

# 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

A. Allgemeine und physikalische Chemie . . . . .	2189	H. Angewandte Chemie . . . . .	2265
A <sub>1</sub> Atombausteine, Atome, Moleküle . . . . .	2191	I. Allgemeine chemische Technologie . . . . .	2265
A <sub>2</sub> Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie . . . . .	2198	II. Feuerschutz, Rettungswesen . . . . .	—
A <sub>3</sub> Thermodynamik, Thermochemie . . . . .	2202	III. Elektrotechnik . . . . .	2267
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung, Kolloidchemie . . . . .	2203	IV. Wasser, Abwasser . . . . .	2269
A <sub>5</sub> Strukturforschung . . . . .	2206	V. Anorganische Industrie . . . . .	2271
B. Anorganische Chemie . . . . .	2208	VI. Siliciumchemie, Baustoffe . . . . .	2272
C. Mineralogische und geologische Chemie . . . . .	2208	VII. Agrilkulturchemie, Schädlings- bekämpfung . . . . .	2274
D. Organische Chemie . . . . .	2210	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall- verarbeitung . . . . .	2275
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie . . . . .	2210	IX. Organische Industrie . . . . .	2282
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie, Naturstoffe Mono-Oligosaccharide, Glykoside . . . . .	2234	X. Färberei, Organische Farbstoffe . . . . .	2287
Alkaloide . . . . .	2235	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur- harze . . . . .	2289
Terpene . . . . .	—	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast. Massen) . . . . .	2291
Natürl. Farbstoffe . . . . .	2235	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata . . . . .	2294
Gallensäuren, Sterine . . . . .	—	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik . . . . .	2296
Hormone, Vitamine . . . . .	2235	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke . . . . .	—
Andere Naturstoffe . . . . .	2238	XV. Gärungsindustrie . . . . .	2297
D <sub>3</sub> Makromolekulare Chemie . . . . .	2239	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel . . . . .	2298
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin . . . . .	2241	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs- mittel, Wachse, Bohnermassen usw. . . . .	2300
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie . . . . .	2241	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier, Papierdruck, Celluloid, Linoleum . . . . .	2301
E <sub>2</sub> Enzymologie, Gärung . . . . .	2242	b) Textilfasern . . . . .	2301
E <sub>3</sub> Mikrobiol., Bakteriolog., Immunolog. . . . .	2244	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle . . . . .	2304
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie . . . . .	2246	XX. Schieß- u. Sprengstoffe, Zündmittel . . . . .	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie . . . . .	2247	XXI. Leder, Gerbstoffe . . . . .	—
E <sub>6</sub> Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, Hygiene . . . . .	2252	XXII. Leim, Klebstoffe usw. . . . .	—
F. Pharmazie, Desinfektion . . . . .	2255	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a., Spezialpräparate . . . . .	—
G. Analyse, Laboratorium . . . . .	2260	XXIV. Photographie . . . . .	—
a) Elemente u. anorganische Verbindungen . . . . .	2261		
b) Organische Verbindungen . . . . .	2263		
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren . . . . .	—		
d) Medizinische u. toxiologische Analyse . . . . .	2264		

Bibliographien: 2191, 2198, 2201, 2203, 2206, 2207, 2210, 2241, 2242, 2247, 2251, 2264, 2267, 2269, 2275, 2281, 2291, 2294, 2296, 2299.



