. Hemmung von II konnte durch Zusatz von 1,5 mg IV erreicht werden, während der gleiche Effekt bei Cholinesterase schon durch 0,04 γ zu erzielen war. Bei Elektrodialyseverss. fand sich II in der Albuminfraktion, jedoch hatte das Gesamtspaltungsvermögen abgenommen; eine Erhöhung der Aktivität war weder durch Zugabe der ausgefallenen Globuline, noch durch alleinige oder gemeinsame Zugabe von NaCl, KCl, CaCl₂ zu erreichen. Einige Kaninchensera spalteten II, jedoch nicht I; Sera von gesunden Menschen u. PARKINSON-Patienten, die mit Belladonna-Präp. behandelt waren, spalteten I nicht. Parallel verlief die Spaltung stets für I u. l-Ekgoninmethylester, so daß eine Esterase, die in diesem Falle eine Methanolabspaltung bewirkt, anzunehmen ist. Die Tatsache, daß es nicht gelingt, bei Tieren ohne II-Wirksamkeit eine solche durch

laufende Atropinisierung hervorzuführen, wird auf das Vorhandensein einer vererbaren Anlage bei den Tieren zurückgeführt, deren Serum II-wirksam ist. Pharmakol. verschied. Eigg., z. B. die flüchtige Wrkg. des Homatropins im menschlichen Auge gegenüber Atropin, lassen sich durch enzymchem. Spezifität nicht erklären (II fehlt beim Menschen). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 135—56. Dez. 1949.) HANSON. 4210

E. A. Zeller, *Über die Cholinesterase des Elefantengehirns*. 12. Mitt. über *Cholinesterasen*. (11. vgl. C. 1949. II. 1204.) Die *Cholinesterase* des Elefantengehirns baut neben *Acetylcholin* auch *Acetyl- β -methylcholin* ab. Die beobachtete geringe Spaltung von *Benzoylcholin* ist wahrscheinlich auf Ggw. einer anderen Esterase zurückzuführen. Hohe Konz. an Substrat wie an *Coffein* setzen die Geschwindigkeit der Rk. herab. Diese Eigg. sind für den e-Typ der Cholinesterase (= „echte“ Cholinesterase) kennzeichnend. — Die Aktivität von weißer Substanz, grauer Rinde, Thalamus opticus u. Nucleus caudatus nimmt in dieser Reihenfolge ab. — Die Q_{ACB}-Werte des Elefantengehirns sind wesentlich geringer als die aller bisher geprüften Säugetiergehirne. Dies stimmt mit der allg. Tendenz der mit zunehmenden Hirngewicht kleiner werdenden Aktivität überein. (Helv. chim. Acta 32. 484—88. 15/3. 1949. Basel, Univ.) HESSE. 4210

R. Kapeller-Adler, *Untersuchungen über Histaminase*. Aus dem gemahlenden Rindenanteil von Schweinenieren wurde ein Acetonpräp. hergestellt u. mit 1%ig. NaCl-Lsg. extrahiert. Aus dem Extrakt wurde die Histaminase (I) mit Ammonsulfat (II) vom Sättigungsgrad 0,5 gefällt u. diese II-Fällung wiederholt. Anschließend erfolgte Adsorption an Ca₃(PO₄)₂-Gel bei p_H 7,2, Vorelution mit Phosphatpuffer vom gleichen p_H u. Hauptelution mit 0,3-gesätt. II-Lsg., die wiederholt wurde. Schließlich wurde die I mit II beim Sättigungsgrad 0,55 u. nochmals bei 0,6 gefällt. Die wss. Lsg. des Nd. war tiefbraun gefärbt u. war pro mg Protein 26mal aktiver als der Rohextrakt. — Die Reversibilität der Hemmungen von I durch NH₂OH, NaN₃, KCN u. Semicarbazid (jeweils 0,01 Mol) bei Dialyse wurde untersucht. Die Semicarbazid-Hemmung war irreversibel; in den übrigen Fällen war die Reaktivierung bei Verwendung von Putrescin (III) oder Cadaverin (IV) als Substrat vollständig, bei Verwendung von Histamin (V) betrug sie 20% (NH₂OH), 80% (NaN₃) u. 40% (KCN). — 24 bis 72std. Dialyse des I-Präp. verursachte einen Wirkungsabfall bei der V-Rk., dagegen eine Wirkungszunahme bei der Rk. von III, IV u. Agmatin. Diese Effekte konnten auf den Verlust von Flavin-Adenin-Dinucleotid (FAD) bei der Dialyse zurückgeführt werden. I spaltete bei Acetoneinw. (30 Min. bei 38°) FAD ab, das durch seine Cofermentwrkg. gegenüber dem Apoferment der d-Aminosäureoxydase identifiziert wurde. Andererseits konnten durch ein FAD-Präp. aus Hefe ebenso wie aus I die obenerwähnten Dialyseneffekte umgekehrt werden (Reaktivierung der V-Rk., Wirkungsabfall zur Norm bei der III-, IV- u. Agmatin-Rk.). Trotz dieser Unterschiede wird keine Verschiedenheit von I u. III- bzw. IV-Oxydase angenommen, da bei gleichzeitiger Ggw. III, IV oder Agmatin mit V in Substratkonkurrenz treten. — Die noch strittige Frage, ob bei der I-Rk. der Imidazolring des V geöffnet wird, wird durch Vgl. von O₂-Aufnahme u. Diazo-Rk. dahingehend beantwortet, daß bis zur O₂-Aufnahme von 0,5 Mol/Mol V O₂-Aufnahme u. Ringaufspaltung einander parallel gehen. — Daß bei der I-Wrkg. H₂O₂ entsteht, wurde durch Zugabe von gereinigter Katalase u. A. (15 mg auf 1 mg V-HCl) belegt: die O₂-Aufnahme stieg hierbei auf das Doppelte. — Eine Anzahl von *Antihistaminikörpern* (Benadryl, Antergan, Neoantergan, Antistin, R. P. 3015 u. R. P. 3277) wurden auf ihre Wrkg. gegenüber I u. V geprüft. Nur Antistin u. R. P. 3277 ergaben in der Konz. 2—7·10⁻³ mol. partielle Hemmung (zwischen 13 u. 45%). (Biochemic. J. 44. 70—77. 1949. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharmacol.) FRANKE. 4210

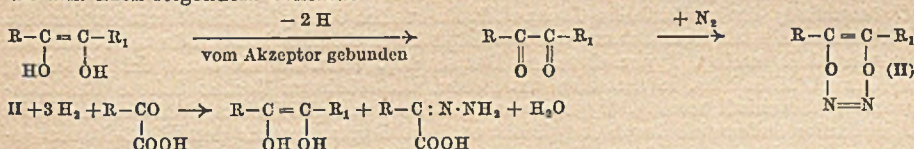
Grant N. Smith und Cecilia Stocker, *Hemmung von kristallisiertem Lysozym*. Lysozym (I) wird (gemessen an der Auflösung der Zellen von *Micrococcus lysodeikticus*) durch kleinste Konz. (0,0001 mol.) von Dodecylsulfat gehemmt. Vff. untersuchen die Beziehung zwischen Kettenlänge (eventuell unter Beeinflussung durch die funktionelle Gruppe) u. hemmender Wirkung. — Optimale Hemmung wird erzielt mit Alkylsulfaten von 12—16 C-Atomen; bei diesen wächst die Hemmwrg. mit Kettenlänge u. Konzentration. In gleicher Weise hemmen Fettsäuren u. deren Na-Salze sowie aliph. Alkohole mit Ketten von mehr als 12 C-Atomen. — Je leichter lösl. eine Verb. ist, desto größer ist ihre Wirkung. — Die Inaktivierung von I durch Alkylsulfate kann nicht durch Dialyse oder durch Ausfällen des Inhibitors (mit Ba⁺⁺ oder Ca⁺⁺) rückgängig gemacht werden. — Aus Daten über elektr. Leitfähigkeit sowie Elektrophorese ergibt sich, daß die Hemmung nicht einfach auf einer Rk. zwischen Inhibitor u. funktioneller Gruppe (unter Bldg. von unlösl. Komplexen), sondern offenbar auf Änderungen im Proteinmol. selbst beruht. (Arch. Biochemistry 21. 383—94. April 1949. Detroit, Mich., Parke, Davis and Co.) HESSE. 4210

H. Thaler, *Über die Wirkung körperfremder Proteasen im Verdauungstrakt*. Bei den Verss. wurde die Wrkg. des Präp. *Arbuz* (Dr. SCHWAB, München), das *Papain* in einer bes.

aktivierten Form enthält, auf die *Pepsin-Pankreatin*-Verdauung von Eiweiß geprüft. Die Unters. wurden in vitro unter Verhältnissen, die denen des Magens u. Darms angeschlossen waren, durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß der Abbau der verschied. bei den Verss. verwendeten Eiweißarten durch Zugabe von Arbus-Tabletten zu der Pepsin-Pankreatinmischung erheblich erhöht wurde. Fehlende körpereigene proteolyt. Fermente können also durch Arbus ersetzt werden. (Hippokratés 20. 323—25. 30/6. 1949. München, Forschungsanst. für Lebensmittelchem.) EBERLE. 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

M. W. Fedorow, *Der Einfluß von Ascorbinsäure auf Fixation von atmosphärischem Stickstoff durch Azotobacter*. Große u. kleine Mengen *Ascorbinsäure* (I) bewirken prakt. gleiche Intensivierung der Fixation von Luft-N durch *Azotobacter agile*. In Ggw. von I werden die durch wiederholtes Ausfrieren bei -10° gestörten physiol. Funktionen wieder hergestellt, die Ausnutzung des Zuckers vervielfacht u. die N-Fixation erhöht. Bei *Lactoflavin*-Zugabe bleibt diese Wrkg. aus. Die positive I-Wrkg. auf die Fermente wird der teilweisen Substitution der akt. Fermentgruppe durch I zugeschrieben. Danach verläuft die Rk. nach folgendem Schema:



Die Hydrazinderivv. können weiter red. werden u. zur Synth. der Aminosäuren u. Eiweißverb. des *Azotobacters* dienen. Gegenüber der 2. Phase muß in der 1. das Oxydationspotential höher sein u. der dasselbe bedingende Kolloidträger während der Rk. sich ändern. Die H-Donatoren der 2. Phase sind ohne wesentlichen Einfl. auf die O₂-Phase. Die O₂-Rolle u. die verschied. N₂-Fixation durch *Azotobacter* (aerobe u. anaerobe) werden an Hand des Schemas erläutert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR][N.S.] 66. 945—48. 11/6. 1949. Moskau, Timirjasew-Inst. für Landw.) LEBTAG. 4330

Schmidt, *Der Lactobacillus-acidophilus-Test*. Da die durch *Lactobacillus acidophilus* gebildete *Milchsäure* einer der Faktoren ist, der zur Caries führt, wird die in 1 cm³ Speichel enthaltene Anzahl an Lactobacillen als Kriterium für die Cariesaktivität angesehen. Vf. verweist auf die Arbeit von JAY u. ARNOLD (J. Amer. Coll. Dent. 12. [1945.] 54) über Laboratoriumtests auf Cariesaktivität u. ihre Anwendung u. bringt Vorschriften zur Ausführung des Testes. (Zahnärztl. Rdsch. 1950. 33—34. 20/1.) KLESSE. 4350

Dora Kulka, J. M. Preston und T. K. Walker, *Riesenkolonien von Acetobacterarten als Hilfsmittel zu ihrer Erkennung*. Riesenkolonien von *Acetobacterien* (A.) auf halbfl. 0,7%ig. Agar-Würze zeigten bes. bei Dunkelfeldbeleuchtung charakterist. Bilder. Diesen Formen entsprechend ergaben sich folgende 4 Gruppen: 1. A. acetigenum, kützingianum, pasteurianum, xylum; 2. A. acetosum, ascendens, rancens, oxydans; 3. A. suboxydans, ketogenum, mobile, orleanense, turbidans, viscosum; 4. mit jeweils eigentümlicher Ausblgd. A. aceti, acidum-polymyxa, capsulatum, gluconicum. (J. Inst. Brewing 55. 141—46. Mai/Juni 1949. Manchester, Univ.) HAEVECKER. 4360

A. A. Klimentowa, *Experimentelle Analyse der Hemmung der immunologischen Prozesse bei ihrem Zusammenwirken. Massivität der Dosierung und Hemmung der immunologischen Aktivität bei einfacher und wiederholter Einführung von zwei Antigenen*. 30 Kaninchen erhielten getrennt u. gemeinsam Antigene der Erreger des Bauchtyphus u. der FLEXNER-Ruhr. Die Dosis des Bauchtyphus-Antigens variierte bis zur 8fachen Menge des Ruhr-Antigens. Erst bei der 8fachen Dosis trat eine gewisse Hemmung des Impferfolges ein, sonst war eine gegenseitige Einw. der Antigene nicht feststellbar. Spritze man die Tiere mit Pferdeserum u. führte ihnen während der Entw. der Sensibilisierung Typhusvaccine ein, so war eine Hemmung der Bldg. der Typhusagglutinine festzustellen. Bei Revaccination der so geimpften Tiere mit dem Gemisch der beiden Antigene war die Bldg. der Typhusagglutinine bei den Tieren mit einem hohen Präzipitintiter gegen Pferdeserum gehemmt. Die Hemmung des Immunisierungsprozesses gegen ein Antigen ist also nur dann vorhanden, wenn dieses Antigen in der Periode der Immunitätsentw. einem anderen Antigen gegenüber verabreicht wird. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1949. Nr. 7. 7—10. Juli. Inst. für Epidemiol., Mikrobiol. u. Infektionskrankheiten der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Abt. für infektiöse Pathologie.) DU MANS. 4370

J. Gallat, *Beitrag zum Studium des thermostabilen Antigens des Cholera vibrios. Praktische Anwendungen der O-Antigenanalyse*. Im Zusammenhang mit der ägypt. Cholera-

epidemie 1947 wurde eine Gesamtanalyse des *thermostabilen Antigens* von 82 Stämmen von *Cholera*- u. verwandten *Vibrionen* durchgeführt, wobei die 13 verschied., bereits von BURROWS beschriebenen O-Faktoren gefunden u. folgende Schlüsse abgeleitet wurden: Nur der Faktor A, der ausnahmslos in 61 authent., aber in keinem der restlichen 21 nicht agglutinablen *Vibrionen*stämme nachgewiesen wurde, ist von jetzt ab als das spezif. Grundantigen zu betrachten. Die Faktoren B u. C sind charakterist. für die klass. Typen Ogawa, Inaba u. Hikojima, aber nur in Verb. mit A entsprechend den Formeln AB, AC u. ABC. Daneben wurde die Existenz eines 4. neuen Typs, der nur A enthält, bestätigt. Die Zusatzfaktoren D, E, F M können die Typen AB, AC, ABC in verschied. Verteilung begleiten. Das Formelbild des O-Antigens besteht meistens aus 4 oder 3 verschied. Faktoren. Bei der rationellen Herst. einer Anticholera vaccine müssen (durch Benutzung von Stämmen geeigneter Struktur in optimaler Verteilung) die verschied. in den isolierten *Vibrionen* vorliegenden Antigenfaktoren berücksichtigt werden. Bezeichnend dafür ist die Analyse von 35 bei der Epidemie in Ägypten 1947 isolierten *Vibrionen*, bei denen der Faktor B fehlte u. A, C, D, E u. L überwogen. (Ann. Inst. Pasteur 76. 122—35. Febr. 1949.) SCHULENBURG. 4371

R. I. Balsak, *Untersuchung der Diphtherietoxine bei Gravis- und Mitisstämmen*. 1. Mitt. *Untersuchung der antitoxischen Immunität*. Es wurden 60 Diphtheriestämme untersucht. Vf. konnte sie mit dem Serum von mit Diphtheriestäbchen immunisierten Kaninchen in verschied. serolog. Typen einteilen. Das serolog. Verh. fiel nicht mit der Einteilung in Gravis, Mitis bzw. Intermedius zusammen. Die stärksten Toxine lieferte ein Mitisstamm. Verschied. serolog. Typen waren in ihren toxinbildenden Fähigkeiten gleich. Alle Toxine ließen sich durch das gleiche antitox. Serum, das mit dem PW8-Stamm gewonnen wurde, neutralisieren. Bei der Immunisierung von Meerschweinchen mit Anatoxinen aus serolog. wie typolog. verschied. Stämmen ergaben sich keine Unterschiede. Verschied. Typen der Diphtheriestäbchen produzieren gleiche Toxine. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1949. Nr. 5. 50—55. Mai. Moskau, Metschnikow-Gebiets-Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol.) DU MANS. 4371

William Burrows, Francis Byron Gordon, Richard Janvier Porter and James William Moulder, *Jordan Burrows textbook of bacteriology*. 15th ed. Philadelphia, London: W. B. Saunders Co. 1949. (XX + 981 S. m. Fig.) s 45.—

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

T. N. Godnew, Ss. W. Kalischewitsch und G. F. Sacharitsch, *Über die Struktur von Chloroplasten und die Konzentration des Chlorophylls bei einigen Wasserpflanzen*. An verschied. alten Blättern von *Potamogeton perfoliatus* L. (P. p.) u. *Potamogeton luteus* L. (P. l.) wird gezeigt, daß der Chlorophyllgeh. in den Chloroplasten in der Periode der Höchstspeicherung im Durchschnitt $3,6 \cdot 10^{-9}$ beträgt u. entsprechend den Schwankungen der Chloroplastengröße zwischen $1,94 \cdot 10^{-9}$ u. $4,38 \cdot 10^{-9}$ schwankt. Die mittlere Chlorophyllkonz. weist auf eine Konstanz für verschied. Pflanzen hin. Die Einzelabweichungen sind ungefähr gleichstark. Bei P. p. schwankt der Wert von 3,6—7,6 (Mittel 5,14), bei P. l. zwischen 3,5 u. 9,9 (Mittel 6,90) für das Oberflächenblatt u. 1,9—4,43 (Mittel 4,43) für das Blatt in 3 m Tiefe offenbar bedingt durch die Quellung der intergranularen Substanz u. ihren größeren Abstand. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. 957—60. 11/6. 1949.) LEBTAG. 4420

G. Tappi und P. Karrer, *Isorhamnetin aus den Staubblättern von Liliun candidum*. (Vgl. C. 1950. I. 1101.) Aus 300 g trockenen Staubblättern von *Lilium candidum* wurden 0,3 g rohes Flavonolgemisch isoliert, aus dem reines Isorhamnetin als Acetylderiv. abgeschieden u. charakterisiert wurde. Das rohe Isorhamnetin war noch durch geringe Mengen eines Flavonols mit höherem OCH_3 -Geh. verunreinigt. Das zugehörige Isorhamnetinglykosid, das in den Staubblättern enthalten war, konnte nicht krist. erhalten werden. (Helv. chim. Acta 32. 322—23. 1/2. 1949. Zürich, Univ.) OHLE. 4420

Jean Séchet, *Einfluß der Kältebehandlung auf den Glucosidgehalt von Getreidesamen*. Nach der früher (DAVID u. SÉCHET, C. 1949. I. 1005) beschriebenen Meth. behandelte Vf. die Körner aller 4 Getreidearten u. untersuchte den Einfl. der Kälteeinw. (37 oder 65 Tage bei 2°) nunmehr an den gesamten Körnern. Es zeigte sich, daß nicht nur im Keimling, sondern auch in der Albumenschicht die Menge an lösl. Glucosiden auf Kosten der unlösl. zugenommen hatte. Es hatte also eine fortgesetzte Hydrolyse der Polysaccharide stattgefunden. Diese Hydrolyseprodd. werden jedoch nicht nur als lösl. Zucker gespeichert, sondern dienen auch zur Synth. anderer Stoffe (*Ascorbinsäure?*). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 334—36. 24/1. 1949.) ERLEBEN. 4450

Friedrich Laibach und Franz-Joseph Krippen, *Photoperiodische Krümmungsbewegungen an Gurkenhypokotylen*. Aus n. Keimpflanzen von *Cucumis sativus* L. konnten period. Hypokotylkrümmungen erhalten werden, wenn ein Teil der Pflanze (1 Keimblatt) dem täglichen Lichtwechsel entzogen wurde, der Rest jedoch n. belichtet wurde. Durch einen kontinuierlichen Wuchsstoffstrom aus dem verdunkelten Keimblatt nach abwärts kommt es unterhalb desselben zu einer Konvexkrümmung des Hypokotyls. Ihre Größe hängt ab vom Zeitpunkt der Verdunkelung, von der Stärke der Belichtung der übrigen Pflanze u. dem Wuchsstoffgeh. des verdunkelten Keimblatts. Der Krümmungsbewegung ist eine rhythm. Bewegung des Hypokotyls überlagert, da letzteres auch tagesperiod. Wachstumschwankungen unterworfen ist. Die Amplitude der zweiten Bewegung ist abhängig von der Beleuchtungsintensität u. davon, ob das 2. Keimblatt entfernt wurde oder erhalten blieb. — Der tagesperiod. Wuchsstoffstrom von den Blättern zum Stengel ist für alle photoperiod. Wachstums- u. Entwicklungsvorgänge wichtig. (Z. Naturforsch. 4a. 298 bis 306. Okt./Nov. 1949. Limburg/Lahn, Biol. Forschungsinst.) ERXLBEN. 4450

A. L. Kurssanow und O. A. Pawlinowa, *Über die nächsten Vorprodukte der Saccharose in Pflanzen*. Zur Klärung der Fragen der Synth. der Saccharose (I) verwenden Vff. hauptsächlich Blätter der Zuckerrübe, in einigen Fällen auch Cyclamenblätter. In frisch geschnittene Blätter wurden 0,1 mol. Lsgg. einfacher oder phosphorylierter Zucker infiltriert; nach 1—2 Stdn. wurde der Geh. an I bestimmt. Bei vergleichsweiser Infiltration von Fructose + Glucose u. Fructosediphosphat (II) + Glucose fanden sich nach 1 Stde. auf 1 g Trockengewicht im 1. Fall 5,1 mg I, im 2. nur 2,7 mg I. Blätter einer anderen Zuckerrübenart zeigten nicht so große Unterschiede. Infiltration von Glucose allein führte zu einem geringeren Geh. an I. Wurde eine Lsg. von NaF mit infiltriert, so verließ die I-Bldg. in allen Fällen langsamer. Glucose-1-phosphat (III) (in Form ihres K-Salzes) in gleicher Art wie II angewandt, bedingt ebenfalls keine stärkere I-Bldg., so daß Vff. schließen, daß weder II noch III zu den nächsten Vorprod. von I gehören können. Dagegen führt Infiltration von Maltose (IV) zu einer gesteigerten I-Bldg. gegenüber Verss. mit Glucose + Fructose. Bei Cyclamenblättern erhielten Vff. mit Hexose gleiche Resultate wie mit IV. Verbb., die 1.4-(α)-Glucosidbindungen enthalten, wie IV, Dextrine oder Stärke, dürften somit nächste Vorprod. darstellen, die auf fermentativem Wege in I übergeführt werden können. (Биохимия [Biochimia] 15. 52—57. Jan./Febr. 1950. Moskau, Bach-Inst. für Biochemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ULMANN. 4465

L. W. Mapson, Ethel M. Cruickshank und Yu-Tuan Chen, *Faktoren, welche die Synthese von Ascorbinsäure in Kressesämlingen beeinflussen*. 2. Mitt. Ascorbinsäuresynthese in Beziehung zur Zuckerbildung. (1. vgl. MAPSON u. CRUICKSHANK, Biochemie. J. 41. [1947.] 197.) Vff. untersuchten die schon von RAY (Biochemie. J. 28. [1934.] 996) gefundene Bedeutung der Hexosen für die Synth. von Ascorbinsäure (I) in Kressesämlingen. Ließ man Kresse im Dunkeln in dest. W. keimen, dann stieg der Geh. der Keimlinge an I u. Hexosen (II) im Laufe der ersten 5 Tage stark u. parallel an. Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl oder $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ red. die Menge an synthet. I u. II stark, während durch Na- oder K-Bicarbonat, -Pyruvat, -Succinat I stark vermehrt wurde u. II unverändert blieb. Lsgg. von d-Glucose, d-Galaktose u. d-Fructose, für sich oder zusammen mit Salzen angesetzt, erhöhten den Geh. an II; auch für I wurde eine Zunahme beobachtet, die jedoch mit abhängig war von der speziellen Wrkg. des zugefügten Salzes. — Vff. nehmen an, daß im Keimling II in I umgewandelt wird, u. daß dabei eine Abhängigkeit von dem Einfl. der Salzionen auf das pH des Zellsaftes besteht (durch Erhöhung des pH wird der Umsatz gefördert, durch Verminderung gehemmt). Eine Ausnahme bildete d-Mannose, die die Synth. von I hemmte. — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. NH_4Cl allein bewirkten anomales Wachstum der Keimlinge (starke Krümmungen), das jedoch durch gleichzeitigen Zusatz von Na- oder K-Succinat u. ähnlichen Verbb. weitgehend normalisiert wurde. (Biochemie J. 45. 171—79. 1949. Cambridge, Univ., Low Temp. Res. Stat.) ERXLBEN. 4465

P. M. Shukowski und Sh. Medwedew, *Beziehung der generativen Funktionen der Pflanzen zu den Carotinoiden*. Vff. verfolgten die Carotin- u. Phytozanthin-Anreicherung in Staubbeutel, Narbe u. Blütenblatt verschied. Pflanzen mit fortschreitender Vegetation. Die Rolle der Samenknope wird an Ginkgo biloba untersucht, dessen Pollen in Zucker- oder Zucker-Agarlsg. kein Wachstum zeigen. Nur in der aus den Staubfäden austretenden gefärbten Fl. entwickeln sich die Haustorien u. die vegetativen Mikrosprorezenellen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 86. 965—67. 11/6. 1949. Moskau, Timirjasew-Akad. für Landwirtschaft.) LEBTAG. 4465

Arthur W. Galston und Margery E. Hand, *Adenin als Wachstumsfaktor für etiolierte Erbsen und seine Beziehung zur Inaktivierung des Wachstums durch Wärme*. Vff. fanden, daß Adenin (I) bei etiolierten Erbsen das Wachstum von Epikotylabschnitten, Blattknospen u. Wurzeln förderte. Zusatz von I verhinderte weitgehend die Wachstums-

hemmung, die Temperatursteigerung (von 30 auf 35°) an Stengelstücken bewirkte. Vfnahmen an, daß I den begrenzenden Faktor für das Wachstum darstellt, u. daß die *Caline* von WENT C. 1938. II. 94 mit I ident. sind. (Arch. Biochemistry 22. 434—43. Juli 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Kerckhoff Labor. of Biology.)

ERXLBEN. 4485

E₈. Tierchemie und -physiologie.

Emil Scheller, *Dosierte Jodbehandlung bei dysthyreotischen Strumen*. 40 Fälle mit verschied. dysthyreot. Strumen wurden mit *Bellastrumal*, einer Jodeiweißadsorbatverb., behandelt. Durch die Grundumsatzbest. können hypo- u. hyperthyreot. Kröpfe unterschieden werden. Letztere wurden mit *Bellastrumal* I (Tabletten mit 0,1 mg J), erstere mit *Bellastrumal* II (mit 5fachem J-Geh.) perlingual behandelt, wobei der Grundumsatz sich ausgeprägt nach der hypothyreot. Seite verschob. Jeder Fall aber zeigte objektiv nachweisbare und subjektive Besserung; meist erfolgte ein Abnahme der Strumen. (Med. Mschr. 3. 608—09. Aug. 1949. Murnau.)

NECKEL. 4562

J. Lederer, *Wirkung des Propylthiouracils bei der Behandlung von 127 Fällen von Hyperthyreoidie*. *Propylthiouracil* ist wegen seiner geringeren Giftigkeit u. größeren therapeut. Wirkungsbreite den anderen thyreostat. Mitteln (Aminothiazol, Thiouracil, Methylthiouracil) vorzuziehen. (Ann. d'Endocrinol. 10. 44—47. 1949.)

MARSSON. 4562

I. Abelin, *Das Fett-Zuckerproblem in Theorie und Praxis des experimentellen Diabetes*. Vf. bespricht die Beziehungen zwischen Zucker (I) u. Fett (II), sowie die Bldg. von II im n. tier. Stoffwechsel u. bei Diabetes. Die übereinstimmend günstige Wrkg. einer II-reichen Ernährung auf den Verlauf des experimentellen Diabetes verdient nicht nur theoret. Interesse. Die Einzelbedeutung von Eiweiß, Kohlenhydraten u. II in der Diabetikerkost wird von klin. Seite verschied. eingeschätzt. Die Einführung von Insulin eröffnet neue Perspektiven für eine stärkere Heranziehung der Kohlenhydrate, wobei eine beträchtliche Einschränkung der II-Zufuhr empfohlen wird. Dabei wird II nicht selten nur als Calorienträger eingeschätzt u. als durch andere Energiequellen leicht ersetzbar betrachtet. Die Verss. mit alloxandiabet. Ratten sprechen dafür, daß mit dem II substantiell etwas dargeboten wird, woran der diabet. Organismus einen gewissen Mangel hat; in Betracht kämen gewisse stärker ungesätt. Fettsäuren, welche die Funktion der Leber unterstützen, möglicherweise auch ungesätt. KW-stoffe oder bestimmte bereits vorhandene oder sich bildende Steroide. Die Bedeutung von II für den Umsatz von I ist noch ziemlich ungeklärt. (Schweiz. med. Wschr. 79. 49—54. 22/1. 1949. Bern, Univ., Med.-chem. Inst.)

FAERTICH. 4564

Wilhelm Hahn und Herbert Fischer, *Saftfasten bei Diabetes mellitus*. Bericht über 95 Diabetiker mit 215 Safttagen. Es wird gezeigt, daß man bei geeigneten Fällen nicht auf dieses alte, insulinsparende Verf. verzichten sollte. Bes. bei leichteren Frühfällen tritt eine Besserung mit Blutzuckersenkung, Rückgang der Glucosurie u. Abnahme der Ketosen ein. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 79—86. Febr. 1949. Tübingen, Univ., Med. Klinik.)

KLINGMÜLLER. 4564

Steffen P. Berg, *Histamin und weibliches Genitale*. Im menschlichen Vaginalsekret konnte *Histamin* (I) nachgewiesen werden. Die I-Werte liegen während der Schwangerschaft niedriger als der Norm entspricht. Gegen Ende der Schwangerschaft stiegen die Werte wieder leicht an. Beim Fluor vaginalis konnte in einigen Fällen eine Erniedrigung der I-Werte bzw. das Fehlen von I beobachtet werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 638—46. 1949. München, Univ., Inst. für gerichtl. Med.)

IRRGANG. 4566

G. Effkemann, *Verhalten und Schicksal der Gewebshormone während der Schwangerschaft*. Vf. untersucht das Verh. der Gewebshormone, bes. des *Histamins* (I), während der Schwangerschaft. Im Schwangerenblut ist die *Histaminase* (II) außerordentlich stark (ca. 4—30fach) vermehrt. Der II-Geh. ist schon in den ersten Schwangerschaftsmonaten erhöht, erreicht seinen höchsten Wert im 6.—7. Monat u. nimmt gegen Ende der Schwangerschaft leicht ab. Nach der Geburt ist am 9. Tag der Normalwert (1,2 γ I-Abbau durch 3 cm³ Blut bei 37°) wieder erreicht. Bei verschied. Tieren vermag 1 cm³ Blut im allg. größere Mengen I zu inaktivieren. Vf. zeigt, daß durch Messung des I-Abbaus eine Frühdiagnose der Schwangerschaft möglich ist. Es wird weiter der I-Geh. verschied. Gewebe schwangerer Frauen, wie Placenta u. Uterus untersucht. Einzelheiten, auch über das Gewebshormon *Kalitrein*, s. Original. (Dtsch. med. Wschr. 74. 225—29. 25/2. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklinik.)

FUHRMANN. 4566

Guido Bassi, *Einige Aspekte über die durch Vitaminmangel hervorgerufene Glossitis*. Glossitis ist ein wichtiges Frühzeichen für Vitaminmangel. Die Ursache ist aber nur in seltenen Fällen zu geringe Vitaminzufuhr. Viel häufiger geben Störungen des inter-

mediären Stoffwechsels bei Darm- u. Leberkrankheiten die Veranlassung dazu. Von Wichtigkeit ist dabei die dysgenitale, zellulär bedingte Unfähigkeit, die Vitamine auszunutzen bei erblich belasteten Personen (Alkoholismus, Syphilis, mongoloide u. negroide Typen). (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 444—47. 1949. Bologna, Univ., Ist. di Clin. Medica Generale.)
EBERLE. 4587

Chr. Engel, *Die internationale Einheit für Vitamin A und der neue internationale Standard.* Die verschied., seit 1931 vorgeschlagenen Einheiten für Vitamin A werden aufgezählt. Die Völkerbundskommission kam überein, daß ein in A. gelöstes Präp. mit 1600 internationalen Einheiten je g einen Extinktionswert, gemessen bei 3280 Å, von $\epsilon 1\% = 1$ aufweist; d. h. bei einem gemessenen Extinktionswert A gibt $1600 \times A$ die je g vorhandene Anzahl internationaler Einheiten an. Als neue internationale Einheit wird eine biol. Einheit vorgeschlagen, die der früheren biol. Einheit, der wachstumsfördernden Wrkg. von $0,6 \mu\text{g } \beta\text{-Carotin}$, möglichst nahe kommt, wobei 3,4 internationale Einheiten Vitamin A gleich $1 \mu\text{g Vitamin A}$ sind. Als Standard wird eine Lsg. von Vitamin A-Acetat in gereinigtem, stabilisiertem Baumwollamenöl empfohlen. Die Eichung wird wahrscheinlich für einen biol. Test nach dem alten Verf. der wachstumsfördernden Aktivität bei Ratten erfolgen müssen. In vielen Fällen wird eine spektrometr. Best. (Messen der Extinktion im UV-Licht bei $325 m\mu$) die biol. Best. überflüssig machen. (Chem. Weekbl. 45. 519—21. 13/8. 1949. Utrecht, Central Inst. voor Voedingsonderzoek.)
WESLY. 4587

Imre Magyar und György Gábor, *Die Störung des Vitamingleichgewichtes.* Verss. an Ratten zeigten, daß die Resorption von Vitamin B₁ (I) in Gaben von 200 γ verschlechtert wird, wenn den Tieren 30—60 Min. vor der Verabreichung von I subcutan 50 mg I, 5 mg Riboflavin, 25 mg Pyridoxin, 100 mg Nicotinsäureamid, 100 mg Folsäure oder 10 cm³ einer 10% ig. Dextrose-Lsg. zugeführt werden. Diese Erscheinung erklären Vf. damit, daß der Phosphorylierungsmechanismus durch die Phosphorylierung hoher Dosen der in phosphorylierter Form benötigten Vitamine erschöpft u. damit die Absorption von I unmöglich gemacht wird. Danach ist die Tatsache verständlich, daß Vitaminmangelkrankheiten bei Verabreichung von großen Dosen eines Einzelvitamins oder bei langfristigen Gaben von Dextrose entstehen können. (Int. Z. Vitaminforsch. 21. 1—5. 1949. Budapest, Univ., I. Med. Klinik.)
SCHORMÜLLER. 4587

Mare Vallotton, *Zur pathologischen Anatomie der B₁-Avitaminose (Myocard- und Duraveränderungen im Rattensexperiment.)* Vf. führt die von SUTER (Mschr. Psychol. Neurol. 1947. 113. 257) begonnenen Unterss. an Vitamin B₁ (I)-avitaminot. Ratten weiter, um die Rolle des I-Mangels in der Ätiologie u. Pathogenese der Pachymeningitis haemorrhagica interna zu prüfen, die mkr. Veränderungen des Myocards zu studieren u. diese in vergleichende Beziehung zur Dura zu bringen. Es gelang, in der Dura von Ratten nach langdauerndem I-Mangel Veränderungen ähnlicher Art zu erzeugen, wie sie beim Menschen in den Anfangsstadien der Pachymeningitis haemorrhagica interna bekannt u. beschrieben sind. Ein bei verschied. Tieren gegen Ende des Verss. angelegtes stumpfes Schädeltrauma führte einzig zu Blutungen, die für die Progression der Erkrankung wichtig sind. Der Myocarbefund zeigt in Gefrierschnitten starke Erweiterung u. Hyperämie der Capillaren; im Herzmuskel war die von WENCKEBACH als klass. Erscheinung des I-Mangels beschriebene Sarkolyse festzustellen. Beobachtete herdförmige Muskel-läsionen können bei langer Dauer der Erkrankung konfluieren u. sich bindegewebig umwandeln. Da unter den gewählten Versuchsbedingungen die Nahrung der Tiere mit Ausnahme von I ausreichende Mengen aller notwendigen Bestandteile, vor allem auch Eiweiß enthält, kann nach Ansicht des Vf. der Fibrillenzерfall nur auf I-Mangel beruhen. (Int. Z. Vitaminforsch. 21. 61—83. 1949. Bern, Univ., Pathol. Inst. u. Dr. A. Wander A.G.)
SCHORMÜLLER. 4587

Motonori Fujiwara und Hiroshi Shimizu, *Mikrobestimmung von Riboflavin durch synthetisches Ionenaustauschharz.* Es wird ein Verf. zur Mikrobest. beschrieben, bei dem Riboflavin (I) an ein kationenaustauschendes Kunstharz „KH-9“ adsorbiert wird, das auf der Grundlage von p- u. o-Phenolsulfosäuren aufgebaut ist (ODA u. Mitarbeiter, Chemistry of High Polymer, noch nicht veröffentlicht). Die Elution erfolgt mit Pyridin. Begleitstoffe werden durch (eingehend beschriebene) Adsorption an pyridinbehandelten Zeolith entfernt. (Analytic. Chem. 21. 1009—11. 13/8. 1949. Kyoto, Japan, Kyoto Univ.)
SCHORMÜLLER. 4587

G. Mouriquand und V. Edel, *Calcifikationsstörungen bei der Rachitis und beim Skorbut.* Bei experimenteller Rachitis an Ratten entsteht der Eindruck, als ob das Calcium (I) der Knochen aus dem Organismus entfernt worden wäre, während man bei Skorbut im Röntgenbild eine Wanderung des I vom Knocheninnern nach der Peripherie beobachten kann. Auch beim Säugling sieht man bei den Epiphysenkernen solche Anreicherungen von I in den äußeren Schichten. Treten solche Erscheinungen im Laufe der

Rachitis beim Kind auf, so ist eine Kombination mit Skorbut wahrscheinlich. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 392—99. 1949. Lyon, Clinique Méd. Infantile.) EBERLE. 4587

W. Eger, *Skelettsystem, Epithelkörperchen und Vitamin D*. Übersichtsbericht über den Einfl. des Vitamins D u. des Epithelkörperhormons auf das Skelettsystem. Die rachit. Krankheiten werden besprochen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 303—07. 11/3. 1949. Mainbernheim.) KUNZMANN. 4587

E. Schorr, *Vigantol bei Poliomyelitis anterior acuta*. (Ein Vorschlag zur prophylaktischen und therapeutischen Anwendung des Vigantols auf Grund von Erfahrungen in der Veterinärmedizin.) Sehr günstige Erfahrungen mit Vigantol als Mittel gegen Schweinelähme (Poliomyelitis suum) veranlassen Vt., die prophylakt. u. therapeut. Anwendung des Präp. bei spinaler Kinderlähmung (als Stoß, ≤ 10 mg pro dosi in 8—10tägigen Abständen) vorzuschlagen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 345. 18/3. 1949. Taufkirchen/Vils.) MARSSON. 4587

Gerhard Gaethgens, *Über die Bedeutung einer Vitamin K-Behandlung der Mutter in der Schwangerschaft für die Neugeborenenpathologie*. Die Frühsterblichkeit von Neugeborenen konnte durch prophylakt. Behandlung mit Vitamin K von 4,7% auf 3,6% gesenkt werden. Verabfolgt wurden an die Mutter zu Beginn der Geburt 50 mg Hemodal intravenös u. an das Kind unmittelbar nach der Geburt 20 mg subcutan. Eine Bestätigung der Ergebnisse durch ein größeres Zahlenmaterial ist notwendig. (Aerztl. Forsch. 3. 93—96. 25/3. 1949. Gütersloh, Städt. Krankenhaus.) EBERLE. 4587

B. Michels, *Der Einfluß des Vitamin K auf die okkulten Darmblutungen beim Neugeborenen*. Nach Unterss. des Vf. wird die bei Neugeborenen vorhandene Hypoprothrombinämie, die die in den ersten Lebenstagen häufig auftretenden Darmblutungen sehr ungünstig beeinflusst, durch eine intensive, schon 1—2 Tage vor, spätestens jedoch bei der Geburt einsetzende Vitamin K(I)-Prophylaxe der Mutter (100 mg I intravenös) u. eine zusätzliche I-Behandlung des Kindes unmittelbar nach der Geburt beseitigt, so daß die Häufigkeit der Darmblutungen um mehr als die Hälfte herabgesetzt wird. (Zbl. Gynäkol. 71. 1102—08. 1949. Offenbach, Frauenklinik.) KOTHE. 4587

Hans Hartleben, *Der Nährwert-Index*. Vorschlag für eine Formel die den Gesamtkaloriengehalt der Nahrung u. ihre qualitative Zus. erkennen läßt. (Dtsch. med. Wschr. 74. 213—15. 18/2. 1949. Wiesbaden.) E. BRANDT. 4589

L. Acker, *Zur Frage der Bedeutung der α - und β -Lactose in der Kindernahrung*. α -Lactose krist. leicht in harten, sich sandig anführenden Kristallen als Monohydrat unterhalb 93,5°. Oberhalb dieser Temp. ist die β -Form schwerer lösl. u. fällt aus. In wss. Lsg. zeigen beide Formen die Erscheinung der Mutarotation, die zu einem Gleichgewicht von 38% α u. 62% β führt. Brustmilch enthält überwiegend die β -Form, der eine günstigere Wrkg. zuerkannt wird. Eine Erklärung für das Vork. der Lactose als des schwerst resorbierbaren Disaccharides in der natürlichen Säuglingsnahrung wird darin gesehen, daß eine völlige Resorption im Dünndarm von Natur aus unerwünscht ist, damit noch ein unresorbierter Teil zur Förderung einer acidophilen Dickdarm-Gärungsflora verbleibt. Der Übergang von natürlicher zu künstlicher Nahrung wirkt sich in einer p_{H} -Verschiebung (von schwach sauer nach schwach alkal.) u. in einer Ablösung der Bifidus- durch eine Mischflora aus. Dieselbe Umstimmung der Darmflora wurde nach dem Übergang von β - zur α -Lactose beobachtet. Ursache hierfür können entweder die stereochem. Unterschiede oder die andere Verteilung der einzelnen Nährstoffe in der Brustmilch sein. Hinsichtlich des Einsatzes der Lactose in künstlicher Nahrung gehen die Meinungen auseinander. (Getreide, Mehl Brot 3. 196—98. Okt. 1949. Frankfurt/Main.) THOMAS. 4589

F. Liegeois und J. Derivaux, *Alimentäres und Blutgleichgewicht von Phosphor und Calcium beim Schwein*. 2 Ferkel erhielten eine Standarddiät mit einem Ca/P-Verhältnis um $\frac{1}{10}$, während 2 Kontrollen auf einem Verhältnis 1/1,3 gehalten wurden. Das eine der Versuchstiere bekam eine Hypocalcämie (bis 7 mg-%) für die gesamte Versuchsdauer. Bei beiden Tieren entwickelte sich nach ca. 8 Tagen eine Hyperphosphatämie (vom n. Spiegel = 6—8% steigend auf 110%₀₀), die 4 Wochen anhielt u. sich dann wieder (trotz fortdauernder P-Zufütterung) zurückbildete. Das n. Ca/P-Verhältnis des Blutes beträgt 1,5—2,7, es veränderte sich im Vers. auf 0,8. Die Alkalireserve sank ab, vorübergehend war auch eine Phosphaturie nachweisbar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 126—28. Jan. 1949.) JUNG. 4589

E. Schairer und J. Rechenberger, *Über den Eisenstoffwechsel bei Mutter und Kind*. (Vgl. C. 1945. II. 1364.) Bei Schwangeren u. Wöchnerinnen war der Fe-Geh. in Leber u. Milz im allg. gleich dem n. Frauen gleichen Alters. Neugeborene enthielten 80 mg Fe/kg, u. zwar größtenteils in Hämoglobin, wenig als Depotstoff. Fe-Resorption aus der Nahrung erfolgt erst im 2. Lebenshalbjahr, vorher war kein Bedarf vorhanden. — Die für eine n. Geburt (Kind von 3000 g) erforderliche Menge von 500 mg kann die Frau

durch die tägliche Nahrungsaufnahme (2 mg) speichern. (Z. Geburtshilfe Gynäkol. 130. 181—94. 1949. Jena, Univ., Pathol.-Anatom. Inst. u. Physiol.-Chem. Inst.)

ERXLEBEN. 4596

Karl-Heinz Schäfer und Ilse Boenecke, *Die neurovegetative Lenkung des Eisenstoffwechsels.* Die Lenkung des Fe-Stoffwechsels erfolgt durch das sympath. Nervensyst.: Der Serum-Fe-Spiegel sinkt zur Zeit des Sympathicotonus (nachmittags u. am frühen Abend); cerebral erregende Erkrankungen u. Eingriffe, ebenso Injektionen von *Anoizol* (20% ig. Aminophenazonslg.) senken das Serum-Fe. Tierverss. ergaben, daß der Weg vom Stammhirn, dem hypothet. Sitz des Reizsprungs, zum sympath. Syst. über *Medulla oblongata* u. Rückenmark führt; doch besteht keine absol. Abhängigkeit der peripheren Stoffwechsellorgane von der zentralen Lenkung. (Klin. Wschr. 27. 177—78. 1/3. 1949. Göttingen, Univ., Kinderklinik.)

MARSSON. 4596

Günther Vogel, *Untersuchungen über zentralnervöse Einflüsse auf die glykämische Reaktion bei Arbeit.* Um die Regulationsmechanismen des *Blutzucker*(I)-Spiegels aufzuklären, werden I u. die Pulsfrequenz bei gesunden, jungen, männlichen u. weiblichen Versuchspersonen bestimmt. Die Best. erfolgt vor u. nach 3maliger Arbeitsleistung von 3 kcal pro Min. (Kniebeugen) u. nach der in 15 Min. sich anschließenden größeren Arbeit von 15 kcal pro Minute. — Während I nach den kleineren Arbeitsleistungen ganz einheitlich steigt oder fällt, tritt bei den größeren Arbeitsleistungen eine I-Senkung ein, wenn die Ausgangslage von I hoch war u. umgekehrt. — Ferner sinkt 10—20 Min. nach der größeren Arbeitsleistung I im allg. stark ab, zum Teil auf hypoglykäm. Werte, im Sinne einer Zuckeraufnahme durch die infolge der Arbeit an Glykogen verarmte Muskulatur; dabei spielt das autonome Nervensyst. keine Rolle. Dagegen werden die initialen Anstiege von I nach der Arbeit nervös ausgelöst. — *Aspirin* u. *Luminal* als Hirnstammnarcotica haben keinen Einfl. auf I; eine Mitbeteiligung des Hirnstammes an der Regulation ist nicht wahrscheinlich. — Aus diesen Arbeitsverss. ergibt sich somit nicht eine glykäm. Reaktionsweise schlechthin, sondern der Stoffwechsellzustand der Gewebe, die Größe der Arbeitsleistung, der Trainingszustand u. die Glykogenreserven von Muskulatur und Leber regulieren im gegenseitigen Wechselspiel den I-Spiegel. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 101—10. Febr. 1949. Greifswald, Physiol. Inst.) KLINGMÜLLER. 4596

H. Rübsaamen, *Mißbildungen am Zentralnervensystem von Tritonen durch allgemeinen Sauerstoffmangel bei Normaldruck.* (Vgl. C. 1950. I. 79.) Keime von *Triton taeniatus* u. *T. alpestris* wurden vor beendeter Gastrulation unter O₂-Mangel (2,1% O₂, Normaldruck) gebracht. Die Entw. wurde dadurch stark gehemmt. Viele Keime gingen zugrunde, die (22%) überlebenden zeigten häufig schwere Mißbildg., vor allem am Vor- u. Zwischenhirn, an den Augen u. Riechorganen. (Roux' Arch. Entwicklungsmech. Organismen 143. 615—41. 1949. Freiburg/Br., Univ., Patholog. Inst., Ludwig-Aschoff-Haus.)

ERXLEBEN. 4596

L. Binet und M. V. Strumza, *Der arterielle Sauerstoffspiegel zu Beginn der anozischen Apnoe.* Asphyxie durch Trachealverschluß ist nach 3—7 Min. von einer Apnoe gefolgt, in der zu Beginn ein arterieller O₂-Spiegel von 2,6—5,3 cm³ O₂ je 100 cm³ Blut bestimmt wurde. Die höheren Werte werden bei den Tieren erhalten, deren Atembewegungen nach dem Verschluß länger andauerten. Wird eine hypokapn. Anoxie (Stickstoffatmung) erzeugt, so liegt der Spiegel bei 3,48 cm³ O₂/100 cm³ Blut, bei einer hyperkapn. (Atemung eines N₂-CO₂-Gemisches) dagegen bei 4,28 cm³ O₂/cm³ Blut. Es besteht somit eine Beziehung zwischen CO₂-Geh. des Blutes u. dem asphykt. O₂-Spiegel. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 44. Jan. 1949.)

JUNG. 4596

Léon Binet und M. V. Strumza, *Blutgas und Auslösung der Atembewegungen nach anozischer Apnoe.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die anox. Apnoe treten wieder agonale Atembewegungen auf, im Augenblick des Auftretens läßt sich unabhängig von der Apnoedauer ein O₂-Spiegel von 2,3—3,6 cm³/100 cm³ Blut feststellen. Beziehungen zum Spiegel zu Beginn der Apnoe dürften nicht bestehen. Unter hypokapn. Bedingungen wird 2,68 cm³/100 cm³ Blut, unter hyperkapn. dagegen 3,15 cm³/100 cm³ Blut beobachtet, so daß der CO₂-Spiegel den Moment der Atemauslösung beeinflussen dürfte. Der CO₂-Geh. des Blutes zu Ende der Apnoe betrug im Durchschnitt 58,8 Vol.-%. er zeigt erhebliche individuelle Schwankungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 45—46. Jan. 1949.)

JUNG. 4596

Alfred Bänder, *Die Abhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs von der Atemfrequenz und ihre Beeinflussung durch Narkotica bzw. Hypnotica bei der weißen Maus.* An Mäusen wurde die Beziehung zwischen O₂-Verbrauch u. Atemfrequenz ermittelt. Die aufgestellte Kurve hat einen linearen Verlauf; pro Atemzug ergibt sich ein O₂-Bedarf von 0,0078 cm³. 88% des gasatmeten O₂ werden für die Atemtätigkeit verwendet, die restlichen 12% für den übrigen Stoffwechsel verbraucht. — 0,0416 Vol.-% *Ae.* bewirken einen raschen Abfall der Atemfrequenz auf 150—120 (n. 250—340). Geringe Überdosierungen führen

zum Atemstillstand. Mit der Atemfrequenz nahezu parallel sinkt auch der O₂-Verbrauch ab. Ein prinzipiell gleiches Verh. zeigt Chloralose (4,3 mg/kg subcutan), desgl. Chloralhydrat (10—30 mg/kg), Urethan (50—100 mg/100 g) u. Evipan-Na (10 mg/100 kg). Diese als „Äthertyp“ bezeichneten Verbb. haben gemeinsam, daß sich die ursprünglich verminderte Atemfrequenz sehr rasch wieder auf ihre n. Werte einstellt, während bei Veronal-Na (20 mg/100 g) u. Luminal-Na (10 mg/100 g) die Erholung nur langsam erfolgt. Der Sauerstoffverbrauch war bei Chloralose, Ae. u. Luminal über mehrere Tage, bei den anderen geprüften Substanzen nur auf Std. gesenkt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 619—37. 1949. Marburg, Univ., Pharmacol. Inst.)

IRRGANG. 4596

K. Denninger und A. Goedler, *Über die Brauchbarkeit der Thymoltrübungsprobe von MacLagan bei der Differentialdiagnose des Icterus*. Die klin. Brauchbarkeit der MACLAGANSchen Thymoltrübungsprobe wurde an 104 Kranken, darunter 72 Gelbsuchtfällen, geprüft. Ob es sich um eine leberspezif. Serum-Rk. handelt, ist bisher nicht entscheidbar; doch ist die Probe gerade zur Differentialdiagnose des Icterus sehr wertvoll, zumal sie techn. einfach ist. (Dtsch. med. Wschr. 74. 326—29. 18/3. 1949. Würzburg, Juliusspital, Innere Abt.)

MARSSON. 4597

Manfred Kiese und Gesche Siems, *Leberfunktionsprüfungen bei Vergiftungen mit Trinitrotoluol durch Bestimmung des Abbaus von p-Oxyphenylbrenztraubensäure*. Die Best. des p-Oxyphenylbrenztraubensäure-Abbaus nach akuten u. chron. Vergiftungen von Ratten u. Hunden mit Trinitrotoluol in verschied. Dosierungen bot nicht die Möglichkeit zu Rückschlüssen auf die ausgelösten, zum Teil schweren Leberschädigungen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 546—55. 1949.)

SCHLOTTMANN. 4597

Ernst Kirberger, *Methodische Bemerkung zur Leberfunktionsprobe nach Felix und Teske*. Vf. teilt Unterr. mit, wonach im alkal. Medium durch Luftsauerstoffoxydation in 24 Std. sowohl in reinen Lsgg. als auch im Harn regelmäßig eine Zerstörung des Phenolringes u. der Ketogruppe der p-Oxyphenylbrenztraubensäure stattfindet. Bei stark saurer Rk. dagegen kommt nur im Harn, u. hier nur gelegentlich, eine Zunahme der CO-Gruppenwerte — gemessen nach der Meth. von PENROSE u. QUASTEL (Biochem. J. 31. [1937.] 266) — vor. (Klin. Wschr. 27. 211—12. 15/3. 1949. Hamburg, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)

BAERTICH. 4597

Willis Marlon Fowler, *Hematology for students and practitioners*. rev. 2nd ed. New York: Harper. 1949. (544 S. m. Abb.) \$ 8,50.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Gerhard Schubert, *Anwendungen neuer Strahlungen in Biologie und Medizin*. Überblick über den Stand der therapeut. Anwendung energiereicher β - u. Röntgenstrahlen u. über die Therapie mit schnellbewegten Protonen u. Deutonen. Die schnellen Elektronen u. die ultraharte Röntgenstrahlung zeigen eine günstige Tiefenwrkg., die durch Veränderung der Energie variabel ist. Der Wert der schnellen Protonen u. Deutonen für die Carcinombehandlung ist zur Zeit noch umstritten. Angaben über die Erzeugung der Strahlungen. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 236—40. 15/3. 1949. Göttingen, Univ., Frauenklinik.)

HEERDT. 4604

Gerhard Schubert, *Anwendungen neuer Strahlungen in Biologie und Medizin*. *Anwendungen atomphysikalischer Ergebnisse*. Es wird die Frage der radioakt. Indicatoren erörtert, mit Hilfe derer sich Probleme der biochem. Forschung lösen lassen (z. B. Mitosehemmung). Künstlich radioakt. Elemente werden auch als Strahlenquellen in der Therapie angewandt (gute räumliche Anpassungsfähigkeit); interne Bestrahlung der Schilddrüse mit Radiojod. Die schnellen Neutronen erwiesen sich in der Therapie als ungünstig, da sie zu schweren Spätschädigungen führen. Die langsamen Neutronen sind bisher nur von wissenschaftlichem Interesse. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 287—91. 1/4. 1949.)

HEERDT. 4604

Adolf Frank und Waldemar Punin, *Über den Nachweis einer Kälteagglutination in vitro nach Röntgenbestrahlung von Blutserum*. Neben n. Serum wurden Sera von verschied. Kranken mit erhöhtem Globulinhg. mit 200 r bestrahlt. Vorher vorhandene Kälteagglutine waren durch Adsorption entfernt. Nach 8tägigem Aufenthalt bei 37° wurde mit eigenen oder Nullerythrocyten auf Agglutination geprüft. In 13 von 15 untersuchten Fällen traten nach der Bestrahlung künstliche Kälteagglutinine auf, die einer innermol. Umlagerung der γ -Globuline zugeschrieben werden. (Klin. Wschr. 27. 121—22. 15/2. 1949. Göttingen, Univ., Med. Klinik.)

JUNKMANN. 4604

G. Barth und K. v. Sanden, *Dosierungsfragen der Ultraschalltherapie*. Die prim. Ultraschallwirkungen mit ihrer mechan. u. therm. Komponente sind noch unzureichend geklärt, so daß eine Ultraschalldosimetrie einstweilen noch durch genaue Angabe aller techn. u.

therapeut. Einzeldaten ersetzt werden muß. (Dtsch. med. Wschr. 75. 179—83. 3/2. 1950. Erlangen, Univ., Med. Klinik, u. Siemens-Reiniger-Werke A.-G.) **URSULA JAHN, 4604**

Heinrich Schwarzkopf, Schmerzverhütung nach Causticin-Applikation. Zur Devitalisierung der entzündeten Pulpa werden hauptsächlich As-haltige Präpp. verwendet, wobei eine Überdosierung zu vermeiden ist. Die in der Praxis benutzten *Causticin*-Präpp. enthalten eine genau dosierte Mindestmenge an As_2O_3 in kolloidal-disperser Form. Die dadurch erreichte leichte Löslichkeit bewirkt eine schnelle Resorption. Vf. verweist auch auf die schmerzlindernde Wrkg. von *Causticin*lsg. bei der Exkavierung u. gibt Vorschriften für Applikation bei partieller u. totaler Pulpitis. (Dtsch. dentist. Z. 3. 208—10. 5/6. 1949. Erfurt.) **KLESSE, 4606**

Otto Riess, Die Ameisensäuretherapie. Diskussion der Ameisensäuretherapie nach **PLEUGER u. KRULL** u. anderen. Für akute u. für viele chron. Krankheiten wird ein Behandlungsschema für Propylaxe u. Kräftigungstherapie angegeben. (Hippokrat. 20. 421—32. Klinik für innere Krankheiten.) **KUNZMANN, 4608**

Hans Walter Schmidt, Schlangengift. Vf. gibt einen kurzen Überblick über einige *Schlangengifte*, ihre bisher bekannte Zus., Wrkg. u. Therapie. Die Schlangentoxine sind gegenüber oxydierenden Substanzen sehr empfindlich, weshalb $KMnO_4$ in der prakt. Therapie gegen Schlangengifte große Bedeutung hat. Die tox. Bestandteile der Schlangengifte sind den Saponinen nahestehende „tier. Glykoside“, N-frei, salz- oder esterartig an Eiweißkörper gebunden. Die Schlangengifte bzw. -sera haben in letzter Zeit große Bedeutung erlangt, da sie z. T. auch in der Therapie der Lepra, Epilepsie u. des Carcinoms sowie bei septicäm. Prozessen erfolgreich angewandt worden sind. Vf. regt zu weiteren Interess. auf dem Gebiet der Schlangengiftforschung an, das noch sehr wenig erschlossen ist. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 202—04. 5/4. 1949. Erlangen.) **WESSEL, 4612**

E. Lindner, Über ein neues Analgeticum, Polamidon. *Polamidon* (in Amerika: *Methadone*, *Physeptone*, *Dolophine*, in England: *Miadone*, *Heptalgin*, in Dänemark: *Butalain*, in der Schweiz: *Petalgin*), *1,1-Diphenyl-1-[α -(β -dimethylamino)-propyl]-butanon-2 HCl*, wird in Eigg., Verh. u. Wrkg. unter Angabe der Meth. von **CRONHEIM u. WARE** (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. [1948.] 19) zum Nachw. im *Urin* beschrieben. (Südttschl. Apotheker-Ztg. 89. 449—51. 15/6. 1949. Frankfurt/Main-Hoechst.) **KERN, 4614**

Georg Mönninghoff, Über den Einfluß der Phenylurethannarkose auf die Löslichkeit der Proteine im isolierten Froschmuskel. Es wird versucht, die bei der Narkose sich abspielenden kolloid-chem. Veränderungen der Proteine an Frosch-Gastrocnemien durch Best. der Löslichkeit der Muskelproteine (nach **DEUTICKE, 1930**) quantitativ zu erfassen. Der eine Muskel diente als Kontrolle (in Ringerlsg.), der andere als Narkosemuskel (in Ringerlsg. + 0,05% Phenylurethanzusatz). Der narkotisierte, d. h. auf elektr. Reiz nicht mehr ansprechende Muskel zeigte deutliche Minderung der Proteinlöslichkeit gegenüber dem Kontrollmuskel in Kaliumphosphat-Kaliumjodid-Lsg. bei pH 7,2. Nach Aufhebung der Narkose zeigte sich, daß die wiederkehrende elektr. Reizempfindlichkeit nicht der ebenfalls sich wieder normalisierenden Löslichkeit der Muskelproteine parallel geht. Für letztere Verss. dienten Gastrocnemien von *Rana temporaria*, die in **BENDA-Lsg.** (0,6% NaCl, 0,01% KCl, 0,01 $CaCl_2$, 0,1% $NaHCO_3$, 0,29% Glucose) suspendiert waren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 79—89. Dez. 1949. Bonn, Univ., Physiol. Inst.) **HANSON, 4614**

E. Haibach, Die Problematik der Poliomyelitis-therapie. (Mitteilung über *Novocainbehandlung*.) Auf Grund von Vorstellungen u. a. über die Bedeutung des erhöhten Sympathicotonus für die Pathogenese der Poliomyelitis (P.) wurden bei einigen Kranken *Novocain*behandlungen, als lumbale Grenzstranganaesthesia bzw. intravenöse Injektionen mit günstiger Wrkg. auf die vegetative Tonuslage u. die Lähmungserscheinungen durchgeführt. *Novocain*medikation, u. zwar möglichst frühzeitig, wird zur Prophylaxe u. Therapie im subakuten und akuten Stadium der P. empfohlen. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 641—42. 30/7. 1949. Gießen, Univ., Med. Klin.) **NECKEL, 4614**

I. M. Starobinski und Ja. I. Gutner, Weitere Beobachtungen über die Anwendung des Sulfidins in der stomatologischen Praxis. Vf. verwenden zum Zwecke der Anästhesierung der Zähne u. gleichzeitiger Vorbeugung der Entzündungen das aus 75% *Sulfidin* (I) u. 25% Glycerin bestehende Präp. *Sulfanalgesin* (II). Diese I-Paste hat keine angreifende Wrkg. auf Dentin. Andererseits nehmen Vf. eine beständige Bindung des I mit dem Ca des Zahngewebes an. Das erklärt die bis zu über 1 Jahr anhaltende Wrkg. des in die harten Gewebe des Zahnes eingeriebenen II. Unerwünschte Wirkungen auf die Zahnpulpa konnten nicht beobachtet werden. Bei 410 Kindern wurde I in die Molaren einer Kieferhälfte eingerieben. Zehn Monate später waren die eingeriebenen Zähne weniger von Caries befallen als die unbehandelten Kontrollzähne. I hat eine ausgesprochen bakteriostat. Wirkung. Es erlaubt daher die Füllung der infizierten Wurzeln bereits innerhal von

2—3 Tagen. Eine Reizwrkg. auf das Periodont wurde nicht beobachtet. Das Hinzufügen von Ca-Verbb. gibt der Paste die Fähigkeit, hart zu werden. (Stomatologia [Stomatologie] 1949. Nr. 2. 21—26. Moskau, II. Med. Stalin-Inst., Lehrst. für Kieferchirurgie.)
DU MANS. 4614

Aloys Auer, Ein weiterer Fall von Salvarsan-Agranulocytose beziehungsweise Panmyelophthise. Ein Fall von Salvarsan-Agranulocytose nach einer Salvarsanbehandlung (nach Neosalvarsan wurden in zwei Perioden insgesamt 48 bzw. 56 cm³ Solusalvarsan bei tox. Diphtherie angewandt) veranlaßt zum Hinweis auf Kontrolle des weißen Blutbildes bei allen größeren Medikamentengaben (Sulfonamiden, Thiouracil, Urethan, Benzolderiv., u. bes. Pyramidon). (Med. Mschr. 3. 61—62, Jan. 1949. Frankfurt/Main-Höchst, Städt. Krankenhaus, Med. Klin.)
KUNZMANN 4619

Karl Bruder, Örtliche Schäden nach Wismutinjektionen. Nach einem Überblick über die möglichen Komplikationen bei Bi-Behandlung (tox., allerg., mechan. Schädigung) geht Vf. auf die Fremdkörperwrkg. des Suspensionsmittels näher ein u. beschreibt 10 Fälle, bei denen nach Bi-Injektionen sterile Abscesse, Ölcysten u. Sclerosierung aufgetreten sind. (Dermatol. Wschr. 120. 743—49. 1949. Fulda.)
MASSMANN. 4619

H. Felke, Zur Penicillinbehandlung der Syphilis. 5 Mega Penicillin (I) „amerikan. u. engl. Herkunft“, total auf 10—14 Tage verteilt bei einer täglichen Injektionsfrequenz von 7 Injektionen in der Zeit von 7 Uhr morgens bis 1 Uhr nachts. Soweit HERXHEIMERSche Rkk. zu erwarten waren, wurde mit einer einmaligen Dosis von 10000 O.E. vorbehandelt. Bei Lues mit noch bestehendem Primäraffekt ist es das zur Zeit sicherste Mittel zur Schnellsterilisation. Auch spätere Lues II wird zu mehr als 50% erfaßt. Hier u. bei Lues latens wird die Beeinflussung der Serum-Rkk. u. U. erst nach 4 Wochen manifest. Eine Kombination von I mit Bi oder Salvarsan oder beiden zugleich erschwert die Beobachtung, ohne mit Sicherheit den Effekt zu steigern. Die prinzipielle Kombination aller drei Antiluetica ist abwegig. Es scheint vorteilhafter, bei über den vierten Monat persistierender positiver Serum-Rk. eine zweite I-Kur zu machen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 249—55. 1/10. 1949. Wiesbaden, Städt. Krankenanst., Hautklin.)
LAUBSCHAT. 4619

Walter Doht, Über eine kombinierte Behandlung der Vulvovaginitis gonorrhoeica infantum mit Penicillin, Progynon und heißen Sitzbädern. Therapie: Um 6 Uhr eine intramuskuläre Progynoninjektion (keine Dosierungsangaben), um 9, 12, 15 u. 18 Uhr je 50000 O.E. Penicillin intramuskulär. Vor jeder Penicillininjektion ein möglichst heißes Sitzbad von 20 Min. Dauer. Unter 19 Fällen keine Nebenerscheinungen u. kein Rezidiv. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 109—10. 1/2. 1949. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenhaus, Dermatolog. Abt.)
LAUBSCHAT. 4619

Wolfgang Wilde, Penicillin bei Coli-Mischinfektionen. Im Gegensatz zu der bekannten geringen Penicillin (I)-Empfindlichkeit des Bact. Coli wurde klin. eine Ausheilung von Mischinfektionen der Harnwege (Bact. Coli mit weißen Staphylokokken) durch 3stündliche Injektionen von 50000 bzw. 100000 O.E. I über 2—3 Tage festgestellt. In-vitro-Tests u. Tierverss. ergaben, daß Gemische von Bact. Coli u. Staphylococcus albus (aus Urinen), die längere Zeit bebrütet wurden, eine größere I-Empfindlichkeit als Bact. Coli u. eine geringere als Staphylococcus albus besitzen. Coli-Mischinfektionen der Harnwege mit Staphylokokken lassen sich also bei Niereninsuffizienz, die eine Behandlung mit Sulfonamiden verbietet, durch I mit Erfolg behandeln. Ob der gleiche Effekt auch bei Mischinfektionen anderer Organe auftritt, ist noch zu klären. (Med. Mschr. 3. 611—14. Aug. 1949. Gütersloh/Westf., Städt. Krankenh. u. Bielefeld, Hygien.-Bakteriol. Inst.)
NECKEL. 4619

Ernst Heinsius, Über die Einwirkungsmöglichkeiten antibiotischer Stoffe auf infektiöse Entzündungsprozesse am Auge bei lokaler Anwendung. Bei der lokalen Einwirkungsmöglichkeit antimikrobieller Stoffe (Penicillin, Streptomycin, Sulfonamide) am Auge ergibt sich die Regel, daß diese Stoffe nur wirksam werden, wenn sie an einer vor dem infizierten Gewebe liegenden Stelle in die physiolog. Strombahn gebracht werden; d. h. entweder in den Tränenstrom (Bindehautsack) oder in den Lymphgewebsstrom (durch Einspritzung in die Umgebung des entzündeten Gewebes selbst) oder schließlich in die Blutbahn. (Med. Klin. 44. 900—01. 15/7. 1949. Hamburg, Allg. Krankenh. Heidberg, Augenabt.)
A. HEUSNER. 4619

Kurt Nitsch, Perorale Penicillinanwendung. Drei Kindern im Alter von 7—14 Jahren wurden Geloduralkapseln (Fa. POHL, Lockstedter Lager, Holstein) mit insgesamt 1000 O.E. Penicillin/kg Körpergewicht (1 Kapsel fast ½ cm³ Fl.) peroral appliziert. Blutspiegel 1.—3. Stde. nach Applikation über 1 O.E./cm³, bis zur 5. Stde. bis fast auf 0 absinkend. Röntgenolog. Unters. ergaben, daß eine vorzeitige Auflösl. der Kapseln im Magen selbst bei längerem Verweilen nicht erfolgt, während sie im Duodenum zufolge der Wrkg. von Galle u. Pankreassaft (nicht infolge der alkal. Rk.) rasch vonstatten geht. (Klin. Wschr. 27. 236—37. 1/4. 1949. Göttingen, Univ., Kinderklinik.)
LAUBSCHAT. 4619

Theo Lammers und Heinz Heidfeld, *Über die Resorption von inhaliertem Penicillin-Aerosol*. Die Behandlung verschied. Erkrankungen der Atmungsorgane (infizierte Bronchiektasien, Lungenabszesse u. a.) durch parenterale Gaben von *Penicillin (I)* zeigt nur unbefriedigende Heilerfolge, da eine Diffusion therapeut. ausreichender I-Mengen in das erkrankte Gewebe nicht möglich erscheint. Um eine direkte Einw. von I auf den Krankheitsherd zu erreichen, wurde versucht, die Aerosoltherapie auf das Antibioticum zu übertragen. Verwandt wurde ein Medikamentenvernebler (DRÄGER) mit einer Spezialpenicillindüse. In Vorvers. wurde gezeigt, daß die Vernebelung von hochgereinigtem I-Na (HÖCHST) nur einen Aktivitätsverlust von 10—15% hervorrief, während durch *Chryso-genin* verunreinigtes I-Ca bei diesem Verf. 25—30% an antibiot. Wirksamkeit verlor. Biol. Prüfung im Verdünnungs-Test gegen *Staph. aureus*. Kontrollen des I-Blutspiegels ergaben, daß nach Inhalation von 100000 E. ausreichende I-Mengen über mindestens 4 Stdn. im Serum vorhanden waren. (Dtsch. med. Rdsch 3. 1201—03. 17/12. 1949.)

A. HEUSNER. 4619

Karl Lundershausen jr., *Bericht über eine Gangränbehandlung*. Beschreibung einer Gangränbehandlung mit *Perpulpin* unter Zuhilfenahme eines *Eleudron*stosBes. (Dtsch. dentist. Z. 3. 152—53. 20/4. 1949. München-Pasing.)

KLESSE. 4619

L. F. Polifka, *Die Sulfonamide in der dentistischen Praxis*. Stellungnahme zu dem Artikel von LUNDERSHAUSEN (vgl. vorst. Ref.) mit Beschreibung der nach Sulfonamidgaben möglicherweise eintretenden Komplikationen u. Hinweis, daß die therapeut. Verwendung von Sulfonamiden in der dentist. Praxis auf die lokal anzuwendenden Präpp. (*MP-Puder*, *Marfanil-Prontalbin-Salbe* u. *Pulperiol* zur Wurzelbehandlung) beschränkt bleiben sollte. (Dtsch. dentist. Z. 3. 210—11. 5/6. 1949. Kronach.)

KLESSE. 4619

Otto Hensler, *Über die Leistungswerte des Supronalium (De-Ma) in der Dermatologie*. Wrkg. u. Nebenerscheinungen bei der Behandlung mit *Supronalium (De-Ma) (I)* werden untersucht. Dermatitis u. Erbrechen trat bei 7,5% der 80 Fälle ein. I ist indiziert bei Vulvovaginitis, Urethritis, Epididymitis u. Prostatitis. Auf weitere Anwendungen wird hingewiesen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 439. 8/4. 1949. Mannheim, Städt. Krankenhaus, Dermatol. Abt.)

KUNZMANN. 4619

A. Linke und A. Mechelke, *Weitere Erfahrungen mit der Supronaltherapie der Aktinomykose*. Von 10 zum Teil schwersten u. schon vorbehandelten Fällen von Aktinomykose konnten 8 mit *Supronal* geheilt werden. Der Wirkungsmechanismus wird besprochen. Gesamtdosis 150—776 g peroral u. rectaler Dauereinlauf. Bei unzureichender Menge Rezidiv. (Dtsch. med. Wschr. 74. 312—13. 11/3. 1949. Erlangen, Univ., Med. Klinik.)

KUNZMANN. 4619

Hans Hackerott, *Die Ergebnisse der Behandlung der akuten Lungenentzündungen. Ein Bericht über 1431 Erkrankungen aus den Jahren 1936—1946*. Neben der notwendigen Kreislaufbehandlung hat nur die *Sulfonamid(I)*-Behandlung Aussicht auf frühzeitige Entfieberung u. Senkung der Letalität. Die I-Dosierung muß 6—8 g in 24 Stdn. betragen, entsprechend 0,08—0,1 g I je kg Körpergewicht. Die Verabreichung kann je zur Hälfte oral u. parenteral erfolgen. Nach der Anfangsbehandlung 2 Tage fallende Dosierung, Gesamtdosis 25—30 g. Ohne Nebenwirkungen waren *Globucid*, *Eleudron*, *Cibazol* u. *Pyrimal*. *Eubasin (Sulfapyridin)* verursachte bei guter Wirksamkeit häufig Erbrechen u. Übelkeit. (Dtsch. med. Wschr. 74. 422—26. 8/4. 1949.)

KUNZMANN. 4619

Gustav Schimert jr. und Robert Krämer, *Über die Wirkung von Honiglösungen auf die Durchblutung des Herzens*. 20- u. 40% ig. *Honig(I)*-Lsg. führt nach intravenöser Gabe am gesunden Herzen (Hund u. Katze) zu einer bis zu 25 Min. dauernden Steigerung der Coronardurchblutung. Diese nimmt mit Menge u. Konz. der I-Lsg. zu u. ist stets größer als die durch die entsprechende Menge *Glucose (II)* herbeigeführte Reaktion. Am erschöpften u. geschädigten Herzen ist die Wrkg. der I-Lsg. größer u. nachhaltiger, gleichzeitig steigt der Blutdruck wieder an. Peripher tritt eine cardial bedingte Mehrdurchblutung auf. II besitzt diese Wrkg. nicht. Zuckerfreies I-Dialysat ist wirkungslos, nach Zugabe von II wirkt es wie I-Lsg., nur schwächer. — Im I dürfte somit ein Wirkstoff enthalten sein, der zu einer vermehrten II-Ausnutzung durch den Herzmuskel führt (*Glykutilfaktor*). (Klin. Wschr. 27. 234. 1/4. 1949. München, II. Med. Univ.-Klinik.)

JUNG. 4623

Eberhard Koch, *Das Honigpräparat M2 Woelm als ein Mittel mit spezifischer Förderung der Zucker-Utilisation*. Im intravenös injizierbaren Honigpräp. „*M2 Woelm*“ (I) ist der im Honig vorhandene cholinerg. Faktor in verstärkter Form u. im Verhältnis zu den Zuckern im Überschuß vorhanden. Auch bei den großen Dosen tritt keine Kumulation oder tox. Erscheinung auf. I bewirkt, wie am Blutzucker nachgewiesen wird, spezif. Glykutilisation. (Med. Mschr. 3. 345—48. Mai 1949. Bad Nauheim.)

KUNZMANN. 4623

Kurt Simon, *Die Behandlung der Trigeminusneuralgie mit Dihydroergotamin (DHE 45)*. Bei der Trigeminusneuralgie spielen vegetative Symptome eine wichtige Rolle, die als

Schweißausbruch, Tränensekretion, Hyperämie, Pupillenerweiterung u. a. neben dem Schmerz in Erscheinung treten. Auf Grund einer Reihe experimenteller Befunde u. klin. Erfahrungen nimmt Vf. an, daß Gefäßspasmen für die Schmerzentstehung von ursächlicher Bedeutung sind, die durch das neue Sympathicolyticum *Dihydroergotamin 45* (I) günstig beeinflußt werden können. Bei Dosierungen von 5—6mal täglich 40 Tropfen (20 Tropfen = 2 mg) I kam es bei 15 von 18 behandelten Fällen zu deutlicher Besserung bzw. endgültiger Beseitigung der Beschwerden. Die perorale Anwendung ist günstiger als die parenterale, da die langsamere Resorption längere Wirksamkeit bei geringen Nebenwirkungen bedingt. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 757—59. 27/8. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., II. Med. Klinik.) KRONEBERG. 4623

R. Duesberg, *Vasodilatierend und depressorisch wirksame Adrenalinkörper*. Die Adrenalinwrkg. läßt sich in 2 Zustandsbilder trennen: Kleine Mengen vergrößern ohne Zunahme des mittleren Blutdrucks seine Amplitude, erhöhen das Schlagvol. u. setzen die peripheren Gefäßwiderstände herab; größere Dosen ($\leq 0,1 \gamma/\text{kg}/\text{Min.}$) bewirken Vasokonstriktion u. Erschwerung der Herzarbeit. Ähnlich verhalten sich die dem Adrenalin verwandten Präpp., wie Sympatol, Ephetonin, Veritol, Pervitin u. andere. Ersetzt man jedoch im Sympatol die Methylgruppe durch Butyl, so tritt statt der unerwünschten gefäßverengenden Wrkg. bei 0,25 mg/kg Butylsympatol neben Verbreiterung der Amplitude u. Vergrößerung der Minutenvol. eine Herabsetzung des peripheren Widerstandes auf $\frac{1}{10}$ auf. Indikationen: Hypertonien u. Angiospasmen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 529 bis 531. 29/4. 1949. Mainz, Univ., Med. Poliklinik.) MARSSON. 4623

A. Zwiauer und H. Bornschein, *Beitrag zur Frage pharmakologischer Beeinflussbarkeit der Chorioidealgefäße*. An albinot. Kaninchen werden verschied. gefäßwirksame Pharmaca auf ihre Wirksamkeit auf die Chorioideal (I)- u. Retinal (II)-Gefäße untersucht. Adrenalin hat bei intravenöser Injektion von 0,05—0,5 mg keine Wrkg. auf die I. Dagegen werden die II-Arterien prim. verengt u. anschließend zum Teil dilatiert, während bei den Venen eine Dilatation auftritt. *Vasopressin* hatte erst in hohen Dosen (10 E) einen Effekt auf I; von den II-Arterien wurden nur die kleinen verengt. *Nitroglycerin* u. *Amylnitrit* waren auf I ohne Wrkg., während die II-Arterien erweitert wurden. (Graefes Arch. Ophthalmol. ver. Arch. Augenheilkunde 149. 407—12. 1949. Wien, I. Univ.-Augenklinik.) KRONEBERG. 4623

Heinrich Meyer, *Ein wirksames Mittel gegen therapieresistenten Kopfschmerz*. Kopfschmerzen unklarer Genese liegen häufig allerg. Ursachen zugrunde. Vf. berichtet über eigene Erfahrungen mit *Aspasan-T*, einem Antiallergicum, das bei hartnäckigen Kopfschmerzen überraschende Wrkg. gezeigt hat. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 759—60. 27/8. 1949. Lindenberg/Allgäu.) KRONEBERG. 4628

—, *Antihistaminkörper bei Erkältung*. Bei 572 Fällen beginnender gewöhnlicher Erkältung erwies sich Antihistaminkörper zur Abortivbehandlung geeignet. Werden die Präpp. (*Pyribenzamin*, *Thenylen*, *Neoantergan*, *Histadyl* u. *Benadryl*) in der ersten Stde. nach Beginn der Symptome gegeben, so kommt es in 90% der Fälle zu schneller Beseitigung der Erscheinungen. Erfolgt die Medikation erst 6—12 Stdn. später, so werden nur ca. 70% geheilt. Es wird angenommen, daß die Initialphase der Erkältungskrankheiten allerg. bedingt ist. (Chemist and Druggist 152. 777. 3/12. 1949.) KRONEBERG. 4628

Wilh. Kreißl, *Zur Behandlung des Heuschnupfens mit Benadrylhydrochlorid*. *Benadrylhydrochlorid* (*Diphenylhydraminhydrochlorid*) setzt in Anfangsdosen von 150—200 mg täglich, dann langsam fallend bis zu 50 mg pro die, 7—10 Tage lang verabfolgt, Schleimhautsekretion stark herab; Niesreiz verschwindet. (Dtsch. med. Wschr. 74. 342—43. 18/3. 1949. Augsburg.) MARSSON. 4628

Helmut Gros, *Die Cholinbehandlung schwerer Leberparenchymschäden*. Bei schweren Leberparenchymschäden erwies sich eine Behandlung mit *Cholin* erfolgreich, Dosierung u. Dauer je nach klin. Bild, bei schweren Fällen insgesamt 80 g, bei leichteren 20—30 g. Als Nebenerscheinungen wurden Schwindel, Brechreiz, Augenflimmern u. Schweißausbrüche beobachtet. (Dtsch. med. Wschr. 74. 440—41. 8/4. 1949. Mainz, Med. Univ.-Klinik.) KUNZMANN. 4628

Wilhelm Beyer, *Pathologisch-physiologische und therapeutische Fortschritte bei der Thrombose und Thrombophlebitis*. Zur Prophylaxe u. Therapie der postoperativen Thrombose werden heute verschied. gerinnungshemmende Stoffe intravenös angewandt: *Heparin* hemmt den Übergang Prothrombin \rightarrow Thrombin; *Dicumarol* hemmt die Prothrombinbildung in der Leber. Aus Amerika berichtet BANCRAFT über die Anwendung von 10% ig. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung. Einen weiteren Fortschritt bringt das neu entwickelte „*Thrombocid*“ (H_2SO_4 -Ester des Xylans), das antikoagulierend u. fibrinolyt. wirkt. Die Thrombophlebitis wird neuerdings ebenfalls mit Heparin u. Dicumarol behandelt, außerdem durch *Novo-*

catin-Blockaden der zugehörigen Grenzstrangganglien. Die bisher bewährten Methoden behalten weiterhin ihre Bedeutung. (Med. Mschr. 3. 580—83. Aug. 1949. Garmisch-Partenkirchen.) NECKEL. 4628

H. J. Gensch, *Erfahrungen über die Behandlung der Commotio cerebri und ihrer Folgezustände mit Monotreatan*. Monotreatan erwies sich bei der Behandlung von Commotio cerebri u. ihren Folgezuständen erfolgreich. Dosierung 3mal 1 Dragee täglich, in schwereren Fällen 3mal 2 Dragees. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 449—50. 15/5. 1949. Berlin-Lichtenberg, Oskar-Ziethen-Krankenhaus.) KUNZMANN. 4628

G. Bittersohl, *Die Behandlung der Trichophytie mit Antiphytin*. Zur Behandlung von Trichophytie (100 Fälle) wurden „Antiphytin“-Präpp. (LEUNA), die Phenol, Salicylsäure, einen bes. präparierten Teer u. als Wirkstoff Thioformol „Leuna“ (I) enthielten, verwendet. I ist eine organ. Polysulfidverb., die dem fertigen Präp. einen S-Geh. von 10—20% verleiht. Antiphytin-Präpp. kommen als *Antiphitinsalbe*, *Antiphytinsalbe „sorte“* u. als *Antiphytin „liquid“* (LEUNA) in den Handel. Behandlungsdauer 3—4 Wochen. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 538—40. 15/6. 1949. Leuna, Betriebspoliklinik.) KUNZMANN. 4628

J. Pichotka und H. A. Kühn, *Untersuchungen zur Frage der chronischen Sauerstoffvergiftung*. Täglich 4std. Aufenthalt in 90—95%ig. O₂-Atmosphäre führt beim Meer-schweinchen nach 132 Tagen weder zu schweren klin. Erscheinungen noch zu morpholog. Veränderungen; bei täglich 8std. O₂-Atmung treten degenerative u. reparative Veränderungen in der Leber auf. Auch hier kein Lungenbefund oder sonstige Veränderungen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 495—504. 1949. Freiburg i. Br., Univ., Pathol. Inst.) MARSSON. 4650

Ritter, *Über chronische Zinkdampfschädigungen*. Ausführlicher Bericht über 29 Fälle von Zink-Vergiftungen mit Schilderung des Krankheitsbildes, auch in Verb. mit der Einw. von Mennige. Auf die Schutzmaßnahmen bei Zinkverdampfungen wird hingewiesen. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 603—06. 7/7. 1949. Rostock.) KUNZMANN. 4650

—, *Erholung von Cyanidvergiftung*. Bericht über einen Fall, in dem nach Selbstmord-vers. trotz Vorhandenseins von 1,2 g HCN im Gesamtblut das Leben erhalten blieb u. Angabe der Gegengifte gegen Cyanidvergiftung: *Methylenblau*, das als Atmungskatalysator wirkt u. zugleich Methämoglobin bildet, das mit dem Cyanidion relativ ungiftiges *Cyanmethämoglobin* gibt, in Verb. mit *Amylnitrit*-Perlen u. intravenöser Injektion von *NaNO₂* u. schließlich von *Na₂S₂O₃*. (J. Amer. med. Assoc. 140. 541. 11/6. 1949.) MARSSON. 4650

E. W. Baader, *Die Silicose in der Schweiz*. Literaturübersicht. (Dtsch. med. Wschr. 74. 187—90. 11/2. 1949. Hamm/Westf., Klinik für Berufskrankheiten im Knappschafts-Krankenhaus.) E. BRANDT. 4671

Alfons Stieglitz, *Klinische Homöopathie*. Beiträge zu ihren Grundlagen. 4. Aufl. Stuttgart: Hippokrates-Verlag Marquardt & Cie. 1948. (302 S. m. 18 Abb.) DM 14,50.

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. F. Heeger und C. Rosenthal, *Vorschläge für die Festsetzung der Wertstoffmindestgehalte deutscher Anbaudrogen im neuen Deutschen Arzneibuch (DAB. 7) auf Grund kritisch-experimenteller Untersuchungen*. An Hand von Methoden für äther. Ölbestimmungen (bes. nach CLEVINGER) wird auf Grund langjähriger Erfahrungen des Sortenamtes der Wertstoffmindestgeh. von 29 überwiegend einheim. Drogen festgesetzt. (Pharmazie 4. 380—90. Aug. 1949. Leipzig, Sortenamts der Deutschen Wirtschaftskommission, Zweigstelle für Heil- u. Gewürzpflanzen.) KERN. 4782

Lucien Danzel, *Die Stabilisation der nützlichen Prinzipien der Pflanzen*. Überblick über Geschichte u. Anwendung der Verff. zur Erhaltung des koll. Zustandes der „Ganzheit“ der frischen Pflanze zwecks vollkommener Ausnutzung der medikamentösen, aromatis. u. Nahrungswerte durch Trocknung nach vorhergehender Zerstörung der Fermente. Die Stabilisation der frischen Pflanzen oder Pflanzenteile mit Alkoholdämpfen, warmer Luft bestimmter Temp., oder bei weniger labilen Inhaltsstoffen mit Wasserdampf über bestimmte Zeiten wird für Heilpflanzen u. für Pflanzen mit insektiziden oder antiparasitären Inhaltsstoffen beschrieben; die Behandlung von Nährpflanzen u. Riechstoffpflanzen wird erwähnt. (Prod. pharmac. 4. 155—59. April; 207—12. Mai 1949.) L. LORENZ. 4782

H. E. Brookes und H. K. Johnson, *Das Vorkommen von Methylverbindungen in Galenicis*. Nach der Bestimmungsmeth. der BRITISCHEN PHARMAKOP. 1948 findet sich in vielen Galenicis, bes. Tinkturen u. Fluidextrakten, ein verhältnismäßig hoher Geh. an *Methanol*. Die vorliegenden Unters. zeigen, daß zum Teil Methanol in den Drogen vorgebildet ist, hauptsächlich aber Methanol sich durch Säurehydrolyse während der Best. nach der BRIT. PHARMAKOP. 1948 aus unbekanntem Inhaltsstoffen der Drogen bildet.

(J. Pharmacy Pharmacol. 1. 777—82. Nov. 1949. Nottingham, Boots Pure Drug Co., Ltd.) SCHMERSAHL. 4782

W. Stietenroth und K. A. Warnecke, „Supramid extra“ ein neues Nähmaterial für chirurgische Zwecke. Das dem Nylon bzw. Perlon ähnliche Prod. findet in Form von Fäden, Bändern, Stäbchen u. Platten in der Chirurgie bei Menschen u. Tieren Verwendung. Es ist haltbar, läßt sich beliebig oft sterilisieren u. heilt reizlos in das Gewebe ein. (Tierärztl. Umschau 5. 63. Febr. 1950.) NOUVEL. 4798

H. B. Swift, Eine Bemerkung über Baktericide in Injektionslösungen. Die Brit. Pharmacopoe schreibt zur Sterilisation von wss. Lsgg. Erhitzen mit einem Baktericid vor. Für diese Zwecke wird eine 0,2% ig. Lsg. von p-Chlor-m-kresol (I) oder eine 0,002% ig. Lsg. von Phenylquecksilbernitrat ($C_6H_5.HgNO_3 \cdot C_6H_5.HgOH$) (II) benutzt. Da die Verwendung dieser Lsgg. häufig angegriffen wurde, führte Vt. Verss. mit doppelstarken Lsgg. an je zwei Kaninchen durch. Über 4 Wochen wurden täglich 5 cm^3 der 0,4% ig. Lsg. von I bzw. der 0,004% ig. Lsg. von II injiziert. Abnormalitäten an Urin, Gewicht, Erythrocyten u. Leukocyten sowie krankhafte Veränderungen wurden nicht festgestellt. Die patholog. Prüfungen der Niere, Leber u. Haut an der Injektionsstelle zeigten keine degenerativen Veränderungen oder andere Abnormalitäten durch beide Baktericide. Intracisternale Injektionen von I u. II rufen auffällige Zell-Rkk. in der Cerebrospinalfl. hervor u. erhöhen deren Druck. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 101—04. Febr. 1950. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacol.) SCHMERSAHL. 4836

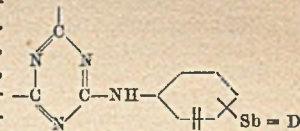
Ž. Blažek und D. Ryhář, Die Methoden zur Bewertung von Flores chamomillae vulgaris unter besonderer Berücksichtigung des Gehalts an Azulen. Die Meth. von KAISER u. FREY (vgl. C. 1939. I. 1601; 1940. I. 756; 1942. II. 1153) wurde modifiziert. Die Menge äther. Öls wurde in einem in der Brit. Pharm. (1948. 767) beschriebenen App. bestimmt, wobei die Volumenzunahme von 1 cm³ Xylol durch das mit Wasserdampf überdest. Öl in einer Capillare gemessen wird. Zur Best. des Azulens wird die Xylollsg. nach vorherigem Trocknen quantitativ in ein Meßgefäß überführt u. auf ein Vol. V aufgefüllt. Gemessen wird im COLEMANSchen Spektrophotometer in verschlossenen Küvetten von 1 cm Durchmesser bei der Wellenlänge $\mu = 615$. Azulengeh. = $E \cdot V \cdot 5,80/A \cdot 100$ in % (E = Extinktion, V = Vol. der Xylollsg., A = Gewicht der Einwaage [empfohlen 50 g]). Faktor wurde korrigiert. Als Mindestgehaltsgrenze wird vorgeschlagen: Äther. Öl in der Droge: 0,3 g-%, Azulen im Öl: 3 g-%, Azulen in der Droge: 9 mg-%. (Časopis českoslov. Lékařnictva 5. 135—39. 30/6. 1949. Prag, Univ., Pharmakol.-pharmakogn. Inst.)

STEINER. 4880

W. H. C. Shaw, Die Bestimmung von Hexachlorcyclohexan in pharmazeutischen Zubereitungen. Verschied. Methoden zur Best. von Hexachlorcyclohexan in pharmazeut. Zubereitungen werden vorgeschlagen. Sie beruhen alle auf alkal. Dehydrochlorierung mittels Monoäthanolamin oder alkoh. Kalilauge: $C_6H_6Cl_6 + 3 OH^- = C_6H_3Cl_3 + 3 Cl^- + 3 H_2O$. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 813—17. Nov. 1949. Blackley, Manchester, Imperial Chemical Industries Ltd.) SCHMERSAHL. 4880

E. Pedley, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Barbitursäurederivate. Die beschriebene Bestimmungsmeth. ist für alle pharmazeut. verwendeten Barbitursäurederiv., mit Ausnahme der in W. schwer lösl., geeignet. Sie beruht auf der Fällung als Hg-Verb. u. Titration des Hg-Überschusses. Etwa 0,2 g Barbitursäure (bzw. eine entsprechende Menge gepulverter Tabletten) werden genau gewogen u. in 50 cm^3 sd. W. gelöst, wenige Min. (bis zur Lsg.) gekocht u. ca. 80 cm^3 W. hinzugegeben. Diese Lsg. wird in einen 200 cm^3 -Meßkolben gebracht u. mit dem Waschwasser auf ca. 150 cm^3 aufgefüllt. Langsam unter Drehung des Meßkolbens werden 25 cm^3 Hg-Perchloratlsg. (25 g HgO werden mit $28\text{ g } 60\% \text{ ig. HClO}_4$ in 200 cm^3 W. gekocht, auf 1000 cm^3 aufgefüllt u. filtriert; die Lsg. enthält ca. $36,6\text{ g Hg(ClO}_4)_2$ u. ist unbegrenzt haltbar) hinzugegeben. Nach 15 Min. (häufig schütteln) auf 200 cm^3 auffüllen u. in einen 100 cm^3 -Meßkolben durch doppeltes Faltenfilter, nach Verwerfen der ersten 50 cm^3 , 100 cm^3 abfiltrieren. Diese 100 cm^3 Filtrat werden in einen ERLÉNMEYER-Kolben gebracht u./der Meßkolben mehrmals mit 20 cm^3 10% ig. HNO_3 nachgewaschen. Der Inhalt des ERLÉNMEYER-Kolbens wird auf ca. 250 cm^3 gebracht u. nach Zusatz von 1 cm^3 gesätt. Ferriammoniumsulfatlsg. mit n/10 Ammonrhodanidlg. titriert. Die Differenz gegen einen Blindvers. gibt die verbrauchte Menge Quecksilberperchlorat an. Jeder cm^3 n/10 Ammonrhodanidlg. ist dem Mol.-Gew. des Barbiturates: 20000 äquivalent, d. h. 0,00921 g Veronal; 0,0103 g Veronal-Na; 0,0116 g Luminal; 0,0127 g Luminal-Na. Die Fällung mit $Hg(ClO_4)_2$ ist nicht spezif. für Barbitursäuren u. entsteht auch mit Sulfonamiden u. anderen Chemikalien, die aber üblicherweise nicht mit Barbitursäuren gemeinsam verarbeitet werden. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 39—44. Jan. 1950. Preston, North Western Forensic Labor.) SCHMERSAHL. 4880

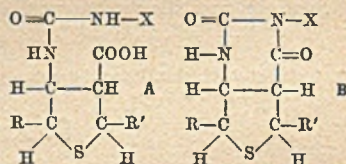
Ernst A. H. Friedheim, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von therapeutisch wirksamen Organometallverbindungen* der nebenst. allg. Formel (D = divalentes Radikal, wie O, S, 2mal Halogen, noch einmal den gleichen Antimonylrest oder = (SR)_n, darin SR = Rest einer aliphath. oder cycl. Sulphydrylverb., wie Thioglykolsäure, Cystein, Glutathion, Thiophenol, Thioessigsäure, Thiobenzoessäure, Thioacetamid, Thiosalicylsäure, Thiopropionsäure, p-Thiophenolsulfon- oder -essigsäure). — Zu einer Lsg. von 16,5 (Gewichtsteilen) 3-Aminophenyldichlorantimonhydrochlorid in



300 W. wird unter Rühren u. Kühlung innerhalb einer Stde. eine Emulsion aus 9,22 Cyanurchlorid in 400 W. gegeben. Nach Zusatz von eingekühltem wss. NH₄OH scheidet sich 2,4-Dichlor-1,3,5-triazinyl-(6)-aminophenylantimonoxyd (I) als weißer Nd. ab. Durch 1std. Schütteln mit 10% ig. NH₄OH-Lsg. unter Ausschluß von Luft bei 45° wird I in die entsprechende 2-Chlor-4-aminoverb. übergeführt. Sie fällt nach Entfernen des überschüssigen NH₃ unter red. Druck beim Ansäuern mit Essigsäure aus u. ist wenig lösl. in wss. Alkali u. in überschüssiger verd. HCl. Durch Behandeln von I mit NH₄OH unter Druck gelingt es, beide Cl-Atome des Triazinringes durch NH₂-Gruppe zu ersetzen. Durch Behandeln mit Alkylaminen, Oxyaminen, Dialkylaminoalkylaminen lasse sie sich auch gegen substituierte Aminogruppen austauschen. Zum 2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)-aminophenylantimonoxyd gelangt man auch durch Rk. von 7,3 Chlorcyanurdiamid mit 11,5 (3-Aminophenyl)-antimonoxyd. Als weitere Komponenten sind die Rk. mit Halogen-triazinen werden 3-Amino-4-oxyphehydichlorantimonhydrochlorid u. die 4-Aminophenylverb. genannt. — Versetzt man 2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)-aminophenyldichlorantimonhydrochlorid mit thioglykolsaurem Na, stellt mittels Na₂CO₃ auf pH 8, erhitzt langsam unter Ausschluß von Luft u. säuert danach durch Einleiten von SO₂-Gas an, so erhält man die 2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)-aminophenylantimonöldithioglykolsäure. Analog erhält man die entsprechende dithiosalicylsaure Verbindung. Man kann auch zunächst p-Aminophenyldichlorantimon mit einer 2 moläquivalenten Menge Thioglykolsäure in CH₃OH 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmen u. den erhaltenen Nd., in wenig wss. 20nNaOH gelöst, im N₂-Strom mit Chlorcyanurdiamid umsetzen. Nach späterer Sättigung mit CO₂ wird mit Holzkohle behandelt, filtriert u. mit SO₂-Gas angesäuert, der Nd. mit SO₂-Lsg. u. A. gewaschen u. unter red. Druck getrocknet. Die erhaltene 2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)-p-aminophenylantimonöldithioglykolsäure ist lösl. in verd. NaHCO₃-Lsg., in NaOH, KOH, Diäthylamin, unlösl. in Chlf. u. Ae.; fällt aus alkal. Lsg. beim Ansäuern mit Essigsäure oder Mineralsäure; überschüssige Mineralsäure löst wieder auf; gelöst in starkem Alkali bei Zusatz von Nitroprussidnatrium Purpurfärbung; heiße FEHLINGSche Lsg. wird entfärbt; in konz. H₂SO₄ farblose Lsg.; chemotherapeut. wertvoll sind die wasserlösl. Alkalisalze. Bei experimenteller *Trypanosomiasis* (Durine) wurde an der Maus ein chemotherapeut. Index von 20—25 ermittelt. (A. P. 2 466 764 vom 19/5. 1944, ausg. 12/4. 1949.)

GANZLIN. 4807

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: B. R. Baker), *Herstellung von Tetrahydrothienouracilverbindungen*. Man behandelt Verb. der Zus. A (X = H, aliphath. oder aromath. Rest; R u. R' = H, Alkyl-, Carboxy-, Carboxyalkyl-, Carbalkoxyalkyl- oder Carboxyalkylreste) mit Carbonsäureanhydriden in Ggw. von alkal. Katalysatoren, z. B. bei ca. 60—180° u. anschließend mit Mineralsäuren. Man erhält Verb. der Zus. B, die Zwischenprodd. für die Herst. von Biotin sind (X, R u. R' haben die gleiche Bedeutung wie oben). Nach den Beispielen setzt man zunächst 2-[δ-Carbomethoxybutyl]-3-keto-4-carbomethoxythiophan mit fl. HCN u. KOH u. dann mit H₃PO₄ zu 2-[δ-Carbomethoxybutyl]-3-oxo-3-cyano-4-carbomethoxythiophan (I) um. I wird mit POCl₃ in Pyridin zu 2-[δ-Carbomethoxybutyl]-3-cyano-4-carbomethoxy-4,5-dihydrothiophen (II), gelbes Öl, Kp., 192—198°, umgesetzt. II wird mit konz. HCl u. konz. Essigsäure in 2-[δ-Carboxybutyl]-4,5-dihydrothiophen-3,4-dicarbonsäure (III), halbkristalline M., übergeführt. III wird mit wss. NaOH u. Na-Amalgam in 2-[δ-Carboxybutyl]-thiophan-3,4-trans-dicarbonsäure (VI) umgewandelt u. VI wird mit Methanol verestert zu 2-[δ-Carbomethoxybutyl]-3,4-trans-dicarbomethoxythiophan (IV), Öl. IV wird mit 10% ig. NaOH bei Raumtemp. teilweise entmethyliert zu 2-[δ-Carbomethoxybutyl]-3-carbomethoxythiophan-4-carbonsäure (V). V wird in das Säurechlorid übergeführt, dann mit Natriumazid in das Azid verwandelt u. dieses mit CaCl₂ zers. zu 2-[δ-Carboxybutyl]-4-uranilinothiophan-trans-3-carbomethylester (VI), F. 124—128°, der mit 10% ig. NaOH verseift wird zu 2-[δ-Carboxybutyl]-3-carboxy-trans-4-uranilinothiophan (VII), F. 182—183°, das wiederum acetyliert wird zu 1-Acetyl-3-phenyl-6-[δ-carboxybutyl]-5,6,8,9-tetrahydrothieno-[3,4,4-cis]-



uracil, F. 191—195°. In weiteren Beispielen ist die Herst. folgender neuer Verb. beschrieben: *3-Phenyl-6-[δ-carboxybutyl]-5.6.8.9-tetrahydrothieno-[3.4.e-cis]-uracil*, F. 197 bis 199°, u. *3-Phenyl-5.6.8.9-tetrahydrothieno-[3.4.e-cis]-uracil*, F. 237—239°. (Schwed. P. 125 067 vom 17/7. 1946, ausg. 31/5. 1949. A. Prior. 10/8. 1945.) J. SCHMIDT. 4811

Louis Lemay, Frankreich, *Zahnreinigungspasten und -flüssigkeiten*. Sie bestehen aus zwei verschied., stöchiometr. abgestimmten u. in verschied. Behältern sich befindenden Zubereitungen, die erst im Augenblick des Gebrauchs miteinander in Berührung kommen u. auf den Zähnen während des Bürstens die wirksamen, z. B. schaubildenden, bleichenden, färbenden, adsorbierenden Stoffe durch gegenseitige Rk. erzeugen. Nach dem Ausspülen des Mundes soll ein p_H von 7—8 herrschen. Als Lieferanten für akt. Sauerstoff verwendet man entweder Perverb., die an sich ziemlich stabil sind, z. B. Harnstoff- oder Benzoylperoxyd, oder man stabilisiert Perborate u. dgl. durch Acetanilid, Benzoesäure, Harnstoff usw. Beim Zerfall entsteht auch immer eine gewisse Menge O_3 , dessen bleichende Wrkg. erheblich ist. An Stoffen, die die Oberflächenspannung herabsetzen, eignen sich neutrale Seifen, Triäthanolaminoleat, Fettsäuresulfamide, sulfonierte Alkohole u. Fettsäuren, Cetylalkohol, Sulfolaurylalkohol usw. Weiterhin werden Sole, Gele, Suspensionen, Flokulate von Kaolin, Kieselsäure, Al-Silicaten, Bentonit zugesetzt; mitunter verwendet man Elektrolyte, die unter Ausfällung von unlösl. Stoffen reagieren. Farblose Stoffe, die bei einem bestimmten p_H , bei Hydrolyse oder nach chem. Veränderung (Oxydation von Leukoderivv.) Farbe geben, sind beliebte Zusätze. Geringe Mengen an Mn-, Fe-, Co-Verbb., z. B. ein Gemisch von 16 (Teilen) $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$, 1 $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ u. 3 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$, wirken katalyt. beschleunigend, Puffersubstanzen, wie Benzozate oder Phosphate, regulierend. — Die Behälter, nämlich Tuben u. Flaschen, sind der Länge nach in zwei Räume aufgeteilt, von denen jeder eine der beiden Zubereitungen enthält. Sie münden in die gleiche Öffnung. — Beispiel für ein Mundwasser: Zubereitung A enthält 50 (Teile) H_2O_2 (20 Voll. akt. O), 0,07 Acetanilid, 10 $CaH_4(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$, 0,2 Benzoesäure, 0,1 Phenolphthalein, 40 dest. W.; Zubereitung B: 5 $NaHCO_3$, 4 Na_2CO_3 , 1 Na-Borat, 20 feinkoll., 5% ig. Kaolingel, 2 emulgierte Öle, 20 feinkoll., 5% ig. Bentonitsuspension, 20 5% ig. Sol von Methylcellulose (Tylose, Rhomellose), 35 0,2% ig. Sol von Na-Alginat. Bei der Mischung von je 2 cm^3 A u. B bilden sich 20 cm^3 ozonisierter Sauerstoff, ferner Ca-Carbonat- u. -Phosphatndd. u. koll., stark adsorbierende Flocken. Der entstehende Schaum färbt sich rosa. — Weiteres Beispiel. Zeichnungen. (F. P. 944 506 vom 15/3. 1947, ausg. 7/4. 1949.)

DONLE. 4823

Elmer H. Slaybaugh, Parsons, Kans., V. St. A., *Röntgenkontrastmasse*. Das üblicherweise verwendete $BaSO_4$ wird zur Vermeidung von Sedimentationen in einer *Pektin-Lsg.* suspendiert. Hierzu wird zuerst eine Pektinpaste aus 18 g Pektin NF VII, 18 cm^3 Glycerin, 0,75 g Benzoesäure u. 360 cm^3 physiol. Kochsalzlg. hergestellt. Die Kontrastmasse besteht aus 360 g dieser Paste, 360 g $BaSO_4$, 48 Tropfen Vanilleextrakt, 22 Tropfen Orangenextrakt u. 3 grains Saccharin. (A. P. 2 461 702 vom 4/3. 1947, ausg. 15/2. 1949.)

KALIX. 4827

Teco (S. A.), Belgien, *Erzeugung von Aerosolen mit gleichmäßigen Partikeldimensionen, besonders für Desinfektion und Therapie*. Man unterwirft die Aerosole auf ihrem Wege vom Generator zum Anwendungsort der regulierenden Einw. der Zentrifugalkraft. — Vorrichtungen. (F. P. 944 534 vom 19/3. 1947, ausg. 7/4. 1949.)

DONLE. 4833

R. Weltz et J. Singler, *Formulaire des médicaments nouveaux pour 1949*. Paris: Baillière et Fils. 1949 (290 S.) fr. 600.—

G. Analyse. Laboratorium.

C. J. Grelecki und Jay A. Young, *Ein einfacher, schwingender Rührer*. Ein unten ringförmig gebogener Glasstab wird durch einen angetriebenen Exzenter (Gummistopfen) auf u. ab bewegt. (J. chem. Educat. 26. 666. Dez. 1949. Wilkes-Barre, Pa., King's Coll.)

BLUMRICH. 5006

—, *Die thermische Kompensation von Barometerdosern*. Temperaturfehler von Aneroidbarometern werden u. a. durch Einbau von Bimetallstreifen oder durch Verwendung in sich kompensierter Dosen behoben (NAUDET-Barometer). (Mesures Controle ind. 14. 174—75. Mai 1949.)

BLUMRICH. 5016

A. I. Wersal und G. A. Kruppe, *Herstellung von Glasfiltern*. Zur Herst. von Glasfiltern im Labor. wird Bruchglas im Mörser gepulvert, in einem Tiegel der erforderlichen Größe auf 2—3 mm aufgeschüttet, mit einem Gummistopfen verdichtet u. in einem Muffelofen auf 800° erhitzt. Das gesinterte Glasfilter wird auf seine Wasserdurchlässigkeit geprüft. Die Ränder werden abgeschliffen. Nach dem Erhitzen auf 300° tritt ein Gewichtsverlust von ca. 0,0006—0,0008 g ein. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 126. Jan. 1949.)

R. RICHTER. 5024

P. Longuet, *Die Anwendung der Vakuumfiltration in der chemischen Analyse*. Beschreibung der verschied. Filtertiegel u. zweckmäßiger Auffangvorr. an Stelle der üblichen Saugflasche. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C 1949. 13—16. Jan.) HENTSCHEL 5024

J. E. Nickels, *Automatisches Zwischengefäß für Dampfdestillation im Laboratorium*. Die beschriebene Glasapp., die zwischen das Dampfventil u. die Destillationsapp. geschaltet u. von dem aus der Dampfleitung kommenden Dampf durchströmt wird, besteht im wesentlichen aus einem 300 cm³-Rundkolben mit sehr langem u. nach unten gerichtetem Hals u. einem nach unten gerichteten Rohr zur Einführung sowie einem nach oben gerichteten Rohr zum Auslassen des Dampfes. Falls der Dampf Öl enthält, kommt dieses dann im Kolben zur Abscheidung. — Abbildung. (J. chem. Educat. 26. 533. Okt. 1949. Pittsburgh, Mellon Inst., Koppers Co., Inc., Multiple Fellowship on Tar Synthetics.) DIETL 5038

Nils Hellström und Henryk Borgiel, *Einige Bemerkungen zur Chromatographie*. Es werden die verschied. Fehlerquellen besprochen, die bei dem von CLAESSION beschriebenen selbstregistrierenden App. zur Aufnahme der Refraktionskurven auftreten können, u. durch Wiedergabe charakterist. Kurven erläutert. Die auftretenden Schwierigkeiten in der Deutung der Adsorptionskurven lassen sich durch geeignete Versuchsführung beseitigen. Weiterhin wird festgestellt, daß die Durchflußgeschwindigkeit der Lsg. durch die Säule unter Umständen einen großen Einfl. auf die Adsorptionskurve ausübt. (Acta chem. scand. 3. 401—07. 1949. Stockholm.) HENTSCHEL 5062

Karl F. Urbach, *Ausscheidung und gleichzeitige Konzentrierung verdünnter Lösungen bei der Verteilungschromatographie auf Papier*. Vf. beschreibt eine Meth. zur chromatograph. Unters. von Lsgg., deren Konz. so gering ist, daß die in dem gebräuchlichen Vol. von 0,01—0,1 cm³ enthaltene Substanz in dem entwickelten Chromatogramm nicht mehr nachweisbar ist. Durch Anreicherung der Substanz auf einer begrenzten Stelle des Papiers wird der Nachw. ermöglicht. Die Papierstreifen werden waagrecht über eine Heizplatte gespannt u. die zu untersuchende Lsg. aus Capillarpipetten, in deren Ausfluß ein rostfreier Stahl- oder Pt-Draht eingesteckt ist, auf den Papierstreifen aufgegeben. Beim Nachw. von *Histamin* in Extrakten von biol. Material kann mit der beschriebenen Vorr. bei einer Temp. von 60—70° ca. 1 cm³ Butanolsg. in einer Stde. aufgegeben u. verdunstet werden, wobei sich die Fl. auf dem Papierstreifen nicht mehr als 2—3 cm ausbreitet. Lsgg. in Ae., Aceton, A. u. Dioxan verhalten sich ähnlich. Wss. Lsgg. breiten sich weiter aus. Mit Lsgg., die HCl oder H₂SO₄ selbst in geringer Konz. enthalten, tritt Verkohlung des Papiers ein. (Science [New York] 109. 259—60. 11/3. 1949. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Pharmacol.) FORCHE 5062

Franz Berger, *Über den „p_H“ und seine Bestimmung*. Nach leicht faßlicher Erläuterung einiger bzgl. Begriffe u. Gesetze wird die p_H-Best. mittels Indicatoren (Vgl. mit Puffern, photometr. Messung, Titrieren mit Lsgg. einfarbiger Indicatoren auf Farbstärke) u. durch Potentialmessung (H₂, Chinhydrone- u. Glaselektrode) mit Anwendungsbereichen behandelt. (Mikrokosmos 38. 28—32. Nov.; 62—64. Dez. 1948.) BLUMRICH 5066

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

H. W. Deinum und J. W. Dam, *Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff*. In einer ammoniakal. Lsg. von Ammoniumchlorid läßt sich gelöster Sauerstoff dadurch quantitativ bestimmen, daß hinzugesetztes metall. Kupfer durch den Sauerstoff gelöst u. jodometr. bestimmt wird. Nachteile des App. von UHRICH, ROBERTS u. LEVIN (Möglichkeit eines Luftzutritts, starker Überdruck, große Menge von Untersuchungssubstanz) wurden durch besondere Maßnahmen ausgeschaltet, wie Übertreiben der zu analysierenden Gasmenge durch sauerstofffreien Stickstoff. *Schwefeldioxyd*, *Schwefelwasserstoff*, *Mercaptane* u. *Acetylen* stören u. müssen entfernt werden. Es konnte 0,001% Sauerstoff in acetylenhaltigen Mischungen gemessen werden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 353—59. Mai 1949. Geleen, Netherlands, Zentrallabor. der State Mines.) TÖDT 5110

F. Gélébart, *Messungen des Jodidgehalts in Jod-Jodidlösungen*. Vf. gibt eine Meth. an, um in Jod-Jodid-Lsgg. den Geh. an freiem Jod (I) sowie an HJ (II) u. an in Form von Jodiden vorliegendem Jod (III) zu bestimmen. Im Fall des Vorliegens von I u. III allein wird zuerst I durch Titration mit *Natriumarsenit* (IV) bestimmt, dann wird in überschüssig saurem Medium das gesamte Jodid mit Überschuß Jodat zu freiem Jod umgesetzt u. nach Neutralisation durch nochmalige Titration mit IV das gesamte vorliegende J (I + III) bestimmt. Im Fall des Vorliegens von I, II u. III wird durch Titration mit *Thiosulfat* unter Umsatz von I zu II vorerst I bestimmt. Dann wird ohne Zusatz von Säure die nunmehr vorhandene II mit Jodat zu I umgesetzt u. dieses durch Titration mit IV bestimmt (= ursprüngliche Menge von I + II). Schließlich wird nach der oben beschriebenen Meth. der Gesamtgeh. an J (= I + II + III) bestimmt. Aus den einzelnen Bestimmungen können die Gehh. an I, II u. III berechnet werden. (Ann. pharm. franç. 7. 40—42. Jan. 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 5110

N. I. Stogni und F. P. Dorosch, Apparatur zur Bestimmung von CO_2 in chemischen Absorptionsmitteln und anderen Carbonatmaterialien. Vff. beschreiben einen App. zur volumetr. CO_2 -Best.; CO_2 wird aus der Einwaage mit HCl entwickelt u. in einer Bürette aufgefangen, die in einem mit W. gefüllten Rohr mit zwei Korkstopfen festgehalten wird u. unten offen ist; das äußere Mantelrohr ist nach oben offen u. unten mit Gummistopfen mit einem Glasrohr abgeschlossen, das mit einem Niveaugefaß verbunden ist. Zur Volumenablesung wird das Niveau in der Bürette u. dem Mantelrohr in eine Höhe gebracht u. dann das Vol. abgelesen. Die Fehler durch Parallaxe u. a. Ungenauigkeiten werden dadurch vermieden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1253—54. Okt. 1949.)