## Namenregister

- Abbot 2270.  
 Abersold 2265.  
 Achljeser 2191.  
 Adams 2280.  
 Afonski 2276.  
 Agejew 2207.  
 Aldrich 2202.  
 Alfieri 2222.  
 Allied Chemical & Dye Corp. 2285.  
 Alvarez 2193.  
 American Cyanamid Co. 2270. 2303.  
 Amor 2255.  
 Andrejewa 2251.  
 Andronikaschwill 2202.  
 Angus, C., & Co. 2267.  
 Antonoff 2203.  
 Armstrong 2213.  
 Arone 2267.  
 Asmus (2191).  
 Asstaffew 2279.  
 Ateliers de Constructions Mécaniques de Vevey, S. A. 2273.  
 Attapulugus Clay Co. 2266. 2283.  
 Bachrach 2240.  
 Bacon 2246.  
 Baddar 2199.  
 Bänder 2248.  
 Baer 2211.  
 Baganz 2216.  
 Bailey 2278.  
 Baker 2226.  
 Baló 2243.  
 Banga 2243.  
 Bardgett 2276.  
 Barlot 2305.  
 Baron 2265.  
 Barré 2241.  
 Barrer 2208.  
 Barry 2298.  
 Bartlett 2304.  
 Basilewitsch 2210.  
 Baumann 2244.  
 Baxter 2229. 2231.  
 Becker 2277.  
 Beckmann 2256.  
 Beger 2269.  
 Behrens, H. 2203.  
 Behrens, W. U. 2274.  
 Beilstein [2241].  
 Benoit 2300.  
 Benoit 2193.  
 Bentley 2243.  
 Berg, van den 2204. 2205.  
 Berger 2279.  
 Bernstein 2212.  
 Bertram 2248.  
 Beythlen [2299].  
 Biget [2206].  
 Bijvoet 2206.  
 Bischof 2279.  
 Blaine, G. 2256.  
 Blaine, R. L. 2302.  
 Blanter 2276.  
 Blazek 2257.  
 Bloch 2255.  
 Blunck [2247].  
 Boerner [2251].  
 Bollenbach [2274].  
 Boord 2224.  
 Booth 2238.  
 Borissenko 2207.  
 Borroff 2294. 2295.  
 Bouchard [2201].  
 Boyd 2255.  
 Boyle 2276.  
 Brabetz 2296.  
 Brace 2223.  
 Brady 2204.  
 Bremner 2286. 2291.  
 Brian 2217.  
 Brielmair 2276.  
 Briggs 2238. 2239.  
 Briner 2191.  
 Brink 2267.  
 Bröking 2277.  
 Broeze 2306.  
 Brouardel 2246.  
 Brown [2210].  
 Buckeye Laboratories Corp. 2266.  
 Bugakow [2206].  
 Bukin 2251.  
 Buljynski 2193.  
 Bungenberg de Jong 2204. 2205.  
 Burgers 2205.  
 Burroughs Wellcome & Co. (USA), Inc. 2257.  
 Bussmann 2263.  
 Byers 2242.  
 Cabot, G. L., Inc. 2284.  
 Cagliotti 2201.  
 Caine 2275.  
 Carmack 2211.  
 Carnegie-Illinois Steel Corp. 2204.  
 Carter [2242].  
 Casado 2214.  
 Casavola 2275.  
 Celanese Corp. of America 2304.  
 Chamberlain 2306.  
 Chaney 2266.  
 Chang 2197.  
 Chapman 2217. 2219. 2221.  
 Charmbury 2265.  
 Chen, S.-Y. 2197.  
 Chen, W. L. 2265.  
 Chlorox Chemical Co. 2300.  
 Clark 2234.  
 Clusius 2202.  
 Collins 2189.  
 Comp. Française Thomson-Houston 2267. 2293.  
 Comp. des Lampes 2268. 2269.  
 Cook 2193.  
 Corning Glass Works 2268. 2293. 2294.  
 Cottrell 2305.  
 Courtois 2241.  
 Crawford 2215.  
 Cremer, E. 2208.  
 Cremer, H. D. 2298.  
 Croft-White 2292.  
 Custer 2240.  
 Dagley 2245.  
 Dalbert 2261.  
 Dale 2252.  
 Dana [2210].  
 Dankow 2208.  
 Darzens 2215.  
 Davidson 2241. 2242.  
 Davis Jr. 2196.  
 Dawes 2245.  
 Delaby [2204].  
 Denkhaus 2277.  
 Dennis, L. 2293.  
 Dennis, R. 2266.  
 Derfer 2224.  
 Dietzel, E. 2235.  
 Dietzel, O. 2242.  
 Dijk 2298.  
 Dirks 2302.  
 Distillers Co., Ltd. 2283. 2293.  
 Dixon 2266.  
 Doak 2278.  
 Dodd 2189.  
 Dodgen 2208.  
 Dörfler [2260].  
 Döring 2202.  
 Dorn 2254.  
 Dow Chemical Co. 2285. 2295.  
 Downs 2306.  
 Dürken 2241.  
 Dufay 2196.  
 Dugleux 2307.  
 Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 2282.  
 Dupuis, J. 2261.  
 Dupuis, T. 2262. 2263.  
 Durand 2214.  
 Duval 2261. 2262. 2263.  
 Dyer 2240.  
 Dyke, van 2201.  
 Earnest 2271.  
 Edelmann 2246.  
 Edwards 2215.  
 Effenberger 2261.  
 Egger, C. J. 2266.  
 Egger, F. [2299].  
 Ehm [2299].  
 Elden 2253.  
 Elving 2216.  
 Epple 2250.  
 Erdmann 2245.  
 Erdmann-Jesnitzler 2278.  
 Erie, Mining Co. 2280.  
 Eshelby 2207.  
 Euler, H. v. 2243.  
 Euler, J. v. 2243.  
 Evans 2248.  
 Exner 2204.  
 Eyring 2301.  
 Fairbank 2202.  
 Fayol 2267.  
 Feehey 2257.  
 Feist 2254.  
 Fényes 2191.  
 Fidler 2298.  
 Fletcher 2192.  
 Fodor 2223.  
 Förster 2301.  
 Fonda 2268.  
 Foord 2268.  
 Formo 2291.  
 Forster 2192.  
 Forsyth 2298.  
 Francis 2198.  
 Freitag 2282.  
 Frelling 2307.  
 Fridrichsberg 2204.  
 Frimberger 2264.  
 Fissman 2212.  
 Froelich 2368. 2269.  
 Fry 2195.  
 Fuchs 2265.  
 Furter 2263.  
 Gagliardo 2260.  
 Gailer 2197.  
 Gallagher 2233.  
 Gaudenberger 2270.  
 Garibaldi 2257.  
 Garner 2292.  
 Garrison 2195.  
 Gartside 2276.  
 Gatt 2208.  
 Gaultier [2264].  
 Geisler 2189.  
 Gellner 2215.  
 Gelman 2279.  
 General Electric Co. 2290.  
 General Motors Corp. 2281.  
 Gerhard 2305.  
 Gibbs 2271.  
 Glöckner 2255.  
 Goodrich, B. F., Co. 2282. 2292.  
 Gore 2246.  
 Goy 2274.  
 Graaff, van de 2199.  
 Industries Ltd. 2258. 2266. 2267. 2286. 2288. 2289. 2291. 2304.  
 Ingham 2303.  
 Interchemical Corp. 2288.  
 International General Electric Co. Inc. 2268.  
 International Standard Electric Corp. 2268.  
 Irving 2190.  
 Irwing 2288.  
 Iwanow 2301.  
 Jacober 2200.  
 Jaekel 2193.  
 Jagodzinski 2206.  
 Jastinski 2199.  
 Jennings 2193.  
 Jensen, C. A. 2300.  
 Jensen, P. B. 2246.  
 Johansson 2281.  
 Johnson, A. C. 2247.  
 Johnson, A. R. 2223.  
 Johnson, A. S. 2261.  
 Johnstone 2265.  
 Jones, E. R. H. 2286.  
 Jones, O. 2299.  
 Jones, O. T. 2304.  
 Jones, W. P. 2265.  
 Jülcher 2301.  
 K. and L. Steel-founders & Engineers Ltd. 2280.  
 Kaess 2298.  
 Kalman 2248.  
 Kalugina 2254.  
 Kalvoda 2257.  
 Kao 2234.  
 Kappeller 2298.  
 Karpatschew 2204.  
 Karr 2271.  
 Karsten [2260].  
 Keller 2196.  
 Kelly 2249.  
 Kenyon 2291.  
 Kerdman 2254.  
 Kilpatrick 2214.  
 Kimball 2189.  
 Kirchberg 2305.  
 Kirrmann 2214.  
 Kiselstein [2264].  
 Hintze 2289. 2290.  
 Hipple 2196.  
 Hnizda 2200.  
 Hodgson 2225.  
 Hoffmann-La Roche, F., & Co., Akt.-Ges. 2258. 2259. 2260.  
 Holden 2213.  
 Holmes 2209.  
 Holt 2201.  
 Höring 2252.  
 Hossfeld 2301.  
 Howden 2306.  
 Howell 2253.  
 Hoyer 2214.  
 Helao 2229.  
 Hudgens Jr. 2194.  
 Hultsch [2294].  
 Hummitzsch 2278.  
 Hunt 2302.  
 Husmann 2270.  
 Ignatow 2206.  
 Imhoff 2270.  
 Imperial Chemical Industries Ltd. 2258. 2266. 2267. 2286. 2288. 2289. 2291. 2304.  
 Ingham 2303.  
 Interchemical Corp. 2288.  
 International General Electric Co. Inc. 2268.  
 International Standard Electric Corp. 2268.  
 Irving 2190.  
 Irwing 2288.  
 Iwanow 2301.  
 Jacober 2200.  
 Jaekel 2193.  
 Jagodzinski 2206.  
 Jastinski 2199.  
 Jennings 2193.  
 Jensen, C. A. 2300.  
 Jensen, P. B. 2246.  
 Johansson 2281.  
 Johnson, A. C. 2247.  
 Johnson, A. R. 2223.  
 Johnson, A. S. 2261.  
 Johnstone 2265.  
 Jones, E. R. H. 2286.  
 Jones, O. 2299.  
 Jones, O. T. 2304.  
 Jones, W. P. 2265.  
 Jülcher 2301.  
 K. and L. Steel-founders & Engineers Ltd. 2280.  
 Kaess 2298.  
 Kalman 2248.  
 Kalugina 2254.  
 Kalvoda 2257.  
 Kao 2234.  
 Kappeller 2298.  
 Karpatschew 2204.  
 Karr 2271.  
 Karsten [2260].  
 Keller 2196.  
 Kelly 2249.  
 Kenyon 2291.  
 Kerdman 2254.  
 Kilpatrick 2214.  
 Kimball 2189.  
 Kirchberg 2305.  
 Kirrmann 2214.  
 Kiselstein [2264].



# Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 24

14. Juni

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Frank B. Wade und Walter C. Geisler, *Die Ursache der Farbe im Türkis. Eine High-School-Aufgabe.* Angeregt durch das Verblässen von Türkisen wurden verschied. Unterr. angestellt, die zunächst einen N-Geh. aufdeckten, später auch einen kleinen Geh. an C, der mit dem an N fast äquivalent war u. auf gebundenes  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  schließen läßt, so daß wahrscheinlich  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cu}^{++}$  die blaugrüne Farbe verursacht. — Das Verhältnis  $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C}$  u. die Anwesenheit von N u. P sprechen für organ. Ursprung. (J. chem. Educat. 26. 436—37. Aug. 1949. Indianapolis, Ind., Shortridge High-School.) BLUMRICH. 6

H. M. Rauen und Walter Stamm, *Die Gegenstromverteilung (counter current distribution).* Zusammenfassende Darst. über das vorwiegend in Amerika weiterentwickelte Verf. von JANTZEN (Dechema Monogr. 28. [1932.] mit 23 Literaturzitaten. Nach Beschreibung der Grundlagen des auf dem NERNSTschen Verteilungssatz beruhenden Verf., der Meth. zur Best. des Verteilungskoeff. u. der Berechnung der theoret. Kurven, wird ausführlich auf die Arbeitsweise eingegangen. Die Anwendung zur Reinheitsbest. u. Isolierung kleinster Substanzmengen wird für synthet. Antimalariamittel, Antibiotica u. Aminosäuren eingehend beschrieben u. mit Kurven belegt. (Chemie-Ing. Techn. 21. 259—66. Juli 1949. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für vegetative Physiol.) ROTTER. 21