V. FÜNER. 5110

T. R. Scott, Eine Fehlerquelle bei der colorimetrischen Bestimmung des Urans. Die im Gebiet von 440—450 μ ausgeführte colorimetr. Messung einer Peruranatlg. ist unabhängig von deren bei ihrer Herst. durch Neutralisation einer sauren Uransalzlsg. (I) mit Na_2CO_3 vor der H_2O_2 -Zugabe gebildeten NaHCO_3 -Menge, die aber von beträchtlichem, absorptionschwächendem Einfl. ist, wenn man die Messung in dem dreimal stärker absorbierenden Gebiet des näheren UV zwischen 350 u. 400 μ ausführt. Will man hier die größere Empfindlichkeit ausnutzen, so muß man die I erst mit Na_2CO_3 -freier NaOH neutralisieren, ehe man Na_2CO_3 u. dann H_2O_2 zugibt. (Nature [London] 163. 768—69. 14/5. 1949. Melbourne, Div. of Ind. Chem., Council for Sci. and Ind. Res.) METZENER. 5110

Bruno Ricca und Giovanni Faraone, Über die Reaktion des Eisen(III)-Ions mit den Azid-, Thiocyanat- und Acetationen. 3. Mitt. Im Anschluß an frühere Unters. (Gazz. chim. ital. 75. [1945.] 75; 76. [1946.] 78) über das Vorhandensein der gelösten Ionen $[\text{FeN}_3]^{++}$ u. $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{++}$ wurde auch das Verh. von FeCl_3 in verd. Lsg. bei 18° gegenüber Essigsäure konduktomet. festgestellt. Aus der beobachteten Leitfähigkeitszunahme ist Komplexbindung eines Acetations am Eisen zu $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]^{++}$ unter Abspaltung von H-Ionen anzunehmen u. zwar vollständig für die $1/10$ mol. FeCl_3 -Lsg. erst beim 160fachen Acetatüberschuß gegenüber dem Fe^{+++} -Ion. Bei Unters. kristalliner Bodenkörper hatten verschied. Autoren je nach den Bedingungen wechselnde Verbb. erhalten u. nur ein Hydrolysenprod. von HERZ, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{OH})_2$, entsprach dem in verd. Lsg. auftretenden Komplexion, das für die rote Farbe der Ferriacetatlg. verantwortlich zu machen ist. (Gazz. chim. ital. 79. 340—43. Mai 1949. Messina, Ist. di chim. gen. e chim. fisica.)

METZENER. 5110

P. Souchay und J. Faucherre, Polarographische Bestimmungen von Kobalt und Eisen mit Hilfe neuer Trilon-Grundlösungen. Die polarograph. Unterscheidung von Ionen mit wenig verschied. Abscheidungspotential läßt sich oft durch eine komplexbildende Grundlsg. erzielen. Eine schwach alkal. Lsg. von Trilon B (I), $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, bewirkt solche Verschiebungen für manche Elemente. Kobalt, durch Schütteln seiner Lsg. mit PbO_2 (II) in den dreiwertigen Zustand gebracht, wird in I schon zwischen 0,1 u. 0,2 V abgeschieden u. läßt sich dann neben viel Cu, Ni usw., die höhere Potentiale erfordern u. deshalb nicht mehr stören, bestimmen. Mn wird durch II zu MnO_2 oxydiert, das kaum lösl. ist. Vorhandenes Fe^{+++} (Stahlanalyse) fällt man mit Pyridin aus, versetzt das Filtrat mit I, oxydiert das Co mit II u. polarographiert. — In einer mit Acetat gepufferten Lsg. von I kann Eisen (Fe^{+++} bei 0,125 V) in Ggw. von viel Cu (bei 0,4 V) u. anderen Metallen (auch Fe u. Cu nebeneinander) polarograph. bestimmt werden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 252—61. März 1949. Paris, Frankreich, Fac. Sci., Labor. Ens. prat. de Chim.)

BLUMRICH. 5110

H. D. Carter, Kobaltbestimmung, brauchbare Methoden für Glanznickellösungen. Zusammenfassender u. krit. Bericht mit Analysenvorschriften über die Methoden der Co-Best. neben viel Ni. Besprochen die Fällung mit α -Nitroso- β -naphthol, die jodometr. Titration nach Fällung mit Alkaliperborat, die cyanometr. Titration nach EVANS u. die potentiometr. Titration mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ferner die colorimetr. Best. als Rhodanid, die Fällung als Co-Acridin-Komplex, als Kaliumkobaltinitrit u. als Phenylthiohydantoin-säurekomplex. Es werden die Genauigkeit u. Empfindlichkeit der einzelnen Methoden diskutiert. (Metal Ind. [London] 74. 226—28. 25/3. 1949.)

WEITBRECHT. 5110

J. Faucherre und P. Souchay, Polarographische Bestimmung von Metallspuren in Legierungen mit hohen Gehalten an Zinn, Blei und Antimon. Die Lsgg. von Trilon trennen die Fe^{+++} -, Cu- u. Bi-Wellen sehr genau u. ermöglichen die Best. dieser Metalle in Ggw. anderer Metalle. Aus Legierungen, die reich an Sn u. Sb sind, können diese Metalle rasch auf Grund der Flüchtigkeit ihrer Chloride aus dem Analysengang ausgeschieden werden; Cd, Ni u. Zn werden dann in ammoniakal. Lsg. polarograph. bestimmt. Die Arbeitsvorschriften sowie die Diagramme werden im einzelnen angegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 722—28. Sept./Okt. 1949. Paris, Fac. des Sci., Labor. d'Enseignement Pratique de Chimie générale.)

WESLY. 5280

b) Organische Verbindungen.

M. I. Bobrowa und P. N. Ssokolow, *Tabelle der Reduktionspotentiale von organischen Verbindungen an der Quecksilbertropfelektrode*. In Tabellen ist eine große Anzahl organ. Verb. zusammengestellt, deren Reduktionspotentiale mittels der polarograph. Meth. nach Angaben russ. u. ausländ. Literatur bis 1946—47 ermittelt wurden. Die Tabellen enthalten die Konz. der Verb. in Mol/Liter, die Reduktionspotentiale bzw. Halbwellenpotentiale in V, meistens im Vgl. zur Kalomelektrode, u. das Medium, den Pufferzusatz bzw. den pH. Als organ. Verb. sind aufgezählt: aliph. Aldehyde u. Ketone, aliph. Aldehyd- u. Ketonalkohole, gesätt. Dicarbonylverb., ungesätt. Carbonsäuren, halogenhaltige Verb., N- u. S-haltige Verb., Kohlenhydrate, Peroxyde u. Hydroperoxyde, CO₂, arom. Aldehyde u. Ketone, arom. Aldehyd- u. Ketonalkohole, Aldehyd- u. Ketonphenole, arom. Polycarbonylverb. u. Carbonylverb., arom. Aldehyde, N-, S- u. As-haltige Verb., Cyclohexenperoxyd u. heterocycl. Verbindungen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 36—47. Jan. 1949.) R. RICHTER. 5350

W. I. Tichonowa, *Bestimmung von Aceton in Gegenwart von Acetophenon*. Die Best. beruht auf der Bldg. eines rotvioioletten Kondensationsprod. von Aceton (I) mit Furfurol (II), dem *Difurfurylidenceton*. Acetophenon gibt mit II ein gelbes Kondensationsprod., *Furfurylidenceton*, so daß bei einem I-Acetophenon-Gemisch bei Zugabe von II eine rotgelbe Färbung entsteht, deren Intensität colorimetr. nach der Kompensationsmeth. ermittelt werden kann. Es ist wesentlich mit einem I-Überschuß zu arbeiten. — Für die qualitative Best. von I werden 1 cm³ der zu untersuchenden Lsg. mit 5 cm³ 0,020 mol. wss. II-Lsg. u. 1 cm³ 60% ig. KOH-Lsg. geschüttelt. Nach 15—20 Min. werden 1 cm³ Reaktionsgemisch in 10 cm³ 60% ig. H₂SO₄ gelöst. In Ggw. von I tritt eine rotgelbe Färbung ein. Bei zu hoher Ketonkonz. kann die Bldg. des gefärbten Kondensationsprod. zurückgedrängt werden. In diesem Fall muß mit verd. Lsgg. gearbeitet werden. Nach der vorgeschlagenen Meth. kann I noch bei einem 200fachen Acetophenonüberschuß bestimmt werden. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 1014—20. Sept. 1949. Saratow, Staatl. Med. Inst., Labor. für allg. Chem.) TROFIMOW. 5400

S. M. A. Whettem, *Die Bestimmung kleiner Mengen Hydrochinon in Styrol*. In Styrol oder Methacrylsäureestern als Stabilisator enthaltenes Hydrochinon wird mit W. ausbezogen, mit Phosphorwolframat (FOLIN-DENIS-Reagens; Phosphormolybdat gibt bläuliche Färbungen) in sodaalkal. Lsg. versetzt u. die entstandene Blaufärbung mit Standardlsgg. oder abgestuften Blaufiltern colorimetr. verglichen. — Brenzcatechin u. Tannin stören. Die Best. ist bis auf 1 mg Hydrochinon empfindlich. (Analyst 74. 185—88. März 1949. Welwyn Garden City, Imperial Chem. Ind. Ltd., Plastics Div., Res. Dep.) BLUMRICH. 5400

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Ernst Kröllner, *Ausmittlung und quantitative Bestimmung von Bleitetraäthyl in Organen und Lebensmitteln*. Vf. modifiziert zur Best. von Pb(C₂H₅)₄ in Organen u. Lebensmitteln das JCl-Verf. von JAHR, KRÖLLER u. PERNOLL (vgl. C. 1950. I. 2184): Eine abgewogene Menge der Substanz wird mit wasserfreiem Na₂SO₄ zu einer krümeligen M. verrührt u. 1 Stde. lang mit 100 ml Pentan oder niedrigsd. PÄe. in einem SOXHLET-App. extrahiert. Die Lsg. wird dann bei höchstens 50° auf 10—15 ml eingengt u. unter jeweiliger sorgfältiger Abtrennung der wss. Schicht nacheinander mit 10 ml 4nKOH, 20 ml W., 10 ml 2nH₂SO₄ u. 20 ml W. gut durchgeschüttelt. Die Pentan- bzw. Petrolätherlsg. wird nun mit 2 ml einer Lsg. von chlor- u. wasserfreiem Mg(ClO₄)₂ in 100 ml absol. Ae. versetzt. Dabei fällt ein Nd. von Mg(ClO₄)₂·6 H₂O aus. Nach 1—1½ Min. werden 10 ml einer Lsg. von JCl in 100 ml Tetrachloräthan zugesetzt. Die braunviolette Fl. wird dann unter Nachwaschen mit PÄe. durch ein Mikroglassfiltertiegelchen G 4 filtriert. Der weiße Rückstand, der das Pb(C₂H₅)₄ als [Pb(C₂H₅)₂]Cl₂ enthält, wird in 10 ml Methanol gelöst u. in Ggw. von 2 Tropfen einer gesätt. methanol. Lsg. von Diphenylcarbazid mit einer 0,01n Hg(ClO₄)₂-Lsg., die zugleich 0,5n an HClO₄ ist, bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Bei der Titration wird stets 0,1 ml zuviel verbraucht. Dabei entsprechen a ml der Maßlsg. (a — 0,1) · 1,617 mg Pb(C₂H₅)₄. — In alkoh. Getränken läßt sich Pb(C₂H₅)₄ nicht nach diesem Verf. bestimmen. (Z. analyt. Chem. 129. 19—20. 1949. Frankfurt a. M., Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt.) B. REUTER. 5764

Klaus Soehring und Martin Pape, *Über den Nachweis von Novocain in Körperflüssigkeiten*. In Anlehnung an das Verf. von KIMMIG (1941) zur Best. von Sulfonamiden wird *Novocain* (I) nach Diazotierung u. Kupplung mit Thymol colorimetr. bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Best. beträgt in wss. Lsg. 0,46%, in Blutplasma 0,9% u. in Urin 6,5%. — Bei Verss. über die Ausscheidung von I bei Hunden u. Kaninchen wurde in keinem Falle die verabreichte Gesamtmenge, sei es unverändert, sei es als p-Amino-

benzoesäure, im Harn wiedergefunden. Die quantitative Trennung von I u. Aminobenzoesäure durch Extraktion des Harns gelang nicht. Während die Ausscheidung von I im Harn 48 Stdn. u. länger hindurch erfolgt, läßt sich im Blutplasma I mit der beschriebenen Kupplungsmeth. nur während weniger Stdn. nachweisen.

Versuche: 1 cm³ der zu untersuchenden Fl. wird mit 1 cm³ n·HCl angesäuert, nach Eiskühlung mit 0,2 cm³ frisch angesetzter 0,5% ig. NaNO₂-Lsg. versetzt, nach 2 bis 3 Min. werden 0,2 cm³ 0,5% ig. alkoh. Thymollsg. u. 0,6 cm³ 40% ig. NaOH hinzugefügt. Die Ablesung erfolgte im Stufenphotometer bei Schichtdicke von 20 mm u. Filter S 53. Als Vergleichslsg. wird der gleiche Ansatz mit dest. W. an Stelle der Bestimmungslsg. benutzt. (Pharmazie 4. 64—67. Febr. 1949. Hamburg, Univ., Pharmakol. Inst.)

L. LORENZ. 5764

General Electric Co., New York, übert. von: Donald F. Wilcock und Edward G. Chace, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Flüssigkeit für Hochvakuum-pumpen*. Eine gegen Oxydation u. Cracken bis zu 200° widerstandsfähige, in Diffusionspumpen (als Hg-Ersatz) verwendbare Fl. besteht aus *Alkylpolysiloxanen* (I) mit 9—17 Si-Atomen im Mol., bes. aus Methyl-, aber auch aus Alkylphenylpolysiloxanen mit mehr Alkyl- als Phenylresten. Die I können Kettenmoll. mit oder ohne Verzweigung oder auch Ringmoll. sein. Die Kettenmoll. haben die Zus. R_(2a+2)Si_aO_(a-1) (R = KW-stoffrest; a = ganze Zahl ≥ 9). Sie werden hergestellt durch H₂SO₄-Behandlung eines Gemisches von einem I von der Zus. R₃Si—O—SiR₃ mit einem cycl. I, das aus Einzelgliedern [R₂SiO] aufgebaut ist. Ringmoll. haben die Zus. [R₂SiO]_n (n = ganze Zahl ≥ 9) u. werden hergestellt durch Hydrolyse u. Kondensation eines Silans von der Zus. R₂SiX₂ (X = hydrolysierbare Estergruppe, ein Halogen usw.) u. anschließende Trennung von den niedrigeren. I mit < 9 Si-Atomen. In den I soll das Verhältnis R : Si = 2—2,22 u. das Mol.-Gew. bei 9—17 Si-Atomen im Mol. 660—1260 sein. — Mit (CH₃)₂Si[OSi(CH₃)₂]₁₀CH₃ in 91% ig. Reinheit mit Verunreinigung bes. durch die cycl. Verb. [(CH₃)₂SiO]₁₀ wird in 2stufiger Diffusionspumpe aus Glas ein Vakuum von 8·10⁻⁵ mm bei 30° erzielt. Mit einer entsprechenden Mischung von I mit 11 Si-Atomen u. 85% ig. Reinheit erreicht man 2·10⁻⁵ mm. Mit einer unverzweigten Kette von 9 Si-Atomen im Mol. wird < 3·10⁻⁴ mm bei Raumtemp. erreicht. Mit Ketten-Ring-Mischungen mit 12—17 Si-Atomen ergeben sich leicht 10⁻⁵ bis 10⁻⁸ mm. Diese Mischungen werden durch Dest. aus I-Gemischen hergestellt als Fraktion mit Kp. 10⁻²—10⁻³ 140—225°. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 469 889 vom 28/6. 1945, ausg. 10/5. 1949.) B. SCHMIDT. 5027

James W. Ransom, Lansdowne, Pa., V. St. A., *p_H-Indicator*, der gegen starke Säuren u. Alkalien beständig ist u. innerhalb eines weiten p_H-Bereichs, von 2,7—10,7, für verschied. p_H deutlich voneinander abweichende Farbtöne zeigt (dunkelrot 2,7; hellrot 3,4; leuchtend purpur 4,0; purpur 5,0; blau 6,0; blaugrün 7,6; grün 9,7; gelbgrün 10,7). Man kocht den ausgepreßten Saft von Früchten der Guinea-Abart von *Solanum nigrum*, gegebenenfalls die ganzen Früchte, unter Vermeidung von Luftzutritt, im offenen Gefäß nicht so lange, bis die Farbe von Rot in Braun umschlägt, z. B. 10 Min. unter 15 lbs/sq. in. Druck, u. erhält (gegebenenfalls nach dem Auspressen der Früchte) eine Indicatorl. vom p_H ca. 5. Sie wird in keimfreien Gefäßen (gegebenenfalls mit einem Zusatz von A., Aceton oder Na-Benzolat als Konservierungsmittel u. einer Puffersubstanz) aufbewahrt u. in einer Menge von 2 Tropfen pro 10 cm³ der zu untersuchenden Lsg. zugesetzt. (A. P. 2 471 896 vom 31/7. 1946, ausg. 31/5. 1949.)

ASMUS. 5069

A. K. Russanow, Spektralanalyse von Erzen und Mineralien. Moskau-Leningrad, Gosgeol'sdat, 1148. (260 S.) 36 Rbl. [russ.]

R. Schwarz und P. W. Sehenk, Chemisches Praktikum. Für Mediziner und Studierende sonstiger an Chemie interessierter Wissenschaften. 4. umgearb. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage: Leipzig: J. A. Barth. 1949. (126 S. m. 1 Abb.) 8^o DM 4,20.

—, Anal. Standards for Laboratory Chemicals. 4th ed. London: Hopkins & Williams. 1949. (302 S.) s. 10 d. 6

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Harry M. Bramberry, New Castle, Ind., V. St. A., *Verschleißausgleichsmasse*. An Kolben, Kolbenringen u. bes. Zylindern von Wärmekraftmaschinen werden die durch Verschleiß beschädigten Stellen oder auch die gesamte Zylinderinnenfläche vor dem Einlaufen der Maschine mit einer z. B. 0,0003—0,001 inch dicken Schicht einer am Metall festhaftenden, festen u. dem jeweiligen Bewegungsvorgang anpaßbaren M. bedeckt, die aus z. B. 7,78 (Gewichts-%) Binder, 12,35 75% ig. H₃PO₄, 17,75 natürlichem oder synthet. koll. Graphit, 37,09 Lösungsm. für den Binder, 23,06 W., 1,97 Emulgator besteht. — Der Binder ist z. B. ein in W. unlösl., bei 400—600° F nicht völlig flüchtiges Harz aus pflanz-

lichem oder Petroleumpechrückstand u. hat den Erweichungspunkt 155—170° F, den Penetrationswert 25—35, die STORMER-Viscosität bei 360° F 30—60 R.P.M. Das Lösungsm. ist ein Gemisch von z. B. 2,760 (Teilen) *Xylol* (I) u. 0,510 Solventnaphtha (II) mit hohem Flammpunkt. Emulgatoren sind z. B. Dodecylcyclohexyl- oder Isododecylphenylpolyglykoläther, Oleylamin, Laurylamin, N-Aminoäthyldecylamid, β -[Di- β -oxyäthylamino]-äthyleat. — Dem in der gleichen Menge I gelösten Binder wird der in der gleichen Menge I dispergierte Graphit zugesetzt. Die H_3PO_4 wird mit W. u. dem Emulgator versetzt, u. darauf wird das Ganze emulgiert u. die Emulsion mit II u. I bis zu einer das Zersprühen der M. zulassenden Viscosität verdünnt. — Bei Anwendung der M. wird z. B. der Zylinder innen von Öl u. Metallteilen gereinigt, mit der M. bespritzt, dann 5—10 Stdn. oder auch länger an der Luft getrocknet u. schließlich 30—60 Min. auf 400—600° F erhitzt. Durch Rk. von H_3PO_4 mit dem Metall bildet sich in situ an der Metalloberfläche festhaftendes Phosphat, an das sich der Graphit fest anlagert. — Toleranzen für die Zus. der M. sind: Graphit zu Binder = 2:1 bis 3:1; 100% ig. H_3PO_4 zu Summe aus Binder u. Graphit = 0,1:1 bis 0,8:1. (A. P. 2 470 136 vom 22/9. 1944, ausg. 17/5. 1949.) B. SCHMIDT. 5819

Air Reduction Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Charles O. Hoover, Houston, Tex., V. St. A., *Klären von Flüssigkeiten*, z. B. *Abtrennen von Bleicherde aus KW-stoffen*. In einem Behälter befindet sich am Boden eine Schlammsschicht (25—75 Vol.-% des Schlammes bestehen aus feinteiligem Filterstoff, z. B. Kieselgur, Bleicherde oder bereits abgeschiedenen Teilchen, suspendiert bes. in der gleichen Fl. wie der zu klärenden), in die die zu klärende Fl. unter Vermischen u. Durchwirbeln des Schlammes eingeleitet wird (perforierte Verteilungsrohre innerhalb der Schlammsschicht bzw. Wirbelzone). Über dieser horizontalen Wirbelzone liegt die horizontale Ruhezone. Zwischen beiden ist ein aus nebeneinanderliegenden, senkrechten, kurzen Rohrstücken zusammengesetzter Zwischenboden angeordnet, durch den (wie durch ein Gitter) der mit der zu klärenden Fl. vermischte Schlamm langsam in die Ruhezone steigt. Die Fl. tritt, durch die ruhende Schlammsschicht gefiltert, langsam nach oben aus ihr aus. Die so geklärte Fl. steigt allmählich höher bis zu einem Überlauf, durch den sie abfließt. Menge u. Geschwindigkeit der in die Wirbelzone eingeführten, zu klärenden Fl. sind mit den Abmessungen der Vorr. so abzustimmen, daß die Steigegeschwindigkeit in der Ruhezone geringer ist als die Absinkgeschwindigkeit der auszuscheidenden Teilchen. — Mehrere Abbildungen. (A. P. 2 472 976 vom 21/2. 1945, ausg. 14/6. 1949.) SCHREINER. 5829

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: G. B. Walker und S. J. Swainson), *Erzaureicherung nach der Sink- und Fließmethode*. Man leitet das aufzubereitende Gut (*Erze*, zu entaschende *Kohle*) durch einen geeigneten Aufbereitungstrog, der mit einer Trennfl. beschickt ist u. in dem sich eine archimed. Schraube parallel zum schrägen Boden dreht. Das Trenngut wird zusammen mit einem Hilfsstoff tief unten in den Schraubenbereich eingeführt. Es werden 3 Fraktionen — leichtes Gut am entgegengesetzten Trogende, Mittelgut oben in der Mitte etwa u. schweres Gut verhältnismäßig nahe der Einführungsstelle ebenfalls oben — abgezogen. Das mit einzuführende schwere Gut wird so eingestellt, daß es eine D. nahe oberhalb der als Mittelgut abzuziehenden Fraktion aufweist. Das Mittelgut kann gegebenenfalls erneut der Aufbereitung zugeleitet werden. Bei der Trennung von Kohle ist die leichte Fraktion die aschearme Kohle, die schwere jedoch vorwiegend Asche, die verworfen wird. — Weiter wird die Trennung von *Zinkblende* vom Nebengestein näher geschildert. (Schwed. P. 124 990 vom 6/6. 1947, ausg. 24/5. 1949. A. Prior. 16/7. 1946.) J. SCHMIDT. 5829

International Carbonic Engineering Co., Wilmington, Del., übert. von: Charles L. Jones, New York, N. Y., V. St. A., *Feste Kohlensäure* in festen Blöcken mit geregelter, verlangsamter Kühlwrkg. infolge Bldg. einer wärmeisolierenden Schicht beim Verdampfen wird hergestellt, indem bei einem Druck, bei dem eine fl. u. eine gasförmige CO_2 -Phase nebeneinander bestehen, eine Fl., z. B. W. oder mit CO_2 gesätt. W. oder 5—10% ig. wss. Lsg. von A. oder CH_3OH (mit E. < 25° F) oder ein Öl, in die fl. CO_2 bei einer Temp., bei der die Fl. sofort erstarrt, hineinzerstäubt wird, so daß eine (bis 20% ig.) Emulsion des eingeführten Stoffes in CO_2 entsteht. Während der Zerstäubung wird die CO_2 durch Entspannung u. Verdampfung auf ihren Tripelpunkt abgekühlt, so daß auch eine feste CO_2 -Phase entsteht. Nach Entspannung auf 1 at u. vollständiger Erstarrung der gesamten M. wird diese hydraul. zum Block gepreßt, bevor sie aus dem Emulsionsbehälter entnommen wird. — 5 Zeichnungen. Apparateeinzelheiten. (A. P. 2 464 089 vom 11/10. 1944, ausg. 8/3. 1949.) B. SCHMIDT. 5851

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Rupert C. Morris, Berkeley, und Edward C. Shokal, Oakland, Calif., V. St. A., *Enteisungsflüssigkeit, besonders für Luftfahrzeuge*. Die Abscheidung von Eiskristallen auf Oberflächen, die eisbildenden atmosphär. Bedingungen ausgesetzt sind, vor allem bei Flugzeugen, verhindert man durch

Benetzen der Oberflächen mit einem Flüssigkeitsgemisch (E. < 0°), das ca. 10—90 Gew.-% 3-Sulfolanol (I) (oder dessen Substitutionsprodd., die mindestens zu 25 Gew.-% wasserlös. sind) u. als Rest W. u. wasserlös. Alkohole oder deren Gemische enthält, das bei niedriger Temp. eine niedrige Viscosität besitzt u. keine schädlichen Wirkungen auf Kautschuk, Metalle usw. ausübt, nicht tox. ist u. hohe Kpp. u. Flammpunkte besitzt. Als I-Derivv. kommen solche der Zus. Z (R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ u. R₇ = H oder gesätt. oder ungesätt. KW-stoffreste mit höchstens 5 C-Atomen) in Frage. I selbst ist durch Rk. von wss. Alkalien mit 3-Sulfolen (vgl. E. P. 361341 u. D. R. P. 236386) erhältlich. Die tiefste Gefrierpunktserniedrigung bei reinen I-Wassergemischen zeigt ein Gemisch aus 80 Gew.-% I u. 20 Gew.-% W., dessen E. bei -27,9° liegt u. dessen Viscosität/0° 20 cSt beträgt (die analogen Werte für Gemische aus 80 Gew.-% Glycerin [II] u. 20 Gew.-% W. liegen bei -20,3° bzw. 40 cSt bei 25°). Bei Zusatz von Alkoholen als Verdünnungsmittel kann man folgende Kombinationen verwenden: 85 (Gewichtsteile) I, 5 A., 10 W., E. -31,4°; 80 I, 5 A., 15 W., E. -31°; 80 I, 5 Isopropylalkohol, 15 W., E. -25°; 50 II, 25 I, 25 W., E. -52°; 33,3 II, 50 I, 16,7 W. oder 63,7 I, 29 Äthylenglykol (III), 7,3 W. bzw. 72,3 I, 14,1 III, 13,6 W., E. sämtlich -75 bis -85°. Erforderlichenfalls können die Gemische mit (höchstens 3 Gew.-%) Korrosionsinhibitoren, wie NaNO₂, Na₂SiO₃, Na₂CrO₄, Na₃PO₄, Na₂CO₃, Trimethylcyclohexylamininitrit, vermischt werden. (A. P. 2 469 309 vom 20/9. 1943, ausg. 3/5. 1949.) STARGARD. 5853

Antoine Dunez und Henri Montier, Frankreich, *Reinigungsgemisch für Lösungsmittel*, wie Bzl., Mono-, o-Dichlorbenzol, Bzn., Lackbenzin, Trichloräthylen usw. Beispiel für die Zus.: 590 (Voll.) CCl₄, 250 A. (95% ig), 150 Na-Sulfocinat (60% ig), 10 NH₄OH (22 Bé), CCl₄ kann durch Chlf., Trichloräthylen oder dgl., NH₃ durch ein anderes alkal. Prod. ersetzt werden. — Die Fl. fällt in den Lösungsmitteln suspendierte Verunreinigungen u. Fette sofort aus, ohne daß Pflanzen- oder Tierfasern oder Maschinenteile angegriffen werden. (F. P. 942 253 vom 24/2. 1947, ausg. 3/2. 1949.) DONLE. 5861

National Aluminate Corp., Chicago, Ill., übert. von: Paul G. Bird und Arthur L. Jacoby, Western Springs, Ill., V. St. A., *Autischaummittel*. Den beim Eindampfen unter Druck (bis zu 250 lbs/sq.in.) zum Schäumen neigenden Lsgg. u. Fl. werden geringe Mengen (ca. 1 grain/gal.) eines *N,N'*-disubstituierten Dicarbonsäurediamids zugegeben, das das Kondensationsprod. von ca. 2 Mol eines prim. oder sek. aliph. Amins u. ca. 1 Mol einer C₈—C₁₀-Dicarbonsäure ist u. mindestens 3-4 C-Atome enthält. Herst.: Mischungen von a) 24,2 (g) Octadecylamin (I) + 8,1 Sebacinsäure (II); b) 9,6 Amylamin + 10,1 II; c) 13 I + 7,8 Pimelinsäure; d) 12,8 Tetradecylamin + 6,1 II; e) 19,3 Hexadecylamin (III) + 5,9 Adipinsäure (IV); f) 19,3 III + 7,5 Azelainsäure; g) 13,8 III + 5 Suberinsäure; h) 21,5 Dioctadecylamin + 6,2 tert. I + 4,4 IV; i) 10,6 I + 3,3 Terephthalsäure + 5 cm³ Schwerparaffinöl werden unter Rühren 3 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Nach Abkühlen erhält man fahlgelbe bis dunkelbraune, harte Wachse der Formel R—HN—OC—X—CO—NH—R' (RHN u. R'HN = Reste prim. oder sek., auch komplexerer aliph. oder arylaliph. Amine, wie z. B. von α-Alkylbenzylaminen, C-Alkylanilinen, Monoacylalkylendiaminen, Alkylalkylendiaminen, teilweise acylierten Polyalkylenpolyaminen, Monoacylpiperazinen, Monoacylhydrazinen, X = Alkylen- oder Arylenrest, der auch Heteroatome enthalten kann, —OCXCO— = Rest einer dibas. Säure [Adipin-, Pimelin-, Suberin-, Sebacin-, Azelain-, Brassidin-, Phthal-, Terephthal-, Naphthalsäure]). (A. P. 2 469 450 vom 19/9. 1942, ausg. 10/5. 1949.) SCHREINER. 5865

III. Elektrotechnik.

H. J. Green jr., *Beurteilung von Kunststoffplatten durch Messung von Feuchtigkeitsaufnahme und Isolationswiderstand*. Untersucht wurden Platten aus Phenolharz-Hartpapier u. aus Acetylcellulose von der Größe 7,5 × 10 cm bei 0,4—6,5 mm Dicke. Dabei wurde gefunden, daß die Absorption der Feuchtigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Einwirkungszeit ist. Für den Einfl. der Feuchtigkeit auf die elektr. Eigg. (Oberflächen- u. Durchgangswiderstand) gilt die Gleichung $Z = b/\sqrt{Wm}$. Hierin bedeuten Z den Isolationswiderstand u. W die prozentuale Feuchtigkeit, während m u. b Konstanten sind. (Modern Plastics 26. 127, 167—81. Dez. 1948. Referiert nach Kunststoffe 39. 320 bis 321. Dez. 1949.) NOUVEL. 5976

Wilhelm Birnthal, *Weichgemachtes Polyvinylchlorid als Leitungs-Isolierstoff*. Übersicht über Herst., Eigg. (mech., chem., elektr.) u. Verarbeitung von Polyvinylchlorid-Weichmachermischungen. Die Prodd. eignen sich bes. als Isolierstoff für elektr. Leitungen in Innenräumen u. Fahrzeugen. Sie können so wasserfest hergestellt werden, daß sie unter Gleichspannung bei gleichzeitiger Feuchtigkeitsgefährdung betriebssicher sind. (Kunststoffe 39. 301—12. Dez. 1949.) NOUVEL. 5976

—, *Neue dielektrische Werkstoffe (Halbleiter, Preßmassen und Silicone)*. Vortrag von R. W. Sillars. Oxyde von Cu, Pb, Ni, Ti, ferner die Elemente B, Si, Ge, Se, Te zeigen Halbleitereigg.; diese sind durch steigende Leitfähigkeit bei wachsender Temp. u. starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Fremdstoffbeimischungen gekennzeichnet. Ferner ist die Kontaktspannung nicht proportional dem Strom u. abhängig von dessen Richtung. Bei festen Lsgg. von magnet. Eisenoxyden in verschied. Salzen hängen die Eigg. weniger von exakt eingeschalteten Herstellungsbedingungen ab. Der Leitungsmechanismus ist am besten bei Si u. Ge bekannt. Durch Zusatz von P oder Sb entsteht Überschußleitfähigkeit (N-Typ), bei B- oder Al-Zusatz Defektleitfähigkeit (P-Typ). Die Richtung der Gleichrichterwrkg. ist in beiden Fällen entgegengesetzt. — Eisenoxyd in Zus. mit verschied. Silicaten wird als halbleitender Glasüberzug auf Hochspannungsisolatoren zur Vermeidung unzulässig hoher Feldstärkegradienten verwendet. Hinweise auf die Anwendung von Siliconen als elektr. Isoliermaterial an Stellen hoher Temp. u. auf neuere Entwicklungen auf dem Gebiet bakelitähnlicher Preßmassen. (Electrician 143. 735—36. 2/9. 1949.)

A. ENGEL. 5978

—, *Werkstoffe für elektrische Kraftanlagen (Entwicklung von Eisen- und Siliciumeisen-Legierungen)*. Vortrag von F. BRALLSFORD. Kurze Übersicht über die Verwendung von Si-, Co- u. Ni-Eisenlegierungen für Turbogeneratoren u. Transformatoren. Verbesserungen des Si-Eisens in bezug auf Verluste u. Festigkeit sind durch ein besonderes Walzverf., das größere Kornstruktur bewirkt, u. Entkohlung der fertig gewalzten Bleche erreicht worden. Bei kalt gewalztem Si-Eisen ist die bevorzugte Ausrichtung der Kristalle in einer Richtung von Bedeutung. Die magnet. Eigg. sind in Walzrichtung u. quer dazu unterschiedlich. Neuere Unterss. auf dem Gebiet der nichtmetall. magnet. Werkstoffe (Ferrite) ergaben Anfangspermeabilitäten von 4000 u. Sättigungswerte von 5000 Gauss. (Electrician 143. 737—38. 2/9. 1949.)

A. ENGEL. 5978

—, *Neuzeitliche Werkstoffe*. (Diskussion zu den Vorträgen von SILLARS u. BRALLSFORD; vgl. vorst. Reff.) Arbeiten auf dem Gebiet der Ferrite ergaben spezif. Widerstände zwischen 10^{-2} u. 10^7 Ohm · cm. Auf der Basis von Zn-Ferrit lassen sich Permeabilitäten von 1000 u. darüber erzielen; das Material zeigt jedoch starke Temperaturabhängigkeit. Bei den polymeren Isolierstoffen hat das *Polythen* für Hochfrequenzbauelemente, bes. für Kabel, besondere Bedeutung erlangt. Es besitzt eine DE. von 2,3 u. einen Verlustfaktor von 0,00015—0,0003 (W. G. RADLEY). Die Technik der Hochspannungsisolatoren benutzt neuerdings halbleitende Metalloxyde, die in isolierende Glasüberzüge eingelagert sind. Die Herst. dieser halbleitenden Gläser bildet ein schwieriges keram. Problem, weil Härte u. glatte Oberfläche erhalten bleiben müssen (J. S. FORREST). (Electrician 143. 893—94. 16/9. 1949.)

A. ENGEL. 5978

E. H. Hungermann, *Kristallgleichrichter*. Beschreibung der in der Ultrakurzwellen-, der Fernseh-, Rundfunk- u. Nachrichtentechnik verwendeten Ge- u. Si-Gleichrichter (kristalldioden). Vf. beschreibt die Elektronenleitung in Halbleitern u. die Theorie der Sperrschichtgleichrichtung von SCHOTTKY. Die Kristallgleichrichter arbeiten wegen ihrer hohen Elektronenbeweglichkeit (bis zu $3000 \text{ cm/sec}^{-1} \text{ V cm}^{-1}$) noch bei ultrahohen Frequenzen; sie können hier als verlustbehaftete Kondensatoren betrachtet werden. Die gemessene Dicke der Sperrschicht liegt zwischen 10^{-3} u. 10^{-5} mm. Die Entstehung der Strom-Spannungskennlinie wird diskutiert. Der Temperaturbereich der Kristallgleichrichter geht von -50 bis $+70^\circ$. (Elektron. Wiss. Techn. 3. 381—86. Okt. 1949. München.)

LINDBERG. 5988

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., V. St. A. (Erfinder: H. M. Elsey), *Herstellung von Kohlebürsten für elektrische Maschinen*. Die Kohlebürsten enthalten nichthyroskop. Metallhalogenide, wie PbJ_2 , PbBr_2 , PbCl_2 , PbF_2 , CaF_2 , CdF_2 , MgF_2 , CdJ_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , HgJ_2 , HgBr_2 , Cu_2Br_2 , KJ oder AgJ. Hierdurch soll der schnelle Verschleiß der Kohlebürsten in großen Höhenlagen von 6000 m u. mehr verhindert werden. Die Kohlebürsten sollen dann 10—50% Metallhalogenid enthalten. Bei Verwendung in Erdnähe genügen Metallhalogenidgehh. von 0,7—8%, um auch hier die Korrosion der Kohlebürsten zurückzudrängen. — 2 Zeichnungen. (Schwed. P. 125 385 vom 8/2. 1944, ausg. 5/7. 1949. A. Priorr. 8/2. u. 20/10. 1943.)

J. SCHMIDT. 5953

General Motors Corp., Detroit, Mich., übert. von: Karl Schwartzwalder, Holly, Mich., und Carl F. Schaefer, Flint, Mich., V. St. A., *Zündkerze*. Der Zwischenraum (ring- oder hülsenförmige Spalt) zwischen dem metall. Außenkörper der Zündkerze u. dem zentr. in ihm steckenden, keram. Isolierkörper wird unter Druck mit einem auf 300—500 (400)^o erhitzten, feinteiligen (ca. 100 Maschen-Feinheit) Gemisch aus 85—95% eines niedrigsehm. Glases u. 15—5% blättrigen Glimmers (gegebenenfalls mit ca. 2% eines Bindemittel oder plast. Mittels plastifiziert) ausgefüllt. Danach wird unter Druck erkaltet gelassen. — Abbildung. (A. P. 2 469 211 vom 25/8. 1944, ausg. 3/5. 1949.)

SCHREINER. 5963

von niedrigmol. Siliconen wird durch die Chelate nicht verlangsamt. — Bis zum festen Zustand auspolymerisierte Silicone werden durch Zusatz geringer Mengen an Chelat sehr beständig gegenüber höheren Temp., auch in Berührung mit Luft. — Verwendung als *elektr. Isoliermittel*; vgl. Zeichnungen. (F. P. 942 611 vom 3/3. 1947, ausg. 14/2. 1949. A. Prior. 20/9. 1944.) DONLE. 5977

Anaconda Wire and Cable Co., Del., übert. von: **Richard J. Brown**, Hastings on Hudson, N. Y., V. St. A., *Farbige Kennzeichnung von mit Polymerisaten isolierten elektrischen Leitungen*. Der Farbstoff, bes. Anthrachinon (z. B. Anthrachinonblau) u. Celanthronfarbstoffe, wird in Mengen von ca. 0,5—2,5% in einem leichtflüchtigen Lösungsm., z. B. einem Keton (bes. Aceton oder Methyläthylketon) gelöst, das gleichzeitig ein Lösungsm. ist für das als Isolierung benutzte Polymerisat (bes. Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisate von Vinylchlorid u. -acetat, aber auch ähnliche synthet. Harze aus Methylmethacrylat, Nylon, Äthylcellulose, Celluloseacetat oder -nitrat oder -acetylbutyrat). Mit dieser Farblsg. wird die isolierte Leitung entweder voll gefärbt oder nur mit einem farbigen Streifen versehen. Man sorgt dafür, daß nur so viel Farblsg. aufgetragen wird, daß diese nur ca. 0,01 inch tief in die Isolierung eindringt u. durch Verdunsten des Lösungsm. in ca. 3—5 Sek. trocknet. Die genannten Farbstoffe sind bes. geeignet, da sie in arom. wie aliph. KW-stoffen unlösl. sind. Vorrichtungen. (A. P. 2 474 088 vom 15/11. 1944, ausg. 21/6. 1949.) SCHREINER. 5977

Joseph L. Switzer und Robert C. Switzer, übert. von: **Taber de Forest**, Chicago, Ill., V. St. A., *Feststellen undichter Stellen in durchsichtigen Vakuumsystemen, z. B. Elektronenröhren*. Die äußere Wand wird mit einer fluoreszenzfähigen Prüflsg. benetzt, die nach einiger Zeit wieder restlos entfernt wird. Unter fluoreszenzregender Bestrahlung leuchten dann die durch undichte Stellen durch die Wand auf die innere Oberfläche gelangten Spuren der Prüflsg. auf. Die Prüflsg. muß gegenüber dem Material der zu prüfenden Stelle eine höhere Benetzungskraft aufweisen als die die Wand bedeckenden Medien (bes. Luft), damit sie fähig ist, infolge des zwischen außen u. innen herrschenden Druckunterschieds auch durch feinste Capillaren der Wand zu dringen u. sich nach Austritt aus der Wand auf deren Innenfläche als Fleck auszubreiten oder z. B. bei undichten Drahtdurchführungen am Draht entlang zu kriechen. Beispiele: 1. 0,5 (Teile) m-Monoäthylaminophenolphthaleinäthylester, gelöst in 99,5 Äthylenglykolmonobutyläther. Benetzt die meisten Materialien gut. Auch dünnste Filme dieser Lsg. leuchten unter Erregung hellorange auf. 2. 0,2 Fluoresceinnatrium, gelöst in 49,8 Triäthylenglykol u. 50 Octylalkohol. Benetzt die meisten Materialien gut, bes. plast. u. glasige Massen. Leuchtet in hellem, grünlichem Gelb auf. Kann von der Außenwand durch einfaches Waschen mit W. wieder entfernt werden. (A. P. 2 472 522 vom 5/8. 1943, ausg. 7/6. 1949.) SCHREINER. 5989

Constantin Chilowsky, V. St. A., *Herstellung von künstlichem piezoelektrischen Material*, das aus einer elektr. isolierenden Trägermasse u. einer Vielzahl feiner Kristalle eines piezoelektr. Stoffes besteht, wobei die Kristalle in der Trägermasse gleichmäßig u. möglichst dicht verteilt u. alle nach ihren piezoelektr. Achsen im gleichen Sinne orientiert sind. Die Herst. geht so vor sich, daß das Kristallpulver in die noch fl., halbfeste oder pastenförmige Trägermasse eingetragen u. diese dann — z. B. durch Polymerisation — verfestigt wird. Während einer Periode des Verfestigungsvorganges wird das Gemisch der Einw. zweier verschied. Faktoren unterworfen, von denen der eine die elektr. Polarisation der Kristalle hervorruft u. der andere in elektr. Feldern besteht, die die Kristalle hinsichtlich ihrer piezoelektr. Achsen alle im gleichen Sinne orientieren. Die Orientierung kann auch durch gleichzeitige Einw. von mechan. Hochfrequenzschwingungen u. elektr. Hochfrequenzfeldern vollzogen werden. Weitere Möglichkeiten bestehen in der gleichzeitigen Anwendung von Kompression — bzw. Abkühlung oder Wiedererhitzung — u. konstantem elektr. Feld, usw. Als piezoelektr. Material eignen sich Quarz, Turmalin, Rochellesalz, NH₄-Phosphat usw., als Trägerstoffe Polystyrol, Phenol-Formaldehydharze, leicht schm. Glas- u. Emailsarten usw. — Leicht schm. piezoelektr. Stoffe, wie Rochellesalz, können mit der fl. Trägersubstanz emulgiert werden; beim Abkühlen verfestigt sich die M. u. erstarren die feinen Tröpfchen des geschmolzenen Salzes zu Kristallen. — Die Prodd. lassen sich in beliebigen Dimensionen u. Formen, z. B. Folien, Platten, Scheiben, herstellen. — Weitere Einzelheiten, Zeichnungen. (F. P. 944 718 vom 4/4. 1947, ausg. 13/4. 1949. A. Prior. 17/4. 1943.) DONLE. 5991

Constantin Chilowsky, V. St. A., *Herstellung von künstlichem piezoelektrischen Material*. Man bringt eine Vielzahl von piezoelektr. Kriställchen in eine fl., halbf. oder pastenförmige Trägersubstanz ein, wobei man darauf achtet, daß die Menge Kristallpulver gering genug ist, um eine gegenseitige Berührung der Kristalle zu verhindern u. ihre volle Bewegungs- u. Orientierungsfreiheit zu erhalten. Nun filtriert man durch einen Stoff von solcher Porosität, daß die fl., halbf. oder pastenförmige M. das Filter passiert, aber die piezoelektr. Kristallteilchen zurückgehalten werden. Während der Filtrierung werden

die Kristalle durch gleichzeitige Einw. von mechan. Schwingungen u. in Frequenz u. Phase synchronisierten Wechselstromfeldern oder durch andere geeignete Mittel elektr. orientiert. Es entsteht ein Schicht von gleichförmiger piezoelektr. Orientierung, worin die Kristalle sich gegenseitig berühren u. in der während der Filtrierung hervorgerufenen Orientierungslage beibehalten werden; abschließende Verfestigung der Schicht, z. B. durch Polymerisation einer plast. M. oder Erstarrenlassen einer Schmelze, ergibt eine feste piezoelektr. Platte. Die Trägersubstanz kann auch aus einer nicht polymerisierbaren usw. Fl. bestehen, die isolierende Eigg. hat u. elektr. Felder aufzunehmen vermag. Sie wird aus der Kristallschicht völlig abfiltriert, der Filtrerrückstand durch eine polymerisierbare Fl. getränkt u. das Ganze durch Polymerisation verfestigt. — Weiter ist es möglich, außer dem piezoelektr. Kristallpulver (akt. Pulver) eine zweite pulverförmige Substanz zuzufügen (passives Pulver), die als Trägersubstanz dient u. die Zwischenräume zwischen den Kristallen ausfüllen soll. Die isolierende Fl. dient dann nur als provisor. Trägersubstanz u. wird später vollständig eliminiert. — Als „akt. Pulver“ sind Quarz u. Turmalin; als „passive Pulver“ Glas-, Zement-, Emailpulver; als Fl. Paraffinöl, auch geschmolzene Wachse u. Harze genannt. — Weitere Einzelheiten; Zeichnungen. (F. P. 944 776 vom 8/4. 1947, ausg. 14/4. 1949. A. Prior. 8/4. 1944.) DONLE. 5991

IV. Wasser. Abwasser.

Josef Müller, Enorme Schwankungen im Eisengehalt eines Tiefbrunnenwassers und deren Erklärung. Die Wasserprobe eines 73,5 m tiefen Versuchsbohrloches in der Gegend von Rain am Lech ergab kaum Spuren von Fe. Nach Vollendung der darauffolgenden Hauptbohrung, nach der das W. die gleiche Eig. zeigte, wurden durch eine techn. Maßnahme die Ausflußzeiten sehr gering gehalten, wobei ein Anstieg des Fe-Geh. auf 9,5 mg/Liter ermittelt wurde. Nach Erhöhung der Ausflußgeschwindigkeit fiel der Geh. auf 1,75 mg u. nach vollständigem Ausbau u. längerer Abpumpzeit war der Geh. nur noch 0,15 mg. Es wird festgestellt, daß auch sauerstoffreies W. mit p_H 7,5 u. darüber in Berührung mit Fe bei genügender Berührungszeit reichlich Fe aufnehmen kann. Weiter hängt der gefundene Fe-Geh. wesentlich von den Umständen ab, unter denen die Probe entnommen wurde. (Gas- u. Wasserfach 90. 623—24. 15/12. 1949.) BOYE. 6012

G. Nonhebel, Behandlung von Wasser für Spardampfkessel. Das Kesselwasser einer Anlage mit Wasserrohrkesseln (21 at Druck) u. 5 Spardampfkesseln (7—10 at Druck) wurde mit Zeolith u. dann mit Calgon-Tannin-Mischung gereinigt, während bei 3 anderen Anlagen das W. nur mit der Mischung gereinigt wurde. Zur Vermeidung von Kesselsteinbildung u. Korrosion wurde das Rohwasser der letztgenannten Anlagen kontinuierlich mit 10 g „Alloc 58“ (Mischung aus Spezialtannin u. Calgon) u. ca. 5 g kaust. Soda/m³ beschickt. Die übrigen Anlagen liefen ohne diese Zusätze. Bei allen Anlagen wurde das W. im Tank auf 90—95° erhitzt, um den O₂-Geh. auf 1—2 cm³/Liter zu reduzieren. Gußeisen hat sich für die Tanks als günstig erwiesen. Bei den Spardampfkesseln wurde das aus den Tanks abfließende W. kontinuierlich mit Na₂SO₃-Lsg. (O₂-Entfernung) behandelt. Im Kesselwasser war stets ein Überschuß von 150 g/m³ W. vorhanden. Bei den 21 at-Kesseln wurde das Tankwasser mechan. entlüftet u. ebenfalls mit Sulfitleg. beschickt, so daß ein Überschuß von ca. 50 g vorhanden ist. In den meisten Anlagen ist wenig oder kein Na₂SO₄ erforderlich, um das Verhältnis Na₂SO₄ zu NaOH über 2,5 zu halten, was notwendig ist, um die Laugenbrüchigkeit der Metalle durch die kaust. Soda zu verhindern. (Steam Engr. 18. 426—27. Aug. 1949.) BOYE. 6020

Karl Imhoff, Die amerikanische Abwasser-Wissenschaft im Jahre 1948. (Gesundheitsing. 70. 247—52. Aug. 1949. Essen.) MANZ. 6036

Ulrich Stuewer, Gashauben für Faulbehälter aus Aluminium. Gashauben aus Stahl z. B. St. 0037 erliegen einer raschen Zerstörung, während eine solche aus Al mit 3% Mn (A8 Din 1713) haltbar ist. Vorteilhaft ist daneben das geringe Gewicht dieser Hauben. (Gesundheitsing. 70. 190—91. Juni 1949. Hamburg.) KEGEL. 6042

Wilhelm Naumann, Zur Beurteilung der Brauwasseranalysen. Vf. schlägt vor, neben der Angabe für die Gesamt- u. bleibende Härte stets auch anzugeben, in welcher Form u. an welche Säuren die einzelnen Kationen im W. gebunden sind, z. B. MgO an CO₂ gebunden, MgO an SO₄ gebunden. Es wird hierbei die Gesamt- u. die Carbonathärte titrimetr., die Härte aus MgO u. CaO (gebunden an CO₂ u. SO₄) gravimetr. bestimmt. (Brauwelt, Ausg. B 1949. 437—38. 23/6.) WALCKER. 6054

C. Janssen und D. Spruit, Bestimmung kleiner Härtegrade in Wasser mit einer Seifenlösung nach Clark. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. I. 526.) In Fortsetzung früherer Verss. werden Unterss. mit Na-Stearat angestellt, die Trübung wird photoelektr. mit einem Nephelometer gemessen. Der bei p_H 9,5 (Ca) bzw. 10,5 (Mg) ausfallende Nd. hat die Formel 5 Ca-Stearat·2Na-Stearat, doch ist der Fällungspunkt des Koll. nicht scharf. Mit der

Schüttelmeth. nach CLARK, die sehr empfindlich auf genaue Einstellung des richtigen pH -Wertes reagiert, sind bei $CaCl_2$ - u. $MgCl_2$ -Lsgg. mit Na-Stearat zwischen 1,1 u. $0,57^\circ DH$ keine brauchbaren Werte zu erhalten, da einmal die Schaumbldg. beginnt, ehe alles Ca gefallen ist u. zum anderen ein beträchtlicher Leerverbrauch an Seifenslg. zur Erzielung von Schaum notwendig ist. Außerdem wirkt NaCl ausflockend auf das koll. Ca-Stearat. Daraufhin werden die Bedingungen für genaue Messungen zur Vermeidung der häufigsten Fehler präzisiert. Die Auswahl u. Behandlung der Seifenslg., Aufstellung der Eichkurve u. Ausführung der Bestimmung. Dabei sind Proben mit $<0,25^\circ DH$ erst mit einer Standard- $CaCl_2$ -Lsg. auf diesen HärteWert zu bringen, um exakte Werte zu bekommen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 360—69. Mai 1949. Arnhem (Holland), N. V. tot Keuring von Electrotechn. Materialen, Chem. Labor.) WEITBRECHT. 6058

Tewin Industries, Inc., New York, N. Y., übert. von: Eric Berkeley Higgins, Tewin Wood, England. *Wasserenthärtung* durch Behandlung mit dem bei der Reinigung von Mineralölfractionen mit H_2SO_4 anfallenden Säureschlamm, der vorher entweder sauer getrocknet oder zur Trockne erhitzt, mit Bicarbonat neutralisiert u. mit W. gewaschen wird. Das W. wird vorteilhaft in 2 dem Verhältnis temporärer zu permanenter Härte entsprechenden Teile geteilt; der eine Teil wird mit dem neutralisierten Schlamm als Basenaustauscher, der andere mit dem freie Säure enthaltenden Schlamm behandelt. Die Teile werden wieder miteinander gemischt u. das W. wird von den ausgefallenen Stoffen getrennt. Das W. kann auch zur schnellen Fällung mit Soda u. überschüssigem Kalk behandelt u. dann zum Entfernen der restlichen Härtebildner durch den Säureschlamm geleitet werden. — Beispiele. (A. P. 2 471 213 vom 5/6. 1942, ausg. 24/5. 1949. E. Prior. 22/1. 1937.) HOLM. 6021

Permutit Co., New York., übert. von: William George Prescott, Ewart Ingham Akeroid und Eric Leighton Holmes, London, England, *Wasserenthärtung*. Um die Feinheit der Ndd. beim Enthärten des W. mit Kalk u. Soda zu vermindern, werden auf eine Million Teile 1—10 Teile einer Verb. zugegeben, die PO_4 -Ionen in die Lsg. einführt. Durch Zusatz von krist. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ vor dem Kalk-Soda-Zusatz werden bes. gute Fällungen erzielt. Kurze Zeit nach dem Phosphatzusatz wird die Schlammbldg. wesentlich günstiger. Die PO_4 -Ionen begünstigen die Kristallbldg. des $CaCO_3$ auf der Schlammschicht. (A. P. 2 472 616 vom 22/9. 1944, ausg. 7/6. 1949. E. Prior. 12/11. 1943.) HOLM. 6021

Walter Minder, Interlaken, Schweiz, *Biologische Kläranlage mit Tropfkörper*, dad. gek., daß der Raum unter dem Tropfkörper mit dem Saugkanal eines Gebläses in Verb. steht, das die angesaugten Gase in ein (einen Teil derselben) absorbierendes Mittel drückt. Als gasabsorbierendes Mittel dient ein ständig zufließender Strom von Frischwasser, der in einen Behälter gelangt, in den die aus dem Tropfkörperraum angesaugten Gase durch das Gebläse gefördert werden. — Zeichnung. (Schwz. P. 255 105 vom 26/6. 1947, ausg. 3/1. 1949.) F. MÜLLER. 6043

V. Anorganische Industrie.

—, *Die Herstellung von Quarz*. In einem Autoklaven, der bei 350 — 400° auf mindestens 1000 atü beansprucht werden kann, wird Na-Metasilicatlg. (50 g/Liter) u. Silicaglas unter Druck erhitzt. Als Mineralisatoren werden Na- oder K-Bifluoride zugegeben. Eine kleine rechteckige Quarzplatte, die von einem natürlichen oder künstlichen Kristall parallel der Rhomboederfläche geschnitten wurde, hängt an einem Ag- oder Cu-Draht vom Verschluss in den Autoklavenraum. Der Autoklav wird innerhalb 5 Stdn. auf 360° erhitzt u. bei dieser Temp. noch weitere 13 Stdn. gehalten. Nach 5 derartigen Wachstumsprozessen ist die Quarzplatte soweit gewachsen, daß sie als Schwingungsquarz verwendet werden kann. Die Prodd. werden mkr. u. röntgenograph. geprüft. (Electronic Engng. 22. 18—19. Jan. 1950.) W. FABER. 6106

H. K. Cameron, *Röntgenuntersuchung von Kohlenstoff*. Unters. über die Graphitierung verschied. C-Formen bei hohen Temperaturen. (Coke and Gas 12. 21—25. Jan. 1950.) F. SCHUSTER. 6108

Wisconsin Alumni Research Foundation, Farrington Daniels, William G. Hendrickson und Elton Gordon Foster, V. St. A., *Gewinnung von NO_2* aus Gasgemischen, in denen es in verhältnismäßig geringen Konz. vorkommt, bes. Erzeugung von konz. NO_2 aus NO, das in einem feuchten Gasgemisch mit geringen Mengen NO u. O_2 enthalten ist. Solche Gemenge fallen bes. bei der Oxydation von NH_3 im Flammenbogen u. im therm. Wisconsin-Verf. (Bindung von atmosphär. N_2) an. Sie werden von oben durch eine Silicagelschicht geleitet u. dabei zunächst ziemlich von W. befreit; in dem unteren Teil der Schicht wird NO_2 adsorbiert u. NO rasch zu NO_2 oxydiert. Dann schließt sich eine Desorption mit

heißem Gas oder Dampf an; das freiwerdende NO_2 kann zur Herst. von HNO_3 in Hydrationsstürme geschickt werden. — Damit eine ausreichende Adsorption erzielt wird, muß das trockene, NO_2 -haltige Gemisch ziemlich kalt sein u. die Adsorptionswärme entzogen werden. Zu diesem Zweck können durch die Adsorptionsschicht Kühlschlangen gelegt u. diese von einer Kühl-Fl. durchströmt werden. — Die Desorption läßt sich durch indirekte u. bes. durch direkte Erhitzung bewirken; sehr geeignet ist ein Strom von heißem NO_2 , weil auf diese Weise eine Verdünnung vermieden wird. — Schickt man z. B. ein aus der Herst. von N-Oxyden aus Luft stammendes Gemisch, das 1—3% NO , Spuren an NO_2 , wenig CO_2 u. Wasserdampf enthält, von oben nach unten durch eine ziemlich hohe Silicagelsäule, so wird zunächst W. adsorbiert u. oben angereichert; weiter unten erfolgt dann die Adsorption von NO_2 , O_2 u. NO bleiben in dem wasserreichen Teil fast unverändert, reagieren aber, sobald sie mit dem adsorbierten NO_2 in Kontakt kommen, unter Bldg. von NO_2 u. werden ebenfalls adsorbiert. Das von W., NO u. NO_2 freie Restgas verläßt die Kolonne u. kann zur Vorkühlung einer weiteren Kolonne dienen. — Die wasserhaltige Schicht der Kolonne wird mit der Zeit immer größer u. verdrängt die NO_2 -Schicht nach unten. Für die Desorption schickt man z. B. weit über 100° erhitzten Wasserdampf, dann Luft von 180° durch die Kolonne. — Soll kontinuierlich gearbeitet werden, so werden gleichzeitig mehrere Kolonnen benützt, von denen jeweils eine für Adsorption, Desorption, Entwässerung u. Kühlung eingesetzt ist. — Weitere, auch apparative Einzelheiten; Zeichnungen. (F. P. 946 910 vom 19/5. 1947, ausg. 17/6. 1949. A. Priorr. 8/9. 1943 u. 26/9. 1944.)

DONLE. 6097

Etablissements Phillips & Pain, Frankreich, und Sidney Sussman, V. St. A., *Wiedergewinnung von Metallen, besonders Cr, Mo, W, U u. Ag*, aus verd. Lsgg., wie sie z. B. in *photograph. Verff.* anfallen. Man bringt eine solche Lsg., die das Metall in Form O-haltiger, gegebenenfalls komplexer Anionen aufweist, in Berührung mit dem Salz eines Anionenaustauschers, wäscht den Austauscher mit W. u. behandelt ihn mit einem Mittel (Säure, Salz u. bes. Base vom $\text{pH} > 8,3$), das die metall. Reste wieder herauslöst. Der Austauscher wird dann mit einer Säure in ein Salz, das metall. Anionen zu adsorbieren vermag, zurückverwandelt. Wenn man z. B. eine Na-Wolframatlg. auf das Hydrochlorid des Austauschers (Emeraldin, Amin-Formaldehydharz, Polyalkylenpolyamine usw.) einwirken läßt, wird dieser in das Wolframsalz umgewandelt, während die abfließende Lsg. NaCl enthält. — Beispiel für die Regenerierung eines Austauscherchromats mit einer starken Base: $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{CrO}_4^{--} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2(\text{R}_3\text{NH}^+)\text{OH}^- + \text{CrO}_4^{--}$ (R bedeutet Alkyl-, Arylreste oder H-Atome an, die Bestandteile des Austauschers bilden). Ag wird in Form komplexer Thiosulfat-Ionen extrahiert. — Z. B. läßt man eine 13 acidimetr. Milliäquivalente Na_2CrO_4 /Liter enthaltende Lsg. durch eine Austauscherschicht mit einer Geschwindigkeit von 120 Liter/Min. u. cm^2 Schichtoberfläche strömen. Der Austauscher besteht aus einem durch Kondensation von Tetraäthylenpentamin, Aceton u. HCHO hergestellten u. mit HCl in das Hydrochlorid übergeführten Harz. Wenn die 28fache Menge des Austauschervol. durchgeflossen ist, beginnen sich in der abziehenden Fl. Spuren von Chromat zu zeigen. Die Adsorptionskraft des Austauschers beträgt unter diesen Bedingungen 781 Milliäquivalente/Liter. Die Extraktion des Chromats führt man mit einer NH_4OH -Lsg. aus, die mit einer 10fach geringeren Geschwindigkeit als die Chromatlg. durchgeschickt wird, usw. — Weitere Beispiele. (F. P. 946 315 vom 8/5. 1947, ausg. 31/5. 1949. A. Priorr. 3/11. u. 5/11. 1945.)

DONLE. 6141

Mond Nickel Co., Ltd., England, und Lous Secondo Renzoni, Canada, *Reinigung von $\text{Co}(\text{OH})_3$* , das aus chloridhaltigen Ni-Elektrolyten ausgefällt u. mit Ni, Fe u. Cu im oxydierten Zustand verunreinigt ist. Man red. in einer wss. Suspension von $\text{Co}(\text{OH})_3$ prakt. die Gesamtmenge der Co- u. Ni-Verbb. zu niedrigeren Oxyden, die sich in sauren Lsgg. vom $\text{pH} 4,5$ —1 lösen, gibt dann eine Mineralsäure zu u. trennt, während das pH zwischen 4,5 u. 1 liegt (so daß die Co- u. Ni-Verbb. gelöst sind) u. prakt. alles Fe ungelöst vorliegt, die Lsg. der Co- u. Ni-Verbb. von dem ungelösten Fe ab. Die Red. kann mit SO_2 erfolgen. Um eine möglichst hohe Ausbeute an den Metallen zu erzielen, kann man die Red. so weit führen, daß auch ein Teil des Fe in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeführt wird u. sich in Säure löst. Nachdem Mineralsäure, z. B. H_2SO_4 bis zum $\text{pH} 2$, zugegeben ist, versetzt man mit einem Oxydationsmittel, das die red. Fe-Verbb. — u. nur diese — wieder zur unlösl. Form oxydiert. Als solches eignet sich bes. eine gewisse Menge des ursprünglichen Nd., der aus der Vorbehandlung von Elektrolyten der Ni-Gewinnung stammt u. dessen Verunreinigungen fast immer nicht nur Cu, sondern auch Pb u. As umfassen. — Ein Teil des in der red. M. vorliegenden Cu wird, ebenso wie Co, Ni u. Fe, red. sein, so daß sich in der auf $\text{pH} 1,5$ —2 eingestellten Lsg. Co^{++} , Ni^{++} , Cu^+ , Cu^{++} u. Fe^{++} -Ionen vorfinden u. eine gewisse Menge Cu_2SO_4 als Salz sich abscheidet. Gibt man nun ursprünglichen Nd. zu, so werden Cu_2SO_4 u. Fe^{++} -Ionen mit den Oxyden von Co u. Ni reagieren, u. zwar derart, daß Cu u. Fe reoxydiert u. eine neue Menge Co u. Ni red. u. in den säurelösl. Zustand

übergeführt werden. Mit fortschreitender Rk. steigt das p_H an, wird das Fe hydrolysiert u. — zusammen mit As u. Pb — ausgefällt. Das Ergebnis ist eine von Fe, As u. Pb freie Lsg. von Co, Ni u. Cu. Aus ihr kann Cu z. B. durch Behandlung mit Ni-Pulver (gasred.) abgeschieden werden. Trennung von Co u. Ni nach üblichen Methoden. — Beispiel für die Aufarbeitung eines Nd., der 6,0% Fe, 0,56% As, 0,10% Pb, 5,9% Cu, 20,8% Ni u. 14,8% Co enthielt, zu einem Prod. mit 70% Co, 0,80% Ni, 0,28% Fe, 0,20% Cu, 0,03% S, 0,003% As u. 0,001% Pb. (F. P. 942 766 vom 8/3. 1947, ausg. 17/2. 1949. Can. Prior. 16/10. 1942.)
DONLE. 6141

VI. Silicatehemie. Baustoffe.

C. Gurney und S. Pearson, *Der Einfluß der umgebenden Atmosphäre auf den verzögerten Bruch des Glases*. Runde Stäbe aus einem gewöhnlichen $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas wurden einer Folge bestimmter Biegebeanspruchungen unterworfen u. die bis zum Bruch erforderlichen Zeiten gemessen. Die Verss. erfolgten in Luft sowie einem Vakuum von 10^{-1} bzw. 10^{-6} mm Hg; auch der erhebliche Einfl. des Erwärmsens im Vakuum zur Beseitigung der adsorbierten Luftbestandteile wurde untersucht. Dabei ergab sich, daß bei gleicher vorangehender therm. Behandlung (bis zu 48 std. Erwärmen auf 360°) die Kurven, in denen die Spannung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt wird, mit abnehmendem Biegedruck abnehmendes Gefälle aufweisen. Bei 10^{-6} mm u. nach der therm. Behandlung verläuft die Kurve sehr flach. Der Hauptgrund für den verzögerten Bruch (Spannungskorrosion) des Glases ist durch den Angriff der Bestandteile der Atmosphäre (CO_2 u. W.) gegeben. Verss., bei denen das Glas Luft ausgesetzt wurde, aus der man CO_2 u. W. einzeln u. gemeinsam entfernt hatte, zeigten, daß beide Stoffe zum verzögerten Bruch führen. Die übrigen Bestandteile der Luft scheinen wirkungslos zu sein. Diese Schlußfolgerungen stimmen mit den Ergebnissen der Unters. von PRESTON u. Mitarbeitern überein. Ferner läßt sich schließen, daß die aggressiven Luftbestandteile in Form von Capillar-Fl. vorliegen können, die sich in Oberflächensprüngen findet; dieselben können durch Wanderung aus den Oberflächenschichten sowie auch durch unmittelbaren Angriff aus der Gasphase wirksam werden. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 469—76. 1/8. 1949. Farnborough, Royal Aircraft Establ.)
HENTSCHEL. 6200

Peter Becker, *Elektrisch beheizte Emailieröfen*. Vorteile beim Einbrennen der Emailschichten: Temperaturgleichmäßigkeit, oxydierende Ofenatmosphäre. Angabe über Stromverbrauch. (Industrie-Rdsch. 5. Nr. 1. 9—10. 10/1. 1950.) MARKHOFF. 6212

P. M. Wheeler und O. R. Novy, *Verarbeitung und Einbrennen von Tieftemperatur-Emailen*. Die bei $1250-1350^\circ\text{F}$ einbrennbaren „Tieftemperatur“-Emailen (I) haben den Vorteil, daß kaltgewalztes C-armes Stahlblech bei diesen Tempp. nicht durchsackt u. kaum H-Blasen entwickelt. Blaue Grundemaille erfordert eine Ni-Schicht von 0,025 bis 0,06 g/ft², eine Einschichtemaille (one-fire finish) 0,05—0,10 g/ft² zur Erzielung guter Haftfestigkeit. Bei I sind die Mahlzusätze annähernd die gleichen wie bei Hochtemperatur-Emailen, nur muß bei den Deck-I der Geh. an lösl. Salzen, Harz bzw. gum herabgesetzt werden. Auch Grund-I sollen wesentlich weniger Borax u. Na-Nitrat enthalten. Bei den tieferen Einbrenntempp. lassen sich dünnere Bleche verwenden, ohne daß Werfen eintritt, Werkzeuge werden weniger abgenutzt, Brennstoffe eingespart, die Ofenabnutzung vermindert, aber die Brenndauer erhöht. Die I können mit Einbrennlacken in Wettbewerb treten. (Better Enamel. 20. 6—8. 22—23. Okt. 1949. Chicago, Virteous Enamel Product Co.)
SCHEIFELE. 6212

G. Frenkel, *Der Porenbeton und seine Anwendung*. An Hand von Kurven u. zahlenmäßigen Beispielen werden die vielseitigen Vorteile des dampfdruckgehärteten Porenbetons gegenüber der Ziegelbauweise erläutert u. die Zweckmäßigkeit bes. bei größeren Bauvorhaben unterstrichen. (Zement-Kalk-Gips 2. 189—94. Okt. 1949. Mergelstetten.)
OVERBECK. 6224

F. Kaufmann, *Über das Verhalten von abgeundenem Stuckgips bei Lagerung in verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten*. An aus kesselgebranntem Stuckgips durch Anmachen mit 0,64 Gewichtsteilen W. hergestellten Versuchskörpern wurde der Einfl. des Alterns bei Einheitslagerung nach Din 1164, der Einfl. der Lagerung bei verschied. relativer Luftfeuchtigkeit bei gleichem Prüfungsalter, der Lagerung bei verschied. hoher Lufttemp. u. die Abhängigkeit der Festigkeit vom Feuchtigkeitsgeh. des abgeundenen Gipses untersucht. Der Stuckgips hat seine Festigkeit unmittelbar nach dem Abbinden, etwa nach 1 Stde. prakt. erreicht u. diese zunächst nur wenig verändert; erst im Bereich von ca. 0% Feuchtigkeit erfolgt ein erheblicher Anstieg der Biegedruck- u. Zugfestigkeit. Die höchsten Festigkeiten wurden bei einer D. von 1,115 an Prismen festgestellt, die nach der Herst. 3 Tage in einem geheizten Arbeitsraum u. dann 5 Tage bei 50° gelagert waren. Eine Unters. über das hygroskop. Gleichgewicht von abgeundenem Gips zeigt,

daß die Gipskörper bei Luftfeuchtigkeiten zwischen 20—80% völlig austrocknen, nur mit verschied. Trockengeschwindigkeit. (Zement-Kalk-Gips 2. 152—55. Aug. 1949. Stuttgart-Bad Cannstatt.) HENTSCHEL. 6226

Ferro Enamel Co., Cleveland, übert. von: Eugene E. Boyant, Bedford, O., V. St. A., *Porzellanemail*. Die ganze Emailoberfläche oder ein Teil von ihr wird während oder vor der Behandlung im Emailierofen mit feinst gemahlenem feuerfestem Material (Ton, Kaolin, Feldspat, Al- oder Zr-Silicat) besprüht, das unsmelzbar bleibt. Dadurch bleibt die Emailoberfläche zwar glatt, weist aber eine matte, fein ausgearbeitete Tüpfelung auf. (A. P. 2 466 682 vom 27/5. 1944, ausg. 12/4. 1949.) BEWERSDORF. 6213

Max Hauser, Zürich, Schweiz, *Herstellung von Metallteilchen enthaltenden geformten keramischen Körpern aus plastischer Masse*. Eine Mischung aus 20 (Gew.-%) feuerfestem Tonpulver u. 80 gepulvertem Magnetit wird zu einer plast. M. angefeuchtet u. daraus ein Körper geformt. Dieser wird zunächst zur Vertreibung des Hydratwassers aus den Hydro-silicaten auf 700° erhitzt, wodurch er porös wird. Dann wird die Temp. auf 800° erhöht, ein reduzierendes Gas eingeführt, wodurch Fe_2O_3 in dem porösen Gegenstand so vollständig wie möglich zu metall. Fe red. wird. Dadurch wird die Temp. im Ofen hinreichend erhöht, um die M. zum Sintern zu bringen u. die Einzelteile fest aneinander zu binden. An Stelle von Fe_2O_3 können Oxyde von Cu, Ni, W, Mn, Cr, Mo; an Stelle von feuerfestem Ton gewöhnlicher Ton, Kaolin, Steatit oder Bentonit Verwendung finden. Flussmittel wie Feldspat, $B(OH)_3$ oder Borate sind oft als Zusatz wünschenswert, um eine niedrigere Sintertemp. zu erreichen oder Oxydrückstände aus den Metallteilchen besser zu vertreiben. (A. P. 2 467 528 vom 2/9. 1944, ausg. 19/4. 1949, Schwz. Prior. vom 24/5. 1943.) BEWERSDORF. 6217

Robinson Clay Product Co., Akron, übert. von: Emanuel A. Hertzell und Richard H. Anderson, Dover, O., V. St. A., *Feuerfestes Material*, das sowohl als feuerfester Mörtel verwendet als auch zu Steinen geformt in ungebranntem Zustand vermauert werden kann. Es besteht aus ca. 82,5 (%) gemahlener Schamotte, ca. 5 plast. Ton, ca. 12 fl. Na-Silicat (1 [Teil] $Na_2O : 3,9 SiO_2$) u. 0,5 Na_2SiF_6 . Die feuerfeste M. wird beim Trocknen auf 100° außerordentlich fest. (A. P. 2 480 577 vom 9/5. 1945, ausg. 30/8. 1949.) REINHART. 6219

Master Builders Co., Cleveland, übert. von: Donald R. MacPherson, University Heights, Ohio, V. St. A., *Zementmischung*. Beim Mahlen von Zement werden dem Klinker 0,005—0,5 Gew.-% Sebacinsäure, deren Salze oder Alkylester zugesetzt. Hierdurch wird nicht nur das Mahlen erleichtert, sondern man erhält zugleich einen Zement, der bei seiner späteren Verarbeitung einen frostbeständigen Baustoff liefert. (A. P. 2 478 831 vom 13/10. 1945, ausg. 9/8. 1949.) HANS HOFFMANN. 6223

Walter Thalhofer, Zürich, Schweiz, *Abbindefähiger Anhydrit (I)*. Dem an sich wertlosen I kann man eine Abbindefähigkeit erteilen ohne vorheriges Brennen, wenn man ihn in feingemahlenem Zustand mit einer wss. Lsg. anrührt, die kleine Mengen von Sulfaten, auch sauren oder Doppelsulfaten, enthält. So behandelter I zeigt nach Vermischen mit Sand im Verhältnis 1 : 2 annähernd die Festigkeit eines Portlandzements. So binden z. B. 100 kg feingemahlener I, die mit 25—30 Liter W., die 0,05 Gew.-% Cu-Sulfat enthalten, angerührt sind, nach Zumischen von Sand (1 : 1 oder 1 : 2) nach ca. 24 Stdn. völlig ab. (Schwz. P. 259 772 vom 3/10. 1947, ausg. 1/7. 1949.) STARGARD. 6227

VII. Agrikulturrehemie. Schädlingsbekämpfung.

A. B. Rubaschow, *Über die Genesis der wasserfesten Struktur und ihre Rolle bei der Fruchtbarkeit des Bodens*. Die wasserbeständigen Aggregate verschied. Böden zeigen in physikal.-chem. Hinsicht starke Verschiedenheiten. Die Ausbildg. der Bodenstruktur ist nicht nur von dem Gesamtgeh. an Humus abhängig, sondern auch von dem Geh. an locker gebundenen Humusstoffen. Sie hängt ferner einerseits von der Menge u. Beschaffenheit des Materials ab, welches der Aggregation unterliegt, andererseits von der Menge u. Beschaffenheit des verkittenden Materials. Bei einer ungenügenden Menge des koll. mineral. Teils u. einem Überwiegen der größeren Skelettraktion bildet sich die Wasserbeständigkeit der Krümel ebensowenig aus, wie bei einer ungenügenden Menge von wirksamer organ. Substanz. Der Geh. an aufnehmbaren Pflanzennährstoffen — Stickstoff, Phosphorsäure u. Kali — ist in den wasserbeständigen Krümeln höher als im Gesamtboden. Die wasserbeständigen Krümel sind daher nicht nur für die physikal. u. physikal.-chem. Eigg. des Bodens ausschlaggebend, sondern auch für seinen Nährstoffhaushalt. (Почвоведение [Bodenkunde] 1949. 129—39. März. Ukrain. Inst. für Hydrotechnik u. Meliorationen.) JACOB. 6302

M. B. Russell, *Methoden zur Messung der Bodenstruktur und Belüftung*. Strukturmessungen auf Grund der Bodenporosität: Gesamtporosität, Porengrößenverteilung,

Strukturmessungen auf Grund der Bodenaggregate: Aggregatgrößenverteilung, Aggregatstabilität. Andere Strukturmessungen: Penetrometer-, Dynamometer-, Kompressibilitätsverfahren. Methh. zur Best. der Bodenbelüftung: Zus. der Bodenatmosphäre, O-Belieferung, Oxydation-Reduktion. (Soil Sci. 68. 25—35. Juli 1948. Cornell Univ.)

SCHEIFELE. 6302

K. Opitz, *Düngungsversuche auf Sandboden*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. I. 265.) In 12jährigen Verss. auf einem sauren Sandboden wurde durch Anwendung von Stalldung, jedoch nicht bei Gründüngung, eine Verbesserung des p_H -Wertes erzielt. Tiefe Bodenbearbeitung hatte selbst auf dem leichten Boden eine gute Auswrkg. u. erhöhte die Kalkwrkg., jedoch wurde der Stalldung besser bei flacher Bearbeitung ausgenutzt. Während die Parzellen ohne Düngung gegen Ende der Versuchsperiode prakt. keine Ernten brachten, konnte bei den Parzellen mit ausschließlich mineral. Volldüngung für 9—10 Jahre eine gleichbleibende Leistungsfähigkeit festgestellt werden. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 45. 232—44. 1/7. 1949.)

RABIUS. 6304

B. D. Bolas, *Manganmangelerscheinungen bei Kartoffeln*. Bericht über dreijährige Verss. (1946—48) auf alkal. Alluvialböden. Es wurde nachgewiesen, daß bei Ggw. von akt. CO_2 erhebliche Auswaschungen stattfinden, wodurch der Boden- p_H von 8,5 auf 6,0 anstieg u. erhebliche Mengen Mn-Salz mit ausgewaschen wurden. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., East Malling, Kent 36. 99—100. 1948, ausg. Okt. 1949.) GRIMME. 6304

G. W. Cooke, *Düngemittelanwendung bei Kartoffeln*. Die vom Vf. durchgeführten Unterss. über die beste Meth. der Anwendung pulveriger Düngemittel bei Kartoffeln ergaben Übereinstimmung mit früheren amerikan. Befunden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen niedergelegt u. durch eine Schilderung der Wetterverhältnisse ergänzt. Mit Rücksicht auf das Risiko einer Wachstumsschädigung sollten in trockener Jahreszeit das Düngemittel nicht in direktem Kontakt mit dem Saatgut verwendet werden. (J. agric. Sci. 39. 96—103. Jan. 1949. Chemistry Dep., Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts.)

FAHRENHOLZ. 6304

R. B. Ferro und **H. Trefor Jones**, *Düngung der Kartoffeln auf Moorland*. Anbau Verss. von Kartoffeln auf Hochmoorland (600 m ü. M.) zeigten, daß diese Böden einen großen Mangel an Kali aufwiesen, u. daß durch dessen Zugabe in Form von KCl eine bedeutende Steigerung der Erträge erzielt werden konnte. Sogar wenn kein Superphosphat gegeben wurde, führten Gaben von 6 Ztr. Ammonsulfat u. 3 Ztr. KCl pro Morgen zu einer mehr als doppelten Ertragsteigerung. Eine Zugabe von ersterem in Abwesenheit von KCl verringerte die Erträge. (Agriculture [London] 56. 32—34. April 1949.) WALCKER. 6304

Walter C. Jacob, **C. H. van Middleem**, **W. L. Nelson**, **C. D. Welch** und **N. S. Hall**, *Aufnahme von Phosphor durch Kartoffeln*. In Verss. in Long Island u. in N. Carolina wurde unter Verwendung von ^{32}P als Testelement der Einfl. von P-Niveau u. Anwendungsstärke auf die P-Aufnahme durch Kartoffeln untersucht. Resultate: % P in Pflanze nahm mit der Anwendungsstärke zu. Kartoffeln enthielten höheren Anteil an Dünger-P auf P-armen als auf P-reichen Böden. Mit zunehmender Anwendungsgeschwindigkeit nahm die aus dem Dünger absorbierte Gewichtsmenge P_2O_5 zu. (Soil Sci. 68. 113—20. Aug. 1949. Cornell Univ. & North Carolina, Agric. Expt. Stat.)

SCHEIFELE. 6304

R. G. Davies und **J. K. Eaton**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die oicidie Wirksamkeit von Nitrophenolemulsionen*. Als Versuchsmittel dienten DNC (2,4-Dinitro-6-methylphenol); DNOCHP (2,4-Dinitro-6-cyclohexylphenol) u. 2,4-Dinitro-6-methylphenylacetat bei p_H 4, 6, 7, 8 u. 10, als Versuchsschädling wurde Aphis pomi Deg. verwendet. Es ergab sich, daß die Toxizität der Alkalisalze geringer ist als die der freien Phenole. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., East Malling, Kent 36. 111—17. 1948, ausg. Okt. 1949.)

GRIMME. 6312

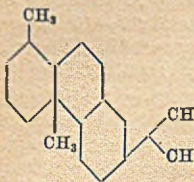
H. Bausch, *Schädlingsbekämpfung und Desinfektion mit neuen Mitteln und Methoden*. Übersicht über die Bekämpfung von Schädlingen (Kornkäfer) mit DDT, Gammexan (666), E 605 u. UV-Bestrahlung, ferner mit „Quats“ (quaternäre organ. Ammoniumverb.), bei denen die p_H -Abhängigkeit zu beachten ist. Bedeutsam ist die Feststellung, daß die Wrkg. von Konservierungsmitteln, wie Salicylsäure, Benzoesäure u. SO_2 vom spezif. optimalen p_H u. vom Dissoziationsgrad des Antiseptikums abhängt. (Brauerei 3. 217—18. 22/10.; 222. 29/10.; 226. 5/11. 1949.)

WALCKER. 6312

Dérivés Résiniques & Terpéniques, Frankreich, *Neue Insekticide, Fungicide, Baktericide, Parasitenbekämpfungsmittel für Landwirtschaft, Haushalt, Veterinärmedizin, Pharmazie*. Die Halogen-, Hydrochlorid-, Hydrobromid-, Jod-, Schwefelderivv. von ein- u. zweikernigen, mono- oder polymeren, hydrierten oder nicht hydrierten Terpenen werden als Emulsionen, Suspensionen oder Lsgg., gegebenenfalls auch zusammen mit staub-

förmigen Stoffen, z. B. anderen Insekticiden, Talk, Kaolin usw. verwendet. Sie lassen sich durch hydrierte oder nicht hydrierte Terpenalkohole oder ihre Derivv. aktivieren. — Ein Chlorierungsprod. von mono- u. bicycl. Terpenen, das u. a. α -Bornylchlorid, β -Dichlor-2,6-camphan u. Dipentenhydrochlorid enthält, wird im Mengenverhältnis 3:3:4 mit Terpenalkoholen u. Emulgiermittel gemischt. — Weiter genannt: Chlorierungsprod. von Cymol; 1,4-Dichlor-p-menthan, 8-Chlormenthan, Limonenmonohydrochlorid. (F. P. 942 388 vom 19/2. 1947, ausg. 7/2. 1949.) DONLE. 6313

Dérivés Résiniques & Terpéniques, Frankreich, *Herstellung neuer Insekticide, Baktericide, Fungicide, Parasitenbekämpfungsmittel für Landwirtschaft, Haushalt, Veterinärmedizin und Pharmazie*. Man verwendet Halogenderivv. von Kolophonium oder durch Decarboxylierung von Kolophonium erhaltenen Harzölen, die hydriert oder nicht hydriert sein können. Die Ausgangsstoffe entsprechen der nebenst. allg. Struktur, wobei die 2 Doppelbindungen sich in verschied. Stellungen befinden können. Die Anlagerung von Cl ist ziemlich schwierig. Man dehydriert daher bei diffusum Licht oder in Ggw. eines Katalysators, wie Fe, einen, zwei oder alle drei Ringe u. gelangt dann zu Substitutions- oder Additionsprod.; die Chlorierung wird zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsm. vorgenommen. Die Prodd. lassen sich mit Trägerstoffen u. in Ggw. von Terpenalkoholen mit Emulgiermitteln vermischen. — Beispiel: 40% chloriertes Harzöl, 20% Terpenalkohole, 40% Emulgiermittel. (F. P. 942 389 vom 19/2. 1947, ausg. 7/2. 1949.) DONLE. 6313



André Paul Chambionnat und André-Jean-Marie Bruyneel, Marokko, *Insekticide, Fungicide, Antiseptica, Kryptogamenbekämpfungsmittel und Konservierungsmittel*, bestehend aus verd. Zubereitungen von gesätt. oder ungesätt., aliphat. oder aromat. Nitrilalkoholen u. ihren Derivaten. Während die niedrigsten Glieder dieser Reihe, nämlich Äthanol- u. Propanolnitrile, noch wenig wirksam sind u. zur Polymerisation neigen, eignen sich die Methylpropanolnitrile schon besser; ausreichende Lipidlöslichkeit u. insekticide Wrkg. zeigen die Verbb. mit vier- u. mehrgliedriger unverzweigter C-Atomkette. Die insekticide Wrkg. wächst bei gegenseitiger Annäherung der Alkohol- u. Nitrilgruppen u. erreicht ihr Maximum in den α -Nitrilalkoholen u. in den ungesätt. Nitrilalkoholen; sehr gute Lipidlöslichkeit weisen die sich von Fettaldehyden, wie Önanthaldehyd, ableitenden oder die durch Halogen usw. substituierten Nitrilalkohole auf. Geeignete Verbb. sind 2-Äthylpropanol-(2)-nitril, 3-Dichlor-2-methylpropanol-(2)-nitril, 3-Trichlorpropanol-(2)-nitril, Pentanol-(2)-nitril, 1-Chlor-3-trichlorpentanol-(2)-nitril (?). Die Prodd. lassen sich mit inerten pulverförmigen Stoffen verdünnen, in W. emulgieren, in Fl. lösen u. sind für Menschen u. Säugetiere völlig unschädlich. — Beispiele: 93% Talk, 5% K-Alaun, 2% 3-Dichlor-2-methylpropanol-(2)-nitril; oder: 1% ig., wss. Emulsion chlorierter Propanol-(2)-nitrile mit 5% sulfoniertem Ricinusöl u. 10% Diäthylenglykol, usw. (F. P. 945 120 vom 16/4. 1947, ausg. 26/4. 1949. Marokkan. Prior. 1/2. 1947.) DONLE. 6313

Technique Chimique Belge Soc. An. und Paul Bries (Erfinder: E. Chapiro), Belgien, *Herstellung geruchloser Derivate und Zubereitungen aus technischem Hexachlorcyclohexan* durch Zerstörung der als Geruchsträger wirkenden Verunreinigungen, bes. mit Hilfe von Oxydationsmitteln, wie HNO_3 , in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren. Die antiparasitäre Wrkg. wird nicht beeinträchtigt. Ausführungsbeispiel. — Auch andere chem. Rkk., ferner Behandlung mit Wasserdampf im Vakuum führen zum Ziel. (F. P. 945 947 vom 29/4. 1947, ausg. 18/5. 1949. Belg. Prior. 22/2. 1947.) DONLE. 6313

Henry Agard Wallace and Earl Norman Bressman, Corn and corn growing. 5th ed. Rev. by J. J. Newlin and others. New York: John Wiley and Sons. 1949. (431 S.) \$ 4.50.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Günther Flüge, *Viscositätsmessungen von Erzträben*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. II. 574.) Erörtert werden Bau u. Arbeitsweise eines Rührviscosimeters u. Entmischungsvorgänge als Grundlage seiner Verwendung des Mahl- u. Klassierprozesses. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 174–77. Juni 1949. Aachen.) HABEL. 6360

Anton Pomp und Max Hempel, *Wechselfestigkeit und Kerbwirkungszahlen von unlegierten und legierten Baustählen bei +20° und -78°*. Die Stähle wurden unter ruhender, schlagartiger u. wechselnder Beanspruchung geprüft. Die Dauerverss. wurden an glatten Vollstäben u. an Proben mit ringförmigem Spitzkerb unter Zug-Druck-Wechselbeanspruchung durchgeführt. Bei Vollstäben tritt mit fallender Temp. eine Erhöhung der bei gleicher Lastspielzahl ertragbaren Wechselbelastung ein; für Kerbstäbe sind die Änderungen im Verlauf der WÖHLER-Linien gering. Durch die Temp. von -78° wird Streckgrenze, Zugfestigkeit u. Brinellhärte erhöht u. die Kerbschlagzähigkeit vermindert. Beim Über-

gang zu tiefen Temp. tritt keine Minderung der Wechselfestigkeit für glatte u. gekerbte Stäbe ein. Für die Lastspielzahlen des Zeitfestigkeitsbereiches ergibt sich im Verlauf der Wechselbelastungs-Zugfestigkeits-Kurven keine grundsätzliche Änderung gegenüber denen des Wechselfestigkeitsbereiches. Die Kerbwirkungszahlen nehmen mit wachsender Lastspielzahl zu. Durch Temp. bis -78° werden die Kerbwirkungszahlen der Versuchsstäbe nur gering beeinflusst. Ferner wird kurz berichtet über die angenäherte Best. der Grenzspannungslinien im Dauerfestigkeitsschaubild unter Verwendung der für die jeweilige Prüftemp. geltenden Werte von Streckgrenze, Zugfestigkeit u. Wechselfestigkeit. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 53—66. Jan./Febr. 1950. Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.)

HABEL. 6410

C. R. Austin, *Die Erzeugung von Schalenhartguß durch Tellur*. Im Gegensatz zu sonstigen Carbiddbildnern weist Te folgende Abweichungen auf: 1. Der zur Erzeugung einer Hartgußschale notwendige Te-Geh. ist sehr klein. 2. Carbiddbildner erzeugen Carbide u. meliertes Gefüge in den nicht abgeschreckten Teilen, während Te keine Carbide bildet, eine begrenzte Schrecktiefe erzeugt u. das Kerngefüge nicht beeinflusst. 3. Die Menge massiver Carbide in der Schreckzone wird erhöht, wodurch Härte u. Widerstand gegen Verschleiß ansteigen. 4. Ein Übergang, wie er sonst beobachtet wird, tritt meist nicht auf. 5. Beim Umschmelzen geht die Wrkg. des Te verloren, so daß eine gesonderte Lagerung des Bruchs entfällt. 6. Die Verwendung von Kokillen ist bei Te nicht notwendig. Da Te (F. = 449°) erst bei 1388° verdampft, kann es in Pulver- oder Kugelform, 99%ig mit organ. Bindern oder als Cu-Te (bis zu 50% Te) in die Pfanne eingebracht werden; vielfach wird das Pulver in Cu-Blech eingepackt zugesetzt. Außerdem kann Te in der Kern- oder Formschlichte oder als Impregnation in der Modellsandschicht (0,5% Te) verwendet werden. An zahlreichen Abb. von Brüchen ist die Wrkg. von Te, in verschied. Form angewendet, auf die Härtetiefe gezeigt. Te-Schlichte besteht aus 32 (%) Te, 60 SiO₂, 6 Al₂O₃, 2 Fe₂O₃, wovon 450 g in 4 Liter W. aufgeschwemmt werden u. unter dauerndem Rühren Graphit zugesetzt wird bis eine D. von 27° Bé erreicht ist. Vor Gebrauch erfolgt Zusatz von 15 cm³ Kernbinder in heißem W. gelöst. Pfannenzusätze liegen je nach Bedarf zwischen 0,005—0,1% Te. Für verschied. Gußeisenklassen wird die günstigste Verwendung von Te (legiert, Schlichte oder Formsand) behandelt. (Foundry 77. Nr. 7. 74—77. 228—34. Juli 1949. New Rochelle, N. Y., Meehanite Metal Corp.)

KRÄMER. 6410

K. G. Lewis, *Das Schweißen von Hochdruckluftbehältern, metallurgische und mechanische Erwägungen*. Das Material für Hochdruckluftbehälter wird im bas. Lichtbogenofen erschmolzen mit folgender Zus.: 0,25—0,35 (%) C (meist 0,25—0,30), 3,5—4,5 Ni, 0,6 bis 1,0 Cr u. 0,40—0,70 Mo. Im vergüteten Zustand hat die Querprobe mindestens 87 kg/qmm Streckgrenze, 102—117 kg/qmm Festigkeit, 14% Mindestdehnung, 3,6 mkg Mindestkerbzähigkeit nach IZOD. Zur Vermeidung von Rissen in den geschweißten Kehlnähten wird Anwärmen, besser aber die Verwendung austenit. Elektroden empfohlen. Ferner werden Angaben gemacht über das Gefüge, die Aufhärtung neben der Schweißnaht u. Untersuchungsergebnisse der mechan. Erprobung. (Metallurgia [Manchester] 40. 77—87. Juni 1949.)

STEIN. 6410

Jean Hérougel, *Einfluß der Erstarrungsbedingungen auf Struktur und Verteilung der Gefügebestandteile bei Aluminium-Blockguß*. Der Vf. behandelt die bei gerichteter Wärmeabfuhr entstehenden Strukturen u. weist auf die Nachteile der sogenannten „Basaltstruktur“ hin: Anisotropie verbunden mit niedrigen Festigkeitseigg.; Schwächung des Kornverbandes durch dendrit. Struktur; Ansammlung von Verunreinigungen zwischen den Dendriten, die bei plast. Verformung Anlaß zu Ribbildg. geben; Weiterbestehen der Struktur auch nach der Verformung, bes. beim Walzen. Als Gegenmittel werden schnelles Abkühlen, Ausschalten von Wärmestauungen, niedrige Gießtemp., Vermeiden von Überhitzungen sowie Impfen mit Ti, Cr oder Zr genannt. Für eine Cu-Cd-Legierung wird am Beispiel einer schlecht schließenden, geteilten Kokille für Rundblöcke gezeigt, daß der Grat Anlaß zu gerichteter Kristallisation in dem sonst gesunden Block geben kann. Bei großen Stranggußquerschnitten muß die Abkühlungsgeschwindigkeit vermindert werden, um Spannungen zwischen Randzone u. Mitte zu vermeiden. Andererseits behindert schnelle Abkühlung das Auftreten von Schwindungshohlräumen u. Seigerungen in der Blockmitte. Für Al-Legierungen wurde die an Sn-Bronze gemachte Beobachtung bestätigt, daß höhere Gasgehh. die umgekehrte Blockseigerung begünstigen. (Fonderie 1949. 1618—22. Juni 1949.)

KRÄMER. 6442

Jean Duport, *Entgasung von Leichtmetallschmelzen mit trockenem Stickstoff*. In einer untereutekt. Al-Si-Legierung mit 9—9,5 (%) Si u. 0,35—0,55 Co wurden bei 760° durch 4 Min. währendes Einleiten feuchter Preßluft starke Gasaufnahme erzeugt, dann die Schmelze 8 Min. mit einer N₂-Menge von 6 Liter/Min. begast, dann nochmals 7 Min. lang 5 Liter/Min. durchgeleitet. Durch Erstarrenlassen von Proben im Vakuum wurde

für den unbegasten Zustand u. die anderen Stufen festgestellt: unbegast dicht, feuchte Luft, starke Porosität, 1. N₂-Begasung Abnahme der Porosität, 2. N₂-Begasung keine weitere Abnahme. Eine Fortführung der Begasung über 8 Min. hinaus hatte also bei der hier vorliegenden, allerdings ungewöhnlich hohen Gasaufnahme keine weitere Entgasungswirkung. 12 Löcher von 1,5 mm Durchmesser im Begasungsrohr verursachten noch zu starke Badbewegung; diese zieht Oxyde in die Schmelze ein. Für N₂-Begasung wird eine Salzdecke aus 90 (%) KCl-NaCl, 10 CaF₂, bzw. eine andere aus 40 NaCl, 45 KCl u. 15 NaF empfohlen. (Fonderie 1949. 1709—11. Aug.) KRÄMER. 6442

F. Sauerwald, *Über den Einfluß des Rührens auf Kornfeinheit von erstarrenden Leichtmetallschmelzen und die Eigenschaften von Leichtmetallwerkstoffen*. Die Verss. befassen sich mit einer Rührbehandlung im Erstarrungsgefäß bzw. im Schmelz- oder Gießgefäß. Im 1. Fall, bei dem verschied. Al-Mg-, Al-Cu-Mg-, Mg-Al- u. Mg-Mn-Legierungsschmelzen untersucht wurden, zeigte sich stets eine wesentliche Kornverfeinerung. Die mechan. Eigg. waren jedoch in vielen Fällen schlechter als bei Legierungen, die in Ruhe erstarrt waren. Im 2. Fall wurde eine Mg-Legierung mit Mn, Si u. Zn einmal mit u. einmal ohne vorheriges Rühren vergossen. Bei der gerührten Probe zeigte sich größere Kornfeinheit u. die mechan. Eigg. waren besser. Bei Mg ohne jeden Zusatz traten diese Wrkgg. nicht ein. Bei einer Mg-Si-Legierung war der Einfl. des Rührens auf die Kornfeinheit uneinheitlich, während die mechan. Eigg. eine Verschlechterung erfahren hatten. Ähnlich verhielt sich eine Legierung mit 4 (%) Al, 3 Zn, Rest Mg bzw. 9 Al, Rest Mg. Bei einer Legierung mit 9 Al, 0,4 Zn, Rest Mg war das Korn etwas feiner, während die Festigkeitseigg. erheblich besser waren. Zum Schluß wird über das Verh. einiger Al-Legierungen berichtet. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird angenommen, daß labile ungünstig kristallisierende Legierungen durch das Verf. verbessert werden können. (Metall 3. 414—15. Dez. 1949. Halle/S.) GEISLER. 6442

H. Kostron und A. Müller-Busse, *Gefügeaufbau und Eigenschaften der Wärmeinflußzone geschweißter Al-Cu-Mg-Preßprofile*. Es wurden die Gefügetypen untersucht, welche an autogen bzw. im Lichtbogen geschweißten ausgehärteten Preßprofilen aus einer Al-Legierung mit 4,07 (%) Cu, 0,96 Mn, 1,39 Mg, 0,67 Si u. 0,52 Fe mit einer Brinellhärte von 140 kg/mm² auftraten. Nach jeder Seite von der Schweißnaht weg ergaben sich ein oder zwei voneinander getrennte Zonen, die einem Härteminimum u. stärkster Dunkel-färbung beim Ätzen entsprachen. Die in der Nähe der Raupe liegenden Zonen sind auf Entmischungsvorgänge zurückzuführen, die durch die Schweißwärme hervorgerufen werden. Die Heterogenitätszonen sind die elektr. geschweißten Profilen wesentlich schmaler u. weniger ausgeprägt als bei Autogenschweißung. Während 30 Tagen in 1%ig. Citronensäurelsg. durchgeführte Korrosionsverss. ergaben eine bes. Anfälligkeit der dunkelgefärbten, also heterogenen Zonen, wo starker Lochfraß sowie überkrist. Korrosion u. Scheidekorrosion festgestellt werden konnte. Demzufolge war bei der Autogenschweißverb. ein bevorzugter Angriff neben der Naht zu beobachten, während bei der Elektroschweißung, wo die Entmischungszonen u. Härte minima nicht so ausgeprägt waren, keine wesentliche Anhäufung der Korrosionsstellen neben der Raupe auftrat. (Metall 4. 41—48. Febr. 1950. Hannover, Vereinigte Leichtmetallwerke G.m.b.H.) MEYER-WILDHAGEN. 6442

Franz Klein, *Über die auftretenden Verlustquellen im Herstellungsgang von Blechen der Al-Cu-Mg-Legierung Cu 30*. Aus Vergleichsverss. mehrerer Leichtmetallwerke über die Verluste bei der Herst. von 1 mm-Blechen der Cu-sparenden Duralumin-Legierung Cu 30, die 3,1—3,3 (%) Cu, 0,6—0,7 Mn, 0,3—0,5 Fe, 1,3—1,4 Mg, 0,4—0,5 Si, Rest Al enthält, ergibt sich ein Einblick in die Größe dieser Verluste bei den einzelnen Verarbeitungsstufen vom Einschm., Gießen, Warm- u. Kaltverformung bis zum fertigen Blech. Es kann im Durchschnitt mit einem Ausbringen von 60% des Materialeinsatzes gerechnet werden, wenn der Einsatz aus etwa 25% Hütten-Al, 20% Umschmelz-Al u. 55% Blechsrott besteht. Ein Vergleichsvers. neuerer Zeit bei Verwendung von ausschließlich Schrott ergibt brauchbare Cu-30-Bleche bei einem Ausbringen von durchschnittlich 55%, bezogen auf den Schrotteinsatz. (Metall 4. 54—55. Febr. 1950. Berlin.) MEYER-WILDHAGEN. 6442

E. F. Göbel und W. Marfels, *Die wichtigsten Kennwerte der Werkstoffe*. Erläuterung der Begriffe u. der Bedeutung in der Praxis von Zugfestigkeit, Streckgrenze, Elastizitätsgrenze, Bruchdehnung, Elastizitätsmodul, Einschnürung, Härte u. Zähigkeit. (Techn. Handwerk 4. 181—82. Sept. 198—200. Okt. 1949.) HABEL. 6480

Alfred Krisch, *Prüfung der Dauerfestigkeit der Eisenwerkstoffe und Nichteisenmetalle*. Nach einer Übersicht über die gebräuchlichen Prüfverf. für das Verh. der Werkstoffe in der Wärme (Beschreibung der Fließkurve, Ermittlung der bleibenden Dehnung oder der Dehngeschwindigkeit im Langzeit- oder Kurzvers.) u. Erörterung der verformungsarmen Brüche wird ein Vorschlag für die Prüfung der Dauerstandfestigkeit gemacht. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 395—99. Nov./Dez. 1949. Max Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABEL. 6480

H. A. Unkel, *Mikrohärtemessung*. Arbeitsweise u. Bauart eines neuen einfachen Instrumentes werden beschrieben. (Metal Ind. [London] 75. 431—32. 18/11. 1949.)

GEISSLER. 6480

Gerhard Naeser und Werner Pepperhoff, *Verfahren zur Ermittlung der Schmelztemperatur im blasenden Konverter*. Nach Erörterung der bisherigen Verss. zur Entw. einer meßtechn. Überwachung für den Thomasbetrieb wird ein Verf. zur objektiven Best. der Schmelzentemp. im blasenden Konverter beschrieben. Die aus einer Winddüse des Konverterbodens austretende Metallstrahlung wird mit 2 Photozellen verschied. spektraler Empfindlichkeit gemessen. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Photoströme wird die Farbtemp. mit einem elektr. Rechengerät ermittelt u. registriert. Das Gerät zur Registrierung der Farbtemp. wird beschrieben. (Stahl u. Eisen 70. 22—24. 5/1. 1950. Duisburg-Huckingen.)

HABEL. 6480

Gerhard Naeser und Günther Engels, *Zur Strahlungsanalyse vom flüssigem Stahl*. Erörtert werden die Bedeutung der Temperaturmessung u. der Strahlungsanalyse für die Stahlherst., der Stand der Meßtechnik, Verss. zur Ermittlung der techn. Meßmöglichkeiten u. der Einfl. verschied. Legierungselemente auf die Bldg. von Oxydfilmen u. auf die Strahlung. Besprochen wird auch die Änderung der Strahlen während des Schmelzverlaufs bas. Siemens-Martin-Schmelzen. (Stahl u. Eisen 69. 508—14. 21/7. 1949. Duisburg-Huckingen.)

HABEL. 6480

W. M. Tagejew, *Methode zur Untersuchung der dendritischen Inhomogenität von Legierungen*. Mit Quarzsand unter Zusatz von Borsäure (2%) bedeckte Proben aus Stahl mit 1,08 (%) C, 0,16 Mn, 0,022 S u. 0,017 P wurden in einem Kohlenrohr auf 1350° erhitzt, bei dieser Temp. 6 Stdn. gehalten u. darauf schnell abgekühlt. Während dieser Glühung waren die an den Stirnseiten ausgehöhlten Proben mit einem fl. Metall gefüllt. Nach der Glühung wurden die Proben quer durchgeschnitten. Es wurden an ihnen S-Abdrücke gemacht u. von verschied. Stellen Späne zur chem. Analyse entnommen. Die Resultate der chem. Analyse zeigen, daß die fl. Lsg. aus den Zwischenräumen der Dendriten bei 1350° etwa 2mal mehr C, S u. P enthielt, als die feste Phase, die sich mit der fl. Lsg. im Gleichgewicht befindet. Der Mn-Geh. in den fl. u. festen Phasen war prakt. gleich. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 675—77. 1/8. 1949.)

HOCHSTEIN. 6480

H. Schrader, *Ausbildung der Stirnabschreckprobe nach Jominy bei kleinen Stahlabmessungen*. Nach allg. Erörterungen der Vor- u. Nachteile der Probe zur Beurteilung der Härtebarkeit wird für die Prüfung von Stahlabmessungen, die kleiner sind als die Normalprobe von 25 mm Durchmesser, u. zwar bis zu 3 mm Durchmesser herab, wird ein geeignetes Verf. angegeben, das in der Einfügung von Einsätzen in eine der Normalprobe entsprechende Weicheisenfassung besteht. Dieses abgeänderte u. das n. Prüfverf. werden für verschied. Schmelzungen der gebräuchlichen Vergütungsstähle, u. zwar unlegierte Stähle, Mn-, Si-Mn-, Mn-V- u. Cr-V-Stähle, verglichen, wobei das abgeänderte Verf. sich als brauchbar erwies. (Werkstatt u. Betrieb 82. 329—34. Sept. 1949.)

HABEL. 6480

Alfred Schaal, *Röntgenographische Untersuchungen über das Verhalten der Werkstoffe bei Schwingungsbeanspruchung*. Röntgenograph. Unters. bei stat. u. dynam. Zug-Druckbeanspruchung an spannungsfreigelegühten Proben aus legiertem Stahl ergaben, daß im Gegensatz zum einsinnigen Zug- bzw. Druckvers. beim stat. Zug-Druckvers. Druckeigen- spannungen auftreten, wodurch schon früher röntgenograph. Fließen auftritt, u. daß bei reinen Schwingungsbeanspruchungen größere Druckeigen- spannungen u. daher frühere Fließerscheinungen bzw. Bruchrisse entstehen. Eine Wechselbeanspruchung mit Vor- spannung erzeugt geringe Eigen- spannungen, bei Zugvorspannung Druck- u. bei Druck- vorspannung Zug- Eigen- spannungen. Bei eigen- spannungsbehafteten Proben tritt unter Schwingungsbeanspruchung ein Abbau der Eigen- spannungen ein. Fließen bzw. Bruch- beginn treten bei derselben röntgenograph. ermittelten Höchstspannung auf. *Leichtmetall-* Legierungen ergeben bei der Schwingungsbeanspruchung grundsätzlich dasselbe Span- nungsverh. wie bei Stahl. (Z. Metallkunde 40. 417—27. Nov. 1949. Stuttgart, TH u. Max Planck-Inst. für Metallforschung.)

HABEL. 6484

L. Ss. Palatnik, *Röntgenographisches Verfahren zur Bestimmung von Überzugsdicken nach dem Verfahren der Überlagerung*. Vorgeschlagen werden neue Möglichkeiten u. Gleichungen für die Verwendung u. Berechnung des Röntgenverf. zwecks Best. der Dicke von Überzügen auf Stählen. Die vorgeschlagenen Methoden kann man auf solche Fälle anwenden, wo die Überzüge verwickelte chem. Verb., deren Struktur unbekannt ist, u. feste Lsgg., die aus Leicht- u. Schwermetallen bestehen, enthalten oder wo die Überzüge ein Gemisch aus einigen gleichmäßig verteilten Phasen bestehen. Es wird die Vorr. zur Aufnahme der Überlagerungsröntgenogramme erklärt u. das Verf. zur Ausmessung der Schichtdicke von Fe_3O_4 auf Stahl angewendet. Die effektive Dicke dieser Fe_3O_4 -Schicht,

die beim Brünieren von Stahl in einem Salzbad aus NaNO_3 u. NaNO_2 bei 135—140° bei einer Dauer von 20 Min. bis zu einer Stde. entsteht, liegt in den Grenzen von 0,5—1 μ . (Zаводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1043—54. Sept. 1949. Charkow, Univ.) HOCHSTEIN. 6484

L. Mullins, *Radiographische Untersuchungen von Schweißverbindungen im Betriebe*. Unter Hinweis auf zahlreiche Literaturstellen wird ein ausführlicher Überblick gegeben über die Eigg. u. die Erzeugung von Röntgen- u. Gammastrahlen. Es werden die Gesichtspunkte erörtert, die für die Anlage u. Ausstattung eines Röntgenlabors maßgebend sind. Anschließend wird auf die Unters. von Schweißungen eingegangen. Dabei wird gezeigt, wie die verschied. Arten der Schweißverb. röntgenograph. aufzunehmen sind. Bes. hervorgehoben werden Unters. beim Schweißen von Gußstücken. (Sheet Metal Ind. 26. 2193—2206. Okt. 1949. Hawow, Middlesex, Kodak Ltd.) GEISSLER. 6484

Heinz Höhle, *Erfahrungen und Entwicklung in der amerikanischen Drahtindustrie seit 1939*. Überblick. (Stahl u. Eisen 70. 41—51. 19/1. 1950. Lohne [Kr. Soest].) HABEL. 6490

Anton Pomp, *Fortschritte auf dem Gebiete des Kaltwalzens von Bandstahl im letzten Jahrzehnt*. Überblick über die Fortschritte im In- u. Ausland; eingegangen wird auch auf das Beizen, Glühen, Verzinken, Verzinnen u. Plattieren. — Ausführliches Schrifttumsverzeichnis. (Stahl u. Eisen 69. 863—79. 24/11. 1949. Aachen, Techn. Hochschule.) HABEL. 6490

G. Oehler, *Die Verarbeitung von Nichteisen-Metallblechen in der Stanzerei*. (Metall 3. 283—88. Sept. 1949. Hannover.) HABEL. 6490

Anton Pomp und Günter Gosche, *Die Anwendbarkeit der isothermen Härtung bei der Herstellung unlegierter Stahldrähte*. Stahldrähte mit 0,37, 0,50 u. 0,62% C wurden aus einer Abschrecktemp. von 925° bei Salzbadtemp. zwischen 300 u. 450° isotherm gehärtet u. patentiert u. dann mit einer Querschnittsabnahme von insgesamt 90,7% gezogen. Ziehkraft u. Festigkeitseigg. wurden gemessen. Außerdem wurden die Festigkeitseigg. von patentiert-gezogenem mit abschließend isotherm gehärtetem sowie schlußvergütetem Draht verglichen. Es zeigte sich, daß es nicht möglich ist, patentierten u. gezogenen Draht durch isotherm gehärtet-gezogenen oder abschließend isotherm gehärteten oder schlußvergüteten Stahldraht mit Erfolg zu ersetzen, falls gleichzeitig hohe Biegefähigkeiten u. Verwindzahlen des Werkstoffs verlangt werden. — Diskussion. (Stahl u. Eisen 70. 52—57. 19/1. 1950. Aachen bzw. Wetzlar.) HABEL. 6492

M. Ulrich und H. Glaubitz, *Festigkeits- und Verschleißigenschaften brenngehärteter Zahnräder*. Überblick über die verwendbaren Stähle. Verss. zeigten, daß brenngehärtete Zahnräder im Betrieb ein gutes Festigkeits- u. Verschleißverhalten ergeben. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 584—87. 15/11. 1949. Stuttgart bzw. Schlewecke/Nette.) HABEL. 6492

—, *Neue Anwendungsgebiete der Induktionserhitzung in der NE-Metallindustrie*. Überblick über die Vorteile beim Hart- u. Weichlöten, Glühen u. Verformen. Über die Bemessung der Frequenzen in bestimmten Fällen (Rundstäbe u. Rohre aus Al, rostfreiem Stahl u. Messing) u. die Stromquellen wird berichtet. (Metal Ind. [London] 75. 498—501. 9/12. 1949.) GEISSLER. 6492

G. Schultze, *Reinigung von Metalloberflächen*. Überblick über die bekannten Entfettungs- u. Beizverff. unter bes. Berücksichtigung des Beizens mit Sparbeizzusätzen u. deren Auswahl im Hinblick auf die zu beizenden Metalle oder Legierungen, über die Entfernung von Kesselstein u. Milchstein. (Werkstoffe u. Korros. 1. 26—33. Jan. 1950.) MARKHOFF. 6512

W. Savelsberg, *Beizen und Beizsäure*. Durch Verss. wird festgestellt, daß in vielen Fällen ein Beizen mit H_2SO_4 keine einwandfreie Galvanisierung zuläßt. Es wird ein Beizen mit 10%ig. HCl, gegebenenfalls unter Zusatz von 5% FeCl_3 , empfohlen. (Metalloberfläche 4. Ausg. B. 2. 12/1. 1950. Iserlohn.) HÖGEL. 6512

Pierre Tyvaert, *Das Beizen von Messing vor dem Vernickeln*. Beschränkt man sich auf die Entfernung der Oxyde, wird eine Beizlg. aus 1 Liter H_2SO_4 66° Bé u. 4—9 Liter W. hergestellt. In Holzbehältern mit Pb-Auskleidung kann die Lsg. bis auf 75° erwärmt verwendet werden, um die Wrkg. zu beschleunigen. HNO_3 arbeitet schneller, entwickelt jedoch nitrose Gase. Bei starker, oberflächiger Oxydation werden 400 cm^3 H_2SO_4 66° Bé, 200 cm^3 HNO_3 40° Bé in 1000 cm^3 W. gelöst verwendet (Steinzeugbehälter). Wenn Entfettung notwendig, wird sie mit Trichloräthylen oder Perchloräthylen durchgeführt, welche beide nicht entflammbar sind. (Fonderie 1949. 1744. Sept.) KRÄMER. 6512

P. Michel, *Neue Forschungsergebnisse beim elektrolytischen Polieren*. Überblick über Theorie u. Zus. der Elektrolyte (HClO_4 /Essigsäure, HClO_4 /A., Pikrinsäure/A., H_3PO_4 /W., Citronensäure/ H_2SO_4), Stromdichte, Temp., Zusatz von Metalleonen zum Elektrolyten, Nachbehandlung der Teile, Anordnung der Kathoden. Weiter wird über die Mikrostruktur elektrolyt. polierter Oberflächen u. deren Prüfverff. sowie über ihre sonstigen physikal.

u. mechan. Eigg. zusammenfassend berichtet. (Sheet Metal Ind. 26. 2175—89. Okt. 1949; 27. 165—73. Febr. 1950. Régie Nationale des Usines Renault.) MARKHOFF. 6514

P. Michel, *Das Erzeugen von geometrisch genauen Formkörpern durch elektrolytisches Polieren*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird auf die Schwierigkeiten hingewiesen, beim elektrolyt. Polieren ein gleichmäßiges Abtragen der ganzen Metalloberfläche zu erreichen. Durch Anordnung von geeignet gestalteten Stromzuführungen, von Hilfselektroden, Stromlinienblenden läßt sich eine gleichmäßige Stromlinienverteilung erzielen. (Sheet Metal Ind. 27. 267—71. März 1950. Régie Nationale des Usines Renault.) MARKHOFF. 6514

R. Weiner, *Die technische Herstellung und Anwendung galvanischer Edelmetallüberzüge*. Überblick. (Metall 3. 376—81. Nov. 1949. Innsbruck.) MARKHOFF. 6526

Richard Erdmann, *Aus der Praxis der Besteckversilberung in England*. Überblick über neuere in England angewendete Verfahren. Angaben über die Zus. der für die Bestecke üblichen Neusilberlegierungen, die Zus. der Elektrolyte, bes. Glanzzusätze, die Vor- u. Nachbehandlung, bes. das anod. Polieren. (Metalloberfläche 4. Ausg. B 2. 3—6. Jan. 1950.) MARKHOFF. 6526

G. T. Colegate, *Die Auswahl und die Auswertung von Korrosionsversuchen*. Krit. Betrachtung einer Anzahl von bekannten Korrosionsprüfverf.: Schnellprüfverf., Salzsprühverf., Prüfung durch vollständiges Eintauchen u. durch abwechselndes Eintauchen in eine Fl., Prüfung durch Einw. der Atmosphäre u. a. Es wird an Hand von Beispielen gezeigt, daß die Ergebnisse der Praxis mit den Ergebnissen der Prüfverf. häufig nicht übereinstimmen. (Sheet Metal Ind. 27. 259—66. März 1950.) MARKHOFF. 6540

K. Würth, *Die Bedeutung der Anstrichschäden für den Korrosionsschutz*. Überblick über die verschied. Arten der Anstrichschäden u. ihre Ursachen. (Werkstoffe u. Korros. 1. 20—26. Jan. 1950.) MARKHOFF. 6538

K. Werny und R. Eschelbach, *Korrosionsverhalten von gekupferten Stählen und die Passivitätstheorie von Wulff und Uhlig*. Nach einem Überblick über bisherige Korrosionsvers. wird auf die Ursachen der durch Cu bewirkten Passivität u. auf den Zusammenhang zwischen Passivität u. Atombau eingegangen. Das Korrosionsverh. von Cr-, Ni- u. Cu-Stahl bestätigt die Theorie der Korrosionspassivität von WULFF u. UHLIG. Berichtet wird ferner über das prakt. Korrosionsverh. gekupfelter Stähle gegen Atmosphärien, W., Abgasen u. Säuren u. über den Korrosionsschutz durch Anstriche u. Verzinkungen. (Werkstoffe u. Korros. 1. 16—20. Jan. 1950.) HABEL. 6538

R. Stettler, *Spannung und Korrosionsrisse in Messing*. Ungleichmäßige Verformung von Messing, z. B. beim Tiefziehen oder Kaltwalzen, gibt Anlaß zu inneren Spannungen; bei Querschnittsverminderungen von 20% ist diese bes. groß. Bei weiterer Querschnittsverminderung, wie sie bei der Herst. von Drähten vorgenommen wird, fällt die innere Spannung auf Null. Drähte zeigen erfahrungsgemäß keine Spannungsrisse. Für das Auftreten von Spannungsrissen sind zwei Bedingungen erforderlich: innere Spannung u. Korrosionsangriff entlang der Korngrenze. Als Angriffsmittel für Messing kommen vornehmlich NH_3 , Hg u. Seifenwasser in Betracht. Der geringe NH_3 -Geh. in der Luft der Städte ist bes. schädlich. Alle gebräuchlichen Messingorten unterliegen der Gefahr der Bldg. von Spannungskorrosion; mit wachsendem Cu-Geh. nimmt die Gefahr ab. Bei Legierungen mit 20% Zn u. weniger ist die Reißbldg. unwahrscheinlich. Es gibt nur einzelne Fälle von Reißbldg. bei Al-, Si- oder As-Bronzen. Zum schnellen Nachw. innerer Spannungen werden die Proben in NH_3 , Ammonsalzlgg., Hg oder Hg-Salzlsgg., z. B. 15 Min. in eine 1,5% ig. $HgNO_3$ -Lsg. getaucht. Nach dem Reinigen mit verd. HCl u. anschließendem Klopfen dürfen sich keine Risse zeigen. Wenn große Zugspannungen vorhanden sind, treten schon im Bade Risse auf. Da Messing beim Behandeln mit Hg_2O -Lsg. an sich sehr brüchig wird, ist $HgCl_2$ -Lsg. vorzuziehen. Vollständiges Fernhalten von inneren Spannungen kann nur durch geeignete Wärmebehandlung — Erwärmen auf eine Temp. wenig unterhalb der Rekristallisationstemp. — erreicht werden; geeignet sind Tempp. von 200—300°, bes. 280—300° Ferner wirken Ni-Plattierung oder Auftragen einer Wachsschicht schützend. (Sheet Metal Ind. 27. 119—22. Febr. 1950.)