Frank C. Collins und George E. Kimball, *Diffusionsbestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten.* Theoret. Arbeit. Die Grundvorstellungen der SMOLUCHOWSKIschen Theorie zur Beschreibung der Kinetik der koll. Koagulation als diffusionsbestimmten Prozeß unter Verwendung des FICKSchen Diffusionsgesetzes wurden verschiedentlich auf gewöhnliche bimol. Rkk. ausgedehnt (z. B. SVESHNIKOFF, C. 1936. II. 928; UMBERGER u. LA MER, C. 1945. II. 937; WILLIAMSON u. LA MER, C. 1949. I. 971). Bei genauerer Betrachtung ergeben sich jedoch gewisse Schwierigkeiten bei einer solchen Übertragung der Theorie: 1. Bei einer Rk. zwischen A u. B ist ein Teilchen A zunächst von einer gleichförmigen Konz. an B umgeben. Ein Konzentrationsgradient kann sich nur durch Rk. von B-Teilchen mit den A-Teilchen ausbilden. Eine solche Rk. kann aber nur einmal stattfinden; danach befindet sich kein A-Teilchen mehr im Zentrum u. der entstandene Konzentrationsgradient scheint sein Interesse verloren zu haben. 2. Die SMOLUCHOWSKIsche Lsg. hat eine Singularität im Zeitsprung (unendlich großer Diffusionsstrom). Es wird eine exakte Formulierung des Konzentrationsgradienten unter Verwendung von Wahrscheinlichkeiten gegeben u. nach Festlegung der Randbedingungen eine modifizierte Lsg. der Diffusionsgleichung ohne Singularität abgeleitet, die auch den Fall mitumfaßt, daß nur ein Teil der Zusammenstöße der Reaktionspartner zur Rk. führt. Die Diffusion wird dabei nicht als kontinuierlicher Vorgang, sondern als BROWNSche Bewegung mit einem mittleren Verschiebungsquadrat der Einzelsprünge u. einer Sprungfrequenz behandelt. Geschwindigkeitsbest. durch Diffusion einerseits u. durch die Aktivierungsenergie andererseits ergeben sich als Grenzfälle. (J. Colloid Sci. 4. 425—37. Aug. 1949. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) REITZ. 28

G. Dodd und R. O. Griffith, *Induzierte Reaktionen der Halogene in wässriger Lösung.* 2. Mitt. *Reaktionen in den Systemen  $\text{J}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{--}\text{-N}_3^-$  und  $\text{J}_2\text{-S}_4\text{O}_6^{--}\text{-N}_3^-$ .* (1. vgl. Trans. Faraday Soc. 45. [1949.] 305.) Daß Thiosulfat u. Sulfid zwischen Jod u. Azid eine lebhaft. Rk. ( $\text{N}_2$ -Entw.) induzieren, während ohne Katalysator nichts geschieht, wurde von RASCHIG (Chemiker-Zig. 32. [1908.] 1203) entdeckt. Im Syst.  $\text{J}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{--}\text{-N}_3^-$  läßt die hohe Geschwindigkeit keine kinet. Unters. zu. Es wurde nur die Stöchiometrie der Rk. bestimmt. Das Verhältnis R der verbrauchten Mole Jod zu den verbrauchten Molen Thiosulfat wurde wie in der 1. Mitt. ermittelt durch Einlaufenlassen kleiner Mengen Thiosulfatlsg. in mit Essigsäure u. Natriumacetat gepuffertes Lsg. von Azid u. Jod. Da Abhängigkeit von der Meth. der Thiosulfatzugabe u. des Rührens besteht, wurde stets mit einer Standardmeth. gearbeitet. Es wurden R-Werte bis zu 50 gemessen. R wächst mit steigender Azid- u. Jodid- u. fallender Thiosulfatkonz.; Senkung der Temp. von 18 auf 1° vergrößert R um 20%. Steigende  $\text{H}^+$ -Konz. verkleinert R, da nur das freie Azidion zu reagieren scheint. — Bei der Unters. der Rk.  $\text{J}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wurde die Konz. des „akt.“  $\text{SO}_3$  (bezeichnet als  $\Sigma \text{S}_2\text{O}_3^{--}$ , d. i. das Thiosulfat, das nicht in  $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$  um-