MEYER-WILDHAGEN. 6538

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Herstellung von magnetischem Material* das aus einer Mn-haltigen Eisen-Sauerstoffverb., bes. einem Ferrit, besteht. Man kühlt die Substanz nach dem Sintern in einer Atmosphäre, deren O_2 -Partialdruck mit der Temp. abnimmt, langsam ab. Man kann z. B. in einem Gemisch von O_2 mit einem inerten Gas, wie N_2 , allmählich den Anteil von O_2 u. damit den Partialdruck vermindern. Benützt man überhitzten Wasserdampf, so tritt bei der Sinterungstemp. von 1200° eine partielle Zerlegung in H_2 u. O_2 ein, die mit sinkender Temp. abnimmt; auch auf diese Weise erzielt man also einen mit der Temp. abnehmenden O_2 -Partialdruck. Die magnet. Initialpermea-

bilität des Prod. bleibt unverändert, auch bei poröser Struktur. (F. P. 943 494 vom 20/3. 1947, ausg. 9/3. 1949. Holl. Priorr. 22/3. 1946.) DONLE. 6411

Michael Flussfisch, La Chaux-de-Fonds, Schweiz, *Kupferlegierungen* bestehen aus 87,5—90 (%) Cu, 5—7,5 Al, 2—5 Mn u. bis 0,3 Pd. Sie zeigen schönen Glanz, sind leicht bearbeitbar u. eignen sich als Ersatz für Doublé zur Herst. von Schmuckgegenständen, wie Armbänder, Uhrengehäuse u. dgl. Das Pd, das die Legierungen vor Oxydation schützt, kann auch fortgelassen werden. (Schwz. P. 257 785 vom 1/2. 1947, ausg. 1/4. 1949.)

GÖTZE. 6433

Nicar Nickel Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Robert C. Hills und Maurice F. Dufour, Nicaro, Cuba, *Reduktion von Nickel und Eisen enthaltenden Erzen durch heiße reduzierende Gase*. Das Verf. bedeutet eine Verbesserung des Reduktionsverf. nach A. P. 2 400 098 (C. 1947. 259) hinsichtlich des Verbrauchs an Wärme, Reduktionsgas u. Zeit bei möglichst vollständiger Red. des Ni u. geringer Red. des Fe. Dies wird erreicht durch stufenweise Erhöhung der Temp. des Erzes u. geregelte bestgeeignete Zus. der Reduktionsgase. Da diese mit dem Fe-Geh. der Erze wechselt u. da der Fe-Geh. dieser laterit. Erze zwischen 10 u. 60% schwankt, muß Verf. u. Einrichtung sich leicht u. rasch dem wechselnden Fe-Geh. der Erze anpassen. Hierbei ist zu beachten, daß Ni nur dann derart red. werden kann, daß es in ammoniakal. Lsg. leicht lösl. ist, wenn das Fe als Fe₃O₄ vorliegt. Bei der Ausführung des Verf. durchläuft das Erz in einem Etagenofen nach Vorwärmung die Reduktionszone, in der es mit außerhalb hergestellten Verbrennungsgasen, die mit Abgasen vermischt sind, in Berührung kommt, derart, daß das Erz nach u. nach bis auf 1000—1400° erhitzt wird. Das Verhältnis CO₂:CO beträgt 0,4—6. — Diagramme u. Zeichnung. (A. P. 2 473 795 vom 10/5. 1944, ausg. 21/6. 1949.) HAUG. 6435

Mond Nickel Co., Ltd., London, England, *Nickellegierungen* bestehen aus 5 bis 30 (%) Cr, 0,05—0,5 C, 0,02—1,5 Ti, Rest Ni, die aber auch bis zu 20 Co u. a. Elemente wie Fe, Si, Mn u. Al gemeinsam bis zu 10 sowie geringe Mengen an Mo, Wo, Be, V, Nb, P, As, Sb, Ta sowie seltene u. alkal. Erden enthalten können. Sie eignen sich für Maschinenteile, die hohen Temp. ausgesetzt werden. Zur Vergütung werden die Gegenstände auf mindestens 1075° erhitzt, schnell abgekühlt u. abermals auf mindestens 600° erhitzt. Als Beispiel wird eine Legierung mit 77 Ni, 20,2 Cr, 0,5 Ti u. 0,12 C angeführt, die 2 Stdn. bei 1150° erhitzt, in Luft bis zur n. Temp. abgekühlt u. darauf 6 Stdn. bei 750° gehalten wurde. (Schwz. P. 261 435 vom 29/3. 1946, ausg. 16/8. 1949. E. Priorr. 19/7. 1940 u. 18/6. 1941.)

GÖTZE. 6435

Tennessee Valley Authority, übert. von: Marens M. Strijelin jr., Florence, Ala., und William M. Kelly, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Aluminium-Silicium-Legierungen*. Oxyde von Al u. Si (Ton oder Bauxit) werden unter Zusatz von 67—85% der zur Red. der Oxyde theoret. erforderlichen Menge an C bei ca. 2000° im Elektroofen, der mit Kohlelektrode arbeitet, reduziert. Bei der Umsetzung soll der Umfangswiderstand der Kohlelektrode 0,14—0,45 Ohm/in. (0,055—0,18 Ohm/cm) betragen. Der Verbrauch an Elektrodenkohle ist bei diesem Verf. geringer als bei dem bisher benutzten Verf. zur Herst. von Al-Si-Legierungen. — Diagramme. (A. P. 2 488 568 vom 20/5. 1948, ausg. 22/11. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 6443

J. Stone & Co., Ltd., Deptford, England, *Magnesiumlegierungen für Druckguß*. Den Legierungen auf Mg-Basis wird 0,01—0,1 (%) Be zugegeben, um die Oxydation herabzusetzen. Obwohl Be beim Gießen in Sand oder Kokille das Korn vergrößert, ist das bei Druckguß nicht der Fall. Eine geeignete Legierung besteht aus 8—10 (%) Al, <1 Zn, 0,01—0,10 Be, Rest Mg. Verwendet werden Schöpftiegel, die aus 2 miteinander kommunizierenden Kammern verschied. Größe bestehen, wobei die Schmelze nur in der einen Kammer mit Flußmittel abgedeckt ist. (Schwz. P. 257 160 vom 8/11. 1946, ausg. 16/3. 1949. E. Priorr. 23/6. 1944 u. 15. u. 25/6. 1945.)

GÖTZE. 6445

Beryllium Corp., Reading, Pa., übert. von: Henry C. Kawecki, Temple, Pa., V. St. A., *Erzeugung von Beryllium und Berylliumlegierungen* durch Umsetzen eines geschmolzenen Gemisches aus BeF₂ u. CaF₂ (mit einem F. von 650—1100°) mit metall. Mg bei 700 bis unter 1100°. Nach Eintragen des Mg wird die Schmelze bis zur Beendigung der Rk. gerührt. Das fein verteilte Be sammelt sich hinterher auf dem Boden der in der Hauptsache aus MgF₂ u. CaF₂ mit geringen Anteilen an BeF₂ bestehenden Schmelze. Bei stärkerem Erhitzen sintert das Be zunächst zusammen u. kann dann zusammengeschmolzen werden. Ist bei der Rk. noch metall. Al zugegen, so bilden sich geschmolzene Al-Be-Legierungen, die von der Reaktionsmasse getrennt werden. (A. P. 2 486 475 vom 20/10. 1945, ausg. 1/11. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 6447

Mine Safety Appliances Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Carey B. Jackson, Forest Hills, und Robert C. Werner, Evans City, Pa., V. St. A., *Herstellung von Alkalimetall*. Eine geschmolzene K-Verb. (KCl, KOH oder K₂CO₃) wird in einer Kolonne mit Na-Dampf zur Rk. gebracht, wobei das geschmolzene Salz, z. B. KCl der Kolonne in mittlerer Höhe

zufließt, während der Na-Dampf von unten in die Kolonne eintritt. Aus dem oberen Teil wird der abdestillierende K-Dampf abgeleitet u. anschließend kondensiert. Wird bei der Umsetzung die Temp. der von außen beheizten Kolonne über den Kp. des Na erhöht, so dest. mit dem K auch Na ab, so daß Na-K-Legierungen gewonnen werden können. Das aus der Kolonne abfließende, noch metall. Na enthaltende, im wesentlichen aus NaCl bestehende Reaktionsprod. wird in einem an die Kolonne angeschlossenen Kocher nochmals über den Kp. des Na erhitzt, so daß dieses aus der M. verdampft u. wieder in die Kolonne eingeleitet werden kann. Die zuletzt ablaufende Schlacke besteht zu 95% aus NaCl u. zu 5% aus KCl. Das Verf. kann auch im N₂-Strom unter Überdruck durchgeführt werden. Verfahrensschaubild. (A. P. 2 480 655 vom 13/9. 1946, ausg. 30/8. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 6449

Glenn M. Tangen und Carl O. Tangen, Seattle, Wash., V. St. A., *Gewinnung von Gold, Silber und anderen Edelmetallen aus Erzkonzentraten*. Die Konzentrate werden in einem näher beschriebenen Behälter in ein fl. Pb-Bad eingetragen. Dabei setzen sich die Edelmetalle auf dem Boden des Behälters ab, von dem sie von Zeit zu Zeit entfernt werden. Die tauben Gesteinsanteile sammeln sich auf der Oberfläche des Pb-Bades an u. verhindern zugleich eine Oxydation des Pb. — Abbildungen. (A. P. 2 488 447 vom 12/3. 1948, ausg. 15/11. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 6459

American Chemical Paint Co., Ambler, V. St. A. (Erfinder: Alfred Douty und Herald Christian Romig), *Vorbehandlung von Metalloberflächen vor dem Aufbringen organischer Überzüge, wie Lacke und Anstriche*. Die Oberfläche wird zunächst mit einer Alkaliphosphat-lsg. behandelt, welche prim. u. sek. Alkaliphosphate enthält von einem p_H-Wert, der größer ist als einer Lsg. entsprechen würde, die nur prim. Phosphat enthält u. der kleiner ist als einer Lsg. entsprechen würde, die nur sek. Phosphat enthält. Anschließend wird die Oberfläche mit einer verd. CrO₃-Lsg. behandelt (p_H 2—4,6), deren Geh. an Fremdsalzen gering ist. Farbanstriche u. Lacke haften auf so behandelten Oberflächen sehr gut, Blasenbildung wird vermieden. Beispiel: 13,9 (g/Liter) NaH₂PO₄, 1,13 Na₂HPO₄, 0,75 Alkylsulfat (als Reinigungsmittel) u. für die Nachbehandlung 0,3—0,6 CrO₃. Diese Lsg. soll nicht mehr als 2,25 g lösl. Phosphate enthalten. (Schwz. P. 261 134 vom 9/6. 1947, ausg. 1/9. 1949. A. Prior. 14/11. 1944.)

MARKHOFF. 6513

Charles Somville, Burght-lez-Auvers, Belgien, *Vorbehandlung von Aluminiumgegenständen vor dem Aufbringen von Lacken und Anstrichen*. Die Al-Gegenstände werden entfettet, dann chem. oder anod. oxydiert, u. danach wird die Oxydschicht ganz u. teilweise wieder entfernt, u. zwar durch Behandeln mit einer Säurelsg. bei erhöhter Temperatur. Auf der so erzeugten Oberfläche haften Lacküberzüge u. Anstriche gut. Zum Abätzen der Oxydschicht werden verwendet: H₂SO₄, HNO₃, CrO₃, Oxalsäure, H₃PO₄, fluoridhaltige oder alkal. Lsgg., z. B. von NH₃ oder Alkalicarbonaten. (Schwz. P. 259 832 vom 12/6. 1947, ausg. 1/7. 1949.)

MARKHOFF. 6513

Soc. Française Hispano-Suiza S. A., Bois-Colombes, Frankreich, *Elektrolytisches Polieren von Metallen*. Die Teile werden anod. in einem Bade aus H₃PO₄ u. CrO₃ bei einer Stromdichte von mindestens 100 Amp/dm² während 1 Min. behandelt. Beispiel: 200 bis 300 g CrO₃ werden 1 Liter H₃PO₄ (77% ig) zugesetzt. Temp. 40—70°. Das Verf. wird an Stelle des Honens, Läppens usw. bei Motorteilen angewendet. (Schwz. P. 258 595 vom 28/2. 1946, ausg. 2/5. 1949. F. Prior. 2/3. 1945.)

MARKHOFF. 6515

Westinghouse Electric Corp. und Dennis Robert Turner, V. St. A., *Elektrolytisches Polieren von Silberoberflächen*. Man behandelt die anod. geschalteten Flächen mit einem alkal., mindestens 5 g freies Alkalicyanid pro Liter enthaltenden Elektrolyten unter der Einw. eines pulsierenden Gleichstroms. Stromstärke u. Pulsationsintervall werden z. B. innerhalb folgender Werte gehalten: Null Amp/cm² während 1/10 Sek., bis 0,027 Amp/cm² während 1 Sekunde. — Zus. eines für kathod. Versilberung u. anod. Polierung geeigneten Elektrolyten: 32 (g) Ag, 40 KCN, 50 K₂CO₃ u. 10 KOH pro Liter. p_H ~ 11,5. — Vorr., Zeichnungen. (F. P. 942 946 vom 4/2. 1947, ausg. 22/2. 1949. A. Prior. 31/7. 1945.)

DONLE. 6515

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa., V. St. A. (Erfinder: O. Shawcross), *Herstellung von klarspiegelnden Oberflächen auf Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen*. Man unterwirft die Gegenstände einer anod. Behandlung mit einem Elektrolyten, der ca. 45—75 (%), bes. 48—60, Orthophosphorsäure, 10—25, bes. 12—15, W. u. 15—30, bes. 25—27, Alkylenglykole u./oder deren Äther mit einer absol. Viscosität bis ca. 110 Centipoises bei 20° enthalten. Die anod. Behandlung wird bei 40—100°, bes. bei 70—80°, durchgeführt. Die Alkylenglykole müssen oberhalb 100° sieden. Geeignet sind Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Hexaäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, ferner die Äthyl-, Diäthyl-, Monobenzyl-, Monophenyläther von Äthylenglykol, sowie die Monoäthyl-, Diäthyl-, Monobutyläther von Diäthylenglykol. (Schwed. P. 124 570 vom 7/3. 1942, ausg. 5/4. 1949. A. Prior. 5/4. 1949.)

J. SCHMIDT. 6515

Agma Akt.-Ges., Vaduz, Lichtenstein, Elektrolytisches Glänzen von Aluminium und seinen Legierungen. Es wird als Elektrolyt eine alkal. Lsg. verwendet, die neben der Verb. eines Alkalimetalles, z. B. Na_2CO_3 , eine Verb. eines Metalloids mit dem At.-Gew. zwischen 28 u. 32, z. B. Na_3PO_4 (2—60%) enthält. An Stelle von Na_2CO_3 können auch NaOH oder die entsprechenden Verbb. der andern Alkalimetalle verwendet werden, an Stelle von Na_3PO_4 Fluorsilicate, u. zwar in Mengen von 0,5—40%. Temp. des Elektrolyten 40—100°, Spannung 6—25 V. Der Vorteil des Verf. liegt in der Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen u. seiner langen Lebensdauer. Beispiel: Wss. Lsg. von 20 (%) Na_2CO_3 , 7 Na_2SiF_6 , 2 Na_3PO_4 . Temp. 85°; 13 V; 2 Amp/dm²; 15 Minuten. Nach dem Glänzen wird anod. oxydiert. (Schwz.P. 256 850 vom 19/9. 1944, ausg. 1/3. 1949.) MARKHOFF. 6515

K. M. Snysskow, Theorie des Verhaltens von Koks beim Hüttenprozeß. Moskau-Leningrad, Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1949. (200 S.) 13 Rbl. (russ.).

IX. Organische Industrie.

Merritt L. Kastens und H. Peddicord, Alkohole durch Reduktion mit Natrium. Die Vff. beschreiben ein jetzt in USA zur Entw. gekommenes Verf. zur Herst. von Fettalkoholen aus Fetten u. Ölen durch Red. der Carboxylgruppe mit metall. Na. Diese Red. greift Doppelbindungen nur selten an, u. so ist es auf diese Weise möglich, auch ungesätt. Fettalkohole herzustellen. An Stelle des bisher zur Red. verwendeten A. hat sich Methylamylalkohol am brauchbarsten erwiesen. (Ind. Engng. Chem. 41. 438—46. März 1949.)

DIETL. 6600

—, **Das Synolverfahren. Eine neue Synthese aliphatischer Alkohole.** Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 120 referierten Arbeit. (Ind. chimique 36. 92—94. Mai; 119—22. Juni 1949.)

P. ECKERT. 6600

E. Benk, Sekundärer Butylalkohol, Eigenschaften und Verwendung. Hinweis auf die zunehmende Bedeutung des sek. Butylalkohols (β -Oxybutan oder Methyläthylcarbinol), Angabe der physikal. Konstanten u. physikochem. u. chem. Eigg., der techn. Gewinnungsmethoden u. physiol. Eigg. u. Aufzählung der industriellen Anwendungsmöglichkeiten. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 291—92. 22/6. 1949. Stuttgart-Zuffenhausen.)

OVERBECK. 6600

R. W. Monerrieff, Blätteralkohol. Eine Studie über β -Hexenol und Homologe. Übersicht über die Synth. von β -Hexenol, seine Eigg., Homologen, Reduktionsprodd. u. Stereoisomeren. (Soap, Perfum. Cosmet. 22. 716—18. Juli 1949.)

FREYTAG. 6600

E. Benk, Hexylresorcin und seine Verwendung. Chem. u. physikal. Charakterisierung der Verbindung. Auf Grund seiner stark baktericiden Wrkg. u. geringen Giftigkeit wurde Hexylresorcin als Mittel gegen Maden- u. Hakenwürmer vorgeschlagen. Findet als allg. Desinfizians u. als Konservierungsmittel Anwendung. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 528. 23/11. 1949. Stuttgart-Zuffenhausen.)

SEIFERT. 6600

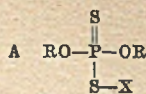
Albert A. F. Maxwell, übert. von: Alexander S. Ramage, Detroit, Mich., V. St. A., Äthylalkohol wird hergestellt durch Erhitzen einer Mischung aus C_2H_4 , SO_2 u. W. mit NaHSO_3 als Katalysator unter Druck u. Bestrahlen mit UV-Licht, bes. aus 56 (Gewichtsanteilen) C_2H_4 , 64 SO_2 u. 18 W. in Ggw. von wenig Ag_2SO_4 auf ca. 300° F bei ca. 500 lbs/sq. in. Druck, Zugabe von 36 W. zu dem bes. aus Äthylensulfid bestehenden Reaktionsprodd. nach Beendigung der rasch u. vollständig verlaufenden Rk., Erhitzen der Mischung bis zu einem Druckanstieg auf ca. 200 lbs/sq. in. u. Rektifizieren des nach kurzer Reaktionsdauer durch Hydrolyse entstandenen wss. A. unter Rückgewinnung von SO_2 . — 2 Beispiele. (A. P. 2 472 618 vom 5/2. 1944, ausg. 7/6. 1949.)

ASMUS. 560

Usines de Melle (Erfinder: Henri-Martin Guinot und Maurice Mention), Frankreich, Herstellung von Mineralsäureestern höherer aliphatischer Alkohole. Die Veresterung erfolgt in Ggw. eines inerten, auf den Alkohol lösend wirkenden u. mit W. ein azeotrop. Gemisch bildenden Stoffes, wie Bzl. oder Cyclohexan (I), bei so hoher Temp., daß das Gemisch abdest. kann. — Beispiele für die Veresterung von Äthylcyclohexanol bzw. Dodecylalkohol mit H_2SO_4 in Ggw. von I. — Das azeotrop. Gemisch von W. mit I oder dgl. muß das am meisten flüchtige Prod. unter allen anwesenden Stoffen sein; I u. dgl. darf auf den Ester nicht lösend wirken. (F. P. 942 075 vom 28/8. 1941, ausg. 28/1. 1949.)

DONLE. 560

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: L. Hechenbleikner), Herstellung von organischen Phosphaten. Man behandelt Verbb. der allg. Formel A, in der X bedeutet H, Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall u. R Alkyl-, Aralkyl- oder Arylradikale, bei 0—60° mit chlorierenden Mitteln, vorzugsweise in einem neutralen organ. Lösungsmittel — Z. B. behandelt man Natriumdiäthylthiophosphat in CCl_4 mit Cl_2 . Man erhält Diäthylchlorthiophosphat, Kp., 49—50°. In weiteren Beispielen wird die analoge Herst.



von *Dimethylchlorthiophosphat*, Kp.₁ 40°, von *Diisopropylchlorthiophosphat*, Kp._{0,5} 55°, von *Di-n-butylchlorthiophosphat*, Kp.₁ 75°, von *Di-(2-äthylhexyl)-chlorthiophosphat*, von *Didodecylchlorthiophosphat* u. von *Diphenylchlorthiophosphat*, F. 68—71°, beschrieben. Die Verb. sind Zwischenprodd. für die Herst. von insektiziden Stoffen, Flotationsmitteln u. Vulkanisationsbeschleunigern. (Schwed. P. 125 605 vom 13/7. 1948, ausg. 26/7. 1949.)
J. SCHMIDT. 560

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Curtis W. Smith, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Diolen und deren Estern*. Wird ein 1.1.3-Alkantriol-ester mit einer niedermol. gesätt. aliph. Monocarbonsäure, bes. 1.1.3-Triacetoxypentan-2-methylpropan oder -butan, in Ggw. eines Hydrierungskatalysators, bes. von fein zerteiltem RANEY-Ni, bei ca. 50—350°, bes. ca. 75—200°, u. 500—5000, bes. 500—2500 lbs/sq in Druck mit H₂ behandelt, so entsteht hauptsächlich der Diester der Monocarbonsäure mit dem 1.3-Alkandiol, das dieselbe Anzahl C-Atome in der gleichen Anordnung wie das angewandte 1.1.3-Alkantriol enthält, bes. *1.3-Propandioldiacetat* (I), *2-Methyl-1.3-propan-dioldiacetat* u. *1.3-Butandioldiacetat*, durch Verseifen die entsprechenden Diole ergeben. — I, Kp.₁₀ 84—84,5°, in 55% ig. Ausbeute. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 471 391 vom 12/11. 1946, ausg. 24/5. 1949.)
ASMUS. 570

Heyden Chemical Corp., New York, übert. von: Herbert B. Uhl, River Edge, und Irving H. Cooper, Maywood, N. J., V. St. A., *Herstellung von Formaldehyd* (I) durch katalyt. Oxydation oder kombinierte Oxydation u. Dehydrierung von *Methanol* (II) mit Luft oder anderen O₂-haltigen Gasen. Als Katalysator wird Ag verwendet. — II wird im Gemisch mit 30—40 Gewichts-% W. unter Zuführung von Luft in ca. 65% der zur Oxydation stöchiometr. erforderlichen Menge in Kontakt mit einem Ag-Oxydationskatalysator bei 540—580° zu I oxydiert. — Zeichnung. (A. P. 2 465 498 vom 9/5. 1945, ausg. 29/3. 1949.)
F. MÜLLER. 660

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Willard A. Payne, Charleston, W. Va., V. St. A., *Herstellung von Formaldehyd durch katalytische Oxydation von Methylal* unter Zuführung von O₂ u. eines inerten Gases als Verdünnungsmittel in Ggw. eines Oxydationskatalysators, wie Silbergaze, CuO, Mn, Mo, V, Fe-Molybdat, bei 200—500° in der Dampfphase, entsprechend der Gleichung $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + \text{O}_2 = 3 \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$. (A. P. 2 467 223 vom 11/1. 1945, ausg. 12/4. 1949.)
F. MÜLLER. 660

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Paul T. Parker, Baton Rouge, La., V. St. A., *Herstellung von Aldehyden aus gesättigten aliphatischen Äthern*, z. B. Ae., u. Wasserdampf durch Behandlung mit einem akt. Dehydrierungskatalysator bei 750 bis 950° F. Hierfür geeignete Katalysatoren sind Cu, Ni, Pt oder Pd, ferner Oxyde, z. B. die Oxyde des Cr u. Mo, auf einer Trägersubstanz, wie Ton, Tonerde, Silicagel. — Ae. u. Wasserdampf werden bei 750—800° F über einen Kupferkatalysator geleitet. Dabei entsteht *Acetaldehyd*. (A. P. 2 477 312 vom 25/1. 1946, ausg. 26/7. 1949.)
F. MÜLLER. 660

British Industrial Solvents Ltd., London, übert. von: Edgar Staggs Pemberton, Banstead, England, *Herstellung von Acetarylmiden*, bes. von *Acetanilid*, durch Erhitzen eines Arylamins mit nicht mehr als 20% überschüssiger Essigsäure in Ggw. von nicht mehr als 5% Bzl. oder Toluol als wasserabführendem Medium durch Dest. bei einer Reaktionstemp. von 130—200°. Das dabei abdest. Bzl. oder Toluol wird von dem mitgeführten W. getrennt u. in das Reaktionsgemisch zurückgegeben. Zum Schluß wird die nicht umgesetzte Essigsäure unter vermindertem Druck abdest. u. es hinterbleibt das gebildete Acetarylamid. (A. P. 2 462 221 vom 10/9. 1946, ausg. 22/2. 1949.)
E. Prior.
20/9. 1945.)
F. MÜLLER. 810

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Harris A. Dutcher, Borger, Tex., und J. Louis Wolk, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Herstellung von ungesättigten Nitrilen*, bes. von *Acrylnitril*, durch Rk. von Dihalogenalkanen oder Alkenylmonohalogeniden, z. B. Vinylchlorid, in der Dampfphase mit HCN bei 350—800° in Ggw. eines Halogenwasserstoff abspaltenden Katalysators. (A. P. 2 467 373 vom 18/9. 1944, ausg. 19/4. 1949.)
F. MÜLLER. 810

Röhm & Haas Co., übert. von: Newman M. Bortnick, Philadelphia, und Darrel J. Butterbaugh, Abington, Pa., V. St. A., *Herstellung von Methacrylnitril* (I) aus α -*Aminoisobutyraldoximen*. Man dehydratisiert eine bei 175—275° verdampfte Verb. der Zus. $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NR}_2)\text{CH}=\text{NOH}$ (R = Alkylgruppe mit 1—4 C-Atomen), bes. α -Dimethylaminoisobutyraldoxim (II), indem man die Dämpfe über einen aus Silicagel bestehenden mit H₃PO₄ auf ein p_H von 2—3,5 eingestellten Katalysator leitet, wobei gleichzeitig die substituierte NH₂-Gruppe abgespalten wird. Man behandelt das dampfförmige Reaktionsprod. mit einer verd. anorgan. Säure zur Entfernung des abgespaltenen Amins u. a. N-haltiger Verb. u. erhält I. — Man pumpt II durch ein auf 200—225° erhitztes Rohr, leitet die entstehenden Dämpfe durch die 335° heiße Katalysierzone mit mittlerer Ge-

schwindigkeit, sprüht 5%ig. H₂SO₄-Lsg. in die Reaktionsgase u. erhält durch Fraktionieren der gesammelten öligen Schicht I in 53,5%ig. Ausbeute. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 471 927 vom 18/12. 1947, ausg. 31/5. 1949.) ASMUS. 810

Röhn & Haas, Co., übert. von: Newnan M. Bortnick und George W. Cannon, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Methacrylnitril* (I). Man läßt das dimere Additionsprod. aus Isobutylen u. NOCl, gegebenenfalls gelöst in einem inerten Mittel, z. B. Naphtha bei 110—350°, bes. 150—275°, auf ein Amin, bes. ein tert., heterocycl. Amin, mit Kp. 115 bis 250°, bes. dessen geschmolzenes Salz mit einer starken Säure (z. B. aus einer Pyridin-, Lutidin-, Chinolinbase oder Trimethylamin u. HCl) tropfen, erhält ein Kondensat aus einer wss. u. einer öligen Schicht u. gewinnt bei der Aufarbeitung der letzteren durch Dest. unter Zusatz von NaHCO₃ (zur HCl-Abspaltung aus nebenher entstandenem β-Chlorisobutylnitril) I. — Zu 220 (g) auf 220—233° erhitztes Pyridinchlorhydrat gibt man kontinuierlich, so daß 174 Liter/Stde. (bezogen auf Druck u. Temp.) dampfförmige Prodd. gebildet werden, 600 Bis-(isobutylen)-nitroschlorid, neutralisiert das Kondensat mit 20%ig. NaOH-Lsg. u. erhält aus der öligen Schicht nach Waschen mit Metabensulfitslg. u. W. durch Dest. in Ggw. von 90 NaHCO₃ u. 100 W. in einer Hauptfraktion mit Kp. 89 bis 91° sehr reines I in 62,7%ig. Ausbeute. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 471 928 vom 18/12. 1947, ausg. 31/5. 1949.) ASMUS. 810

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: David T. Mowry und William H. Yanko, Dayton, O., *Fumaronitril* (I) erhält man aus α-Chloracrylonitril (II) u. einem wasserlösl. Alkali- oder Erdalkalicyanid in wss. Lsg. bei p_H 7—9, gegebenenfalls in Ggw. eines Pufferungsmittels. — Eine Lsg. von 52 (Teilen) NaCN in 200 W., die mit Essigsäure (ca. 60) oder NaH₂PO₄ auf p_H 8 eingestellt ist, wird unter Rühren bei 25—30° allmählich mit 50 II versetzt, nach 3 Stdn. mit 150 W. verd. u. bei 200 mm Druck destilliert. Aus dem wss. Destillat erhält man I, F. 96—97°. (A. P. 2 471 767 vom 15—11. 1947, ausg. 31/5. 1949.) ASMUS. 820

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Frankreich (Erfinder: A. J. Courtier), *Herstellung von wäßrigen Lösungen von freiem Cyanamid* (I). Man verwendet ein flüchtiges Hilfslösungsm., das leichter sd. als W., bes. *Äthylacetat* (II). Vorteilhaft löst man I zunächst in II u. hält das zuzusetzende W. so heiß, daß II bei der Zugabe sofort verdampft. Man erhält so I-Lsgg. von 20—25%, bes. für die Herst. von Dicyanamid, u. von 40—50% für die Herst. von Harnstoff. (Schwed. P. 124 810 vom 11/8. 1947, ausg. 10/5. 1949. F. Prior. 31/10. 1946.)

J. SCHMIDT. 880

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Arthur A. Levine, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung organischer Siliciumverbindungen*. Si, das für die bekannte Umsetzung mit Halogen-KW-stoffen (z. B. CH₃Cl, CCl₄, C₂H₅Br, C₆H₅Cl, C₆H₅CH₂Cl) zu substituierten Halogensilanen [z. B. CH₃SiCl₃, (CH₃)₂SiCl₂] verwendet wird, kann man vorteilhaft durch eine Behandlung mit HF aktivieren. Dieser kann fl. oder gasförmig angewandt werden. In letzterem Falle sind Temp. zwischen 100 u. 500° vorzuziehen. HF muß prakt. wasserfrei sein. (A. P. 2 478 493 vom 21/2. 1946, ausg. 9/8. 1949.)

BRÖSAMLE. 950

General Electric Co., New York, übert. von: Robert H. Kriebel, Schenectady, N. J., V. St. A., *Herstellung von organischen Siliciumverbindungen*. Man erhält mit KW-resten substituierte Halogensilane, wenn man in fl. Phase bei Temp. zwischen 0 u. 150° in Ggw. eines Katalysators (I) ungesätt. Silane (II) der Formel Z_mSiR_nX_{4-m-n}, worin Z = Vinyl-, Allylradikal, R = KW-Rest, X = Halogen, m = 1—4 u. n = 0, 1, 2, 3, mit gesätt. Silanen umsetzt, die mindestens 1 H-Atom u. 1-Halogenatom direkt an Si gebunden enthalten. Als I kommen vorwiegend Diacetyl- u. Dibenzoylperoxyd, als II Allyltrichlorosilan u. Vinyltrichlorosilan (III) in Frage. — 70 g III, 134 g Trichlorosilan u. 3,1 g Diacetylperoxyd werden 24 Stdn. in einem mit Glas ausgekleideten Autoklaven auf 100° erhitzt. Die fraktionierte Dest. des Reaktionsgemisches ergibt 24,6 g eines farblosen, fl. Prod. vom Kp. 199°, *1,2-Bis(trichlorsilyl)äthan*, Cl₃Si—CH₂—SiCl₃. — Analog *1,3-Bis(trichlorsilyl)propan* u. *1,2-Bis(dichlormethylsilyl)äthan*. Die Prodd. werden zur Darst. von Siliconen verwendet. (A. P. 2 479 374 vom 8/4. 1947, ausg. 16/8. 1949.) BRÖSAMLE. 950

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Arthur J. Barry und John W. Gilkey, Midland, Mich., und Lee De Pree, Holland, Mich., V. St. A., *Umsetzungen von Siliciumhalogeniden. Polyhalogenmonosilane* (R-SiX₃, R = aliph. oder arom. Rest, X = Halogen) neben SiX₄ werden erhalten, wenn ein Alkyl- (oder Aryl-)halogenid mit einem Polyhalogenpolysilan (voll halogenierte Si-Kette Si_nX_{2n+2}) bei 100—350° (im Falle von Alkylhalogenid) oder 300—450° (im Falle von Arylhalogenid) u. einem Druck (mindestens 5 at), bei dem mindestens ein Teil der Reaktionsteilnehmer fl. ist, umgesetzt wird, nach z. B. Si₃Cl₈ + R—Cl → R—SiCl₃ + SiCl₄. Ist kein Reaktionsteilnehmer leicht zu verflüssigen, wird in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. (z. B. Paraffinöl) gearbeitet. Als geeignete

Alkylhalogenide sind genannt Methyl-, Äthylchlorid u. -bromid, Dichloräthan, Propylchlorid u. -bromid, Butyl-, Laurylchlorid; als Arylhalogenide Chlorbenzol u. Dichlorbenzol; als Polyhalogenpolysilane Si_2Cl_6 , Si_2Br_6 , Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ oder deren Mischungen. Geeignete Katalysatoren (1—2 Gew.-% der Mischung) CuCl , SbCl_3 , HgCl_2 , Molverhältnis $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2} : \text{RX}$ bes. 1:1, kann variieren 1:(0,5—3). Beispiele a) Es liefert 1 (Mol) Si_2Cl_6 (I) mit 1,5 n-Propylchlorid, bei 311—333° u. 930 (lbs/sq.in.) SiCl_4 (II) u. n-Propyltrichlorsilan (III); b) 1 I mit 1,5 Isopropylchlorid (313—333°, 940) II u. III; c) 1 I mit 1,5 n-Propylbromid (321—339°, 1080) II, BrSiCl_3 u. III; d) 1 I mit 1,5 Chlorbenzol (359—376°, 730) II u. *Phenyltrichlorsilan*; e) 1 I mit 1,5 o-Dichlorbenzol (317—339°, 400) II u. o-Chlorphenyltrichlorsilan; f) 1 Si_3Cl_8 mit 2,5 Äthylchlorid (311—339°, 880) II u. *Äthyltrichlorsilan*. (A. P. 2 474 087 vom 16/5. 1947, ausg. 21/6. 1949.) SCHREINER, 950

Dow Corning Corp., Arthur J. Barry, Lee de Pree und Donald E. Hook, V. St. A., *Herstellung von Organohalogensilanen* der allg. Formel $\text{R}(\text{SiX}_2)_n$, in der R einen aliphat., arylaliphat. oder alicycl. KW-stoffrest, X ein Halogen u. n eine ganze Zahl bedeuten. Man setzt eine organ. Verb., die mindestens eine Olefinbindung aufweist, bei erhöhten Drucken u. Temp. mit einem Trihalogensilan, wie HSiCl_3 , HSiBr_3 , HSiFCl_2 , HSiBrCl_2 , um. Geeignete Olefine sind Äthylen (I), Propylen (II), Buten-(1) (III), Buten-(2) (IV), Penten-(1), Penten-(2), Hexen, Octen (V), Decen, Dodecen (VI), Tetradecen (VII), Hexadecen, Octadecen (VIII), Butadien (IX), Hexadien, Cyclohexen, Styrol (X), Kautschuk u. a. mehr. Die Olefine können auch bei der Rk. in situ erzeugt werden, z. B. aus Äthyl- oder Propylbromid, Butyl-, Dodecyl-, Octadecylchlorid; allerdings bildet sich dann für jedes Mol. Alkylhalogenid ein Mol. Si-Tetrahalogenid. — Die Drucke sollen 7—110 kg/cm² oder mehr, die Temp. bis ca. 400° betragen. Mitunter arbeitet man unter Zusatz eines inerten Lösungsm. in fl. Phase. Auf 1 Mol KW-stoff werden ca. 0,5—3 Mol Trihalogensilan eingesetzt. — Z. B. gibt man in einen Drehautoklaven (2,4 Liter Inhalt) 406,5 g HSiCl_3 u. 101 g I, erhitzt innerhalb 1 Stde. auf 300°, wobei der Druck auf 78 kg/cm² ansteigt u. dann auf den konstanten Wert von 26 kg/cm² sinkt. Nach 16 Stdn. wird der Autoklaveninhalt kondensiert u. fraktionierend destilliert. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ wird neben unverändertem HSiCl_3 erhalten. — Aus HSiCl_3 u. II $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$ u. ein Prod. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$, Kp.₅₀ 98°. — Aus HSiBr_3 u. II $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiBr}_3$. — Aus HSiCl_3 u. III bzw. IV n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$, Kp. 148—151°, u. sek.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$, Kp. 143—146°. — Mit Isobuten *Isobutyltrichlorsilan*, Kp. 138—143°. — Mit V *Octyltrichlorsilan*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiCl}_3$, Kp.₂₀ 115—116°. — Mit Decen-(1) *Decyltrichlorsilan*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SiCl}_3$, Kp._{2,23} 104—107,5°. — Mit VI *Dodecyltrichlorsilan*, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiCl}_3$, Kp.₁₀ 154—158°. — Mit VII *Tetradecyltrichlorsilan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SiCl}_3$, Kp.₃ 147 bis 158°. — Mit VIII *Octadecyltrichlorsilan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$, Kp.₆₀ 270°. — Aus 2 Mol Hexadien-(1,5) u. 4 Mol HSiCl_3 , *Hexenyltrichlorsilan*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$, Kp.₁₀ 70—72°, *Bis-(trichlorsilyl)-hexan*, $\text{Cl}_2\text{SiC}_6\text{H}_{12}\text{SiCl}_2$, Kp.₁₀ 149—151°, u. $\text{C}_7\text{H}_7\text{SiCl}_3$, Kp. 124,5—125°. — Aus HSiCl_3 u. Kautschuk (J.Z. 313,2) in Ggw. von Bzl. ein *kautschukartiges Prod.*, das 11,7% Si u. 39,4% Cl enthält. — Ein Copolymeres (36 g) aus 75 (Teilen) IX u. 25 X (J.Z. 313,7) wird mit 67,8 HSiCl_3 u. 78 g Bzl. 16 Stdn. in einer Bombe auf 293—314° erhitzt. Aus dem Prod. ein Rückstand, der 10,1% Si enthält u. mit W. zu einem festen, brüchigen Stoff reagiert. (F. P. 947 513 vom 4/6. 1947, ausg. 5/7. 1949. A. Prior. 6/6. 1946.) DONLE, 950

General Electric Co., New York, übert. von: Eugene G. Rochow, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Siliciumtetramethylat* (I). Man läßt Methanol (bes. in Dampfform) auf eine Si-Cu-Legierung oder eine Mischung aus Si u. 2—50% (berechnet auf Mischung), bes. 5—25%, Cu bzw. einer Cu-Verb., die unter den Reaktionsbedingungen zu Metall red. wird, bes. Cu-Oxyd oder -Halogenid, bei 150—450°, bes. 200—325°, einwirken. — Auf ein in einem Glasrohr von ca. 1 inch Durchmesser befindliches, auf ca. 300° erhitztes Si-Cu-Gemisch aus einer Mischung von 10 (Teilen) Cu- u. 10 Si-Pulver, die, zu Kügelchen verformt, in einer H_2 -Atmosphäre auf ca. 1050° erhitzt wurde) gibt man innerhalb 5½ Stdn. tropfenweise 80 wasserfreies Methanol, kondensiert die entweichenden dampfförmigen Reaktionsprodd. u. gewinnt aus einer mit W. gekühlten Vorlage durch fraktionierte Dest. I, Kp. ca. 120—121°, in einer Ausbeute von ca. 40,2% (berechnet auf Methanol). — Weitere Beispiele. (A. P. 2 473 260 vom 26/6. 1946, ausg. 14/6. 1949.) ASMUS, 950

Frank I. Sowa, Cranford, N. J., V. St. A., *Herstellung von Alkyl- und Cycloalkylsiliciumfluoriden* der allg. Formel $\text{R}_n\text{SiF}_{4-n}$ durch Einw. von $\text{F}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (I) auf Verbh. der allg. Formel $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$, worin R = Alkyl mit 1—12 C-Atomen oder ein Cycloalkylrest mit 5—8 C-Atomen im Ring, aber insgesamt nicht mehr als 12 C-Atomen, n = 1—3, R' = Alkyl mit 1—5 C-Atomen. Aus 1 Mol n-Butyltriäthoxyasilan, Kp. 190—195°, $n_D^{20} = 1,4044$, u. 3 Mol konz. I, die unter Rühren u. Kühlung zugegeben werden, erhält man in einer Ausbeute von 83% das n-Butyltrifluorsilan, Kp. 50—52°. Ferner werden dargestellt: Amyltrifluorsilan, Kp. 73—75°; Lauryltrifluorsilan, Kp.₃₋₄ 101—111°; 2-Äthylhexyltrifluorsilan, Kp.₂₄ 50—54°; Cyclohexyltrifluorsilan, Kp. 106°; Diäthyldifluorsilan, Kp. 61

bis 62°; *Di-n-butylidifluorsilan*, Kp. 146—155°. Die Prodd. können hydrolysiert u. kondensiert werden u. eignen sich dann z. B. als Schmiermittel. (A. P. 2 477 704 vom 27/1. 1947, ausg. 2/8. 1949.) BRÜSAMLE. 950

K. I. Iwanow, Zwischenprodukte und Zwischenreaktionen bei der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. Moskau-Leningrad, Gostoptechisdat 1949. (192 S.) 13 Rbl. [russ.]

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

M. R. Fox, *Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution der Küpenfarbstoffe und ihrem färberischen Verhalten*. Nach einem Rückblick über die Entw. hinsichtlich der Anwendung von Küpenfarbstoffen (I) in den letzten 25 Jahren werden die Konstitutionsformeln von 117 I u. ihre färber. Eig. zusammengestellt. Diese wurden in folgende Klassen eingeteilt: 1. Kettensubstituierte u. kettenverknüpfte Derivv. des Anthrachinons (II). 2. Derivv. des II mit ankondensierten Ringen. 3. Anthrachinoide Farbstoffe mit Pyrenstruktur. 4. Anthrachinoide Farbstoffe mit Perylenstruktur. 5. Benzanthranoid Farbstoffe. 6. Naphthalinderivate. Die färber. Eig. der I sind abhängig von der Konst., so daß die Färbemethoden entsprechend variiert werden müssen (Konz. der NaOH in Küpenansatz, Salzzusätze: Das sternförmige Mol. von Indanthrenkhaki 2 G benötigt kein Salz u. scheint die ideale Partikelgröße zu besitzen). Die Stabilität der Küpen hängt von den folgenden Faktoren ab: Hydrolyse der labilen Gruppen des Farbstoffes; Überreduktion des Farbstoffs; Enthalogenisierung des Farbstoffs; mol. Umlagerungen des Farbstoffs. Die Farbstoffe mit den höchsten Lichtechtheiten enthalten alle einen Iminoring (Anthrachinon-Carbazol; Anthrachinon-Acridon; Anthrachinon-Dihydropryrazin; Benzanthronylaminoanthrachinon. Schließlich werden neue Arbeiten über Beziehungen zwischen Konst. u. Begünstigung der Schädigung von Cellulosefasern besprochen u. Verss. mitgeteilt, bei denen für grüne Farbtöne eine Inhibierung der Schädigung durch Mischen akt. mit inakt. Farbstoffen gelang. Vf. schlägt eine neue einfache Meth. vor, um die schädigende Wrkg. von Küpenfarbstoffen bei der Belichtung von Cellulose zu erfassen. Hierbei wurden die belichteten Proben mit der Lsg. von HARRISON (J. Soc. Dyers Colourists 28. [1912.] 359) (1%ig. AgNO₃, 4%ig. Na₂S₂O₃, 4%ig. NaOH, gleiche Volumina vermischt) bei einer Flotte von 30:1 in 5 Min. von 80 auf 100° gebracht u. 5 Min. im Sieden gehalten. Der Grad der Schädigung wurde entsprechend der Schwärzung in 5 Stufen unterteilt, so daß der Vgl. mit der Lichtechtheit leicht möglich ist. — 11 Tabellen, 3 Abb., 119 Konstitutionsformeln mit Literaturzitaten. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 508—33. Nov. 1949.)

ZAHN. 7020

—, „Radioaktives Färben“. „Vat Craft“ hat ein neues Verfahren zu lizensieren. Große Geschwindigkeit beim Färben durch Produkt der Atomenergieforschung: 112500 Watt zur Farbentwicklung. Das neue amerikan. Küpenfärbeverf. benutzt radioakt. Hilfsmaterial u. ein Syst. der photochem. Entwicklung. Die VAT-CRAFT Co. von New York will als Besitzer der Patente Lizenzen erteilen. Verf. u. App. (Abb.) in großen Zügen beschrieben. Die Ware wird mit einer Farbstoffpräparation imprägniert, der ein radioakt. Katalysator UA-1 zugesetzt ist, nach Abpressen u. Behandlung mit lichtempfindlicher Lsg. mit 30 Lampen von je 3,750 Watt entwickelt. Vorteile bes. auf Viscose u. Prüfungsergebnisse beim Färben von Nylon z. B. angegeben, desgleichen Organisationen, die außer VAT-CRAFT Co. bei Ausarbeitung beteiligt waren. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 89—90. 27/1. 1950.)

SCHLÄGER. 7020

—, *Über die Verbesserung der Naßeichtheiten substantiver Färbungen durch organische Nachbehandlungsmittel*. Übersichtsarbeit. An Hand einiger Beispiele wird die Wirkungsweise organ. Nachbehandlungsmittel (Lewogen WW, Lyofix SB konz., Sandofix WE u. LW, Solidogen BS, Thiofix A doppelt Plv.) zum Zwecke der Erhöhung der Naßeichtheiten substantiver Färbungen behandelt. Ihre prakt. Anwendung in der Färberei, Druckerei u. Appretur wird beschrieben. (Dtsch. Textilgewerbe 1950. 65—67. 5/2.) P. ECKERT. 7020

—, *Neue Farbstoffe. Cibantingelb V* der CIBA A.-G. ergibt grünstichige Gelbnuancen, bes. als Nuancierfarbstoff geeignet. Das Prod. wird für Färbungen am Jigger u. Foulard für Baumwolle u. Zellwolle empfohlen. — *Tuzechthordeaux B* der CIBA A.-G. gibt auf Wolle leuchtete, klare u. volle Färbungen von sehr guten Allgemeinechtheiten. Der essigsäure u. neutral färbende Farbstoff zieht auch gut auf unerschwerter u. erschwerter Naturseide u. eignet sich für die Halbwoolfärberei. Im Druck zur Herst. von Ätzzonds u. als Ätzdruckfarbe verwendbar. — *Tuzechtrol 2 BL* der CIBA A.-G. ergibt auf Wolle u. Naturseide reine bläulichige Färbungen von guter Waschechtheit. Dient als Farbstoff für den Direktdruck u. als Fondfarbe für den Ätzdruck. — *Neolanrosa BE* der CIBA A.-G. Die Färbungen besitzen gute Licht-, Wasch-, Wasser- u. Schweißechtheit. Gutes Egalisiervermögen. — *Silvatol G* der CIBA A.-G. ist ein wirksames Detachiermittel für Öl-, Teer- u. Asphaltflecken. Wirksames Fettlösepräp. zur Entfernung von Flecken, die durch pflanz-

liche, tier, oder mineral. Öle, Teere oder Asphalt entstanden sind. (Kunstseide u. Zellwolle 28. 16. Jan. 1950.) P. ECKERT. 7020

—, *Blauholzdruckschwarz für Nylon. Druckschwarz NP* der BRITISH DYEWOOD CO. LTD., ein Druckfarbstoff von mittelmäßiger Lichtechtheit u. guter bis sehr guter Waschechtheit. Das Schwarz wird mittels Chromacetat erzielt. Als Verdickungsmittel wird Gummi-Tragant verwendet. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 30. 13/1. 1950.) P. ECKERT. 7022

—, *Einfluß der Spannung beim Walzendruck*. Besprochen werden die Fehlermöglichkeiten, die infolge entstehender Spannungsunterschiede beim Durchgang des zu bedruckenden Stoffes durch die Druckwalzen auftreten. In diesem Zusammenhang werden auch noch einige andere Fehlerquellen erwähnt, durch die der Ausfall des Druckes nachteilig beeinflußt werden kann. (Text. Manufacturer 75. 488—90. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7022

—, *Die Übertragung des Farbstoffes beim Dämpfen*. Die Druckpaste wurde mit dem Verdickungsmittel auf eine Glasplatte aufgestrichen, getrocknet u. aus dem gebildeten Film eine kreisrunde Fläche bestimmten Inhaltes ausgeschnitten, an Stelle von Fasern auf einen in W. gequollenen Cellulosefilm aufgepreßt u. gedämpft. Nach dem Abziehen des Stärkefilms wurde die Menge des auf den Cellulosefilm übergegangenen Farbstoffes bestimmt. Es wurde gefunden, daß unter den günstigsten Bedingungen bei einer Dämpfdauer von 15 Min. 70% Farbstoff übertragen wurden. Untersucht wurde ferner der Einfl. von Elektrolyten. Bei Zusatz von Na-Alginat konnte eine 100%ig. Übertragung des Farbstoffes auf den Film festgestellt werden. (Text. Manufacturer 75. 540—41. Nov. 1949.) P. ECKERT. 7022

Heinrich Ris, *Über die Bestimmung der Farbechtheiten*. Vortrag über die Entw. u. den heutigen Stand der Echtheitsprüfungen in der Technik sowie über Bewertung der Farbechtheitsbestimmungen. Eine europäische Standardisierung der Echtheitsprüfungen wird gefordert. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 396—400. Nov. 1949. Basel.) ZAHN. 7026

Soc. Rhodiaceta, Paris, Frankreich, *Färbepad*. Verschiedenartigste Prodd. aus *Polyamiden* (I) kann man mit den zum Färben von geeigneten Farbstoffen in lebhaften tiefen, reibechten Tönen färben, wenn man den Farbstoffdispersionen *Chloral* (II) zusetzt. Zum Lösen von II u. zum gleichzeitigen Lösen oder Dispergieren des Farbstoffes kann man KW-stoffe, chlorierte KW-stoffe, Ketone, Ester oder Alkohole, bes. A., verwenden. — Man schm. 20 (Gewichtsteile) II-Hydrat, versetzt mit 0,5 eines Farbstoffes der Zus. $\text{CH}\equiv(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$, u. dann mit 80 vergälltem A. u. filtriert. Diese Lsg. färbt Fäden aus Polyhexamethylenadipamid schön cyclamen. — 3 weitere Beispiele. (Schwz. P. 259 100 vom 3/9. 1946, ausg. 1/6. 1949.) ROICK. 7021

Ciba Soc. An., Basel, Schweiz (Erfinder: E. Knup, A. Schuerch und M. Rauh), *Bedrucken von ebenen Gegenständen aus wasserunlöslichen Polymerisaten, besonders Vinylpolymerisat*. Man verwendet wasserhaltige Druckpasten aus Farbstoffen, die sich zum Färben von *Acetatkunstseide* eignen u. sorgt dafür, daß die Oberflächen der Polymerisatfolien hinreichend befeuchtet werden. Man muß daher diese entweder vorher mit einem Netzmittel behandeln oder der Druckpaste ein Netzmittel zusetzen. Vorteilhaft verwendet man ein Netzmittel, das quellend auf das Polymerisat wirkt. Als solche werden genannt: Terpenalkohole, Cyclohexanol, Cyclohexanon u. Isophoron. Von den Acetatseidefarbstoffen eignen sich bes. die wasserunlös., aber emulgierbaren Farbstoffe. — Beispiele. (Schwed. P. 124 730 vom 18/1. 1947, ausg. 26/4. 1949. Schwz. Priorr. 18/1. 1946 u. 7/1. 1947.) J. SCHMIDT. 7023

Imperial Chemical Industries Ltd. und Basil Jason Heywood, England, *Herstellung neuer Monoazofarbstoffe*. Diazotiertes 2-Cyano-4-nitroanilin (I) oder ein 6-Halogenderiv. desselben, bes. das 6-Chlor- oder 6-Bromderiv., wird mit einem N-Oxyalkyl-N-phenyl- oder -naphthyl- oder -phenoxy- oder -naphthoxyalkylanilin, dessen den Phenylrest, Naphthylrest usw. tragende Alkylgruppe 2—5 C-Atome enthält, gekuppelt. Das Anilin kann auch noch andere Substituenten aufweisen, muß aber in p-Stellung zum N-Atom kuppeln können. Geeignete Anilinderivv. sind z. B.: N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-phenyläthyl)-anilin (IV), N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-phenyläthyl)-m-aminotoluol (VI), N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-phenyläthyl)-2-methoxy-5-methylanilin, N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-phenyläthyl)-m-aminoisol, N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-phenyläthyl)-m-acetylaminoisol, N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-phenyläthyl)-m-chloranilin (II), N-(β-Oxyäthyl)-N-(γ'-phenylpropyl)-anilin, N-(β-Phenyläthyl)-N-(β-oxy-n-propyl)-anilin, N-(β-Phenyläthyl)-N-(ε'-oxy-n-amylyl)-anilin, N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-naphthyl-(2)-äthyl)-anilin, N-(β-Oxyäthyl)-N-(α'-phenyläthyl)-anilin, N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-phenoxyäthyl)-anilin (VII), N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-(p-tolyl)-oxyäthyl)-anilin (III), N-(β-Oxyäthyl)-N-(p-chlorphenoxy)-äthyl]-anilin (VIII), N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-α'-naphthyl-oxo)-äthyl]-anilin, N-(β-Oxyäthyl)-N-(β'-phenoxyäthyl)-m-aminotoluol, N-

(β -Oxyäthyl)-N-(β' -phenoxyäthyl)-kresidin, N-(β -Oxyäthyl)-N-(β' -phenoxyäthyl)-m-chloranilin, N-(β -Oxyäthyl)-N-(β' -phenoxyäthyl)-o-aminoanisol, N-(β -Oxyäthyl)-N-(β' -phenoxyäthyl)-m-acetylaminoanilin, N-(β -Oxyäthyl)-N-(α' -phenoxyäthyl)-anilin, N-(β -Oxyäthyl)-N-(γ' -phenoxypropyl)-anilin, N-(β -Oxy-n-propyl)-N-(β' -phenoxyäthyl)-anilin, N-(ω -Oxy-n-amyloxy)-N-(β' -phenoxyäthyl)-anilin, N-(β -Oxyäthyl)-N-(ω -phenoxy-n-amyloxy)-anilin. — Die Farbstoffe färben Acetatseide (E) u. Nylonfasern (N), auch Wolle, Seide u. Leder, in violetten bis blauen Tönen. — Beispiele: I \rightarrow II; leuchtend rötlichviolett auf E u. N. — I \rightarrow III; violett. — 2-Cyano-6-chlor-4-nitroanilin (V) \rightarrow IV; bläulichviolett. — V \rightarrow VI; rötlichblau. — I \rightarrow Schwefelsäureester von N-(β -Oxyäthyl)-N-[β' -naphthyl-(1)-äthyl]-anilin; violett. — I \rightarrow Schwefelsäureester (IX) von VII; rötlichviolett. — I \rightarrow Schwefelsäureester von VIII; rötlichviolett. — I \rightarrow Schwefelsäureester von VI; violett. — V \rightarrow IX; violett. (F. P. 944 240 vom 30/11. 1945, ausg. 30/3. 1949. E. Priort. 23/8. 1944 u. 24/8. 1945.) DONLE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Polyazofarbstoffe. Man kuppelt 2 Mol 2,6-Dioxy-naphthalin einerseits mit 1 Mol tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl (I) u. andererseits mit 2 Mol diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure u. erhält ein wasserlösl. graues Pulver, das Baumwolle (A) nachgekupfert (n) hervorragend echt grau färbt. Ähnliche Farbstoffe entstehen analog aus: 4-Amino-5-methoxy-2-methyl-4'-oxy-3'-carboxy-1,1'-azobenzol (II) \rightarrow 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfonsäure (III) \leftarrow I \rightarrow III \leftarrow II, grauschwarzes Pulver, A n echt blau; 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol (IV) \rightarrow III \leftarrow I \rightarrow III \leftarrow IV, grauschwarzes Pulver, A n echt blau; 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon \leftarrow I \rightarrow 1,3-Dioxybenzol (VIII) \leftarrow 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsäure, dunkles Pulver, A n echt braunstichig bordeauxrot; 1-Aminobenzol-2-carbonsäure (V) \rightarrow 1-[5'-Oxy-naphthyl-2']-3-methyl-5-pyrazolon-7'-sulfonsäure (VI) \leftarrow I \rightarrow VI \leftarrow V, dunkles Pulver, A n echt braunstichig bordeauxrot; 1-Amino-4-chlorbenzol (VII) \rightarrow VIII \leftarrow I \rightarrow VIII \leftarrow VII, dunkles Pulver, A n echt braunviolett; 1-Oxybenzol-2-carbonsäure (IX) \leftarrow 4,4'-Diaminodiphenyl (X) \rightarrow VIII \leftarrow I \rightarrow VIII \leftarrow X \rightarrow IX, grauschwarzes Pulver, A n echt braun; IV \rightarrow VIII \leftarrow I \rightarrow VIII \leftarrow IV, grauschwarzes Pulver, A n echt braunviolett; 5-Chlor-2-aminobenzol-1-carbonsäure (XI) \rightarrow 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (XII) $\xleftarrow{(\text{alkal.})}$ I $\xrightarrow{(\text{alkal.})}$ XII \leftarrow XI, dunkles Pulver, A n echt blau bis marineblau; 2-Amino-1-methoxybenzol-4-sulfonsäure (XIII) \rightarrow 2,8-Dioxy-naphthalin-6-sulfonsäure (XIV) \leftarrow I \rightarrow XIV \leftarrow XIII, A n echt rotstichig graublau; XIII \rightarrow 2,5-Dioxy-naphthalin-7-sulfonsäure (XV) \leftarrow I \rightarrow XV \leftarrow XIII, dunkles Pulver, A n echt blau; 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure $\xrightarrow{(\text{sauer})}$ XII $\xleftarrow{(\text{alkal.})}$ I \rightarrow XII, dunkles Pulver, A n licht- u. waschecht grünblau; V $\xrightarrow{(\text{sauer})}$ XII $\xleftarrow{(\text{alkal.})}$ I \rightarrow XII, dunkles Pulver, A n licht- u. waschecht grünblau; 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure $\xrightarrow{(\text{sauer})}$ XII $\xleftarrow{(\text{alkal.})}$ I \rightarrow XII, schwarzes Pulver, A n licht- u. waschecht blau; 5-Nitro-2-aminobenzol-1-carbonsäure $\xrightarrow{(\text{sauer})}$ XII $\xleftarrow{(\text{alkal.})}$ I \rightarrow XII, schwarzes Pulver, A n licht- u. waschecht blau. — I erhält man durch Verseifen von 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl mit AlCl₃. (Schwz. PP. 261 054—261 060 vom 18/2. 1941; 261 053 u. 261 061—261 067 vom 5/2. 1942; sämtlich ausg. 1/8. 1949. Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 257 110) STARGARD. 7055

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

N. Lowicki, *Neue Bleipigmentfarben*. Überblick über die Entw. der letzten Jahre mit Schriftumsangaben. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 282—83. Sept. 1949. Oker.) HABEL. 7090

H. Kessler, *Farbpigmente als Verschnittmittel*. Als Verschnittmittel für Mennige bis zum Verhältnis 1:1 dient „Silcar Pigment“ (feingeschichtetes hellgraues Siliciumcarbid), das wegen seiner geringen D., hohen Deckfähigkeit, Säurefestigkeit u. Reflexionswirkg. für Sonnenstrahlen als Verdünnungsmittel bezeichnet werden kann. (Farbe u. Lack 56. 24. Jan. 1950.) NOUVEL. 7090

Frdr. v. Artus, *Flammenschützende Anstriche*. Übersicht über einige in der Literatur angeführte Flammenschutzmittel für Holz u. Textilien. Bes. erwähnt sind folgende Zus. für Anstriche: 1. 50 (Teile) Alaun, 50 (NH₄)₂SO₄, 1000 W.; 2. 8NH₄Cl, 2,25 Na₂S₂O₃, 10 (NH₄)₂SO₄, 4,5 Borax, 75,25 W.; 3. 80 Al₂(SO₄)₃, 25 NH₄Cl, 30 Borsäure, 17,5 Borax, 20 Stärke, 1000 W.; 4. 25 (NH₄)₂SO₄, 30 (NH₄)₂CO₃, 30 Borsäure, 20 Borax, 20 Stärke, 1000 W.; 5. 10 ZnO, 40 W. + 10 Casein, 10 NH₃, 10 NH₄Br, 30 Wasser. (Farbe u. Lack 56. 15—17. Jan. 1950.) NOUVEL. 7106

Paul Müller, *Induktive Kesselbeheizung in der Lackindustrie*. (Farbe u. Lack 56. 17—19. Jan. 1950.) NOUVEL. 7116

Erich Hezel, *Bestimmung der Verseifungszahl mit zwei Indicatoren*. Die Best. der VZ. von Lackrohstoffen erfolgt durch Verseifung mit einer Lsg. von KOH in Äthylen-

glykolmonoäthyläther u. Titration unter Zusatz von Thymolphthalein (Umschlag von blau nach farblos). Das gebundene CO₂ läßt sich durch anhaltendes Kochen eliminieren. Sodann kann mit methylalkoh. HCl unter Zusatz von Bromphenolblau (Umschlag von blau auf gelb) zurücktitriert werden. Die zwischen den Umschlägen der beiden Indicatoren verbrauchte HCl-Menge ist der Maßstab für den wahren Geh. an verseifbaren Stoffen. Neben dem Vorteil, daß das CO₂ vollständig ausgetrieben werden kann u. die Farbumschläge gut sichtbar sind, ist wichtig, daß sich Maleinsäureanhydrid mit Thymolphthalein zweibas., mit Bromphenolblau dagegen nur einbas. titrieren läßt. Man kann also auf diese Weise Dienkondensationen quantitativ verfolgen. (Farbe u. Lack 56. 10—11. Jan. 1950.)

NOUVEL. 7154

Locke, Spier & Co., Ltd., Norman Nathan Spier und Emmanuel Phillips, England, *Behandlung von Gummilack*. Das unter der Einw. von heißem oder sd. W. plast. gewordene Material wird durch eine erhitzte Vorr. in dünnen Fäden ausgepreßt. Das Prod wird fast unmittelbar nach dem Erkalten brüchig u. gibt einen großen Teil seiner freien Feuchtigkeit ab. Erhöhte Löslichkeit in denaturiertem A. u. anderen Lösungsmitteln. — Zu den Einzelheiten s. auch Zeichnungen. (F. P. 945 467 vom 7/3. 1947, ausg. 5/5. 1949. F. Priorr. 23/1. 1946 u. 21/1. 1947.)

DONLE. 7117

Järvelän Tehtaat OY, Helsingfors, Finnland (Erfinder: U. A. Kopisto und P. Kirjakka), *Herstellung von Bitumenprodukten aus Destillationsrückständen oder Spaltprodukten von Holzteer*. Man erhitzt Destillationsrückstände oder Spaltprod. mit Tallölpech oder Spaltpech aus Tallöl. Hierbei kann man außerdem noch Destillationsrückstände von Terpentin zusetzen. Das Tallölpech erhält man durch Erhitzen von Tallöl bei n. Druck auf über 350°, bes. auf 400—450°. Die Gemische enthalten ca. 100—150 (Teile) Holzteerprod. u. 100 Tallölpech. Sie dienen vor allem als *Bitumenlack*. — Beispiele. (Schwed. P. 125 393 vom 19/4. 1945, ausg. 5/7. 1949. Finn. Prior. 6/4. 1945.) J. SCHMIDT. 7117

American Chemical Paint Co., Ambler, Pa., übert. von: Eugene Snyder, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Phosphatierende Vorbehandlung und Lagerschutz der mit Farbe, Firnis, Lack oder Asphalt zu überziehenden Oberflächen von Fe, Zn, Al oder Legierungen, in denen eines dieser Metalle Hauptbestandteil ist*. In wasserunlös. Öle, Fette oder Wachse (hauptsächlich Degras) werden 1—15% H₃PO₄ (in Form einer wss. Lsg.) mittels geringer Mengen Lösungsmittel eingearbeitet, z. B. werden 3000 lbs. Degras (Abfallfett der Ölgerberei), 0,35 gal. Ligroin, 0,13 gal. Nadelholzöl, 0,13 gal. Äthylenglykolmonobutyläther u. 0,31 lbs. 85% ig. H₃PO₄ zu einer klaren, braunen Lsg. oder Emulsion vermischt. Die zu behandelnden bzw. während des Lagerens zu schützenden Werkstücke werden mit einem dünnen Film dieser Lsg. oder Emulsion überzogen u. der Wrkg. der H₃PO₄ ausgesetzt. Lösungsm. u. W. verdunsten bei n. Temp. binnen ca. 1 Stde. (bei erhöhter Temp. binnen 5 Min. oder weniger). Mit dieser Schutzschicht sind die Werkstücke unbegrenzt lagerfähig. Erst kurz vor dem Überziehen mit Farbe, Lack oder dgl. wird die fettige oder ölige Schutzschicht von der phosphatierten Oberfläche durch Waschen mit einem geeigneten Lösungsm. entfernt. (A. P. 2 473 614 vom 13/12. 1945, ausg. 21/6. 1949.) SCHREINER. 7119

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Miriam A. Paliwoda, Bayonne, N. J., und Gordon W. Duncan, Westfield, N. J., V. St. A., *Rostschutzmittel*, bestehend aus flüchtigen KW-stoffen als Lösungsm. u. einem beim Verdunsten zurückbleibenden wachsartigen Zusatz, für den noch ein nichtflüchtiges, öliges Plastifiziermittel zugegeben wird. Als wachsartige Körper werden Ester eines 4wertigen Alkohols (Pentaerythrit oder Poly-pentaerythrit) empfohlen; von den 4 Wertigkeiten des Alkohols sind 3 mit je einer gesätt. Carbonsäure mit 1—4 C-Atomen (z. B. Essig-, Propion- oder Ameisensäure) u. eine mit einer gesätt. Fettsäure mit 12—22 C-Atomen (z. B. Myristin-, Palmitin- oder Stearinsäure) verestert. Derartige wachsartige Ester sind in KW-stoffen gut lösl., hinterlassen aber nach Verdunsten des Lösungsm. einen harten u. spröden Film; daher muß der Lsg. noch Wollfett, Schmieröl oder Pech als Plastifiziermittel zugegeben werden. Als wachsartiger Ester hat sich *Pentaerythritmonostearattriacetat* (I) als bes. geeignet erwiesen. Zuss. von Rostschutzmitteln: a) 50—80 (%) aliph. Mineralöl mit Flammpunkt 90—110° F, 10—15 I, 10—20 Plastifiziermittel; b) 50—90 (z. B. 70) arom. Mineralöl mit Flammpunkt ca. 100° F, 5—20 (z. B. 10) I, 5—30 Plastifiziermittel (z. B. 10 Petrolatum mit F. 135—170° F + 10 Schmieröl); c) 10—15 I, 10 neutrales Wollfett, 0—10 Schmieröl, Rest Mineralöl mit Flammpunkt 100° F. (A. P. 2 471 889 vom 24/2. 1947, ausg. 31/5. 1949.)

SCHREINER. 7123

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Paul R. McCarthy, Allison Park, Pa., V. St. A., *Rostschutzmittel*. Ein einen wasserundurchlässigen Schutzfilm auf Metall bildendes, fl. Rostschutzmittel besteht aus einem Mineralöl mit einer Viscosität von 100—500 Sek. bei 100° F, das bis 75 (bes. 5—15, je nach Viscosität des Mineralöls) Gew.-% „Petrolatumwachs“, bis 20 (bes. 1—2) Gew.-% eines öllösl. Netz-

mittels (z. B. Na-Salz öllösl. Petroleumsulfonsäuren; o-Dimethylaminoäthyl-p-tert.-butylphenol; 2-Cleyl-4-methyl-4-oxymethyl-2-oxazolin) u. bis 20 (bes. 1—2) Gew.-% eines filmbildenden, trocknenden Öls (z. B. geblasenem Soja- oder Rapsöl) mit einer Viscosität von 1900—2000 Sek. bei 210° F enthält. (A. P. 2 471 638 vom 14/7. 1945, ausg. 31/5. 1949.)

SCHREINER. 7123

Interchemical Corp., New York, N. Y., übert. von: Charles A. Rietz, Park Ridge, Ill., V. St. A., *Druckfarben*. Man dispergiert Pigmente in einem Lack, der aus einem in Polyglykolen lösl. Kondensationsprod. aus einem Phenol u. einem Terpen, bzw. Terpeneol, als hauptsächlichem Bindemittel u. wasserlösl. Polyglykolen, bzw. deren wasserlösl. Monoäthern, als Lösungsm. besteht, u. erhält eine gut verarbeitbare Druckfarbe, die feste, dauerhafte Filme liefert u. durch Behandlung des noch druckfeuchten Filmes mit W. unter Trennung des Lackkörpers vom Lösungsm. niederschlagen u. schnell getrocknet werden kann. — Man stellt aus 100 (Teilen) Resorcin, 100 α -Terpineol u. 10 einer Säure, z. B. H₃PO₄, als Katalysator durch Erhitzen auf 100° ein Harz her, entwässert es im Vakuum bei 90°, wäscht den Katalysator aus, erhitzt das Reaktionsprod. auf 200° u. löst 200 davon in 125 Dipropylenglykol bei 120° zu einem Lack, von dem 168 mit 54 Bariumlithol Rot u. 33 Diglykol verrieben, eine Druckfarbe liefern, die auch bei relativ hoher Luftfeuchtigkeit gut verarbeitet werden kann u. durch W. leicht niederschlagen wird. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 472 125 vom 2/3. 1945, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 7123

Interchemical Corp., New York, N. Y., übert. von: Charles A. Rietz, Park Ridge, und Raymond F. Lecture, Chicago, Ill., V. St. A., *Druckfarbe*, die durch Einw. von W. auf den Druckfilm erhärtet u. doch stabil gegen höhere Luftfeuchtigkeit ist. Das Farbpigment wird dispergiert in der Lsg. eines harzartigen *Endomethylenetrahydrophthalsäureglycerinesters* (I) in mit W. mischbaren Polyglykolen oder deren mit W. mischbaren Monoäthern. Beispiele: 60 (Gewichtsteile) eines nichtmodifizierten I werden mit 40 Diäthylenglykol (II) bei 120° zu einem Lack verschmolzen. Es werden miteinander vermahlen für eine rote Druckfarbe 70 Lack, 10 II u. 20 Bariumlitholrot, für eine blaue 60 Lack, 10 II u. 60 Pfauenblau, für eine gelbe 40 Lack, 10 II u. 90 mittleres Chromgelb. Auch schon ein Zusatz von 20% des neuen Lackes zu üblichen Lacken, die in Polyglykolen gelöst, aber bereits durch hohe Luftfeuchtigkeit ausfällbare Harze enthalten, erhöht wesentlich die Stabilität der Druckfarbe vor u. während des Druckes. (A. P. 2 468 779 vom 28/4. 1945, ausg. 3/5. 1949.)

SCHREINER. 7123

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

H. J. Guth, *Kunststoffe*. Übersicht über Herst., Eigg. u. Verwendung von Phenoplasten, Aminoplasten, Celluloid, Polyacrylaten, Polystyrol, Polyvinylchlorid u. Galalith. (Dtsch. opt. Wschr. 66. 169—71. 15/11. 1949.)

NOUVEL. 7170

K. Hultsch, *Zur Theorie der Härbarkeit von Polykondensationsharzen*. Die Kondensation von Phenolen, Anilin, Melamin, Harnstoff usw. mit CH₂O verläuft nach Ansicht des Vf. derart, daß die zunächst entstehenden Methylolverb. unter intramol. Wasserabspaltung in Anhydroformen übergehen, die dann mit einem weiteren Mol. des Ausgangsstoffes über eine Methylenbrücke zusammentreten. In den Fällen, in denen infolge der Konst. der Reaktionspartner durch Protonaffinität von O- oder N-Atomen die Ausbildg. von intramol. Protonbrücken möglich ist, ergibt sich eine Stabilisierung der die Methylolgruppen enthaltenden Zwischenprodd., die nach Lösen der Protonbrücken (durch Erhitzen oder durch H-Ionenzufuhr, d. h. durch Säurezusatz) weiter kondensieren u. somit selbsthärten sind. Auch für die Beständigkeit von Dimethylenätherbrücken, die bei Phenolharzen, vor allem aber bei Melaminharzen auftreten, spielen die Protonbrücken eine große Rolle. (Angew. Chem. 61. 93—96. März 1949.)

NOUVEL. 7170

—, *Entwicklung und Verwendung von Polythen*. Übersicht über Herst. (Erhitzen einer unter 1200 at befindlichen Mischung von Äthylen mit sehr wenig O₂ auf 200°), Eigg. (F. 115°, thermoplast., leicht, zäh, biegsam, wasserfest, chem. inert, dielektr.), Verarbeitung (Spritzen, Pressen) u. Verwendung (für Unterseekabel, Radargeräte, Werkzeuge u. Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie usw.) des Polymerisats, das aus 500 oder mehr Monomeren zusammengesetzt ist. (South African J. Sci. 46. 93—94. Okt. 1949.)

NOUVEL. 7172

—, *Fluor-Plaste für den Flugzeug-Ingenieur*. Man verwendet Polytetrafluoräthylen für solche Geräteteile, die dielektr. sowie widerstandsfähig gegen mechan. Einflüsse, Temp. von 250—360°, W., Säuren, Alkalien u. Öle sein müssen. (Aeronautics 21. 96. Nov. 1949.)

NOUVEL. 7172

D. L. Clarkson und N. D. MacLeod, *Polyvinylchlorid-Pasten*. Vortrag. Ein durch Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid hergestellter Latex wird durch Zerstäubung getrocknet u. mit einem Weichmacher (Diocetylphthalat oder Trikresylphosphat) im Verhältnis 1:1 bei 45° gemischt. Dabei nimmt die M. eine Viscosität von ca. 100 poise an.

Dibutylphthalat ist als Weichmacher nicht geeignet, da es eine außerordentliche Viskositätserhöhung bewirkt. Den gleichen Effekt u. überdies eine Verminderung der Dehnbarkeit rufen Füllstoffe, wie Schieferpulver, Ton, CaSO₄ (Anhydrit) oder Baryt, hervor. Dagegen hat ein Zusatz von „Coriever“ (Polyvinylchlorid) eine Verbesserung der elektr. Eigg. zur Folge. Auch Oxydpigmente können in Mengen bis zu 30% als Pigmente u. zugleich als Füllstoffe benutzt werden. Als Verdünnungsmittel kommen Xylol, Solventnaphtha oder niedrigs. Petroleumfraktionen in Betracht, von denen Mengen von 5% die Viskosität auf ein Zehntel herabsetzen. Die Pasten werden hauptsächlich zur Herst. von Überzügen auf Papier oder Gewebe verwendet. Sie lassen sich nach dem Tauch-, Gieß- oder Preßverf. verarbeiten u. gelieren bei 150° binnen 1 Minute. (Chem. and Ind. 1949. 751—55. 29/10.)

NOUVEL 7172

Herbert Brintzinger, Karl-Heinz Lochner und Heinz Noeske, *Untersuchung über die Verwendbarkeit von Tetrachlorphthalsäure und Nitrophthalsäure zur Herstellung von Glyptalharzen und modifizierten Glyptalharzen*. Tetrachlorphthalsäure bzw. deren bei 98° sich bildendes Anhydrid wurde mit mehrwertigen Alkoholen unter Durchleiten von CO₂ oder N₂ 2 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Die entstandenen Harze zeigten folgende Eigg.: mit Glykol SZ. 32, F. 95—100°; mit Glycerin SZ. 36, F. 115—120°; mit Pentaerythrit SZ. 28, F. 110—115°; mit Diäthanolamin SZ. 46, F. 80—85°; mit Triäthanolamin SZ. 28, F. 85 bis 90°; mit Bis-[oxyäthyl]-amino-3-propionsäurenitril SZ. 44, F. 80—85°. Die Harze besitzen wesentlich bessere Löslichkeit u. Bindemittelverträglichkeit als die entsprechenden gewöhnlichen Phthalatharze. Sie lassen sich, wie diese, durch Mitkondensation der Glyceride von Leinöl- oder Ricinusölsäure als Lackharze oder Weichmacher für Nitrocelluloselacke herstellen. — Das bei der Nitrierung von Phthalsäureanhydrid entstehende Gemisch von 3- u. 4-Nitrophthalsäure bzw. das Gemisch der Anhydride lieferte bei 3std. Kondensation mit mehrwertigen Alkoholen bei 140—160° unter Durchleiten von CO₂ Harze mit folgenden Eigg.: mit Glykol F. 80—90°; mit Glycerin F. 100—105°; mit Pentaerythrit F. 115—120°. Die Harze besitzen zwar bessere Löslichkeit u. Bindemittelverträglichkeit als die entsprechenden Phthalatharze; sie neigen aber zum Vergilben u. werden bei höheren Tempp. braun, bei 200° sogar schwarz. Sie sind daher, auch in ölmodifizierter oder in durch Mitkondensation von Phthalsäureanhydrid oder Kolophonium erhältlichlicher Form, für Lackzwecke nicht geeignet. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 3. 249—51. Aug. 1949.)

NOUVEL 7176

Alfred Müller, *Die wichtigsten Anwendungsformen und Verarbeitungsmethoden der Polyamide als Kunststoffrohstoffe*. 1. Mitt. *Polyamidfolien*. Zur Herst. von Gießfolien benutzt man Mischkondensate aus 60 (Teilen) adipinsäurem Hexamethyldiamin (I) u. 40 ε-Caprolactam (II), zur Herst. von Blasfolien (auf der Schneckenpritzmaschine) solche aus 15 ketopimelinsäurem I u. 85 II u. zur Herst. von Schmelzfolien (auf der Walze) Polymerisate von II. Die Folien besitzen hohe Zerreißfestigkeit, Dehnbarkeit, Kochfestigkeit u. Unlöslichkeit (außer in verd. Alkoholen). Sie sind aber nicht feuchtigkeitsbeständig u. kommen daher als elektr. hochwertiges Isoliermaterial nicht in Betracht. In der Hauptsache werden sie zum Kaschieren von Geweben verwendet. (Kunststoffe 39. 313—14. Dez. 1949.)

NOUVEL 7180

Ed.Schaeppman & Co., Zwolle, Niederlande (Erfinder: F. J. Hermann), *Herstellung von Kunstharzen aus Phenol und Formaldehyd*. Man führt die Kondensation in 2 Stufen ohne Isolierung der Zwischenprodd. aus. Hierbei wird in der 1. Stufe bei einem p_H-Wert über 7 u. mindestens teilweise in der 2. Stufe bei einem p_H-Wert unter 7 gearbeitet. In beiden Stufen soll ein einwertiger Alkohol mit höchstens 4 C-Atomen anwesend sein, wobei mindestens ein Teil des Alkohols vom Kunstharz aufgenommen wird. Man kann auch Gemische von ein- u. mehrwertigen Alkoholen verwenden. Bei der Rk. können die Alkohole zum Teil veräthert oder verestert werden. Die Phenole lassen sich teilweise durch andere, mit Formaldehyd kondensierbare Stoffe ersetzen. Man erhält außerordentlich hochwertige Harze, die beim Einbrennen gut haftende u. chem. widerstandsfähige Filme liefern. — Beispiele. (Schwed. P. 124 280 vom 6/7. 1943, ausg. 15/3. 1949. Holl. Priorr. 6/7. u. 18/12. 1942; 17/2., 24/5. u. 12/6. 1943.)

J. SCHMIDT 7177

North American Aviation, Inc., William I. Beach, Algots Peterson und Robert L. Whann, V. St. A., *Formung von — gegebenenfalls mehrschichtigen — Folien, die aus Phenol-, Harnstoff-Formaldehydharzen oder aus mit solchen Harzen imprägnierten Stoffen (Papier, Geweben) bestehen*. Das im auspolymerisierten C-Zustand befindliche Material wird ziemlich schnell (in höchstens 3 Min.) auf 121—177° erhitzt, in der Hitze durch eine Formvorr. in die gewünschte Gestalt gebogen u. in der Vorr. abgekühlt. — Zeichnungen. (F. P. 941 638 vom 7/5. 1946, ausg. 17/1. 1949. A. Prior. 11/11. 1943.)

DONLE 7177

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Gerson S. Schaffel, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Polymerisate der Kondensationsprodukte einer Aryldiäther-*

dicarbonsäure, z. B. *Resorcin-O-O-diessigsäure* (I) mit einem zweiwertigen Alkohol, z. B. *Äthylenglykol* (II). Eine fl. Überzugsmischung bzw. ein Imprägniermittel, bes. für elektr. Isolierungen, besteht aus dem wärmehärtbaren Polyester, der in einem fl. Lösungsm. gelöst ist. Er wird durch Erhitzen eines zweiwertigen Alkohols, der keine anderen reaktionsfähigen Gruppen als die Hydroxylgruppen enthält, mit I im stöchiometr. Verhältnis in Ggw. eines Katalysators, z. B. $ZnCl_2$, H_2SO_4 , $AlCl_3$, SbF_3 , $SbCl_3$, $u.$ BF_3 , hergestellt. — 400 (Gewichtsteile) I, 400 II u. 4 konz. H_2SO_4 werden 1 Stde. auf 175° erhitzt. W., überschüssiges Glykol u. die niederen Polymerisate entfernt man durch Erhitzen unter vermindertem Druck. Man setzt die Vakuumbehandlung 90 Min. fort, bis das Harz stark viscos wird. Dann gibt man soviel eines geeigneten Lösungsm., wie Aceton, Diacetonalkohol oder Nitromethan, zu, bis eine Lsg. von gewünschter Viscosität u. Feststoffgehalt entsteht. Für die verschied. Verwendungszwecke kann man den Lsgg. fein verteilte organ. oder anorgan. Stoffe, wie Holzmehl, Kieselerde, pulverisierter Asbest, feingemahlener Glimmer, Vermiculit, pulverisiertes Glas, u. dgl. zusetzen. Sie werden als Drahtemails, zum Überziehen oder Imprägnieren von Faserstoffen aller Art, zur Herst. von elektr. Isolierungen u. zum Verkleben von Glimmerplättchen verwendet. Überzüge sind kautschukartig, biegsam, fest, hitzebeständig u. lösungsfest. — Zeichnungen. (A. P. 2 470 651 vom 23/5. 1944, ausg. 17/5. 1949.)

KONARSKY. 7177

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., Delaware, V. St. A., übert. von: Herman S. Bloch, Riverside, Ill., V. St. A., *Alkydharze, Klebmittel und Lacke*. Malein-, Fumar-, Mesacon-, Citracon-, Itaconsäure u. ihre Anhydride, Ester, Amide u. Nitrile werden bei einer Temp. unter 120° zur Rk. gebracht. Z. B. wird ein fl. Olefin in Ggw. von HF oder $AlCl_3$ unter Druck zwischen $0-300^\circ F$ behandelt. Nach Beendigung der Rk. wird abdest., mit W. u. Alkali gewaschen u. mit Dampf usw. gereinigt. Durch Erhitzen des so hergestellten Lösungsm. mit Maleinsäure u. dgl. auf $80-110^\circ$ wird ein Kunstharz hergestellt, das weiterhin zur Verbesserung seiner trocknenden Eigg. mit einem mehrwertigen Alkohol, Glycerin, Pentaerythrit bei $190-270^\circ$ verestert wird. Äthylenglykol u. ungesätt. Fettsäuren, Lein- oder Tungöl können zur Erhöhung der Löslichkeit u. Beschleunigung der Lufttrockenheit zugesetzt werden. Ein Zusatz von Stearin- oder Palmitinsäure verbessert die Geschmeidigkeit des Harzes. In zahlreichen ausführlichen Beispielen ist die Herst. dieser Harze u. sind ihre physikal. Eigg. beschrieben. (A. P. 2 467 958 vom 22/6. 1944, ausg. 19/4. 1949.)

KISTENMACHER. 7177

H. O. V. Bergström, G. B. Heijmer und K. G. Trobeck, Stockholm, Schweden, *Herstellung von Pressmassen aus B-Teer*. Man dest. den B-Teer im Vakuum u. vermischt das Destillat mit pflanzlichen Stoffen, wie Holzmehl, hydrolysiertem Holz, u. gegebenenfalls mit Celluloseestern, -äthern, Kunst- oder Naturharzen oder Farbstoffen u. verpreßt die Massen bei mehr als 10 at u. $100-250^\circ$. — Beispiele. (Schwed. P. 125 320 vom 23/11. 1943, ausg. 28/6. 1949.)

J. SCHMIDT. 7205

Clark Thread Co., übert. von: Earle R. McLean, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung einer thermisch härtenden Masse aus Kolophonium*, polymerisiertem Kolophonium, Abietinsäure oder deren Anhydrid. Man gibt zu einer verd. Kolophoniumharzemulsion eine wss. bas. Erdalkalimetallverb., verd. diese Mischung bis zu gewünschter Konz. u. mischt mit einem Füllstoff (Holzmehl, Sägespäne, Holzpulpe, zerkleinertes Altpapier, Baumwollflocken, Kieselgur, gefälltes $CaCO_3$, Glasmehl, -fasern, Steinmehl), trocknet, z. B. indem man die M. in Spaghettiform bringt, bei bis zu 80° u. formt die M. kalt (ca. bei 20 000 lbs/sq.in.) oder heiß ($100-140^\circ$, 2000—4000 lbs/sq.in.). In die trockene Mischung kann man vor dem Pressen Ca-, Ba- oder Sr-Salze niedrigmol. organ. Säuren, wie Ca-Acetat, mischen; gibt man den Katalysator zu der Emulsion, so entsteht eine nicht preßbare Masse. — Man verd. 100 g einer 40% ig. Kolophoniumharzemulsion mit 50 g W. u. rührt CaO-Pulver ein, verd., bis insgesamt 300 g W. vorhanden sind, u. mischt mit 236 g Birkenholzmehl. Die M. wird gespritzt u. bei 50° getrocknet, mit etwas Ca-Acetat gemischt u. gemahlen. Man preßt bei 135° u. 3500 lbs/sq.in. 5 Sekunden. Das Material dient zur Herst. von Garnspulen, Flaschenkappen, Papierstreifenkernen. (A. P. 2 463 044 vom 22/11. 1944, ausg. 1/3. 1949.)

PANKOW. 7205

Walter Härdi, Schöftland, Schweiz, *Formstücke aus gefülltem, mindestens teilweise löslichem Kunststoff* (I). Der gefüllte I (Celluloid + Zellstoff, Holzschliff oder anderem Fasermaterial) wird mit einem flüchtigen Lösungsm. (Aceton) aufgeweicht u. dann verformt, wobei die an der Oberfläche vorhandenen Unebenheiten mit einer Kunstmasse oder durch Abschleifen ausgeglichen werden. Die Festigkeit wird durch Bestreichen mit einem Kitt oder durch Härtung in der Wärme u./oder im Vakuum erhöht. Die Oberfläche der Formstücke kann noch gefärbt werden. Verwendung für Schau- u. Demonstrationszwecke in der Orthopädie, für anatom. Modelle, Spielzeug u. a. *Gebrauchsgegenstände*. (Schwz. P. 259 185 vom 2/6. 1947, ausg. 1/6. 1949.)

KRAUSS. 7205

Shawinigan Products Corp. und George Frederic Metz, V. St. A., *Herstellung von Formmassen*. Man verwendet homogene Gemische aus hornartig harten, hochmol. Polyvinylacetalharzen u. einem als Flußmittel dienenden Harz, wie Fichten-, Cumaron- oder Yuccaharz. Außerdem können Metallseifen, wie Li-Stearat, ferner Füllmittel usw. zugesetzt werden. Das Polyvinylharz stammt z. B. aus der Hydrolyse eines Polyvinylacetatharzes von der Mindestviskosität 7 cP. (gemessen bei 20° in einer benzol. Lsg., die 86 g Acetat/Liter enthält), bis die Hydrolyse mindestens 80% beträgt, u. dann Behandlung mit einem Aldehyd, wie Form-, Acetaldehyd usw.; zur Herst. vgl. F. P. 692 718; C. 1931. I. 1183. — Beispiel für die Zus. einer M.: 100 (Teile) Polyvinylformal „Formvar“. 25 Fichtenharz „Vinsol“, 25 Yaccagummi, 1 Carnaubawachs, 1 Ceranovawachs, 5 Pb-Stearat, 30 o-Nitrophenyl. — Herst. von Schallplatten u. dgl. (F. P. 942 823 vom 29/4. 1946, ausg. 18/2. 1949. A. Prior. 30/4. 1945.) DONLE. 7205

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Charles W. Johnson, East Brunswick Township, Middlesex County, N. J., V. St. A., *Herstellung von wenig schrumpfendem plastischem Holz* aus 1 (Gewichtsteil) eines organ. polymeren Bindemittels (Cellulosenitrat, Polyvinylbutyral, Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisat, leimölmofifiziertes Diglycerintriphthalatharz, n-Butylmethacrylatharz, Polystyrol, Polythen, Nylon) u. 2,5—5 eines fein verteilten organ. indifferenten Materials mit einer Ölabsorption unter 175 (Walnußschalenmehl, in der Kugelmühle gemahlenes Holzmehl u. a.). Zur Härtung des Bindemittels können Katalysatoren oder Vernetzungsmittel (Stearatchromylchlorid) zugesetzt werden. — Man mischt 15 (Gewichts-%) Vinylchlorid-Vinylacetat (85:15)-Mischpolymerisat (Mol.-Gew. 10000), 45 Methyläthylketon u. 40 Walnußschalenmehl. (A. P. 2 461 900 vom 6/4. 1944, ausg. 15/2. 1949.) PANKOW. 7205

Bakelite Ltd. und Coli Nori Jenkins, England, *Herstellen von Platten oder Matrizen zum Pressen oder Formen von Artikeln aus Papier oder Gewebe*. Die eine ebene Oberfläche oder das Negativ einer Reliefoberfläche aufweisenden Platten haben einen Boden, der sich aus faserförmigen, mit einem hitzehärtbaren Harz (Phenolformaldehydharz) imprägnierten u. agglutinierten Folien zusammensetzt u. mit einer Metallfolie bedeckt ist. Die Herst. geschieht so, daß eine Metallfolie zwischen eine für die Erzeugung des Modells bestimmte Folie u. einen Stapel harzimpregnierter Papier- oder Gewebefolien gelegt, die Härtung desselben u. seine Verb. mit der Metallfolie unter Druck u. Hitze vorgenommen u. dann die modellbindende, gegebenenfalls mehrschichtige, Folie entfernt wird. Besteht die Metallfolie aus Al, so kann man sie anodisieren u., bevor sie ihr Absorptionsvermögen verloren hat, auf ein härtpbares Harz (Gemisch aus Polyvinylacetalharz u. Phenolformaldehydharz) auftragen. — Weitere Einzelheiten; Beispiele. (F. P. 943 491 vom 20/3. 1947, ausg. 9/3. 1949. E. Prior. 21/3. 1946 u. 19/2. 1947.) DONLE. 7205

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt Main (Erfinder: O. Hansen und O. Hecht), *Herstellung von Platten und anderen Formkörpern aus Holzfasern mit Kondensationsprodukten von cyclischen Oxyverbindungen und Acetylen als Bindemittel*. Man verwendet als Bindemittel die genannten Kondensationsprod. in Form von alkal. Lsgg. oder Dispersionen, in W., wobei noch Formaldehyd oder Verbb., die akt. Methylengruppen abspalten, zugesetzt werden können. Die Menge dieser Harze beträgt bis ca. 6%. Die so erhaltenen Holzfasernplatten besitzen ein hohes Widerstandsvermögen gegen W., große Härte u. prakt. Luftfreiheit. (Schwed. P. 124 558 vom 14/12. 1943, ausg. 5/4. 1949. D. Prior. 14/12. 1942.) J. SCHMIDT. 7205

Taber de Forest, Northbrook, Ill., V. St. A., *Herstellung von Schichtkörpern, bes. Überziehen von Holz mit Gewebe* zur Herst. von Booten. Man bringt zwischen Holz u. Gewebe eine Schicht aus einem in der Wärme härtenden Klebstoff (z. B. auf Phenolaldehydbasis oder Kautschukzement), steckt das Ganze in eine biegsame Hülle, z. B. aus Kautschuk oder Papier, u. taucht in eine Metallschmelze (z. B. von Woodsmetall), die durch ihr Gewicht Holz u. Gewebe zusammenpreßt u. den Klebstoff härtet. Verwendet man ein Metall, das sich beim Erkalten ausdehnt, so kann man durch Abkühlen u. Erstarrenlassen der Schmelze einen zusätzlichen Druck ausüben; nach dem Wiederaufheizen u. Schmelzen des Metalls kann dann der Schichtkörper aus dem Bad entfernt werden. (A. P. 2 468 656 vom 5/11. 1945, ausg. 26/4. 1949.) PANKOW. 7205

Carl Haver & Ed. Boecker, Oelde i. W. (Erfinder: J. Manns), *Herstellung von Drahtglasersatz aus dünnen Kunstglasfolien*. Man belegt ein weitmaschiges Drahtnetz auf beiden Seiten mit dünnen, nichtplast. Kunstglasfolien u. drückt diese durch ein weiches Druckorgan (Gummiwalzen) zusammen. Man kann das Verbinden der beiden Folien durch Wärme oder durch Aufbringen von Weichmachern begünstigen. Als solche Weichmacher können verwendet werden p-Toluolsulfonamid, gegebenenfalls mit Dibutylphthalat oder Triphenylphosphat für Acetatfolien. Für Cyclohexanonharze kann auch chloriertes Naphthalin als Weichmacher dienen. (Schwed. P. 125 566 vom 30/1. 1943, ausg. 19/7. 1949. D. Prior. 19/2., 19/10. u. 5/12. 1942.) J. SCHMIDT. 7205

Owens-Corning Fiberglas Corp., Toledo, O., V. St. A. (Erfinder: R. Steinman), Produkt, bestehend aus Glasfasern oder einem Glasgewebe, einem Harz und einem Silicat. Zur Herst. von verstärkten Gegenständen aus Kunstharzen vom Allyl-Typ imprägniert man Glasfasern oder -gewebe (Garne, Tuche, Matten) mit diesen Kunstharzen u. fügt gleichzeitig eine kleine Menge von organ. Silicaten der allg. Zus. $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CH}_2\text{O}]_n\text{Si}$ (R = H, Alkyl, Aryl, Halogen) zu. Diese kleinen Zusätze (0,1—1% des Harzes) dienen zur Erhöhung des Haftvermögens der Harze auf den Glasfasern oder -geweben. Als geeignete Zusatzmittel sind genannt: *Allyl-, Methallyl-, β -Chlorallyl-, β -Phenylallylsilicat*. Man gewinnt diese Prodd. durch Umsetzen von A. mit SiCl_4 oder mit Alkylorthosilicat. Z. B. verwendet man zum Imprägnieren von Glasgewebe ein Harz „*Allymer CR-39 BD*“ (hergestellt durch Polymerisation von Allylverb. b.), dem 0,5% Allylsilicat beigefügt sind. Man kann auch Mischharze aus Allylverb. (*Allylphthalat*) u. *Styrol* verwenden. (Schwed. P. 124 766 vom 31/12. 1945, ausg. 26/4. 1949. A. Prior. 30/12. 1944.) J. SCHMIDT. 7205

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

H. F. Church und J. R. Scott, *Eigenschaften des Hartkautschuks*. 36. Mitt. *Kieselsäure als Füllstoff*. Folgende Sorten von Kieselsäure wurden als Füllstoffe in Hartkautschukisuliermischungen untersucht: Quarz, geschmolzene Kieselsäure, gereinigte Kieselgur, Neosyl C, Santocel, Milosia u. verschied. besondere Diatomeenarten. Alle Kieselsäuresorten verbesserten die Formbeständigkeit des Hartkautschuks bei höheren Temp., ohne die Erweichungstemp. zu beeinflussen. Am wirksamsten sind die feinteiligen Kieselsäuresorten, die auch am stärksten die plast. Verformbarkeit vermindern. Alle Sorten außer geschmolzener Kieselsäure vergrößern den dielekt. Verlustfaktor bei Radiofrequenzen, wobei Kieselgur, Quarz u. Sand die geringste Wrkg. haben. Die Leitfähigkeit ist in allen Fällen vermehrt. Adsorbierte Feuchtigkeit hat einen starken Einfl. auf den dielekt. Verlust aller kieselsäurehaltigen Hartkautschuke, was sich bes. durch die beträchtliche Verbesserung zeigt, wenn der Hartkautschuk bei 150° getrocknet wird, u. durch die nachfolgende Verschlechterung bei anschließender Lagerung bei Raumtemp. in feuchter Luft. Es besteht aber keine klare Abhängigkeit zwischen der Größe dieser Veränderungen u. der Neigung zur Feuchtigkeitsaufnahme des kieselsäurehaltigen Hartkautschuks oder der Kieselsäure selbst, woraus geschlossen wird, daß Faktoren, wie die Menge u. Art der elektrolyt. Verunreinigungen, weitgehend bestimmen, wie die adsorbierte Feuchtigkeit die elektr. Eigg. beeinflusst. Gefällte Kieselsäuren scheinen einen besonderen Frequenzeinfl. auf den Leistungsfaktor zu haben. Die Bearbeitbarkeit von Hartkautschukproben mit einem Geh. an Quarz, geschmolzener Kieselsäure, Sand, Santocel u. Kieselgur wurde mit der von drei handelsüblich gefüllten Hartkautschukproben verglichen. Die ersten drei Kieselsäuresorten verursachten alle schwere Abnutzung der Werkzeuge u. Santocel ließ sich sehr schlecht drehen. Nur Kieselgur gab einen Hartkautschuk, der einen günstigen Vgl. mit den handelsüblichen Proben zuließ, u. auch hierbei mußte beim Drehen besondere Sorgfalt walten. (J. Rubber Res. 18. 13—27. Febr. 1949.) OVERBECK. 7240

D. G. Fisher, L. Mullins und J. R. Scott, *Eigenschaften des Hartkautschuks*. 37. Mitt. *Elektrische Eigenschaften von synthetischen Hartkautschuksorten*. (36. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Verss. angestellt für die Herst. elektrotechn. guter Hartkautschukwaren aus verschied. synthet. Kautschukarten. Die hergestellten Hartkautschukproben wurden geprüft auf Durchlässigkeit u. Leistungsfaktor über einen großen Temp.- u. Frequenzbereich. Thioplaste (Thiokol AZ u. FA) ergeben bei n. Arbeitsweise offenbar keine hartkautschukartigen Vulkanisate. Neopren GN u. I ergeben Hartkautschuk, aber mit einem so hohen elektr. Energieverlust, daß dieser für Hochfrequenzdielektrica ungeeignet ist. Wenn überdies die Mischung Zinkoxyd enthält, hat der Hartkautschuk eine sehr hygroskop. Oberfläche u. ist daher elektr. ungeeignet. Butadiencopolymerisate mit polaren Gruppen (Butadien-Acrylnitril-Sorten u. Thiokol RD) liefern Hartkautschuk mit hohem Energieverlust, der also für hochwertigen elektrotechn. Hartkautschuk ungeeignet ist. Polybutadien (Buna 85) u. Butadien-Styrol-Copolymerisate (GR-S, Hycar EP, Buna S) sind dem Naturkautschuk viel ähnlicher in Hinsicht auf den Energieverlust bei Radiofrequenzen des daraus hergestellten Hartkautschuks. Der geprüfte GR-S-Hartkautschuk war bei Zimmertemp. nicht so gut wie der aus Naturkautschuk, war ihm aber überlegen bei über 50°. Buna 85 u. Hycar EP sind dem Naturkautschuk über die ganze Temperaturskala überlegen. In der Tat scheinen die Copolymeren mit hohem Styrolgeh. wie Hycar EP u. Buna SS die besten synthet. Hartkautschuke zu sein. Bes. wird auf den starken Einfl. der Temp. auf den Energiefaktor hingewiesen; dieser ist geringer bei den Hartkautschuken aus Polybutadien u. Butadien-Styrol als dem aus Naturkautschuk, der aber eine größere Hitzebeständigkeit, gemessen am plast. Fluß, aufweist als der erstere. Ein Vgl. bei erhöhter Temp. u. abnehmenden Frequenzen zeigt, daß hierbei ganz ähnliche Wirkungen auf den

Energiefaktor auftreten, wie man sie aus theoret. Gründen erwarten sollte, daß aber die Temperaturerhöhung eine zusätzliche Steigerung bedingt, die auf erhöhter Ionenleitfähigkeit beruht. (J. Rubber Res. 18. 37—43. April 1949.) OVERBECK. 7240

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: George L. Browning jr., Cleveland, O., V. St. A., *Polymerisationsmodifikatoren für die Butadienemulsionspolymerisation*, bestehend aus Mercaptoäthern der Zus. Ar·(X·A)_n·SH (Ar = substituierter oder unsubstituierter arom. Rest; X = ein ätherbildendes Element, wie O oder S; A = 2wertiger aliph. Rest; n = ganze Zahl). — Man rührt langsam in 1 (Mol) Diisobutylen u. 1 Phenol 0,175 95,5% ig. H₂SO₄ bei 25°, gibt 16 g NaOH in 1½ Liter W. zu u. heizt 1 Stde. auf 90°, extrahiert die kalte M. mit Bzl. u. gewinnt aus dem trockenen Bzl. als Rückstand *p*-tert.-Octylphenol (I), Kp.₂ 140—142° u. F. 83—84,2°. 80 g I in Na-Äthylatslg. gelöst, werden in 45 Min. zu 110 g β,β'-Dichloräthyläther gegeben, in dem Dampfbad gerührt, filtriert, destilliert. Der β-(*p*-tert.-Octylphenoxy)-β'-chloräthyläther hat Kp._{4,5} 193—198°; n_D²⁰ = 1,5080. 78,5 g des Äthers, 25 g KOH u. 300 cm³ Methanol werden mit H₂S bis zu einem Druck von 50 lbs gesätt. u. 3—4 Stdn. bei 150—160° gehalten. Das Reaktionsprod. wird mit Salzlsg. gemischt u. mit Ae. extrahiert; aus dem Äthylätherextrakt erhält man β-[*p*-tert.-Octylphenoxy]-β'-mercaptodiäthyläther (II), [(CH₂)₂C·CH₂·C(CH₂)₂·C₆H₄·O(CH₂)₂·O·(CH₂)₂SH] vom Kp.₈ 172—175°; n_D²⁰ = 1,5204; 97,5% Reinheit. Die Herst. folgender Verbb. ist ebenfalls angegeben: β-Phenoxyäthylmercaptan, Kp._{7,5} 112°; β-Phenoxy-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₃ 125—127°; n_D²⁰ = 1,5369; β-2-Naphthoxy-β'-mercaptodiäthyläther, Kp._{0,8} 188—190°; β-Thiophenoxy-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₇ 126—130°; n_D²⁰ = 1,5806; α,α'-Dimethyl-β-(*p*-tert.-octylphenoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₂ 173 bis 178°; α,α'-Dimethyl-β-thiophenoxy-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₁ 142°; β-(2-Phenoxyäthoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₄ 150—158°; β-(2-*p*-Octylphenoxyäthoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp._{2,5} 222—223°; β-(2-*p*-Dipentenylphenoxyäthoxy)-β'-mercaptodiäthyläther (II), H₃C·C $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{matrix}$ CH·C(CH₂)₂·C₆H₄·O·(CH₂·CH₂·O)₂·(CH₂)₂·SH, Kp.₂ 212 bis 222°; ferner sind genannt: β-(*p*-Methylphenoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₂ 145 bis 148°; β-(*p*-Isopropylphenoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₃ 156,5—157°; β-(*p*-tert.-Amylphenoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp._{2,5} 171—172°; β-(*p*-Isoheptylphenoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₂ 175—182°; β-(*p*-Cyclohexylphenoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp.₂ 186—187°; β-(2,4-Di-tert.-amylphenoxy)-β'-mercaptodiäthyläther, Kp._{0,8} 178°. Die Modifikatoren werden in Mengen von 0,1—5, bes. 0,5—3, Gewichts-% (des Monomeren) angewandt. — Man emulgiert eine Mischung aus 75 (Gewichtsteilen) Butadien-(1,3) u. 25 Styrol in 180 W. mit 5 Seife, 0,35 K₂S₂O₈ u. 0,614 II, hält 11,5 Stdn. bei 50°, gibt etwas Phenyl-β-naphthylamin zu, koaguliert. Der Kautschuk läßt sich leicht walzen, ist plast. u. gibt Vulkanisate, die neben guter Zugfestigkeit u. Dehnung relativ niedrige Hysterisis u. bessere Biegerißfestigkeit besitzen als Polymere, die ohne II hergestellt wurden. Die Polymerisationsdauer ist ebenfalls wesentlich verkürzt. Zahlreiche weitere Mercaptoverbb. sind ohne Angaben über Herst., physikal. oder chem. Eigg. aufgezählt. (A. P. 2 460 567 vom 4/10. 1944, ausg. 1/2. 1949.) PANKOW. 7237

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Alban Thomas Hallowell, Parlin, N. J., V. St. A., *Polymerisationsmodifikator oder Vulkanisationsbeschleuniger für die Herstellung oder Vulkanisation von Kunstkautschuk* aus überwiegenden Mengen Butadien, Isopren, 2-Chlor- oder 2-Fluorbutadien-(1,3) u. a., bestehend aus Aryltrichlorthiolacetat, wie man es bei Zusatz von Cl₂C·COCl zu der äquimol. Menge Thiophenol in Benzollsg. u. der äquivalenten Menge Pyridin erhält. Genannt ist Xylyltrichlorthiolacetat, Phenyl-, α-Naphthyl-, *p*-Kresyl-, *o*-Carboxyphenyl-, Xylyltrichlorthiolacetat u. *m*-Phenylenbis-(trichlorthiolacetat). Aliph. Ester, wie Dodecyltrichlorthiolacetat, geben beim Polymerisieren nicht die verfestigende Wrkg. der arom. Ester. Anwendung in Mengen von 0,01 bis 7,5%, bes. 0,1—3%, beim Polymerisieren, z. B. statt des üblichen Dodecylmercaptans, u. 1—7% als Vulkanisationsbeschleuniger. (A. P. 2 462 742 vom 13/3. 1947, ausg. 2/2. 1949.) PANKOW. 7237

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Donald V. Sarbach, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Weichmacher für Butadien-Styrol-Mischpolymerisat*, bestehend aus Aminoalkoholen, wie Monoäthanol-, Diäthanol-, Triäthanol-, Phenyläthanolamin, Diäthylamino-, Di-*n*-butylaminoäthanol. Der Aminoalkohol wirkt zum Teil als Plastiziermittel, ein anderer Teil verestert im Polymerisat vorhandene Fettsäurereste u. wirkt dann als Netzmittel für Füllstoffe; schließlich wirkt er auch als Vulkanisationsbeschleuniger, bewirkt teilweise Reversion u. damit eine gleichmäßige Vulkanisation. Anwendung in Mengen von ½—20 Gewichts-%. In den Mischungen kann Kanalaruß mitverwendet werden, ohne unerwünscht hohe Hysteriswerte zu ergeben. (A. P. 2 460 600 vom 29/11. 1949, ausg. 1/2. 1949.) PANKOW. 7237

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind., übert. von: Philip F. Tryon, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Plastiziermittel für Elastomere*, wie Kunstkautschuk (Perbunan, Hycar OR), bestehend aus (Acyloxy-methyl)-oxazolinen der Zus. I ($R_1 =$ Alkyl oder Phenyl; $R_2 =$ Methyl-, Äthyl- oder Alkanearbonyloxymethyl) (II); $R_3 =$ II). Genannt sind 2-Pentyl- oder -Heptyl-4.4-bis-(caprooxy-methyl)-2-oxazolin, 2-Heptyl-4-methyl- oder -äthyl-4-capryloxymethyl-2-oxazolin, 2-Nonyl-4-methyl- oder -äthyl-4-caprooxymethyl-2-oxazolin, 2.4-Diäthyl-4-propionoxymethyl-2-oxazolin, 2-Phenyl-4-lauroxymethyl-4-methyl-2-oxazolin, 2-Undecyl-4-propionoxymethyl-4-methyl-2-oxazolin. (A. P. 2 463 829 vom 16/3. 1945, ausg. 8/3. 1949.) PANKOW. 7237

Armour & Co., Chicago, Ill., übert. von: Anderson W. Ralston und Hoyt M. Corley, Chicago, Ill., V. St. A., *Plastiziermittel für synthetische Elastomere*, wie Polybutadien, Butadien-Styrol- oder -Acrylnitril-Mischpolymerisate, Polychloropren, -isobutylen, vinylalkohol, -vinylchlorid, -vinylidenchlorid, Thiokol, bestehend aus *Abietinsäure-* oder *Tallölnitril* (I) oder deren Polymeren (erhältlich nach A. P. 2 175 092; C. 1940. I. 4022), die den Elastomeren in Mengen von 5—20 Gewichts-% beigemischt werden. Man kann die Nitrile auch bei der Herst. der Elastomeren zusetzen. Man mischt z. B. 75 (Teile) Butadien, 25 Acrylnitril, 20 I u. einen oxydierenden Katalysator u. erwärmt. Das Polymere kann vulkanisiert werden u. dient als *Überzug auf Gewebe u. Papier*. Man kann diesen Mischungen auch hochmol. aliphat. Amide oder Ketone zusetzen. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 461 349 vom 29/10. 1943, ausg. 8/2. 1949.) PANKOW. 7237

XV. Gärungsindustrie.

Horst Flygare, *Das Miloschleifmehl und seine Verarbeitung auf Alkohol*. Nach dem Einweichen des Miloschleifmehls wurde die Maische mittels H_2SO_4 auf einen pH-Wert von 5,8 eingestellt. Die Verkleisterung erfolgte bei 90—95° während 1½ Stdn. u. die Ver-zuckerung bei 62—65° (Kochverf.). Während 48 Stdn. ließ man die Maische bei einer Temp. von 28—30° vergären. Bis zu 16% Malz wurden zugesetzt. Äthylalkoholausbeute 31,6 Liter, bezogen auf 100 kg Miloschleifmehl ohne Malz. Wenn man bei niedriger Temp. maischt u. dann länger verzuckert, ist die Ausbeute etwas geringer. Unter Beachtung verschied. Maßnahmen kann Trinkbranntwein aus Miloschleifmehl hergestellt werden. Miloschleifmehl-Schlempe hat einen verhältnismäßig hohen Wert an verdaulichem Eiweiß u. kann daher als Futtermittel verwendet werden. (Branntweinwirtschaft 3. 257—61. 1. Septemberheft 1949. Augustenberg, Baden, Landw. Vers.- u. Forschungsanst.)