gewandelt ist, also unverändertes  $S_2O_3^{--}$  u. solches in Form von irgendwelchen akt. Zwischenprodd.) mit Hilfe einer Indicatorazidmischung, die bei konstanten R-Werten aus dem Jodverbrauch auf  $[S_2O_3^{--}]$  schließen läßt, bestimmt. Es ergibt sich Abnahme des  $S_2O_3^{--}$  nach der zweiten Ordnung, beschleunigt durch  $J^-$ , verzögert durch  $J_2$ , die durch den Mechanismus  $S_2O_3^{--} + J_2 \rightarrow S_2O_3J^- + J^-$  (schnelle Einstellung des auf der rechten Seite liegenden Gleichgewichts) gefolgt von  $S_2O_3J^- + S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + J^-$  (geschwindigkeitsbestimmend) gedeutet wird. Die bimol. Konstante der zweiten Rk. ergibt sich bei  $20^\circ$  zu  $4,3-8,4 \cdot 10^3$  Liter/Mol·Minute. In dem Syst.  $J_2-S_2O_6^{--}-N_3^-$  spielt sich die Brutto-Rk.  $2 N_3^- + J_2 \rightarrow 3 N_2 + 2 J^-$  u. in geringerem Maße  $S_4O_6^{--} + 7 J_2 + 10 H_2O \rightarrow 4 SO_4^{--} + 14 J^- + 20 H^+$  ab. Bei mittleren u. hohen Jodkonz. ist die Geschwindigkeit des  $J_2^-$  u.  $S_4O_6^{--}$ -Verbrauchs von der Jod- bzw. Tetrathionatkonz. unabhängig. Die  $N_3^-$ -Entw. erfolgt nach der ersten Ordnung in bezug auf die Azidkonzentration. Das Verhältnis Q von verbrauchten Azidionen zu verbrauchten Thionationen liegt zwischen 29 u. 85. Jodionen beschleunigen die Rk., wirken jedoch bei geringer Konz. ( $< 0,006$  mol.) verzögernd (Q-Wert 10-45). Rkk. des  $S_4O_6^{--}$  sowohl mit Jodid als auch Jod wurden beobachtet. Die erste Rk. liefert (30 Min. bei  $65^\circ$ ) ein Prod. (wahrscheinlich Thiosulfat), das auf Azid u. Jodmischung stark katalyt. wirkt u. selbst Jod verbraucht. Bei der Oxydation des Tetrathionats mit Jod treten katalysierende Zwischenprodd. auf. Für die durch die hohen R- u. Q-Werte nahegelegten Ketten werden die Rkk.  $S_2O_3J^- + N_3^- \rightarrow S_2O_3N_3^- + J^-$  u.  $S_2O_3N_3^- + N_3^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 3 N_2$  angenommen. Als Kettenabbruch wird aufgeführt  $S_2O_3N_3^- \rightarrow SO + SO_2 + N_3^-$  mit schneller Oxydation zu  $SO_4^{--}$ . Für die Vergrößerung von R durch Jodid wird das Reaktionspaar  $S_2O_3N_3^- + J^- \rightarrow S_2O_3N_3J^-$  u.  $S_2O_3N_3J^- + N_3^- \rightarrow S_2O_3^{--} + J^- + 3 N_2$  verantwortlich gemacht, wobei das Ion  $S_2O_3N_3J^-$  die Konz. des zum Abbruch neigenden Ions  $S_2O_3N_3^-$  verringert, also die Ketten verlängert. Analoge, nicht zerfallende Ionen scheinen auch  $Br^-$  u.  $Cl^-$  zu bilden, jedoch nicht  $NO_3^-$ . (Trans. Faraday Soc. 45, 546-63, Juni 1949. Liverpool, Univ., Muspratt Labor. of physic. and Electrochem.)