SALM. 7536

Lorand Macher, *Die Verarbeitung von Kartoffelwalmehl und Roggenmehl*. Die Ausbeute an A. aus amerikan. Kartoffelwalmehl liegt zwischen 37 u. 38%. Das kanad. Roggenmehl ist stark kleiehaltig u. ergibt 20—24% Alkohol. Der Malzbedarf beträgt 6—8%. (Branntweinwirtschaft 3. 209—10. 2. Juliheft 1949. Minden/Westf., Brennereien Wilhelm Strothmann, Gärungstechn. Versuchslabor.)

SALM. 7536

—, *Neuere Arbeiten über Rumfabrikation*. Das Rumaroma wird erst bei der Lagerung der Rohrzucker-melasse u. Stehenlassen der endvergorenen Maische durch verschied. Mikroorganismen voll entwickelt. Langsame Dest. ohne Dephlegmator ergibt ein ausgeprägteres Rumbukett. Der vor allem aus Hefe bestehende Trub soll mitdest. werden. (Branntweinwirtschaft 3. 180—81. 2. Juniheft 1949.)

SALM. 7536

D. F. S. Hastie, *Die Fabrikation von Schottischem Whisky*. Wichtiger als die Herkunft der Gerste ist die Beschaffenheit des verwendeten Wassers. Das Malz wird auf einem Röst-Ofen über Torffeuer getrocknet, wobei die Torfdämpfe mit dem Malz in Berührung kommen. Der Fermentationsprozeß dauert ca. 48 Stdn. bei 34°. Nach diesem wird die Würze in teckesselartigen Gefäßen destilliert. Zuletzt wird der Whisky in Eichenfässern übergeführt u. darin einem Prozeß des jahrelangen Reifens ausgesetzt, der nicht abgekürzt werden darf. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 170—89. Mai 1949.)

WALCKER. 7536

J. Ribéreau-Gayon, *Wissenschaftliche Erklärung der praktischen Anwendung der Alterung in der Oenologie*. Bezugnahme auf die diesbzgl. Ansichten von PASTEUR. Die erste Phase der Alterung des Weines besteht in der bakteriellen Umwandlung der Apfelsäure in Milchsäure u. CO_2 . Weiterhin wird beim Altern der Farbstoff verändert. Der Rotweinfarbstoff (*Oenin*) ist dann durch SO_2 nicht mehr reduktionsfähig, weil der Pyryliumkern durch Kondensation verschwindet. Andererseits ist damit auch eine Entmethoxylierung verbunden, wobei durch Oxydation ein Orthochinon entsteht, das sich leicht polymerisiert u. unlösl. ausscheidet (brauner Bruch des Weines). Auf diesen Stoffen (vom Anthocyan- u. Flavontyp) beruht auch (nach Verss. von LAVOLLAY) die P-Vitamin-wrkg. des Weines (Einfl. auf die Permeabilität der Capillargefäße). — O_2 ist auf den Wein nur wirksam, wenn er zuvor aktiviert wird. Dies soll (nach Verss. von GENEVOIS)

durch *Ferri-Ionen* u. das Syst. *Weinsäure* → *Dioxy-malceinsäure* → *Dioxyweinsäure* (I) bewirkt werden. Aus dem wenig stabilen I entsteht durch Decarboxylierung der Aldehyd *Glyoxal*. Aldehyde vermögen aber mit den Polyphenolen (der Weinfarbstoffe) zu reagieren u. wirken sich geschmacklich auf den Wein stark aus. Ein angenehmes Bukett des Weines tritt nur im red. Zustand der Sauerstoffüberträger auf. Bereits durch 2—3 mg/Liter Cu wird das r_H zu sehr erhöht, u. das Bukett entwickelt sich schlecht; aber auch das völlige Fehlen von Cu verändert das Bukett ungünstig. Bedeutung des Acetaldehyds u. seiner Verb. mit SO₂ für das Bukett. — Durch Temperaturerhöhung (z. B. auf 25°) wird die Sauerstoffübertragung u. damit das Altern u. die Bukettentw. beschleunigt. Notwendig dazu ist außer O₂ (25—50 cm³/Liter) auch SO₂. Zur Vermeidung der dabei möglichen schädlichen Bakterientätigkeit kommt auch die Pasteurisation des frühzeitig auf Flaschen gefüllten Weines in Frage. (Bull. Office int. Vin 22. Nr. 221. 24—41. Juli 1949. Bordeaux, Stat. Agronom. et Oenologique.)

KIELHÖFER. 7554

Fr. Seiler, *Studien an 1947er Moselweinen*. Zum Teil wurden Mineralstoffgeh. festgestellt, die höher sind als 10% des zuckerfreien Extraktgehaltes. Der Äthylalkoholgeh. ist bei 76% der untersuchten Proben höher als das dazugehörige Mostgewicht; Vgl. mit früheren Jahrgängen. Der Anteil der Weinsäure an titrierbarer Säure der Moste liegt zwischen 49 u. 85%. Es wurde eine Zunahme der titrierbaren Säure bei 1947er Jungweinen gegenüber den dazugehörigen Mosten bis zu 2¹/₁₀₀ festgestellt, was sich (unter Berücksichtigung der Weinsteinausscheidung) durch die bei der Gärung entstandene Bernsteinsäure u. flüchtige Säure nicht erklären läßt, sondern andere unbekanntere Ursachen haben muß. Weinsäuregeh. bei verschied. 1947er Weinen. — Die Unters. einiger 1945er Proben hat ebenfalls einen hohen Mineralstoffgeh. bei gleichzeitig geringem Extrakt- u. Äthylalkoholgeh. ergeben. (Dtsch. Wein-Ztg. 85. Nr. 16; Wein u. Rebe 31. 1—4. 30/8. 1949.)

KIELHÖFER. 7554

H. Schanderl, *Physikalische Betrachtungen über die sogenannte „Faßatmung“*. Eine Atmung, d. h. ein Gaswechsel durch das Faßholz ist kaum möglich, da die Leitgefäße des Holzes nur parallel der Daubenlänge verlaufen, aber nicht quer zu ihr. Die Außenluft kann deshalb nur auf dem Wege einer sehr langsamen Diffusion in der Durchtränkungsfl. des Holzes in den Wein gelangen. Nach RIBÉREAU-GAYON gelangen von der O₂-Aufnahme des Weines aus der Luft (jährlich 25—35 cm³/Liter) nur 8—13% durch die Faßdauben in den Wein, dagegen 51—82% durch die Luftblase am Faßspund u. der Rest durch die Abstiche. Der Sauerstoffzutritt aus der Luft ist eine Folge des Schwundes (der je nach der Kellerfeuchtigkeit bei 225 Liter-Fässern nach RIBÉREAU-GAYON 1—9% betragen kann), ferner der Luftdruckschwankungen u. bes. der Temperaturabnahme. r_H-Zunahme des Weines erfolgt bei abnehmender Temp. u. höheres r_H in den oberen Weinschichten des Fasses. Da die Sauerstoffaufnahme nur zum kleinsten Teil durch das Faßholz hindurch stattfindet, ist ein Ausbau des Weines auch im Stahltank möglich, wodurch die Tanninaufnahme durch den Wein vermieden werden kann (nach RIBÉREAU-GAYON 50—15 mg/Liter auch in weingrün gemachten Holzfässern). (Weinblatt 43. 753—55. Sept. 1949. Geisenheim/Rhein.)

KIELHÖFER. 7554

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Heinrich Maaß, *Ein neues Erfrischungsgetränk aus Roskastanien*. Zerkleinerung der ungeschälten Samen (Kolloidmühle) auf nassem Wege zu einer Paste, erst amylolyt. Abbau derselben bei 80—90°, dann therm.-hydrolyt. Abbau (im Autoklaven bei 170—180°) mit Karamelisierung, Filtration u. Auswaschen, Verdünnung des mit Genußsäure u. Süßungsmittel versetzten Filtrates mit CO₂-haltigem W. u. Abfüllen auf Flaschen. Der Filtrückstand eignet sich in Trockenform als Trägerstoff für Kunstgewürze. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 231—32. Sept. 1949.)

TÄUFEL. 7706

Fritz Reiter, *Alkoholfreie Herstellung neuzeitlicher Getränke auf Molkebasis*. Die Herst. der Getränke gliedert sich in: Bottichansatz, Vorfiltration im raschen Durchlauf, Hauptfiltration, Abfüllen u. leichte Pasteurisation. (Brauwelt, Ausg. B 1949; 413. 9/6. Waldkirch, Breisgau, Molfa-Inst.)

WALCKER. 7706

F. A. Dieckmann, *Apfelsaferstellung*. Für die Beurteilung der Eignung zur Vermostung sind der Säure- u. Zuckergeh. sowie der Gerbstoffgeh. u. p_H-Wert wichtig. Im allg. empfehlen sich Verschnitte bestimmter Sorten. (Natur u. Führung 3. 6—13. Juli 1949.)

FAHRENHOLZ. 7706

—, *Zusat: von Ascorbinsäure bei der Bereitung von Apfelsaft*. Um den Geschmack nach guten reifen Äpfeln bei der Herst. von Eis u. Eiskrem zu erhalten, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Äpfeln während des Mahlens oder sofort darnach, jedoch vor dem Pressen, Ascorbinsäure hinzuzufügen. Diese verhindert das Braunwerden der Äpfel, bevor der Sauerstoff durch Kohlensäure verdrängt u. die Enzyme durch Pasteurisation abgetötet sind. (Canner 109. Nr. 17. 12. Okt. 1949.)

REIF. 7706

Jacob Feigenbaum und **Shalom Israelashvili**, *Schwefelige Säure im Orangensaft*. Auf Grund der Konservierung von Fruchtsäften mit SO_2 wird der Einfl. verschied. Faktoren auf die Rk. von SO_2 auf *Glucose* (I) untersucht. Die Menge des an I gebundenen SO_2 ist abhängig vom pH -Wert der Lsg. u. der I-Menge. Ein Zusatz von Citronensäure erhöht die prozentuale Bindung (bis 96%), während ein Zusatz von hydrolysiertem Gummi arabicum stabilisierend wirkt. Eine Verdünnung des Saftes in Ggw. obiger Faktoren bewirkt nur eine langsame Spaltung der Verb. SO_2 -Zucker. (Ind. Engng. Chem. 41. 797—98. April 1949. Tel-Aviv, Israel, Dep. of Ind., u. Jerusalem, Israel, Hebrew Univ., Dep. of Biolog. and Coll. Chem.)
BALLSCHMIETER. 7706

M. Sivetz, *Die Bedeutung des Säuregehaltes von Sirupen und Getränken für ihren Geschmack*. Übermäßige Konz. in Säuren kann die Ursache unerwünschten Geschmacks bilden. Das Verhältnis von pH -Wert u. %-Geh. an Säure muß sorgfältig eingestellt werden. In Tabellen sind Zuckergehh., pH -Werte u. Säuregehh. natürlicher u. kohlenäurehaltiger Getränke je nach dem Geschmack (Apfel, Kirsch, Citrone usw.) sowie Dissoziation u. relative Stärke der verwendeten Säuren (Phosphat, Wein-, Apfel-, Citronen-, Milchsäure) aufgeführt. Die industrielle Herst. der Säuren wird beschrieben. (Food Ind. 21. 1384—85. Okt. 1949. Chicago, Argonne Nat. Labor.)
REIF. 7706

B. C. Cole, *Verbesserung von Getränken durch Verwendung behandelten Wassers*. W. mit zu hohem CaCO_3 -Geh. ist nicht geeignet zur Herst. kohlenäurehaltiger Getränke, da es die im Getränk enthaltenen Säuren, wie Citronen-, Wein- u. Phosphorsäure, abstumpft u. der saure Geschmack verlorenght. W. mit einer Alkalität von weniger als 100 bzw. 50 p.p.m. ist am günstigsten. Zur Herst. einwandfreier weicher Getränke muß das W. folgendermaßen beschaffen sein: niedrig in der Alkalität; kristallklar, nicht schäumend, geruch- u. geschmacklos; frei von Chemikalien, die den Geschmack beeinträchtigen (z. B. Chlor) u. frei von Mikroorganismen. Vor Gebrauch muß das W. auf Kalkgehh., Chlor, Al- u. Fe-Sulfat u. Alkalität geprüft werden. Zur Reinigung des W. dienen Sand- u. a. sehr feine Filter sowie Kohle. (Food Ind. 21. 1056—58. Aug. 1949. St. Louis, Seven-Up Co.)
REIF. 7706

Mooson Kwauk, *Erkennen der Ursachen für das Verderben kohlenäurehaltiger Getränke*. Der Grund des Verderbens des Getränkes kann außer auf seine Bestandteile auch auf den unreinen Zustand der Flasche oder des Verschlusses zurückzuführen sein. Die Fehler, die bei den einzelnen Bestandteilen des Getränkes vorliegen können, sind tabellar. zusammengestellt, ebenso die Untersuchungsverf., die zu ihrem Auffinden führen. (Food Ind. 21. 896—97. Juli 1949. Colombo, Ceylon, Coca-Cola Export Corp., China Div.)
REIF. 7706

Brynmor Thomas, *Betrachtungen über moderne Weiden*. Sammelbericht über Anlage u. Pflege guter Dauerweiden, Saatgutauswahl, Futterwert des Weidegutes, sein Geh. an Aschenbestandteilen, bes. an wichtigen Spurenelementen, die biol. Wertigkeit des Proteins, Vitamingeh. u. Schmackhaftigkeit. (Scott J. Agric. 29. 47—50. Sommer 1949. Newcastle-on-Tyne, King's Coll.)
GRIMME. 7790

P. N. Harvey, *Verfütterung von Zuckerrübenköpfen*. Zuckerrübenköpfe setzen sich zusammen aus den Blättern u. den Spitzen der Rüben. Abgewelkt enthalten sie 15—17% Trockensubstanz u. sind beachtlich reich an Protein u. Zucker. Sie bilden ein gutes Futter für Schafe u. Kühe. (Agriculture [London] 56. 322—23. Okt. 1949. Sprowston.)
GRIMME. 7790

Dell Alvos, *Guadalupe, Calif., V. St. A., Waschlösung zum Frischhalten von Früchten und Gemüse für Transport und Lagerung*. In eine Lsg. von Alkalicarbonat (z. B. 1,5 lbs Na_2CO_3 in 1 gal W.) wird SO_2 eingeleitet, bis eine Acidität erreicht ist, bei der 1 Teil der sauren Lsg. 3 Teile einer $\text{n}/10^4$ NaOH -Lsg. zum Neutralisieren verbrauchen würde. Diese saure Lsg. (Vorratskonzentrat) wird zum Gebrauch als Waschlsg. mit W. auf das 40fache verd., so daß eine Lsg. mit pH 5—6 entsteht. (A. P. 2 470 424 vom 16/5. 1946, ausg. 17/5. 1949.)
SCHREINER. 7689

William Peche, *St. Louis, Mo., übert. von: Frank L. Jungerich, Webster Groves, Mo., V. St. A., Rohe Früchte und pflanzliche Nahrungsmittel* werden, um Verfärbung beim Stehen an der Luft zu verhindern, kurze Zeit in heiße, verd. NaCl -haltige Essigsäure (I) getaucht. Dadurch werden die die Verfärbung hervorrufenden Enzyme unschädlich gemacht. Anwendungsgebiet: geschälte Kartoffeln, Gurken, Rüben u. Äpfel. Zweckmäßig wird eine verd. Lsg. mit 3% I u. 0,85% NaCl auf den Kp. erhitzt; Früchte oder Gemüse werden 10—20 Sek. eingetaucht, worauf man sie trocknen läßt. Der Überschuß an Feuchtigkeit kann ihnen durch Warmluft entzogen werden. Man kann aber auch eine wss. Lsg. mit 5% I u. 0,85% NaCl bei n. Temp. anwenden, muß aber dann die Früchte 10—20 Min. darin liegen lassen. Sie werden nach dem Herausnehmen sofort für 5 Sek. in kochendes, 1%

NaCl enthaltendes W. gebracht. Hohe Temp. u. kurze Einw. der I-Lsg. werden empfohlen, weil dabei die Struktur am wenigstens verändert wird. (A. P. 2 472 017 vom 12/9. 1946, ausg. 31/5. 1949.) HAUG. 7689

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Geslar Johnson, Albany, und Mildred May Boggs, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Fruchtkonserven auf kaltem Wege*. Die fein zerkleinerten reifen Früchte werden mit ca. 1% Trockenpektin u. Zucker oder Glycerin verrührt. Bei Raumtemp. dauert die Hydratisierung des Pektins ca. ½ Stunde. Sodann wird eine Fruchtsäure, z. B. Citronensäure, zugesetzt bis zum p_H-Wert 3,5–3,0. Zum Schluß wird nochmals Zucker zugefügt u. bei Temp. bis höchstens 40° zum Gelieren gebracht, was nach 24 Std. n. geschehen sein soll. — Mehrere Beispiele für verschied. Früchte. (A. P. 2 459 431 vom 26/4. 1946, ausg. 18/1. 1949.) SCHINDLER. 7689

William W. Kelly, Shaker Heights, O., V. St. A., *Herstellung von Salznüssen*. Entschalte Nüsse werden in einer Rösttrommel bei 230–260° bis zur Entfernung des W. u. Erzielung einer goldbraunen Färbung getrocknet, darauf mit einer Lsg. von Gummi arabicum, Casein oder ähnlichen Massen besprengt, in der Trommel weiter wärmebehandelt, bis die Lsg. als dichter Überzug aufgetrocknet ist, u. nach dem Abkühlen verpackt. (A. P. 2 468 078 vom 26/4. 1944, ausg. 26/4. 1949.) OVERBECK. 7689

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

Josef Augustin, *Überfettete Feinseifen*. Zusätzliche Überfettungen der meisten Feinseifen als Hautschutz können nicht mit unverseiften Fetten vorgenommen werden, da hierbei die Seife schneller ranzig wird. Angeführt werden 6 Typen von Seifenüberfettungsmitteln sowie verschied. Seifenzusätze (Zuckerarten, Eiweißkörper, seifenartige Netzmittel). (Parfümerie u. Kosmetik 30. 183. Okt. 1949. München.) GRAU. 7910

W. Schneider, *Zur Frage der Hautverträglichkeit neuartiger Kunstharzfüllstoffe (Ha-Form) für Seifen*. Die Hautverträglichkeit von mit Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodd. gefüllten Seifen war ebenso gut wie die von Kerseife. Die Ursache der zur Zeit häufigen Seifendermatitiden ist in der Fettsäurekomponente zu suchen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 741–45. 10/6. 1949. Tübingen, Univ.-Hautklinik.) EBERLE. 7910

W. Herrmann und H. Preuss, *Über Händedesinfektionsmittel auf neuer Grundlage. (Höhermolekulare Derivate von Aminosäuren.)* Unters. an dem Händedesinfektionsmittel Tego 103 (I) (TH. GOLDSCHMIDT A.-G., Essen) ergaben: I hat sehr gute bakteriostat. u. baktericide Eigg. gegen grampositive u. gramnegative Keime, besitzt nur einen geringen „Eiweißfehler“ u. bessere Waschrwg. als die üblichen Waschmittel. I ist eine wäss., geruch- u. reizlose u. nichttox. Lösung. Der desinfizierende Bestandteil ist Di-[*octylaminoäthyl*]-glycerin, der waschakt. Anteil Alkylaminoäthylglycinhydrochlorid. (Dtsch. med. Wschr. 74. 928–31. 29/7. 1949. Essen, Bacteriol.-serolog. Inst.) KUNZMANN. 7912

Theodor Hempel, *Tenne oder Verstäubungsanlage*. Nach Gegenüberstellung beider Verff. zur Waschpulverherst. kommt Vf. zum Schluß, daß man die Tennenmeth. als veraltet abtun sollte. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 75. 195–97. 27/4. 1949.) V. KRUEGER. 7912

E. G. Pinkpank, *Das Bienenwachs und seine Bedeutung*. Besprochen werden: Die Wachserzeugung durch die Bienen, die Wachsgewinnung, die Bedeutung des Wachses für die Bienenzucht sowie die prakt. Verwendung des Wachses. (Tierzucht 3. 151–56. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7924

Ulla Holm und Gunnar Wode, *Spektrophotometrische Untersuchung von Ölen*. Aus den Untersuchungsbefunden anderer Autoren schlossen Vf., daß sich Veränderungen durch Oxydation, sowie verschied. Raffinationsprozesse bei Ölen durch spektrophotometr. Messungen gut beobachten lassen. Es wurden verschied. Öle im Gebiet 2200 bis 3200 Å untersucht. Die Mehrzahl der gebleichten u. desodorisierten Öle (in Cyclohexan gelöst) zeigte das für konjugierte Triene typ. Maximum bei 2680–2700 Å, während rohe Öle bis auf wenige Ausnahmen das Maximum nicht zeigten. Schmale Spitzen bei 3160 Å deuteten bei einigen gebleichten Rübölen auf das Vorliegen konjugierter Tetracene hin. Da selbst bei Ölen mit hoher Peroxydzahl kein deutliches Maximum bei 2300–2340 Å (die Ggw. von konjugierten Dienen anzeigend) nachweisbar war u. sich auch bei der Oxydation peroxydfreier Öle keinerlei Änderung im Absorptionsverh. zeigte, wurden zwecks Ausschaltung von Überlagerungseffekten durch andere stark absorbierende Stoffe die Peroxyde durch chromatograph. Adsorption an Al₂O₃ angereichert. Das Öl wurde in PaC. gelöst, das Chromatogramm mit PaE. entwickelt u. die Säule in 2 Fraktionen geteilt, aus denen die Oxydationsprodd. mit absol. A. eluiert wurden. Der Vgl. der spektrophotometr. Unterss. an den Eluaten mit denen direkt verd., nicht oxydierte konjugierte Diene enthaltender Öle machten wahrscheinlich, daß das Adsorbens nur solche konjugierten Diene

zurückhält, die von Monohydroperoxyden, zers. Peroxyden u. Oxydationsprodd., die bei 2680—2800 Å absorbieren, abgeleitet sind. Die Adsorption der Peroxyde scheint vollständig zu sein, so daß man möglicherweise (bei der Peroxydzahlbest. in peroxydarmen Fetten) durch adsorptive Anreicherung der Peroxyde genauere Werte erhält, als bei der direkten Meth. nach LEA. Für die Absorption bei 2300 Å wurde gute Proportionalität mit dem Peroxydgeh. festgestellt. Die Untersuchungsbefunde an verschied. vorbehandelten *Baumwollsaamen-, Senfsaamen-, Erdnuß- u. Rübölen* sind in zahlreichen Diagrammen dargestellt. Die Vorbehandlung der Öle zeichnet sich deutlich in den Absorptionsverhältnissen ab. Für die Beurteilung von Ölen empfiehlt sich daher die Verwendung spektrophotometr. Messungen im Verein mit adsorptionsanalyt. Untersuchungen. (Ark. Chem., Mineral. Geol., Ser. A 26. Nr. 29. 1—10. Mai 1949. Stockholm, Labor. of Margarinbolaget A/B.)

WISSEROTH. 7930

Lever Brothers Co., Maine, übert. von: **John W. Bodman**, Winchester, Mass., V. St. A., *Verhinderung des Stäubens von gepulverter oder gekörnter Seife* oder Seifenflocken durch Überziehen mit einem hyroskop. Erdalkalichlorid, z. B. CaCl₂ in einer Menge von 0,25—1,0%, oder mit einem organ. Phosphat, z. B. Na₂HPO₄, K-Methylphosphat, Na₂P₂O₇, oder mit K-Carbonat, -Silicat, -Seifen. (A. P. 2 465 346 vom 15/7. 1943, ausg. 29/3. 1949.)

F. MÜLLER. 7911

Joseph R. La Vietes, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung von stabilen Seifenblasen*. Verwendet man dazu wss. Lsgg., die neben 0,75—7% eines wasserlösl. Alkylarylsulfonats mit 5—12 C-Atomen als Schaummittel 1—10% eines filmbildenden wasserlösl. Gummis u. als Verdickungsmittel gegebenenfalls 0,5% *Gelatine* (IV) enthalten, so erhält man hieraus Seifenblasen, die langsam dahinschweben u. nach Verdampfen der Wasserhaut gleichfalls schwebefähige, etwas zusammenschumpfende Bläschen aus einem kontinuierlichen Gummifilm bilden, der allmählich wie ein Fallschirm zur Erde sinkt. Eine geeignete Lsg. erhält man z. B. durch Lösen von 1,5% *Gummi gutti* (I) in 98,75 sd. W., Abkühlen der Lsg. auf 50° u. Zusatz von 0,75 *Na-Alkylarylsulfonat* (II). Analog kann man Lsgg. verwenden aus 3 I, 2 *Gummi arabicum* (III), 2,5 II u. 92,5 W.; 9,7 III, 7 II, 0,5 IV u. 82,8 W.; 2 III, 3 I, 2,5 II, 0,5 Agaragar u. 92 Wasser. (A. P. 2 469 045 vom 25/5. 1946, ausg. 3/5. 1949.)

STARGARD. 7911

Colgate-Palmolive-Peet Co., Jersey City, übert. von: **John David Malkemus**, Alledale, N. J., V. St. A., *Herstellung eines festen Wasch- und Reinigungsmittels* mit großer Schaumwrkg., welches aus organ. H₂SO₄-Ethern u. Sulfonaten besteht u. daneben 0,01 bis 50 Gew.-% eines synthet. organ. Reinigungsmittels in Form der Ester aus einer höheren Fettsäure mit 8—18 C-Atomen u. einem niedermol. einwertigen Alkohol oder Glycerin oder einem Glykol enthält. — Ein *Mineralöl* wird z. B. mit SO₂ u. Cl₂ in Ggw. von aktiv. Licht sulfoniert. Das neutralisierte Sulfonat wird mit 1—10 Gew.-% *Monolaurinsäureäthylenglykolester* versetzt. — Einer 40%ig. wss. Lsg. des *Monococosölfettsäureglycerinesters* in Form des *Monoschwefelsäureesters* werden 2 Gew.-% des *Monolaurinsäureesters* vom *Propylenglykol* zugesetzt u. die Lsg. wird auf einem Walzentrockner eingetrocknet. (A. P. 2 462 758 vom 10/8. 1945, ausg. 22/2. 1949.)

F. MÜLLER. 7913

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Reinigungsmittel*. Aus der Holzhydrolyse stammendes Lignin oder Naturstoffe (wie Torf), die außer Lignin noch Cellulose oder in wss. Alkali-lsgg. zwar unlösl., aber gelbildende Cellulosederivv. enthalten, werden so zerkleinert, daß ihre Teilchengröße vorwiegend unter 0,05 mm liegt, dann mit wss. Lsgg. von Alkali-hydroxyden angeteigt u. gegebenenfalls noch mit organ. Lösungsmitteln (Methanol, A., Aceton, Diacetonalkohol, Mesityloxyd, Isophoron, Dioxan, aromat. Chlor-KW-stoffen, Lsgg. von Paraffin in Bzl. usw.), die dann in gelöstem oder emulgiertem Zustand vorliegen können, versetzt. Als Rohmaterial eignet sich z. B. auch Lignit. Die dunkler gefärbten Anteile können aus Torf durch eine Vorbehandlung mit wss. NH₄OH oder verd. Alkalien entfernt werden. — Die Prodd. eignen sich vorzüglich zum Entfernen von Anstrichen, z. B. Leinölfarben, von Holz, Kunstharzen, Metallen usw. — Z. B. wird zerkleinertes Lignin aus der Holzverzuckerung 10 Stdn. bei 100—110° getrocknet, 16 Stdn. gemahlen, mit 1/3 seines Gewichtes NaOH vermischt u. mit W. angeteigt. Wird die M. in einer Schichtdicke von 3—5 mm auf einen mit 2 Mennigeschichten u. 5 Schichten aus Leinfarbe überzogenen Eisenträger aufgebracht, so bilden sich nach 6—12 Stdn. dünne, leicht abblättrnde u. mechan. entfernbare Folien. — Zahlreiche weitere Beispiele. (F. P. 945 185 vom 15/4. 1947, ausg. 27/4. 1949. Schwz. Priorr. 18/4. u. 24/7. 1946 u. 7/2. 1947.)

DONLE. 7917

S. C. Johnson & Son, Inc., übert. von: **Edward A. Wilder**, Racine, Wisc., V. St. A., *Raffinieren von Ouricury-Wachs*, einem harten pflanzlichen Wachs, durch Behandlung mit wenigstens 25 Gew.-% eines Paraffin-KW-stoffes mit mindestens 6 C-Atomen, z. B. mit Heptan oder Naphtha. — 50 (Teile) Wachs (mit ca. 12% Verunreinigungen) werden mit

50 Heptan u. 5 Diatomeenerde bei 150° F in einem offenen Gefäß zu einer homogenen M. verrührt. Das fl. Prod. wird filtriert u. das Lösungsm. aus dem Filtrat abdest., wonach das gereinigte Wachs zurückbleibt. Es wird z. B. im Gemisch mit anderen Wachsen z. B. zur Herst. von *Poliermitteln* verwendet. (A. P. 2 471 805 vom 19/10. 1946, ausg. 31/5. 1949.)
F. MÜLLER. 7925

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

Heinrich Wulf, Werkstoffe und Technik des Holzbeizens. Besprochen werden die Hauptarten des Beizens sowie die wichtigsten Regeln der Beiztechnik. Von den Farbbeizen werden angeführt: Die Wasser-, Spiritus-, Salmiak-, Öl- u. Wachsbeizen; von den Entwicklungsbeizen die Salmiakräucher- sowie die Vor- u. Nachbeizen. (Farbe u. Lack 56. 21—23. Jan. 1950. Berlin.)
P. ECKERT. 7952

Richard Steele und Eugene Pascu, Untersuchungen über Cellulose. 13. Mitt. *Die heterogene Hydrolyse von Trimethylcellulose.* (12. vgl. Textile Res. J. 19. [1949.] Nov.). Die Darst. von Trimethylcellulose sowie ihre Hydrolyse mit 1n HCl bei 60 u. 80°, ferner mit 0,05n HCl bei 60° wurde untersucht. In allen Fällen ergab sich eine ähnliche Kinetik der Hydrolyse u. ein Grenzpolymerisationsgrad (DP) von 60. Es wird angenommen, daß es sich hier um den Abstand zwischen Acetalbindungen im Cellulosemodell von PASCU handelt. Unter Annahme einer Reaktionskinetik der ersten Ordnung wurde folgende Gleichung für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante abgeleitet: $k = 1/t (1/D \cdot P \cdot t - 1/D \cdot P_0)$. Die scheinbare Konstante nimmt zuerst rasch u. zwischen DP-Werten von 900 u. 60 langsam ab. Der Grenz-DP-Wert wurde viscosimetr. u. chem. durch Hypojodidtitration bestimmt. Partiiell methylierte Cellulose mit einem Methoxylgeh. von 30% wurde mit 2n H₂SO₄ bei 70° hydrolysiert u. inhomogene Substitution festgestellt. Dieses Deriv. eignete sich für die Best. des Grenz-DP-Wertes nicht. (Textile Res. J. 19. 771—83. Dez. 1949. Princeton, Univ., Text. Foundation, Frick Chem. Labor.)
ZAHN. 7970

Richard Steele und Eugene Pascu, Untersuchungen über Cellulose. 14. Mitt. *Fraktionierung und Löslichkeit von Trimethylcellulose.* (13. vgl. vorst. Ref.) Trimethylcellulose wurde aus Chlf.-Hexan sowie Pyridin-W.-Systemen fraktioniert. Hierbei wurden Schwierigkeiten des Fällungspunktes bzw. Abbau) beobachtet, so daß beide Systeme für eine Fraktionierung ungeeignet sind. Die Löslichkeit von Trimethylcellulose in 19 Lösungsmitteln wurde untersucht u. im Sinne moderner Theorien über die Löslichkeit von Polymeren diskutiert. — 2 Tabellen, 2 Abbildungen. (Textile Res. J. 19. 784—90. Dez. 1949.)
ZAHN. 7970

Richard Steele und Eugene Pascu, Untersuchungen über Cellulose. 15. Mitt. *Ultraspektren von Trimethylcellulose, Cellulose und Stärke.* (14. vgl. vorst. Ref.) Das Ultraspektr. von Methylcellulose wurde erstmalig aufgenommen u. eine Technik entwickelt, welche es ermöglicht, dünne Filme zu trocknen u. im trockenen Zustande zu vermessen. Die Trimethylcellulosefilme wurden aus Chlf. gegossen. Die Spektren von Trimethylcellulose, Cellulose u. Stärke werden diskutiert u. das Gebiet zwischen 10,5—25 μ wird bes. hervorgehoben. (Textile Res. J. 19. 790—93. Dez. 1949.)
ZAHN. 7970

Wilhelm Abele, Basallava — ihre Bedeutung für die Papier-Strohnappe und Wellpappe-Industrie. (Papier 3. 434—35. 30/11. 1949.)
P. ECKERT. 7972

Je. M. Berkman, Stark harzhaltiger Paraffinleim. Harz-Paraffinleime leimen besser wie harzreiche Leime allein. Im Zuge der Einführung der stark harzhaltigen Leime erscheint es zweckmäßig, Paraffinleime mitzuverwenden. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Mitverwendung von Paraffin eine Einsparung von leimenden Stoffen gestattet, allerdings muß eine gewisse Verringerung der mechan. Festigkeit in Kauf genommen werden. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 24. Nr. 5. 15—18. Sept./Okt. 1949.)
ЕСКЕ. 7978

Ch. M. Liwshitz, Methodik der Prüfung von Druckpapier. Die vorgeschlagene Prüfung der Hygroskopizität erfolgt mittels einer 20%ig. Methylenblaulösung. Die Deformation wird durch Dehnung eines angehängten Papierstreifens in einem Kasten geprüft, in dem sich einmal ein Schälchen mit CaCl₂ u. das andere Mal eins mit W. befindet. Zur Durchschlagsprüfung wird auf einem Papierstreifen mittels einer Schablone u. einer Farbwalze Farbe aufgetragen u. der Papierstreifen bei 70° getrocknet. Die Prüfung von Glanz u. Weißwert erfolgt in bes. konstruierten opt. Apparaten. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1949. Nr. 2. 28—29. Febr.)
R. RICHTER. 7984

J. Boija, Stockholm, Schweden, Wärmebehandlung von lignocellulosehaltigem Faser-material. Derartige Stoffe, bes. *Holzschliff*, werden zwecks Defibrierung in einem geschlossenen Kocher auf über 100° erhitzt, wobei das Frischgut oben kontinuierlich mit einem den Kochdruck übersteigenden Druck eingeführt u. unten kontinuierlich durch

einen Schraubenförderer ausgetragen werden. Man kann auch mehrere derartige Kochvorr. hintereinander schalten. Beim Austragen muß der Schraubenförderer dem nachrückenden Gut soviel Druck entgegensetzen können, daß der Kochdruck aufrechterhalten bleibt. — Vorr.; Zeichnung. (Schwed. P. 125 341 vom 3/3. 1944, ausg. 23/6. 1949.) J. SCHMIDT. 7975

Standard Oil Development Co., Del., V. St. A., übert. von: **Charles M. Baskin,** Toronto, Ontario, und **Norman W. McLeod,** Sarna, Ontario, Can., *Asphaltpappe*. 1 (Gewichtsteil) faseriges Material (z. B. Bagasse) wird mechan. zerkleinert, mit ca. 0,5 Mineralöl getränkt u. (ca. 7 Tage) stehengelassen. Danach wird die M. mit einer alkal. Lsg. [z. B. 1,5° Bé NaOH- oder 10%ig. Ca(OH)₂-Lsg.] angeschlämmt u. im Druckkocher (z. B. 2 Stdn. bei 100 lbs/sq.in.) behandelt. Der Faserbrei wird dann mit einem ton- oder steinstaubhaltigen Asphaltschlamm, der geringe Mengen Metall- (z. B. Cu- oder Al-)Naphthenat enthält, u. weiterem (ca. 0,5 Gewichtsteile) Mineralöl versetzt. Diese Mischung wird in der in der Papierherst. üblichen Art als 60—70% W. enthaltende Bahn auf ein endloses Band gebracht u. durch Druckerhitzen (250° F) getrocknet. Die so erhaltene Asphaltpappe enthält ca. je 1 Gewichtsteil Faserstoff, Asphalt u. mineral. Füllstoff u. ist ca. 30% wasserfester als die übliche Asphalt Dachpappe mit 1 Gewichtsteil Faserstoff u. 1,6 Gewichtsteil Asphalt. (A. P. 2 473 190 vom 1/7. 1944, ausg. 14/6. 1949. Can. Prior. 19/7. 1943.) SCHREINER. 7993

Soc. de la Viscose Française, Paris, Frankreich (Erfinder: **R. Picard** und **R. Fays**), *Herstellung von schrumpfbaren und elastischen Gegenständen aus Cellulosestriestern*. Derartige Gegenstände, bes. *Flaschenkapseln*, werden durch Tauchen entsprechender Formen in eine Lsg. von Cellulosestriestern in einem wasserarmen Gemisch aus ca. 60—70(%) Glykolmono-chlorhydrin (I) u. 25—30 W. u. 3—6 Triacetin (II) hergestellt u. anschließend in einer Lsg. von 20—25 I, 70—75 W. u. 4—6 II gehärtet. Die Kapseln weisen gegenüber mit bekannten Lösungsmittelgemischen hergestellten Kapseln ca. das 2—3fache Dehnungsvermögen auf. (Schwed. P. 125 319 vom 20/9. 1939, ausg. 28/6. 1949. F. Prior. 13/2. 1939.) J. SCHMIDT. 7995

Aktiebolaget Wicanders Korkfabriker, Stockholm, Schweden (Erfinder: **L. Borgstedt** und **S. Harding**), *Herstellung von Kompositionskorken für Einlagen in Flaschenhülsen*. Man verpreßt granulierten Kork mit oder ohne Bindemittel zu Stäbchen u. imprägniert diese im Vakuum mit Paraffin oder ähnlichen Stoffen zum Ausfüllen der Hohlräume. Dann wird das Korkstäbchen in Scheiben geschnitten u. gegebenenfalls werden die Scheiben noch mit lackiertem Paper, Zinn oder dgl. abgedeckt. (Schwed. P. 124 272 vom 28/2. 1946, ausg. 15/3. 1949.) J. SCHMIDT. 7999

XVIII b. Textilfasern.

H. Mahlo, *Feuchtegehaltsbestimmung durch elektrische Messung*. Die Arbeitsweise der elektr. Feuchtigkeitsmeßeinrichtung läßt sich auf drei Prinzipien zurückführen: Als Meßkriterium werden OHMScher Widerstand, Dielektrizitätskonstante, dielektr. Verluste des Prüfgrundes oder ein Mischwert verwandt. Das Meßgerät ist bes. zur Best. der Feuchtigkeit von Textilien geeignet. (Textil-Praxis 5. 73—76. Jan. 1950.) [P. ECKERT. 8024

Hans Seiche, *Optische Aufhellungsmittel*. Die Bezeichnung „Opt. Bleichmittel“ wird vom Vf. als unrichtig bezeichnet, er schlägt dafür die Bezeichnung „Opt. Aufhellungsmittel“ vor, da es sich nicht um einen Reduktions- oder Oxydationsvorgang, sondern um einen Färbvorgang handelt. Einzelheiten hinsichtlich der Anwendung, des Vorganges u. der Wirkungsweise der opt. Aufhellungsmittel werden besprochen. (Textil-Praxis 4. 568—69. Nov. 1949.) P. ECKERT. 8026

O. Hohmuth, *Sapale in der Textilveredlung*. Besprechung der Eig. u. der Verwendung der *Sapale P konz., L konz. u. W* der CHEM. WERKE BUNA, bes. für die Färberei u. den Textildruck. (Kunstseide u. Zellwolle 28. 12—16. Jan. 1950.) P. ECKERT. 8028

G. Klingenberg, *Das Trocknen der Ketten beim Schlichten*. Nach einigen Hinweisen über den Schlichtvorgang, bes. über die Durchführung des Schlichtprozesses u. die Forderungen, die an eine brauchbare Schlichte zu stellen sind, geht Vf. auf das Trocknen geschichteter Ketten ein. Behandelt werden die Trommeltrocknung, die Heißlufttrocknung u. die Infrarottrocknung. (Textil-Praxis 5. 37—40. Jan. 1950.) P. ECKERT. 8030

J. F. Keggins, G. Morris und **A. M. Yuill,** *Statische Aufladung bei der Ausrüstung von Fasern: Beziehungen zum Feuchtigkeitsgehalt beim Kardieren*. Zur Messung der stat. Aufladung von Baumwolle, Viscose, Flachs, Acetatfaser, Wolle, Casein- u. Ardlfaser sowie Nylon in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgeh. werden die Faserbänder in einen FARADAY-Käfig geleitet. Die Aufladung der Cellulosefasern war geringer als die der Proteinfasern. Die Unterschiede beruhen nicht auf der ursprünglichen Ladungsgröße, sondern auf den verschied. Verlusten an die Maschinenteile, die mit der Feuchtigkeit zunehmen. Für die Leitfähigkeit von Garnen aus Nylon, Acetat- u. Ardlfaser u. Wolle ist weniger die chem.

Konst. als das adsorbierte W. maßgebend. (J. Textile Inst. 40. T 702—14. Okt. 1949. Stevenston, ICI Ltd., Res. u. Ardil Dep.) ZAHN. 8032

W. Kast, *Röntgenstrukturuntersuchungen an Cellulosefasern*. Zusammenfassender Bericht über die Röntgenstruktureregebnisse auf dem Gebiet der Cellulosefasern. Gegenstand der Ausführungen: Best. der Gitterstruktur der kristallinen Bereiche oder der Micellen der Fasern. Aufnahme der Richtungsverteilung der Micellen in den Fasern u. Best. von Grad u. Güte der Orientierung, Messung von Form u. Güte der kristallinen Bereiche sowie ihres Anteiles an der Gesamtsubstanz der Fasern. (Melliand Textilber. 31. 83—88. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8040

H. Reumuth, *Ein Fortschritt der Textilmikroskopie*. Stand der Methodik, das neue Phasenkontrastverf. u. seine Anwendung, bes. auf Faserforschung u. Textil-Prüftechnik. — Eingehende Literaturangabe (31 Literaturzitate) über Phasenkontrast. 20 Mikrophotos. (Kunstseide u. Zellwolle 28. 1—10. Jan. 38—44. Febr. 1950. Witten-Ruhr, Mikro-Foto-Film-Labor der Inhausen-Forschung.) P. ECKERT. 8040

Edward G. Burleigh jr., Helmut Wakeham, Edith Honold und Evald L. Skau, *Porengrößenverteilung in Textilien*. Zur Best. der Porengrößenverteilung in Textilien wurde die Quecksilber-Eindringungsmeth., wie sie in der Petroleumtechnologie entwickelt wurde, modifiziert. An 10 verschied. Baumwoll-Geweben wurden Kurven für die Porengrößenverteilung aufgenommen. Es ergaben sich nennenswerte Unterschiede in der Porosität der Gewebe (0,2—20 μ). Die Maxima der Kurven (2—4,5 μ) entsprechen der Porenverteilung zwischen den Fasern u. hängen vom Reifegrad der Faser u. der Garnkompression ab. Bei hohen Drucken des Hg bricht das Lumen der Fasern zusammen (Mikrophotos u. Vergleichsverss. an Viscoseseide). (Textile Res. J. 19. 547—55. Sept. 1949.) ZAHN. 8040

K. Huber, *Physikalisch-chemische Messungen an Baumwoll- und Leinengeweben*. Eine krit. Unters. über die Möglichkeit, durch Kombination von Viscositäts- u. mechan. Messungen die Schädigung von Geweben auf Cellulosebasis nach mechan. u. chem. Ursachen aufzuteilen. Die Methoden zur Lsg. von Zellstoff u. nativen Cellulosen in SCHWEIZER'S Reagens sowie die Auswertung der Kupferviscosität u. Flüssigkeitszahl (FZ) sowie des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP) werden ausführlich beschrieben. Die Schädigung (S) ist der Abfall an Reißfestigkeit in %. Durch Auftragen der FZ als Abszisse u. der S-Werte als Ordinate werden die sogenannten Relationskurven erhalten. Zwischen FZ u. S besteht kein systemat., allgemeingültiger Zusammenhang. Eine spezif. Relationskurve wird jedoch erhalten, wenn man ein bestimmtes Gewebe mit definierten Eigg. im Urzustand über eine Anzahl von Schädigungsstufen verfolgt. Mit Hilfe eines derartigen Testgewebes ließ sich die im Verlauf mechan. u. chem. Behandlungen auftretende Schädigung, z. B. in Waschmaschinen, durch Aufnahme der Relationskurven messend erfassen u. aufteilen. (Textil-Räsch. [St. Gallen] 4. 310—28. Sept. 431—42. Dez. 1949. Pratteln, Henkels Persilwerke A.-G.) ZAHN. 8044

R. D. Preston und Mavis Middlebrook, *Die Feinstruktur von Sisalfasern*. Sisalfasern aus gerösteten jungen u. reifen Blättern wurden mkr., polarisationsopt. u. röntgenograph. untersucht u. deutliche Differenzierungen im Aufbau einzelner Schichten der Zellwände festgestellt. Hierbei unterscheidet sich die erste dünne Schicht von der Hauptmasse der Zellwand durch den Steigungswinkel der Spirale der Cellulosemicellen (40 gegenüber 20°). (J. Textile Inst. 40. T 715—26. Okt. 1949. Leeds, Univ., Dep. of Botany.) ZAHN. 8054

Richard Gutensohn, *Alle und neue Erfahrungen beim Waschen von Rohwolle*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 471.) Es werden die verschied. älteren u. neueren Wollwaschverff. in Beziehung zur chem. Natur der Wollfaser u. der in ihr enthaltenen Verunreinigungen gebracht. Weiterhin werden die Vor- u. Nachteile der verschied. Waschverff. miteinander verglichen u. die geeignetsten bes. hervorgehoben. (Textil-Praxis 4. 562—65. Nov. 1949.) P. ECKERT. 8060

Herbert F. Schiefer und John F. Krasny, *Zur Zerstörung der Wolle bei der Scheuerfestigkeitsprüfung*. Bei der Scheuerfestigkeitsprüfung wird von Wollgeweben ein feines Pulver abgerieben, das sich mikrochem. nicht von Wolle unterscheidet. Die elektronenmkr. Unters. ergab, daß es sich teilweise um sehr feine sphär. Teilchen mit einem Durchmesser von 100—200 Å handelt, die mit den Elementarteilchen der Mikrofibrillen ident. sein könnten. (Textile Res. J. 19. 802—09. Dez. 1949. Washington, National Bureau of Standards.) ZAHN. 8060

J. M. Preston und K. I. Narasimhan, *Viscosefasern*. 2. Mitt. *Die Orientierung von Mantel und Kern*. (1. vgl. C. 1950. I. 242.) Vf. bedient sich zur Best. des Orientierungsgrades der Mantelschichten u. des Kernes von Viscosefasern verschied. Herstellungsart der Doppelbrechung. Bzgl. der Methodik vgl. I. e. Untersucht wurden Viscosefasern aus einem 55% ig. (NH₄)₂SO₄-Bad, einem Bad aus 20% Na₂SO₄ u. 12% H₂SO₄ sowie einem Bad, das außer dem Na-Salz u. der Säure noch 2% ZnSO₄ enthält. Die Temp. betrug bei allen Bädern

45°. Die Brechungsindizes wurden in Salicylsäuremethyl- bzw. -äthylester, Nitrobenzol u. Anisol bestimmt. Die Versuchsergebnisse werden tabellar. u. kurvenmäßig wiedergegeben. Die Doppelbrechungskurven der einzelnen Fasertypen verlaufen nahezu parallel zueinander. Die Werte für die Doppelbrechung sind im allg. bei der Mantelschicht größer als beim Faserkern. Größenordnungsmäßig ergibt sich hinsichtlich des Orientierungsgrades folgendes Bild: Zn_2SO_4 -Bad > Müllerbad > $(NH_4)_2SO_4$ -Bad > handelsübliche Kupferfaser. Gefunden wurde ferner, daß bzgl. des Orientierungsgrades der Unterschied zwischen Mantelschicht u. Kern bei Fasern schwacher Streckung nur sehr gering ist, daß dieser aber mit dem Streckungsgrad zunimmt. Bes. charakterist. ist dieser Unterschied bei Fasern aus dem $ZnSO_4$ -Bad. Erwähnt wird noch die Tatsache, daß die Orientierung bei der Kupfer- u. der Ammoniumsulfatfaser unter gewissen Bedingungen im Kern größer sein kann als in den Mantelschichten. — 19 Literaturzitate. (J. Textile Inst., Trans. 40. T 327—37. Mai 1949.) P. ECKERT. 8071

—, *Die Entwicklung der Kupferkunstseide.* Überblick über die Entw. u. den heutigen Stand des Kupferspinnverfahrens. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 267—75. Aug. 1949.) P. ECKERT. 8074

Karl Z. Draves und Hanns Lüttringhaus, Vicara. Vicara wird aus *Zein*, einem Protein, das aus Mais gewonnen wird, von der VIRGINIA-CAROLINA CHEMICAL CORP. hergestellt. Nach Behandlung des Proteins mit Ätznatron wird die Lsg. in ein Fällbad eingesponnen. Nach einer Vorhärtung u. Streckung passiert das Faserkabel noch eine Reihe von Härtebädern u. wird nach dem Waschen geschnitten. Vicara ist eine weiche, blaß goldgelbe Faser von rundem Querschnitt. Der Feuchtigkeitsgeh. beträgt 13% u. die Reißfestigkeit 11,5 kg/qm². Vicara kann mit allen für die Wollfärberei geeigneten Farbstoffen gefärbt werden. Die chem. Eig., die Verarbeitung sowie die Verwendung der Faser werden kurz erwähnt. (Melliand Textilber. 31. 89—90. Febr. 1950. New York.) P. ECKERT. 8078

Karl Wojatschek, Aufbau und Eigenschaften synthetischer Fasern. Kurzer Überblick über die Herst. u. die Eig. synthet. Fasern auf Polymerisationsbasis (*Pe-Ce-Faser, Pe-Ce-120, Vinyon, Orlon, Nylon*) auf Kondensationsbasis (*Perlon T, Perlon L, Terylene*) u. auf Polyadditionsbasis (*Perlon U*). (Dtsch. Textilgewerbe 1950. 51—53. 5/2.) P. ECKERT. 8080

Karl Fabel, Neuere vollsynthetische Fasern. Zusammenfassender Bericht über die Entw. vollsynthet. Fasern auf Basis Acrylnitril, Vinylidenchlorid u. Terephthalsäureester an Hand der Zeitschriften- u. Patentliteratur. (Melliand Textilber. 31. 110—12. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8080

—, *Terylene, seine Eigenschaften und Verarbeitung.* Vortragsreferat. Terylene (I) wird von der I. C. I. hergestellt. Nach einem kurzen Hinweis auf die geringe Feuchtigkeitsaufnahme, die bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit nur 0,4% [Nylon (II) 4,2%, Acetatseide (III) 6,0%] beträgt, wird auf das färber. Verh. der Terylenefaser eingegangen. Sie besitzt eine wesentlich geringere Farbauffähigkeit als II u. III. Die mittlere Diffusionszeit beträgt bei 85° für I mehrere Tage, für II nur wenige Minuten. Durch Steigerung der Temp. auf 100° lassen sich die Färbbedingungen, bes. die Aufziehggeschwindigkeit, verbessern. Untersucht wird ferner die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Mantelschicht auf der Faser. Quellungsmittel, wie Phenole, Aminoverbb., KW-stoffe u. Ae. fördern den Färbvorgang, jedoch lassen sich KW-stoffe u. Ae. nachträglich nur sehr schlecht chem. unwirksam machen. Empfohlen wird ferner das Diazotieren u. Kuppeln auf der Faser sowie bei Anwendung von Direktfarbstoffen die Verwendung feinst dispergierbarer Prodd., bzw. solcher Direktfarbstoffe, die auf III sehr rasch ziehen. (Brit. Rayon Silk J. 26. 45. Dez. 1949.) P. ECKERT. 8080

—, *Das Färben von Terylene.* Vortragsreferat. Inhaltlich ident. mit vorst. Referat. (Text. Manufacturer 75. 591—92. Dez. 1949.) P. ECKERT. 8080

Solvay & Cie., Belgien, bzw. Imperial Chemical Industries Ltd. und Herbert Dodd, England, Mittel zum Gleitfähigmachen von Textilien, besonders Wolle, für die Verarbeitung, bestehend aus einem Chlor-KW-stoff (Gemisch) mit mindestens 16 C-Atomen pro Mol. u. einer geringeren Menge einer aliphat. Säure oder eines aliphat. Alkohols mit mindestens 12 C-Atomen. — Beispiel für die Zus.: 5% Ölsäure u. 95 chloriertes Paraffin (28% Cl), das von einem Paraffin mit dem E. 55° herrührt. — Bewegliche, durch Auswaschen leicht entfernbare Fil., die Wolle leicht benetzen, nicht verfärben u. auch ihre färber. Eig. nicht beeinträchtigen. (F. P. 945 527 vom 21/4. 1947, ausg. 6/5. 1949. E. Priorr. 14/2. 1944 u. 14/2. 1945.) DONLE. 8028

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Andrew McLean, West Hilbride, und Stanley Frederic Marrian, Ardrossan, Schottland, Waschbeständige, flamm sichere Imprägnierung von verbrennbarem Textilmaterial. Gewebe oder Fasern werden mit Polyäthylenimin (I) imprägniert u. dann mit einer wss. Lsg. aus 4—10% Penta-

erythritetraorthosphat (II) (aus Pentaerythrit u. P₂O₅-haltiger H₃PO₄ bei 120—130°) behandelt u. danach getrocknet. Imprägniert man mit 8—12% ig. I-Lsgg., erfolgt zweckmäßig nach der Tränkung mit II eine Behandlung mit einer durch p-Toluolsulfonsäure angesäuerten wss. Lsg. von Hexamethoxymethyl- oder Triäthoxymethylmelamin u. anschließend wird das Gewebe auf ca. 100° erhitzt. — Ausführungsbeispiel. (A. P. 2 472 335 vom 15/11. 1945, ausg. 7/6. 1949. E. Prior. 10/1. 1945.) BEWERSDORF. 8037

Anselm Talalay, New Haven, Conn., V. St. A., *Räumliche Gebilde mit dreidimensionaler netzartiger Struktur*. Man erhält es dadurch, daß man auf einen ungewobenen u. unverfilzten, eine offene Netzstruktur aufweisenden dreidimensionalen Faserflor aus einem Fasermaterial von der Größe u. Kräuselung von Wolle (roh oder regeneriert) eine wss. Dispersion eines *Elastomers* (natürlicher, synthet., regenerierter *Kautschuk* oder *Polyäthylenverb.*) derart aufbringt, daß die Fasern von diesem überzogen u. an ihren Kreuzungsstellen miteinander verbunden werden. Eine Anzahl solcher Faserflorschichten wird aufeinandergelegt u. miteinander verklebt, wodurch das Gebilde in allen 3 Dimensionen eine offenmaschige Netzstruktur aufweist. Dabei erfolgt das Überziehen u. Verbinden in der Weise, daß man dem Faserflor zunächst mit der genannten Dispersion besprüht, trocknet, dann in die Dispersion eintaucht, trocknet, während die Verklebung durch Aufbringen eines Klebemittels auf das besprühte, getauchte u. getrocknete Flormaterial bewirkt wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen Überzugs- u. Bindemittel u. Fasermaterial größer als 2:1 ist. Vorteile des erhaltenen Prod. gegenüber den bisher zum gleichen Zweck verwendeten Haaren. Verwendung für *Luftfilter*, *Wärmeisolierung* u. bes. für *Polstermaterialien*. — Ausführungsbeispiel. (Schwz. P. 258 072 vom 9/1. 1947, ausg. 16/4. 1949. A. Prior. 26/1. 1946.) KRAUSS. 8039

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., in Liquidation), Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Veredlungsmitteln für Cellulosehydrattextilien*. Man erhitzt in Ggw. von sauren Substanzen wss. Lsgg. von Methylolverb. des Glyoxaldiureids, die mindestens 3 Methylolgruppen enthalten, mit höhermol. Alkoholen (mehr als 9 C-Atome) ohne Wasserabspaltung u. fügt zu einem beliebigen Zeitpunkt der Kondensation ein Emulgiermittel zu. Die benötigte Menge Alkohol ist um so kleiner, je größer sein Mol.-Gew. ist. Die Methylolverb. wendet man als 20—50% ig. wss. Lsg. an, deren Kp. ca. bei 102—105° liegt. — Die Prodd. sind im allg. homogene Pasten, die mit kaltem W. gut haltbare Emulsionen geben. Vor der Imprägnierung der Textilien kann man den Emulsionen kleine Mengen saurer Substanzen, wie HNO₃, NH₄NO₃, Harnstoff-, Al-Nitrat, ZnCl₂, AlCl₃, Benzolsulfonsäure, Chlorbuttersäure, Weinsäure, Sulfosalicylsäure, zufügen. Man erzielt *waschechte Effekte* (*Verminderung des Einlaufens, Hydrophobicierung usw.*). — Z. B. rührt man 1 Stde. in der Siedehitze 40 (Teile) Fettalkohole (durch Hydrierung von aus der Paraffinoxydation stammenden Fettsäuren C₁₂—C₁₆ erhalten), 40 kristallin. Tetramethylglyoxaldiureid, 120 W., 30 Essigsäure (30% ig) u. 6 Na-Salz des Sulfonierungsprod. der gleichen Alkohole unter Rückfluß bei 102—103°. Nach dem Abkühlen fällt eine weiche, weiße, gut emulgierbare Paste an. — Weitere Beispiele, auch für die Faserbehandlung. (F. P. 942 025 vom 20/2. 1947, ausg. 27/1. 1949.) DONLE. 8073

Simone Riondet, Villeomble, Frankreich, *Unentflammbare, mottenfeste, wärmeisolierende und verspinnbare plastische Masse*, bestehend aus einem Prod. von Harnstoff u./oder Thioharnstoff u. Formaldehyd, das mit Aminen, bes. Proteinen, wie Keratin, Fibroin, Elastin, in Ggw. von Katalysatoren kondensiert wird. — Z. B. gibt man zu 1 Mol Harnstoff 2—4 Moll. *Formaldehyd*, als Katalysator ein Gemisch von Zn-Staub, Trioxymethylen u. Hexamethylentetramin, versetzt das Gemisch, wenn es sich auf n. Temp. erwärmt hat, mit NH₄OH, NH₄-Alaun u. einer dünnen Mg- u./oder Al-Folie, rührt, läßt einige Stdn. stehen, erwärmt 2 Stdn. auf 80° bis zu viscoser Konsistenz, gibt Spuren von ZnCl₂ u. bei 80° eine Lsg. von *Keratin* in Na₂S oder Äthylpyrimidiniumchlorid zu, läßt bei p_H > 7 u. 80° einige Zeit reagieren u. engt im Vakuum bei 35—40° bis zur Konsistenz einer verspinnbaren Lsg. ein. Als Fällbad dient z. B. 7% ig. H₂SO₄ oder CH₃COOH mit einem Geh. an Salzen. Die Fasern werden nach dem Waschen einige Stdn. in Autoklaven bei 80° u. einem Druck von 3 kg/cm² auspolymerisiert. Der Spinnlsg. kann als Weichmacher Cellulosexanthogenat zugesetzt werden. (F. P. 942 973 vom 10/3. 1947, ausg. 23/2. 1949.) DONLE. 8079

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, *Hochpolymerer linearer Ester*. Man erhitzt ein Gemisch aus [*Phenoxy-methyl*]-benzol-4,4'-dicarbonsäure (I) oder eines ihrer funktionellen Derivv. (*Ester*, *Halbester*, *Alkyl*-, *Cycloalkyl*-, *Argylester*, *Säurehalogenide*, *Ammon-* oder *Aminsalze*) u. mindestens einem Moläquivalent *Äthylenglykol* (II) derart (Temp. um oder über dem Kp. des Gemisches), daß mindestens während der letzten Stufen der Rk. flüchtige Nebenprodd. u. ein etwa vorhandener Überschuß des II entweichen u. solange, bis sich aus der Schmelze *Fäden* ziehen lassen, die durch Kaltziehen verstreckt werden können, gegebenenfalls in Ggw. eines Umesterungskatalysators (Li,

Na, K, Ca, Be, Mg, Zn, Cd, Al, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, Bi, Sb, Pt, Bd) in Mengen von 0,025—0,1%, bes. im Vakuum (20—0,1 mm Hg) u. in Abwesenheit von O₂ u. notfalls in einem inerten Verdünnungsmittel. Es handelt sich um eine direkte Veresterung. — Beispiel: 2,2 (Teile) I-Diäthylester (erhalten aus dem Na-Salz des p-Oxybenzoesäureäthylester + p-Chlormethylbenzoesäureäthylester in A., F. 82—83,5°), 0,82 II, 0,0015 Mg u. 0,0007 Li werden 2 Stdn. auf 200° unter Durchleiten von O₂-freiem N₂ erhitzt, dann ½ Stde. auf 249° u. anschließend bei 10 mm Hg Druck 8 Stdn.; die Schmelze kann dann zu Fäden verformt werden, die sich zu Fasern ausziehen lassen. Das Polyäthylen-[phenoxyethyl]-benzol-4,4-dicarboxylat hat den F. 212—216°, dessen Fasern zeigen Röntgeninterferenzbilder, die auf eine Molekülorientierung in Richtung der Faserachse schließen lassen. — In einem weiteren Beispiel wird die gleiche Mischung zuerst 12 Stdn. bei 200° u. n. Druck, 1 Stde. bei 260° u. 3¼ Stdn. bei 260° u. 0,5 mm Hg erhitzt. Verwendung der Fasern als *Textilmaterial*. (Schwz. P. 258 594 vom 22/11. 1946, ausg. 16/5. 1949. E. Prior. 23/11. 1945.)

KRAUSS. 8081

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien (Erfinder: R. J. Smith), Verleimen von mehrfädigen Garnen aus aromatischen Polyestern. Solche Garne, bes. aus Polyäthylenterephthalat, werden mit einer wss. Lsg. von partiell hydrolysierten Polyvinylacetat u. B(OH)₃ oder BaCl₂ oder einem in W. lösl. Harz aus CH₂O u. Alkylharnstoff bes. aus N-Äthanolharnstoff imprägniert. Z. B. verwendet man zum Verleimen eine Lsg. aus 8% partiell hydrolysiertem Polyvinylacetat (VZ. 10—300, bes. 40—200), 1,6% B(OH)₃ u. 90,4% Wasser. Die B(OH)₃-Menge soll 5—25% des hydrolysierten Polyvinylacetats betragen. Nimmt man BaCl₂, so können 5—40% angewendet werden. Man kann der Lsg. auch noch Polyäthylenoxyd, Mol.-Gew. 1000—5000, zufügen. Beim Durchleiten der zu verleimenden Garne durch die Imprägnierlsg. sollen ca. 2—12%, bes. ca. 6% der Feststoffe vom Garn aufgenommen werden. — Beispiele. (Schwed. P. 125 059 vom 27/3. 1947, ausg. 31/5. 1949. E. Prior. 29/3. 1946.)

J. SCHMIDT. 8081

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien (Erfinder: R. J. Smith), Verleimen von Garnen aus aromatischen Polyestern. Garne aus solchen Estern, bes. aus Polyäthylenterephthalat, werden mit filmbildenden wss. Lsgg. von Eiweißstoffen imprägniert. Geeignete Eiweißstoffe sind Globuline, Prolamine, Gluteline u. Phosphoproteine, bes. Serumglobulin, Glycinin, Edestin, Gliadin, Zein, Hordein, Oryzein, Vitellin u. Casein. Die Lsgg. sollen 4—20%, bes. 5—15%, Eiweißstoffe enthalten. Außerdem können in der Lsg. noch Stoffe enthalten sein, die die Eiweißstoffe in Lsg. halten, Alkali oder Triäthanolamin. Z. B. wird eine Lsg. aus 7,5 (Teilen) Casein, 13 26% ig. NH₃, 5 Kondensationsprod. aus techn. Cetylalkohol u. Äthylenoxyd u. 74,5 W. verwendet. Das Verf. dient bes. zum Verleimen von mehrfädigen Garnen für Stickereizwecke. (Schwed. P. 125 060 vom 27/3. 1947, ausg. 31/5. 1949. E. Prior. 29/3. 1946.)

J. SCHMIDT. 8081

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

W. Gothan, Die Unterschiede zwischen der Bitterfelder und Lausitzer und ähnlichen Braunkohlen. Die Bitterfelder Kohle wurde als geolog. älter als die Lausitzer Kohle erkannt. Die damit in Zusammenhang stehenden makroskop. u. sonstigen Verschiedenheiten werden einander gegenübergestellt. (Bergbau u. Energiewirtsch. 2. 381. Dez. 1949.)

F. SCHUSTER. 8124

—, *Forschung in der Gasindustrie.* Bericht über die Herbsttagung 1949 der engl. Gasingenieure. Behandelte Themen: elektr. Entteerung von Brenngasen, Ausnutzung der Abwässer, Unters. von Undichtigkeiten an Rohrleitungen, Konstruktion kontinuierlicher Vertikalretorten, Vorgänge in der Gasreinigungsmasse zur H₂S-Abscheidung, S-Gewinnung aus ausgebrauchter Gasreinigungsmasse, Anwendung der Schwebe-Rkk. bei der Trockenreinigung des Gases. (Coke and Gas 11. 415—23. Dez. 1949.)

F. SCHUSTER. 8156

—, *Forschung in der Gasindustrie.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Lebensdauer feuerfester Baustoffe in kontinuierlichen Gaserzeugungsöfen. Feuerfeste Isolierstoffe. Beseitigung von Gaswerksabwässern. Methansynth. in ihrer Bedeutung für die Herst. von Stadtgas. Katalyt. Verf. zur Methanherst. aus Kokswassergas. (Coke and Gas 12. 29—36. Jan. 1950.)

F. SCHUSTER. 8156

H. M. Köpp, Kleine Gaserzeugungsanlagen in Erwartung späterer Erdgasversorgung. Als kleine Gaserzeugungsanlagen gelten solche, die bis 5000 Abnehmer versorgen. Der Anstieg des Gasverbrauchs stellt derartige Anlagen, die später Erdgas übernehmen können, vor die Frage, wie die Versorgung bis zum Zeitpunkt des Erdgasanschlusses überbrückt werden kann. Die Gaserzeugungsleistung bestehender Generatoren läßt sich steigern, indem z. B. das Blasegas mitverwendet wird oder das Gas kalt carburiert wird. Die Umstellung auf ein Gemisch von Propan u. Luft wird für die Zwischenzeit als nicht günstig angesehen, weil dann innerhalb weniger Jahre ein zweimaliger Wechsel der Gasqualität

eintritt. Dagegen muß die katalyt. Umwandlung hochwertiger KW-stoffe beachtet werden, die es ermöglicht, ohne eine derartige Änderung der Gasqualität zusätzliche Gasgemenge herzustellen. (Amer. Gas Assoc. Monthly 31. 33—35. Juli/Aug. 1949. Waterbury, Conn.)
F. SCHUSTER. 8156

—, *Vergasung von Staubkohle*. Besprechung der Entw. in Amerika u. Deutschland mit bes. Berücksichtigung des KOPPERS-Verfahrens. (Coke and Gas 12. 6—8. Jan. 1950.)
F. SCHUSTER. 8156

—, *Gas aus Petroleumraffinerien für städtische Versorgungszwecke*. Die von verschied. Seiten als günstig angesehenen Möglichkeiten der Benutzung von Raffineriegasen für Versorgungszwecke werden krit. geprüft. Die verfügbaren Mengen dürften nicht so hoch sein, wie man annimmt. Der Energieinhalt ist ebenfalls niedriger. Die Verwendung zur Herst. von Ruß erscheint besser als die Verwendung als Stadtgas. (Coke and Gas 12. 3—4. Jan. 1950.)
F. SCHUSTER 8156

Helmut Pichler, *Über die Entwicklung der Benzinsynthese in U.S.A. (Der Hydrocol-prozeß)*. Die für die Benzinsynth. nach FISCHER-TROPSCH in Deutschland gemachten Erfahrungen lassen sich nicht ohne weiteres auf amerikan. Verhältnisse übertragen. Bes. der sogenannte „Synthesofen“ mit seinem fest angeordneten Co-Kontakt zwischen den zur Abführung der Reaktionswärme dienenden Syst. von Kühlrohren ist für Amerika ungeeignet. Man ging daher ab von einem teuren, sehr akt. u. bei möglichst niedrigen Temp. arbeitenden Katalysator u. suchte statt dessen einen möglichst billigen Kontakt zu finden, der bei verhältnismäßig hohen Temp. ein Maximum an erwünschten u. ein Minimum an unerwünschten Prodd. liefert. In USA benutzt man alkalisierte Fe-Kontakte der Korngröße 40—325 Maschen u. der scheinbaren D. 1,3—1,5. Im amerikan. Verf., dem *Hydrocol-Prozeß*, wird nach dem flüssigkeitsähnlichen (fluidized) Syst. gearbeitet bei 300—350° u. einem Durchsatz von 2000—3000 m³ Synthesegas je m² Kontakt je Stde.; die Ausbeute beträgt ca. 500 kg KW-stoffe (C₂ u. höher) je m² Kontakt. Die Ableitung der dabei je m² Kontakt je Stde. erzeugten 1500000 kcal geschieht durch Einbau einer 40000 kcal je Stde. je m² leistende Kühlfläche in den Synthesofen (Schema). Die erhaltene Benzinfraktion ist stark olefinhaltig (die C₃—C₄-Fraktion fast 100% ungesätt.) u. hat D.^{15,6} = 0,7320; Siedebereich 41,1—207,9°; Anilinpunkt 21,7° u. Octanzahl (Motormeth.) 80 (unverbleit). Die Dieselölfraction hat D.^{15,6} = 0,8304; Siedebereich 229,1—319,1° u. Cetanzahl 41,4. Gegenwärtig dient in USA als Ausgangsprod. für die Benzinsynth. Naturgas; das Bzn. kann daraus zum Preise von 2,0 cts je Liter hergestellt werden. (Brennstoff-Chem. 30. 105—09. 13/4. 1949. New York, Hydrocarbon Res. Inc.)
KLASSE. 8198

—, *Ausbildung und Anwendung der Wasserbad-Druckprüfung für die Untersuchung bituminöser Mischungen*. Kurze Beschreibung des von PAULS u. GOODE (Publics Roads 26. [1948.] 109) veröffentlichten Verf., das zur Ermittlung des Widerstandes bituminöser Mischungen gegenüber der zerstörenden Wrkg. von Feuchtigkeit dient. Es wird gleichzeitig die Festigkeit von Prüfkörpern bituminöser Mischungen mit jener gleichartiger, aber einige Zeit einem angewärmten Wasserbad ausgesetzter Mischungen unter genau festgelegten Bedingungen verglichen. Sand u. Füller sind von größerem Einfl. als grobe Gemeenteile. (Straßen- u. Tiefbau 1949. 146—47. Mai.)
STEINER. 8224

Fr. Roth, *Grundlegende Erkenntnisse auf dem Gebiet der kalteinbaufähigen teer- und asphalthaltigen Mineralmassen*. Durch Laboratoriumsvers. gelingt es, das beste Mineral-Teer-Verhältnis zu ermitteln u. die Mischung durch Vorknetung in den gleichen Zustand zu bringen, in dem sie sich auf der Straße nach Jahren befindet. Zwischen Bindemittelmenge u. -konsistenz bestehen gewisse Gesetzmäßigkeiten. Bei kalteinbaufähigen Teer-Feinmineral-Decken kann man mit dem Teeranteil bis auf 5% heruntergehen, bei einer im Teerkonsistometer gemessenen Auslaufzeit von 30—50 Sek. (30°, 10 mm Auslauföffnung), da er anfangs nur als Gleitmittel u. erst mit fortschreitender Verdichtung der Decke als Klebemittel dient. Die Bindemittelmenge ist nicht mehr von der Struktur u. Oberflächenbeschaffenheit als von der Korngröße des verwendeten Splitts abhängig. (Straßen- u. Tiefbau 1950. 14—16. Jan.)
STEINER. 8236

Harry Levin, *Erdöl*. Übersicht über die bes. seit 1942 erschienenen Veröffentlichungen über die Untersuchungsmethoden von Erdöl mit besonderer Berücksichtigung von Rohöl, Erdgas, Bzn., Leuchtöl u. schweren Heizölen, Schmierölen, Asphalt, Spezialitäten, Lösungsmittelextraktion, Einzelbestandteilen (Elementé), S u. S-Verbb., Katalysatoren u. andere. — 245 Literaturzitate. (Analytic Chem. 21. 249—56. Febr. 1949. Beacon, N. Y., Texas Co.)
KLASSE. 9252

Horst Luther, *Die Analyse von Mineralölen mit physikalisch-chemischen, insbesondere spektroskopischen Methoden*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die gebräuchlichen Methoden der Erdölanalytik (121 Zitate). Anschließend werden die Ergebnisse eigener

Verss. zur Entw. von Mineralölanalysenmethoden mitgeteilt. Der vom Vf. eingeschlagene Analysenweg umfaßt folgende Stufen: 1. Vortrennung durch Hochvakuumdestillation. 2. Weitere Fraktionierung durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln. 3. Adsorptive Auftrennung der Fraktionen in gefärbte Asphalt-Harzteile u. entfärbte Hellöle. 4. Selektive Elution der Asphalt-Harzteile u. Ringanalyse ihrer Einzelfraktionen. 5. Weitere adsorptive Auftrennung der Hellöle. 6. Gruppenanalyse der Hellölfaktionen mittels RAMAN-Analyse. Über die Analysemethoden in den Stufen 1—5 u. ihre Versuchsergebnisse wird eingehend berichtet. Der Schilderung der ramanspektroskop. Unterss. (Aufnahmetechnik, Vorbereitung der Öle für die RAMAN-Analyse, charakterist. Frequenzen der verschied. KW-stoffklassen) schickt Vf. eine Besprechung der Grundlagen der RAMAN-Analyse voraus. Die charakterist. Frequenzen der verschied. KW-stoffgruppen (*n*-Paraffine, verschied. Isoparaffingruppen, Olefine, Alkylcycloparaffine, Alkyларomaten sowie verschied. anderer KW-stoffgruppen) werden in einer aus Arbeiten anderer Autoren zusammengestellten Abb. dargestellt u. die Nutzbarmachung dieser Abb. für die Analyse erörtert. Des weiteren werden die auf Grund eigener Verss. ermittelten unteren Nachweisgrenzen (in %) für verschied. KW-stoffe (*Methylnaphthaline 2*, *α-Naphthylcyclohexen-1 2—3*, *Tetralin 2*, *Diphenyl 2*, *Dekalin 3—4*, *Penten-1 3* u. *Pentadecen-1 5—6*) mitgeteilt u. noch bestehende Unklarheiten der Aussage der RAMAN-Analyse erörtert. Abschließend bespricht Vf. die von H. KOCH (Brennstoff-Chem. 18, [1937.] 121 u. 19. [1938.] 337) mitgeteilten Ergebnisse der RAMAN-Unterss. von 3 *Kogasin-Synthesco*len u. ihrer Hydrierungsprodd. u. unternimmt eine quantitative Auswertung der Spektren. Es kommt hierbei zu einer guten Übereinstimmung mit den von KOCH auf dem Weg der Ringanalyse erhaltenen Werten. Auch an weiteren Beispielen macht Vf. den Wert der RAMAN-Analyse für die Unterss. höhersd. KW-stoffgemische deutlich. (Erdöl u. Kohle 2. 179—88 Mai 1949. Braunschweig, TH, Inst. für chem. Technologie.) GERHARD GÜNTHER. 8252

Karl Friedrich Jahr, Ernst Kröller und Ingeborg Pernoll. *Das Jodmonochloridverfahren zur Schnellbestimmung von Bleiteträthyl in Kraftstoffen*. (Vgl. C. 1950. I. 2137.) Vff. beschreiben ein neues Schnellverf., das die Best. des $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in Kraftstoffen (I) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,002$ Vol.-% innerhalb von 10—20 Min. gestattet. Die prakt. Durchführung des Verf. ist so einfach, daß sie auch außerhalb des Labor. ambulant erfolgen kann. Das Verf. beruht auf der quantitativ verlaufenden Umsetzung von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ mit JCl nach $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{JCl} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}]_2\text{Cl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{J}_2$: 10 ml I werden nacheinander mit 15 ml einer Lsg. von 20 g JCl in 1 Liter Tetrachloräthan, 15 ml Heptan u. 5 ml Tetrachloräthan versetzt. Das dabei gebildete $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}]_2\text{Cl}_2$ ist in trockenem I unlösl. u. fällt in Form von Kristallnadeln aus, die abfiltriert, mit 10 ml Heptan u. 2—3 mal mit je 10 ml Ac. gewaschen u. in 10 ml Methanol gelöst werden. Da in wss. Lsg. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}]_2\text{Cl}_2$ ein schwacher Elektrolyt ist, können die abdissoziierten Cl -Ionen nach einem beliebigen Verf. bestimmt werden. Vff. arbeiten nach dem Verf. von DUBSKÝ u. TRTÍLEK (Z. analyt. Chem. 93. [1933.] 345), indem sie in Ggw. von 2 Tropfen einer gesätt. methanol. Lsg. von Diphenylcarbazid mit einer wss. 0,02n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lsg., die zugleich 0,5 n an HClO_4 ist, titrieren. Dabei entsteht undissoziiertes HgCl_2 . Am Äquivalenzpunkt schlägt der Indicator scharf von Gelb nach Rosa um. Ein von der Cl -Ionenkonz. unabhängiger, konstanter Mehrverbrauch an Titerlsg., der bei der Berechnung der Ergebnisse zu berücksichtigen ist, beträgt bei Verwendung von 0,5n HClO_4 gerade 0,1 ml. Da das Verf. nur bei wasserfreiem I einwandfrei arbeitet, muß wasserhaltiger I vor Zugabe des JCl mit einer Lsg. von 50 g wasser- u. chlorfreiem $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in 1 Liter Ae. (2 ml auf 10 ml I) getrocknet werden. Das dabei innerhalb weniger Sek. entstehende $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist in I unlösl. u. kann zusammen mit dem Nd. von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}]_2\text{Cl}_2$ abfiltriert werden. Ebenso müssen A. u. Methanol vorher entfernt werden, was durch Zugabe von 5 ml einer Lsg. von 20 ml Chloral in 100 ml Heptan zu 10 ml I geschieht. Der ausfallende Nd. von Chloralkoholat wird zusammen mit den anderen Ndd. abfiltriert. Weiter wird die Best. durch die Ggw. N-haltiger organ. Basen, S-haltiger Substanzen, wie z. B. Mercaptane u. Thioäther, sowie Pyrrrol gestört. Diese Verbb. können entfernt werden, indem man vor Anwendung des JCl -Verf. in einem Schütteltrichter 50 ml I mit 25 ml 4n KOH , die zur Hälfte mit Cl_2 gesätt. ist, ausschüttelt, die wss. Schicht abläßt u. den I dann nacheinander mit 50 ml dest. W., 25 ml 2n H_2SO_4 u. nochmals 50 ml W. schüttelt. — Zur Erkennung der Störsubstanzen verwenden Vff. folgende Vorproben: N- u. S-Verbb. werden durch die JCl_2 - u. Hypochloritprobe nachgewiesen: 5 ml I werden mit 3 ml einer gesätt. Lsg. von JCl_3 in CCl_4 versetzt. Fällt ein farbloser Nd. u. färbt sich der I nur hellbraun oder schwach violett, so ist ein Auswaschen unnötig. Bleibt dagegen die Fällung aus oder tritt eine schmutzig graugrüne oder dunkelviolette Färbung oder Fällung ein, muß der I vor Anwendung des JCl -Verf. ausgewaschen werden. Zur Hypochloritprobe werden 5 ml I mit 3 ml einer zur Hälfte mit Cl_2 gesätt. 4n KOH durchgeschüttelt. In Ggw. von N- oder S-Verbb. wird die alkal. Hypochloritlsg. intensiv violett, braun, grün oder blau gefärbt. —

Zum Nachw. von Alkoholen werden 5 ml I mit 1 ml der äther. $Mg(ClO_4)_2$ -Lsg. durchgeschüttelt. Fällt nach dem Absitzen mit 1 ml einer Chlorallsg. in Heptan erneut ein weißer, krist. Nd., so enthält der I Alkohole. — Zur Bereitung der Maßlg. lösen Vff. 2,1661 g bei Zimmertemp. über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes HgO in 30 ml 70% ig. $HClO_4$ u. verdünnen auf 1 Liter. — Zur Herst. von wasser- u. chlorfreiern $Mg(ClO_4)_2$ lösen Vff. möglichst viel $MgCO_3$ p. a. in 20% ig. $HClO_4$, filtrieren, verkochen das gelöste CO_2 u. setzen erneut $HClO_4$ bis zum p_H 4—5 zu. Die Lsg. wird auf dem Wasserbad eingengt, nach dem Erkalten wird das $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ abgesaugt. Falls die Lsg. nicht neutral ist, wird umkristallisiert. Zur Entwässerung wird in einem Ölbad im Vakuum auf 180° erhitzt. — Die verwendete App., in der zum Filtrieren ein Porzellanfilterstäbchen B 2 benutzt wird, wird ausführlich beschrieben. (Chem. Tech. 2. 88—90. März 1950. Berlin.)

B. REUTER. 8254

Ernst Kröller, *Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen*. Ausführlichere Fassung der vorst. referierten Arbeit. Vgl. aber auch nachst. Referat. (Z. analyt. Chem. 129. 6—19. 1949. Idstein im Taunus, Bahnhofstr. 35.)

B. REUTER. 8254

—, *Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen*. Es wird darauf hingewiesen, daß die vorst. referierten Unterss. von KRÖLLER auf Anregung u. unter Leitung u. persönlicher Mitarbeit von K. F. Jahr u. unter Mitwirkung von I. Pernoll entstanden sind. Vgl. vorvorst. Referat. (Z. analyt. Chem. 129. 339. 1949.)

B. REUTER. 8254

Standard Oil Development Co., Elizabeth, N. J., übert. von: **Clarence H. Stevenson**, Wooster, Tex., V. St. A., *Brechen einer wässrigen Emulsion von Rohpetroleum* unter Hindurchleiten durch ein Bett von Sand u. Kies, wobei sich das Medium in eine Öl- u. eine Wasserschicht trennt. Wenn die Koagulationswrkg. des Sandbettes erschöpft ist, wird zur Reaktivierung eine wss. Lsg. eines Na-Salzes von Mahoganyssäuren bei 100—200° F bis zur Sättigung hindurchgeleitet u. danach mit W. gewaschen. — Zeichnung. (A. P. 2 477 318 vom 22/9. 1947, ausg. 26/7. 1949.)

F. MÜLLER. 8191

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Lloyd C. Fetterley**, Long Beach, Calif., V. St. A., *Regenerieren der mercaptanhaltigen wässrigen alkalischen Lösungen von der Reinigung schwefelhaltiger saurer Kohlenwasserstoffe*. Die alk. Lsgg. werden in Ggw. eines Oxydationskatalysators in Form von Aminoazynitrobenzolen, wie 2,6-Diamino-4-nitrophenol, mit einem O_2 -haltigen Gas oder anderen Oxydationsmitteln oxydiert. Dabei werden die sauren Schwefelverbb., bes. die Mercaptane u. H_2S , in neutrale Schwefelverbb., bes. in Disulfide u. freien Schwefel, übergeführt. Die Katalysatormenge beträgt 0,01 bis 5,0%. Die Oxydation mit Luft geschieht bei 60—200° F. Weitere Oxydationsmittel sind Peroxyde, Perborate, Permanganate, MnO_2 , Chromate, Hypochlorite u. freier O_2 . — Zeichnung. (A. P. 2 472 473 vom 16/12. 1946, ausg. 7/6. 1949.)

F. MÜLLER. 8195

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **David W. Bransky**, Chicago, Ill., und **Norman E. Lemmon**, Hammond, Ind., V. St. A., *Gewinnung von Sulfonsäuren aus Säureschlamm*. Um die bei der Raffination von Mineralölen mit konz. oder rauchender H_2SO_4 im Säureschlamm enthaltenen Sulfonsäuren zu gewinnen, behandelt man den Schlamm zunächst bei ca. 50—150° F, vorzugsweise 75—100° F, mit Paraffin-KW-stoffen, wie leichtem Mineralöl oder Bzn., läßt absitzen u. trennt die öllösl., braune Sulfonsäuren enthaltende Lsg. (Extrakt) ab. Hierauf extrahiert man den Schlamm mit einem aus arom. KW-stoffen bestehenden Lösungsm., wie Bzl., Toluol, Xylol, Naphthalin, Solventnaphtha, wobei eine Lsg. von wasserlösl. Sulfonsäuren erhalten wird, die gewöhnlich kleine Mengen verd. Elektrolyten, wie H_2SO_4 , oder W. enthält. Um aus ihr die Sulfonsäuren abzutrennen, gibt man entweder Bzn. zu oder neutralisiert mit NaOH u. fällt die Seifen durch Zusatz von Bzn. aus. Manchmal ist zur Ausfällung der Sulfonsäuren bzw. der entsprechenden Seifen ein geringer Zusatz eines verd. Elektrolyten, wie H_2SO_4 , W., NaOH, Na_2SO_4 , erforderlich. Enthält die Lsg. der wasserlösl. Sulfonsäuren auch unerwünschte schwarze Sulfonsäuren, so verringert man die Konz. der anwesenden Elektrolyten so weit, daß die wasserlösl. Sulfonsäuren nicht ausfallen, u. setzt dem Extrakt 2—4 Voll. Bzn. zu, worauf die schwarzen Sulfonsäuren ausfallen. Nach ihrer Abtrennung kann man die Konz. der Elektrolyten in der Lsg. wieder durch Zusatz einer kleinen Menge H_2SO_4 oder — wenn die Lsg. neutralisiert war — NaOH oder Na_2SO_4 erhöhen u. die Ausfällung der wasserlösl. Sulfonsäuren durch Zusatz von Bzn. bewirken. Die gleichzeitige Extraktion von unerwünschten schwarzen Säuren kann übrigens vermieden werden, wenn man dafür sorgt, daß kein oder höchstens 1% W. zugegen ist. (A. P. 2 479 202 vom 24/9. 1946, ausg. 16/8. 1949.)

BEIERSDORF. 8195

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Harry Louis Pelzer**, Steger, Ill., und **Kenneth Merle Watson**, Madison, Wisc., V. St. A., *Pyrolytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase*, wobei das Frischöl u. der nochmals zu spaltende, aus

dem Crackprod. abgetrennte KW-stoffanteil in verschied. Crackzonen eines vertikalen langgestreckten Katalysatorbettes gespalten werden. — Zeichnungen. (A. P. 2 464 257 vom 27/6. 1947, ausg. 15/3. 1949.)
F. MÜLLER. 8197

Universal Oil Products Co., übers. von: **John W. Ward**, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen* zwecks Gewinnung von *Motortreibmitteln* in einem Reaktionsgefäß, welches mindestens 3 Crackzonen enthält, durch welche der Katalysator der Reihe nach hindurchwandert. Das zu spaltende KW-stofföl wird in die 3. Crackzone eingeleitet u. mit dem aus der 2. Crackzone stammenden Katalysator gespalten. Das hierbei erhaltene Crackgemisch wird fraktioniert, um die schwereren Prodd. von den Gasolin-KW-stoffen zu trennen. Die schwereren Anteile werden in die 2. Reaktionszone geleitet u. einer weiteren Spaltung unterworfen. Das hierbei erhaltene Spaltprod. wird in die 3. Zone zur weiteren Behandlung übergeführt. Die beim Fraktionieren gewonnene olefin. Gasolinfraktion wird der Reihe nach durch die 1., 2. u. 3. Crackzone geleitet, um den Olefingeh. herabzusetzen. — Zeichnung. (A. P. 2 460 404 vom 30/9. 1943, ausg. 1/2. 1949.)
F. MÜLLER. 8197

Adsorptive Process Co., Chicago, Ill. und **Arthur D. Smith**, Park Ridge, Ill., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Spalten von schwereren Kohlenwasserstoffen*, wie Gasöl, Kerosindestillat, Naphtha oder Gemischen davon, unter Verwendung eines Katalysators aus dispergiertem *Bentonit*, das mit Co- oder Cr-Oxyd imprägniert ist. Der durch Kohlenstoffablagerung unwirksam gewordene Katalysator wird abgebrannt u. danach unter Zuführung von Wasserdampf u. Luft erhitzt, um die im Katalysator enthaltenen Metalloxyde zu regenerieren. — Zeichnungen. (A. P. 2 461 932 vom 19/1. 1946, ausg. 15/2. 1949.)
F. MÜLLER. 8197

Shell Development Co., übers. von: **Norman E. Peery**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Cracken von höhersiedenden Kohlenwasserstoffölen* zwecks Gewinnung von Gasolin-KW-stoffen. Das Öl, z. B. Gasöl, wird mit einem fein verteilten festen Crackkatalysator verührt, so daß ca. 0,5—10 lbs Katalysator pro Barrel verteilt sind. Die erhaltene Suspension wird durch eine Crackschlange geleitet, wobei nur eine geringe Menge des Öles therm. u. katalyt. gecrackt wird. Dazu wird frisches Gasöl gegeben, u. dieses Gemisch wird in der Dampfphase in Ggw. von wenigstens 100 (Teilen) Crackkatalysator auf 1 Öl gespalten. Das Crackgemisch wird fraktioniert, dabei wird eine Gasolinfraktion erhalten u. das restliche Prod. mit frischem Katalysator gemischt u. in das Verf. zurückgenommen. In der 1. Crackstufe werden 5—35% der Charge in Gasolin übergeführt. — Zeichnung. (A. P. 2 470 263 vom 27/7. 1946, ausg. 17/5. 1949.)
F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übers. von: **Edward A. Hunter** und **Charles N. Kimberlin jr.**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Herstellung von SiO₂-Al₂O₃-Hydrogelkatalysatoren* für die Umwandlung von KW-stoffen, bes. zum *Cracken*, *Reformieren*, *Isomerisieren*, *Polymerisieren* u. *Alkylieren* von KW-stoffen. Man stellt zunächst ein SiO₂-MgO-Hydrogel her u. trägt dieses in eine Al-Salzlsg. ein. Es bildet sich ein SiO₂-Al₂O₃-Hydrogel, das frei von Mg-Salz gewaschen wird. — Als Al-Salzlsg. wird z. B. eine Al-Sulfatlsg. benützt. Der getrocknete Katalysator wird bei 850° F aktiviert u. z. B. zum Cracken von Texas Gasöl bei 850° F benützt. (A. P. 2 472 830 vom 16/10. 1946, ausg. 14/6. 1949.)
F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übers. von: **Edward A. Hunter** und **Charles N. Kimberlin jr.**, *Herstellung von SiO₂-Metalloxyd-Hydrogel-Katalysatoren* für die Umwandlung von KW-stoffen, bes. zum *Cracken* u. dgl. In Abänderung des Verf. des A. P. 2 472 830 (vgl. vorst. Ref.) wird das SiO₂-MgO-Hydrogel mit einer wss. Lsg. eines Salzes eines Metalles der 2., 6. u. 7. Gruppe bzw. der 4. Gruppe oder der 8. Gruppe des Period. Syst. umgesetzt. Es sind als Beispiele folgende Metalle genannt: *Be, Zn, Al, Ti, Zr, Th, Cr, U, Mn, Fe, Co* u. *Ni*, die bes. in Form ihrer Sulfate angewandt werden. — Zeichnung. (A. PP. 2 472 831, 2 472 832, 2 472 833, alle vom 28/2. 1947, ausg. 14/6. 1949.)
F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übers. von: **Robert E. Schexnailder jr.** und **Edward A. Hunter**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Katalysatoren zum Cracken von Kohlenwasserstoffen*, bestehend aus synthet. SiO₂-Metalloxydgelen. Man geht aus von einem SiO₂-Hydrogel, das frei von Na u. Sulfationen ist. Dieses wird mit CaO imprägniert u. danach mit einer Metallsalzlsg. zusammengebracht. Dazu sind die Salze von Metallen der 2., 3., 4., 5., 6., 7. u. 8. Gruppe des Period. Syst., z. B. *Al, Be, Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Th, Ti, V, Mo, U, Zn* oder *Zr*, welche bes. als Sulfate in wss. Lsg. umgesetzt werden, geeignet. — Aus Na₂SiO₃-Lsg. u. H₂SO₄ wird ein SiO₂-Hydrosol hergestellt u. mit CaO verührt. Das imprägnierte Hydrogel wird mit einer Al₂(SO₄)₃-Lsg. verührt u. 70 Stdn. stehengelassen. Das gewaschene Hydrogel wird getrocknet u. 3 Stdn. bei 850° F gebrannt. (A. P. 2 472 834 vom 18/10. 1947, ausg. 14/6. 1949.)
F. MÜLLER. 8197

Sony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Ernest Otterback, Upper Darby, Pa., V. St. A., *Regenerieren des mit Kohlenstoff beladenen anorganischen Absorptionskatalysators von der Kohlenwasserstoffumwandlung*, bes. vom Cracken, bestehend aus natürlichen Tonen, synthet. SiO₂ u./oder Al₂O₃, bes. in Gelform, gegebenenfalls mit gewissen Metalloxyden. Der Katalysator gelangt in einer feinkörnigen zusammenhängenden Schicht in einen stehenden zylindr. Abtrennraum, der von oben her durchwandert wird u. mit Kühl- u. Brenngasen im Gegenstrom durchflossen wird. Beim Eintritt in den oberen Teil des Ofens wird der Katalysator auf Temp. unterhalb 400° F vorgewärmt u. dann in der Brennzone 2—12 Std. bei ca. 1300° F gehalten. Zur Beschleunigung des Regenerierens wird den Brenngasen noch Wasserdampf zugeleitet. — Zeichnung. (A. P. 2 477 019 vom 1/11. 1944, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Kenneth M. Purdy, Baton Rouge, La., V. St. A., *Herstellung von Motorgasolin* mit hoher Octanzahl durch katalyt. Cracken von leichtem Gasöl bei 800—850° F einerseits u. andererseits von schwerem Gasöl bei 950—1000° F. Beide Crackprodd. werden für sich fraktioniert u. dabei werden aus dem Leichtöl die Fraktionen C₆—230° F u. 230—325° F u. aus dem Schweröl die Fraktionen C₆—230° F u. 230—325° F abgetrennt. Es wird die Leichtölfraction C₆—230° F mit der Schwerölfraction 230—325° F vereinigt u. dadurch ein Fliegerbenzin mit hoher Octanzahl erhalten. Die beiden übrigen Fraktionen werden ebenfalls vereinigt u. einer Reformierung unterworfen. — Die Rückstände von den beiden Fraktionen werden mit dem schweren Ausgangsgas vereinigt u. dann gecrackt. — Zeichnung. (A. P. 2 470 445 vom 29/10. 1947, ausg. 17/5. 1949.) F. MÜLLER. 8205

Albert-Alexandre-Augustin Darche, Frankreich, *Klopfsteife Treibstoffe, besonders für Flugzeuge*, bestehend aus Gemischen von Anilin (I) mit mindestens einem prim. Alkohol u. gegebenenfalls Bzn. (II). — Beispiele: 1 (Vol.) I, 1 A., 2 II; 1 I, 1 Methanol, 2 A. (94 bis 96% ig), 1 Butanol, 5 II usw. (F. P. 947 004 vom 10/5. 1947, ausg. 21/6. 1949.) DONLE. 8207

John W. Orelup, Short Hills, N. J., V. St. A., *Zusätze zur Erhöhung der Klopfsteifigkeit von Motortreibstoffen*. In Benzinen aus Erdöldestillaten, die mit arom. Aminen, wie Xylidinen, Toluidinen, Anilinen u. dgl. zur Erhöhung der Klopfsteifigkeit versetzt sind u. die beim Lagern nach der Einw. von Hitze, Licht u. dgl. zum Teil unter Zers. u. Gumabscheidung leicht nachdunkeln, verhindert man eine Verfärbung, wenn man als Verfärbungsinhibitoren kleine Mengen von Trialkylaminen, bes. *Triamyl-, Trihexyl- oder Triheptylamin* zusetzt. Die Zusatzmenge soll ½—1%, erforderlichenfalls bis zu 5% betragen, berechnet auf den Geh. an arom. Aminen, wobei die inhibierende Wrkg. mit zunehmendem Trialkylamingeh. ansteigt. Bei verbleiten Penzinen soll der Inhibitorzusatz etwas größer als bei unverbleiten sein u. kann z. B. bei Benzinen, die neben Xylidin (I) 3 cm³ Pb-Tetraäthylgal enthalten, 1—2% *Triamylamin*, berechnet auf den I-Geh., betragen. (A. P. 2 461 917 vom 15/4. 1944, ausg. 15/2. 1949.) STARGARD. 8209

Tide Water Associated Oil Co., Bayonne, N. J., übert. von: Russell J. Hawes, Cranford, William F. Behrmann, Westfield, und Charles A. Campbell, Cranford, N. J., V. St. A., *Gewinnung eines Mittels zur Erniedrigung und Stabilisierung des Stockpunktes von Mineral-schmierölen* aus paraffin. Rohpetroleumdestillaten, die zunächst einer selektiven fraktionierten Dest. ohne wesentliche Spaltung unterworfen werden. Dabei gewinnt man ein dunkles Zylinderöl von ca. 150 SU Sek. bei 210° F. Dieses (40 Volumenteile) wird mit 60 Naphtha, die nicht mehr als 10% arom. Anteile enthält, verdünnt. Zur Entfärbung wird Fullererde eingetührt u. filtriert. Die erschöpfte Fullererde wird mit einer Naphtha, die nur einen geringen Geh. an Aromaten hat, gewaschen, um das restliche Öl zu entfernen. Die Waschlsgg. werden vereinigt u. zur Filtration zurückgenommen. Die gewaschene Fullererde wird mit Wasserdampf ausgeblasen u. abgebrannt u. zur Raffination wiederverwandt. Bei dem Ausblasen des Adsorptionsmittels mit Wasserdampf geht etwas Rückstandsöl u. ein Teil der adsorbierten färbenden Stoffe über. Dieser übergegangene Extrakt wird bei 750—900° F ca. 20—35 Min. lang einer Spaltung unterworfen. Der dabei verbleibende Rückstand dient als *Stockpunktserniedriger* u. -*stabilisator*. Er wird in geringer Menge den Schmierölen zugesetzt. (A. P. 2 473 370 vom 25/9. 1947, ausg. 14/6. 1949.) F. MÜLLER. 8221

XXI. Leder. Gerbstoffe.

P. Chambard und **R. Durande-Ayme**, *Bestimmung der Wirksamkeit von Weichmitteln im Hinblick auf ihre Verwendung zum Weichen von Rohhäuten*. Vff. bestimmen die Wirksamkeit der Weichhilfsmittel, indem sie deren Lsgg. im KUBELKA-Wasseraufnahmegefäß auf 5 g Pergamentlederschnitzel einwirken lassen u. nach gewissen Zeiten die Absorption messen. Na-Sulfocinat zeigt als Weichmittel eine günstige Wirkung. Die Wirksamkeit der Weichmittel erhöht sich mit steigendem p_H-Wert. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 11. 137—41. Sept. 1949. Lyon, Inst. de Recherches pour les Industries du Cuir.) GIERTH. 8338

Jourdan, Giot und Terrier, Farbstoffe für Chromleder. Eine Reihe substantiver Farbstoffe (Konstitutionsformeln) werden besprochen, ihre besondere Eignung für Chromleder betont, ihre Eigg. angeführt u. Hinweise für den prakt. Färbeprozess gegeben. (Rev. techn. Ind. Cuir 41. 77—81. Mai 1949.) GIERTH. 8340

—, *Die natürlichen und die mild gerbenden Kastanienholzextrakte und ihre Anwendung.* Die Vorzüge des n. u. vornehmlich des durch besondere Behandlung vom p_H von ca. 3 auf p_H um 5 gebrachten mild gerbenden Kastanienholzextrakts (I) werden geschildert, wie hohe Diffusionsgeschwindigkeit, starkes Pufferungsvermögen, geringe Viscosität, außerordentliches Peptisationsvermögen gegenüber anderen Extrakten usw. Mit Mischungen von natürlichem u. mild gerbendem I lassen sich Gerbrühen jeden Diffusions- u. Adstringenzgrads herstellen, die zur Schnellgerbung von Sohleder u. in Kombinationen für viele Spezialzwecke geeignet sind. (Rev. techn. Ind. Cuir 41. 65—66. 15/4. 1949.) GIERTH. 8344

Erich Zieger, Untersuchungen über die Gerbstoffgewinnung aus Fichtenzapfen. Ausgereifte gepflückte Zapfen, die während des Wachstums grün waren, weisen 14,2% u. bei sulfitierender Extraktion 16,7% Gerbstoff bei Anteilzahlen von 77,6 bzw. 65,9 auf. Entsprechende Zapfen, die während des Wachstums rot waren, enthalten 9,8% u. bei sulfitierender Extraktion 8,3% Gerbstoff bei Anteilzahlen von 72,1 bzw. 52,2. Bei gepflückten Zapfen steigt der Gerbstoff mit dem Alter der Bäume an. Vom Boden aufgelesene Zapfen enthalten wesentlich weniger Gerbstoff, nach 12 Monaten Liegezeit nur noch ca. 3,6%. Hinsichtlich der Gerbstoffverteilung im Zapfen enthalten die Schuppen viel, die Spindeln wesentlich weniger Gerbstoff, die Samen sind gerbstoffarm. Die Bodensatzbildung bei Verwendung als Gerbmittel ist nicht auf den Harzgeh., der bei ausgeklegten Zapfen 2% beträgt, sondern auf den Pektingeh. zurückzuführen. (Forstwirtschaft.-Holzwirtschaft. 3. 256—62. 15/8. 1949.) GIERTH. 8344

—, *Abfallprodukte der Chromgerbung.* Die Verwertung der Chromrestbrühen zum Gerben von Seiten u. wenig wertvoller Leder, zur Wiedergewinnung des Chroms durch Ausfällen von Cr(OH)₃ u. die Verwertung der Falzspäne zur Herst. von Cr-Brühen aus Bichromat u. zur Herst. von Faserkunstleder werden besprochen. (Rev. techn. Ind. Cuir 41. 124—25. Juli 1949.) GIERTH. 8346

Mo och Domsjö Aktiebolag, Örnsköldsvik, Schweden (Erfinder: S. B. H. Johanson), Herstellung von Kunstleder, Korkmatten, Dachpappe oder dergleichen. Man überzieht einen Trägerstoff, wie Pappe, Gewebe oder Papier, mit einer Lsg. einer wss. Polyvinylacetatsuspension in einem mit W. mischbaren Lösungsm., wie Aceton oder aliphat. Alkohole. Das Verhältnis von Dispersion zu Lösungsm. soll ca. 2:1 betragen. Die Lsg. kann auch Weichmacher, Pigmente u. Füllstoffe enthalten. Man verdunstet dann W. u. Lösungsm. u. überzieht gegebenenfalls noch mit einem Lack, z. B. auf Nitrocellulosebasis. Die Prodd. haben gute Festigkeit u. Alterungseigenschaften. (Schwed. P. 124 348 vom 14/11. 1946, ausg. 22/3. 1949.) J. SCHMIDT. 8353

Batá, A. S., Zlin, Tschechoslowakei (Erfinder: S. Landa, O. Wichterle und A. Kolínski), Herstellung von Kunstleder. Nach Schwed. P. 112 914 wird Kunstleder aus linearen Polyamiden faseriger Beschaffenheit hergestellt. Hierbei macht sich störend bemerkbar, daß die aus den Fasern hergestellten Preßmassen sich infolge ihrer Glattheit u. Elastizität nicht oder unbefriedigend mit Mustern, wie Narben, Rippen, versehen lassen. Nach vorliegendem Verf. werden daher die Fasern mit flüchtigen Säuren, wie HCl, HBr, HJ, HF, oder Ameisensäure, Essigsäure, gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmitteln für die Polyamide, wie Formamid, Phenolen, behandelt, dann unter gleichzeitiger Erzeugung der gewünschten Muster verpreßt. Dann wird mit Formaldehyd gegebenenfalls nach einer Neutralisierung, z. B. mit NH₃ oder Aminen, nachbehandelt, wodurch die Elastizität wieder hergestellt wird, ohne daß die Musterung verlorengeht. Beide Nachbehandlungsphasen können auch vereint werden. Man kann die Polyamidfasern auch mit Cellulosefasern, z. B. 10% Viscosestapelfaser, verarbeiten u. hinterher mit Geweben verbinden. Die Kunstlederprodd. ähneln sehr einem natürlichen Chromleder. (Schwed. P. 125 567 vom 10/4. 1943, ausg. 19/7. 1949. D. Prior. 16/5. 1942.) J. SCHMIDT. 8353

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteure Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19. Verlag: Akademie-Verlag GmbH., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 4255 71, Postscheckkonto Berlin 350 21) u. Verlag Chemie GmbH., Weinhelm/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 14 531 4 u. Berlin (West) 7430, Fernsprecher Weinhelm 2017). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/231. Das Chemische Zentralblatt erscheint wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6,—, Doppelheft DM 12,—, zuzüglich Porto- u. Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch beliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Lizenz 196.

Lewis 2151. Naumowa 2073. Ricca 2136. Shmizn 2123. Teller 2075.
 Libby 2086. Neave Jr. 2101. Richardson 2082. Shitkow 2073. Tennessee Valley
 Liegeols 2124. Nelson 2149. Riedel 2079. Shukowski 2121. Authority 2156.
 Lindner 2127. Netherton 2074. Rless 2127. Stems 2126. Terrier 2188.
 Linke 2129. Nettleton [2084]. Rlby 2082. Simonouti 2116. Tewlin Industries,
 Linsk 2101. Newlin [2150]. Riondet 2181. Simon 2129. Inc. 2145.
 Lippmann 2084. Newman 2101. Ris 2163. Singlar Refining
 Litwchitz 2177. Newton 2068. Ritter 2131. Co. 2185.
 Lochner 2167. Nicaro Nickel Co. Robinson Clay Pro-
 Locke, Spler & Co., duct Co. 2148. Singlel [2134].
 Ltd. 2165. 2156. Röhms & Haas, Co. Sivetz 2174.
 Longmlre 2067. Nicodemus 2142. 2159, 2160. Skau 2179.
 Longuet 2135. Nielsen 2070. Rolla 2088. Skripow 2080.
 Lowicki 2164. Nikolajewa 2070. Ronco 2110. Skrjabina 2080.
 Lücke 2081. Nitsch 2128. Rosenthal 2131. Slack 2085.
 Lüttringhaus 2180. Noeske 2167. Roth, F. 2183. Slaby 2085.
 Lund 2089. Nolte 2087. Roth, W. A. 2076. Slaby 2085.
 Lundershausen Jr. Nonhebel 2144. Rubaschow 2148. Smith, A. D. 2186.
 2129. North American Ruderman 2066. Smith, D. P. [2081].
 Luther 2183. Aviation, Inc. Rübsaamen 2125. Smith, G. B. L.
 Maass 2173. 2167. Rusanow [2138]. 2084.
 McBride 2084. Novelle 2111. Russell 2148. Smith, G. N. 2118.
 McCasland 2099. Novy 2147. Ruzicka 2110. Soc. An. des Manu-
 Maccoll 2084. O'Donnell 2078. Rybár 2132. factures des Glaces et Produits
 Macher 2172. 2079. Sacconi 2073. Saint-Gobain, Chlmiques de
 Macklin 2067. Oehler 2154. Sacharitsch 2120. Chauny & Crey
 MacLeod 2166. Ollis 2113. Sanden, v. 2126. 2160.
 McMillan 2066. Opitz 2149. Saralya 2099. Soc. Française Hi-
 Magyar 2123. Orelup 2187. Sauerwald 2152. spano-Suiza S. A.
 Mahlo 2178. Otto 2061. Saunders. 2095. 2157.
 Malinowski 2098. Owens-Corning 2096, 2097. Soc. Rhodiaceta
 Mann 2099. Fiberglas Corp. Savelsberg 2117. 2163.
 Mapson 2121. 2170. Schaal 2153. Soc. de la Viscose
 Marfels 2152. Pace 2070. Schäfer 2125. Française 2178.
 Marlangell 2088. Palatnik 2153. Schaeppman, E. Socony-Vacuum Oil
 Maschinenfabrik Panizl 2112. & Co. 2167. Co., Inc. 2187.
 Oerlikon 2142. Pape 2137. Schaeffer 2124. Soehring 2137.
 Master Builders Co. Parks, G. S. 2088. Schanderl 2173. Soll, Hanna 2091.
 2148. Parks, R. D. [2084]. Schawtwalow 2067. Soll, Herbert 2089.
 Iattern 2087. Pasco 2177. Scheele 2115. 2091.
 Iaxwell 2158. Pawlinowa 2121. Scheln 2064. Solvay & Cie. 2180.
 Mechelke 2129. Pearson 2147. Scheller 2122. Somville 2157.
 Medwedew 2121. Peché 2174. Schenk 2138. Soudi 2112.
 Mendelejew [2082]. Peddicoord 2158. Scherer [2117]. Souchay 2136.
 Metropolis 2075. Pedley 2132. Scherle 2179. Sowa 2161.
 Metz 2169. Pepperhoff 2153. Schiefel 2179. Spler 2165.
 Meyer 2130. Permutt Co. 2145. Schilmert Jr. 2129. Sprutt 2144.
 Michel 2154. 2155. Pernoll 2184. 2185. Schirobokow 2064. Ssamolowitsch 2065
 Michels 2124. Pestemer 2088. Schlubach 2108. Sserdjutschenko
 Middlelem, van 2149. Peters 2098. Schmidt 2119. 2082.
 Middlebrook 2170. Petersen 2066. Schmidt, H. W. Ssetskharev 2080.
 Mikus 2081. Peterson 2167. 2127. Snokolow 2137.
 Milles 2061. Petrow 2100. 2127. Snworowskaja 2062
 Miller 2099. 2101. Phillips 2165. Schmitz 2092. 2093. Sayssok [2158].
 Minder 2145. Phillips Petroleum Schruschkewitsch 2099. Staley 2099.
 Mine Safety Ap- C. 2159. Schneider 2175. Standard Oil Co.
 ppliances Co. 2156. Pichotka 2131. Schneiderröhnn 2185.
 Mo och Domsjö Pinkpank 2175. Schneiderhöhn [2084].
 Aktiebolag 2188. Pitzor 2081. Schorr 2124. Standard Oil Deve-
 Monninghoff 2127. Plakssin 2062. Schrader 2153. lopment Co. 2159.
 Tonckleff 2158. Plattner 2110. Schrot [2117]. 2165. 2178. 2185.
 Mond Nickel Co. Polifka 2129. Schubert, G. 2126. 2188. 2187.
 Ltd. 2146. 2156. Schubert, G. U. Starobinski 2127.
 Monsanto Chemical Pump 2150. 2154. Steele 2177. Steacey 2095. 2097.
 Co. 2142. 2160. Porter 2120. 2072. Stephenson 2100. Stettler 2155.
 Montier 2140. Poss 2081. Stettler [2131]. Stettler 2155.
 Moore 2062. Pree, de 2161. Stieger [2074]. Stieger 2155.
 Morris, G. 2178. Preiss 2076. Stietenroth 2132. Stietenroth 2132.
 Morris, M. S. 2077. Preston, J. M. 2119. Stöcker 2118. Stöcker 2118.
 Mosebach 2082. 2179. Stogni 2136. Stogni 2136.
 oulder 2120. Preston, R. D. 2179. Schwarz 2138. Stone, J. & Co.,
 ouldton 2080. Preuss 2175. Schwarzkopf 2127. Ltd. 2156.
 ouriquand 2123. Pullman 2086. Schwyz 2107. Lt. 2156.
 hlbweg 2082. Punin 2126. Scott, J. R. 2170. Strumza 2125.
 ller, A. 2167. Putnam 2080. Scott, T. R. 2136. Stuckwisch 2099.
 ller, E. W. 2072. Quevron [2074]. Séchet 2120. Stuewer 2144.
 ller, J. 2144. Quilico 2112. Selche 2178. Sussman 2146.
 ller, P. 2164. Rainwater 2066. Sella 2173. Swift 2132.
 ller-Busse 2152. Ramage 2114. Sessjulnski 2061. Swiss 2142.
 iz 2094. Ransom 2138. Sewell 2066. Switzer, J. L. 2143.
 naini 2112. Rasmussen 2066. Shah 2099. Switzer, R. C. 2143.
 ett 2069. Rasstin 2080. Shaw 2132. Szosz 2101.
 ns 2154. 2170. Rathje 2109. Shawinglan Pro- Taczew 2153.
 afa 2107. Rathjens Jr. 2081. ducts Corp. 2169. Talalay 2181.
 yka 2081. Rechenberger 2124. Shdanow 2078. Tangen, C. O. 2157.
 . Phillips' Tangen, G. M. 2157. Tappi 2120.
 eellampen- Relly 2061. Sheldon 2087. Taub 2065.
 rleiken 2155. Renard 2067. Shell Development Taylor 2066.
 ser 2153. Renzoni 2146. Co. 2139. 2159. Technique Chmi-
 simhan 2179. Reumuth 2179. que Belge Soc. An. 2150.
 onal Aluminate Shersby-Harvie Tecco (S. A.) 2134.
 rrp. 2140. Ribéreau-Cayon 2069. 2069.

Scientia Chimica

Monographien · Fortschrittsberichte
Lehrbücher aus dem Gesamtbereich der Chemie

Herausgegeben von: ERICH THILO, ARTHUR LÜTTRINGHAUS,
FRIEDRICH JAHR und MAXIMILIAN PFLÜCKE

Diese Schriftenreihe bringt Abhandlungen über aktuelle Forschungsthemen des In- und Auslandes mit möglichst vollständiger Zusammenstellung der in Frage kommenden Originalliteratur, insbesondere des ausländischen und schwer zugänglichen deutschen Schrifttums. Aufgabe dieser Schriftenreihe ist es, den Forschern und Praktikern Orientierung über den Stand der internationalen Literatur in Fortschrittsberichten und Monographien und den jungen Studierenden Lehrbücher zur Einführung in die chemische Wissenschaft zu geben.

Erschienen:

- WALTER BAUKLOH:** Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Metallurgie
XVI und 304 Seiten · 1949 · broschiert DM 20,—, in Ganzleinen DM 24,—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/1)
- SERGEI TRAUSTEL:** Modellgesetze der Vergasung und Verhüttung
VIII und 88 Seiten · 1949 · broschiert DM 12,25, in Ganzleinen DM 14,50
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/4)
- HANS - G. BOIT:** Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933
XVI und 428 Seiten · 1950 · broschiert DM 49,—, in Ganzleinen DM 53,—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/2)

In Kürze erscheint:

- KARL FREDENHAGEN:** Grundlagen für den Aufbau einer Theorie der Zweistoff-Systeme
Etwa 320 Seiten · 1950 · broschiert ca. DM 15,—, in Ganzleinen ca. DM 17,50
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/3)

In Vorbereitung:

- HANS UMSTÄTTER:** Rheologische Probleme der Chemie
- KURT WIECHERT:** Wasserfreier Fluorwasserstoff, seine Chemie und seine Verwendung
- J.GOUBEAU/H. J. BECHER:** Die Struktur von Borverbindungen
- R. KOHLHAAS/H. OTTO:** Röntgenpraktikum für Chemiker. Eine anschauliche Anleitung für die Kristallstrukturanalyse

Bestellungen an eine wissenschaftliche Buchhandlung oder an den Verlag erbeten.

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7