THEILE. 28

R. O. Griffith und R. Irving, *Induzierte Reaktionen der Halogene in wässriger Lösung*. 3. Mitt. *Reaktionen in den Systemen  $N_3^-$ - $Br_2$ ,  $N_3^-$ - $Br_2$ - $S_2O_3^{--}$  und  $N_3^-$ - $Br_2$ - $S_4O_6^{--}$* . (2. vgl. vorst. Ref.) Brom u. Azid reagieren unkatalysiert mit meßbarer Geschwindigkeit nach der Bruttogleichung  $2 NaN_3 + Br_2 \rightarrow 2 NaBr + 3 N_2$ . Sie wurde in ungepuffert, mit Phosphat gepuffert Lsg., in Ggw. von KBr u.  $KNO_3$  untersucht. Wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit als proportional der Azid- u. Bromkonz. ansieht, so steigt die bimol. Konstante  $k_{BI}$  in Abhängigkeit vor allem von dem Verhältnis (V) der mol. Konz. des Azids u. des Broms, ferner ist  $k_{BI}$  von der Bromidkonz. abhängig. Bei  $[Br_2] = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $[N_3^-] = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $[KBr] = 0,1$  ist  $k_{BI}$  bei  $20^\circ$  0,259 Liter/Mol·Minute.  $pH$ -Wert ist zwischen 6,3 u. 8,4 ohne Einfl., bei kleinerem  $pH$  Verzögerung. In stark alkal. Lsg. bei vollständiger Hydrolyse des  $Br_2$  in Hypobromit tritt keine Rk. ein. Die Konstante des für den Mechanismus wichtigen Gleichgewichts  $N_3^- + Br_2 \rightarrow N_3Br + Br^-$  wird bei  $20^\circ$  aus Verteilungsmessungen zwischen wss. Phase u.  $CCl_4$  zu ca. 200 bestimmt, spektrometr. zu ca. 300. An die Einstellung dieses Gleichgewichts schließt sich die geschwindigkeitsbestimmende Rk.  $N_3Br + N_3^- \rightarrow 3 N_2 + Br^-$  (1) an. Die Abnahme des Grenzwertes der Geschwindigkeit bei großem V mit steigender Bromidkonz. wird durch Einschaltung des Komplexes  $N_3Br_2^-$  gedeutet:  $N_3^- + Br_2 \rightleftharpoons N_3Br_2^- \rightleftharpoons N_3Br + Br^-$ . Für das Gleichgewicht  $N_3Br + Br^- \rightleftharpoons N_3Br_2^-$  wird eine Konstante von 2,1 ( $20^\circ$ ) u. 3,5 ( $10^\circ$ ) angegeben. Aus dem Temperaturkoeff. der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $20$  u.  $10^\circ$  von 3,21 wird für Rk. (1) eine Aktivierungswärme von 19,2 kcal errechnet. Die durch  $S_2O_3^{--}$  katalysierten Rkk. sind zu schnell, um sich kinet. verfolgen zu lassen. Bei der Rk. des  $S_2O_3^{--}$  mit  $Br_2$  bildet sich hauptsächlich  $S_4O_6^{--}$ , daneben Sulfat u. Sulfid. Diese entstehen auch aus dem Tetrathionat mit Brom. Azid fängt möglicherweise Zwischenprodd., die zu  $H_2S$  führen, ab. Die Quotienten R der verbrauchten Mole  $Br_2$  zu den verbrauchten Molen  $S_2O_3^{--}$  bzw. doppelten Molen  $S_4O_6^{--}$  sind für  $S_2O_3^{--}$  u.  $S_4O_6^{--}$  annähernd gleich. Es wird nach drei Methoden gearbeitet: a) Einlaufenlassen einer Lsg. von  $N_3^-$  u.  $S_2O_3^{--}$  bzw.  $S_4O_6^{--}$  in eine gepufferte Lsg. von  $Br_2$  u.  $Br^-$ , b) Einlaufenlassen einer  $S_2O_3^{--}$  bzw.  $S_4O_6^{--}$ -Lsg. in gepufferte Lsg. von  $Br_2$ ,  $Br^-$  u.  $N_3^-$ , c) Einlaufenlassen einer  $Br_2$ - $Br^-$ -Lsg. in eine gepufferte Lsg. von  $S_2O_3^{--}$  bzw.  $S_4O_6^{--}$  u.  $N_3^-$ . Bei a) wächst R mit der Azidkonz. etwa linear, bei b) setzt linearer Anstieg erst ein, wenn  $[N_3^-] \approx [Br_2]$ , mit abnehmender  $S_2O_3^{--}$ -Konz. steigt R an. Während bei a) R mit  $[Br_2]$  ansteigt, sinkt es bei b.  $Br^-$  ist bei a) ohne Einfl., bei b) steigt R mit  $[Br^-]$  an. Temperaturerniedrigung von 18 auf  $0^\circ$  senkt R um 10%. Die hohen R-Werte, die bis zu 113 gemessen wurden, legen eine Reaktionskette nahe, als deren Glieder angenommen werden:  $S_2O_3^{--} + Br_2 \rightarrow S_2O_3Br + Br^-$ ;  $S_4O_6^{--} + Br_2 \rightarrow 2 S_2O_3Br$ ;  $S_2O_3Br + N_3^- \rightarrow S_2O_3N_3^- + Br^-$ ;  $S_2O_3N_3^- + N_3^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 3 N_2$ ;  $2 S_2O_3N_3^- \rightarrow S_4O_6^{--} + 3 N_2$ ; ferner Umsatz des direkt gebildeten (s. oben)  $N_3Br$  mit  $S_4O_6^{--}$  zu  $S_2O_3Br + N_3^-$  oder mit  $S_4O_6^{--}$  zu  $S_2O_3Br^-$  u.  $S_2O_3N_3^-$ . Abbruch erfolgt



durch Rk. der Zwischenprodd. unter Bldg. von Sulfat. (Trans. Faraday Soc. 45. 563—75. Juni 1949.)

THEILE. 28

E. Briner, G. Pamm und H. Paillard, *Untersuchungen über die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung der Sulfate von Calcium, Kalium und Natrium allein oder in Gegenwart von Hilfsstoffen; die starke beschleunigende Wirkung von Wasserdampf.* (Über die Zersetzungsgleichgewichte der Sulfate vgl. C. 1949. II. 380; Versuchsapp. vgl. BRINER u. GAGNAUX, C. 1948. II. 1375.) Die Zersetzungsgeschwindigkeiten werden in Ggw. von festen Hilfsstoffen [ $\text{SiO}_2$ , *Metakaolin* (I) u. 3 verschied. *Bauxit*-Sorten] unter Zusatz von Wasserdampf zu dem als Spülgas verwendeten  $\text{N}_2$  bei Atmosphärendruck sowie 12—13 mm Hg u. Temp. von 400—900° gemessen. Die Wrkg. des Wasserdampfes ist eine spezif., die auf die chem. Affinität des  $\text{H}_2\text{O}$  zu den gasförmigen Zersetzungsprodd. zurückzuführen ist, u. überlagert sich der Wrkg. der Hilfsstoffe, von denen I am wirksamsten ist. Fast ebenso wirksam ist ein „feuerfester“ ( $\text{SiO}_2$ -reicherer,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ärmerer) Bauxit, der in der Zus. I weitgehend ähnelt u. wegen seines niedrigen Preises techn. Bedeutung für diesen Zweck haben könnte. Die Wrkg. von  $\text{SiO}_2$  als Hilfsstoff beruht auf der Erhöhung des Zersetzungsdruckes durch Bldg. von Silicaten (z. B.  $\text{CaSiO}_3$ ), die von I u. den Bauxiten auf der Bldg. von Silicoaluminaten. Beispiel: Zers. von  $\text{CaSO}_4$  bei 900° in 1 Stde. in %:  $\text{N}_2$  als Trägergas 1,5;  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ -Dampf (1:2) 17; zusätzlich eine äquimol.  $\text{SiO}_2$ -Menge 25,2 bzw.  $\frac{1}{3}$  Mol I (= 2  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 29,8 bzw. Bauxit 22,4—30%; bei Unterdruck erhöht sich z. B. die mit I erhaltene Zahl von 29,8 auf 38%. Wasserdampf erniedrigt auch die Temp. des Zersetzungsbeginns. Die Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Versuchsdauer wird untersucht; in den Mischungen mit I verlangsamt sich die Geschwindigkeit mit fortschreitender Rk. durch Bldg. wenig durchlässiger Silicoaluminatschichten auf der Oberfläche. — Die Abhängigkeiten von den Versuchsbedingungen werden unter Anwendung der chem. Thermodynamik diskutiert, eine kurze Literaturzusammenstellung früherer Unterss. über den gleichen Gegenstand wird gegeben. (Helv. chim. Acta 32. 635—46. 2/5. 1949. Geff. Univ., Labor. für techn. u. theoret. Chem. u. Elektrochem.)

REITZ. 28

Erk Asmus, *Physikalisch-chemische Rechenaufgaben.* 2. Aufl. Berlin: de Gruyter. 1949. (90 S.) kl. 8° = Sammlung Götschen. Bd. 445. DM 2,40.

Sergel Traustel, *Modellgesetze der Vergasung und Verhüttung.* Ein Beispiel für die Anwendung der Ähnlichkeitslehre auf chem. Reaktionen u. Ihre physikal. Begleiterscheinungen. Berlin: Akademie-Verl. 1949. (98 S.) 4° (Best. u. Verl. Nr. 2019/4) = Scientia chimica. Bd. 4. DM 12,25.

### A<sub>1</sub>. Atombausteine. Atome. Moleküle.

A. Achijeser und I. Pomerantschuk, *Zur Bestimmung der nichtelektromagnetischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Neutronen.* Zu der Auffassung, daß die Asymmetrie der Streuung der therm. Neutronen im X ein Beweis für das Vorhandensein von nichtelektromagnet. Wechselwrkg. zwischen Elektronen u. Neutronen ist, weisen Vff. darauf hin, daß diese Asymmetrie auch durch Interferenz von Wellen hervorgerufen sein kann, die durch verschied. Gasatome gestreut worden sind. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 558—59. Juni 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR.)

G. SCHMIDT. 80

Imre Fényes, *Zur wellenmechanischen Herleitung des statistischen Atommodells.* Die von verschied. Autoren gewonnenen Schlüsse, die Grundgleichungen der statist. Theorie des Atoms auch wellenmechan. abzuleiten (DIRAC, BRILLOUIN), die Nebenquantenzahl in die Statistik einzuführen (HELLMANN), sowie die kinet. Energie in höherer Näherung darzustellen (WEIZSÄCKER), erweisen sich in hohem Maße als vereinfachbar. Es wird ein allg. u. sehr einfaches Verf. gezeigt, welches zur wellenmechan. Herleitung sämtlicher statist. Atommodelle geeignet ist. Die Gleichungen des „self-consistent field“ werden nach der Meth. von KRAMERS, WENTZEL-BRILLOUIN unter der Voraussetzung gelöst, daß nur die Lsgg. nullter Ordnung in Betracht gezogen werden, u. die Teile der Eigenfunktionen vernachlässigt werden, welche außerhalb der klass. Bahnintervalle liegen. Statt der Summation wird über die Quantenzustände integriert. Hierdurch entstehen die verschied. statist. Atommodelle als Lsgg. nullter Ordnung der entsprechenden Lsgg. des „self-consistent field“. Der Radius der statist. Atommodelle ist endlich. Die Elektronen verlieren im statist. Atommodell ihren individuellen Charakter, sie füllen also nicht nur den Koordinaten-, sondern auch den Impulsraum stetig aus. Entsprechend den sich aus den Gleichungen ergebenden Folgerungen läßt sich ein statist. Atommodell konstruieren, bei dem die Elektronendichte — wie in der Wellenmechanik — sich bis ins Unendliche erstreckt u. exponentiell abnimmt. (Z. Physik 125. 336—46. 1949. Cluj-Kolozsvár, Rumänien, Ungar. Bolyai-Univ.)

G. SCHMIDT. 80

Ja. P. Terletzki, *Der Ursprung der kosmischen Strahlen.* Die experimentellen u. theoret. Unterss. verschied. Autoren stützen die Hypothese, daß die prim. Komponente



kosm. Strahlen durch elektr. Felder hervorgebracht wird. Die elektr. Felder werden durch magnet. Felder induziert, welche mit kosm. Erscheinungen verbunden sind. Die verschied. möglichen Typen kosm. Induktionsbeschleuniger, die kosm. Strahlen hervorrufen können, werden untersucht. Die Entstehung der kosm. Strahlung durch galakt. Systeme, die beträchtliche magnet. Felder aufweisen, wird anschließend diskutiert. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 1059—75. Dez. 1949. Moskau, Univ.) G. SCHMIDT. 85

M. I. Podgoretzki, I. L. Rosental und Ss. A. Slawatinski, *Über die Anwendbarkeit des Poissonschen Gesetzes auf die räumliche Verteilung der Teilchen und über die Spektren der Dichte breiter atmosphärischer Schauer*. Die räumliche Verteilung der Teilchen in breiten Luftschauern mittlerer D. können in der ersten Näherung durch das POISSONSche Gesetz beschrieben werden. Das Spektr. der Dichten breiter Luftschauer wird ausgemessen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 1141—46. Dez. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

Martin A. Pomerantz, *Die Eigenschaften der kosmischen Strahlung in sehr großer Höhe*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 858 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 75. 69—80. 1/1. 1949. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Found.) GOTTFRIED. 85

D. H. Perkins, *Der Mechanismus des  $\pi$ -Mesonenzerfalls*. Aus der Unters. von 120 Sternen mit  $\alpha$ -Teilchen- u. Protonenspuren ergab sich, daß als unmittelbare Folge des Einfangs eines  $\pi^-$ -Mesons durch einen leichten Kern (N, C) 2 Neutronen mit je 70 MeV kinet. Energie emittiert werden. Der Rest des Kerns zerfällt dann in  $\alpha$ -Teilchen, Protonen u. Neutronen. In einem schweren Kern wird durch ein  $\pi$ -Meson nur ein einzelnes Proton oder  $\alpha$ -Teilchen, meistens aber nur ein Neutron, ausgelöst. (Philos. Mag. [7] 40. 601—13. Juni 1949.) KIRSCHSTEIN. 85

J. C. Fletcher und H. K. Forster, *Energie des Zerfallsproduktes eines leichten Mesons*. Vff. berichten über Nebelkammerunterss. in Seehöhe mit einer mit Ar gefüllten Kammer von 22 in. Durchmesser. Auf einer Aufnahme war die Spur eines Teilchens zu erkennen, das durch das vordere Glasfenster eingetreten war u. in der Graphitplatte auf dem Boden zur Ruhe kam. Unterhalb der Platte trat ein leicht ionisierendes Teilchen aus unter einem Winkel von ca.  $90^\circ$  mit dem eintretenden Teilchen. Aus der Krümmung u. Ionisation folgt, daß es sich um ein schnelles Teilchen negativer Ladung handelt. Aus einem Vgl. der D. der Spuren des einfallenden u. des austretenden Teilchens kann geschlossen werden, daß das einfallende Teilchen ein stark ionisierendes war. Durch Krümmungsmessungen wurde als Energie des austretenden Teilchens  $28,1 \pm 1,5$  MeV gefunden. Die M. des Teilchens ist kleiner als sieben Elektronenmassen. Weitere Unterss. ergaben, daß es sich bei den Beobachtungen um den Zerfall eines negativen Mesons handelt, das in der Graphitplatte zur Ruhe kommt. (Physic. Rev. [2] 75. 204—05. 1/1. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 85

G. E. Valley, C. P. Leavitt und J. A. Vitale, *Nebelkammernachweis einer Wechselwirkung zwischen Meson und Kern*. Vff. berichten über Unterss. mit einer unter 105 at mit Ar gefüllten Nebelkammer in einem Magnetfeld von 8000 Gauß in einer Höhe von 12730 Fuß. Die Kammer war oben u. an den Seiten von 11 cm starkem Pb umgeben. Auf den Stereokopfaufnahmen konnten folgende Phänomene beobachtet werden: 1. Erzeugung von Positron-Elektronenpaaren in dem Gas, 2. Teilchen, die scheinbar durch das Magnetfeld nicht beeinflusst werden u. in dem Gas zur Ruhe kommen, 3. Sterne mit 1—4 Strahlen, die in dem Gas durch nichtionisierende Strahlung erzeugt worden sind u. 4. eine lange Streuspur, die in einer kurzen Bahn endet, die mit der langen Spur einen großen Winkel bildet. Mit Zählerkontrolle konnten fünf solcher Spuren in 57 Bildern, ohne Kontrolle 2 Spuren in 135 Bildern beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu zeigte die Häufigkeit der Sterne keine Abhängigkeit von der Zählerkontrolle. Auf einer Aufnahme treten zwei solch langer Spuren auf; es ist zu erkennen, daß die lange Spur ihren Anfang von einem Punkt der Duraluminwand der Kammer nimmt. Vff. bestimmten die M. der „langen“ Komponente durch Messungen der Streureichweite. Aus den Messungen ergab sich, daß es sich bei den langen Spuren um Mesonen handelt, deren genaue M. jedoch nicht bestimmt werden konnte; da diese Mesonen jedoch lokal erzeugt werden, kann es sich nur um schwere Mesonen handeln. Nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob die kurzen Spuren von einem Nucleon oder von einem schwereren Teilchen herrühren; es konnten jedoch keine von den Enden der kurzen Spuren ausgehenden Elektronen beobachtet werden. Es wird angenommen, daß es sich um  $\sigma$ -Mesonen handelt, die einstrahlige Sterne erzeugen. (Physic. Rev. [2] 75. 201—03. 1/1. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Phys. Dep. and Labor. for Nuclear Sci. and Engng.) GOTTFRIED. 85

M. Pollermann, *Die Breite von Nebelspuren stark ionisierender Teilchen*. Die Nebelspuraufnahme eines  $\alpha$ -Teilchens, die in einer zählrohrgesteuerten Nebelkammer von dem



$\alpha$ -Teilchen selbst ausgelöst wurde, wird quer zur Achse ausphotometriert. Die gemessene Helligkeitsverteilung wird aus der Diffusion der Ionen während der Auslösezeit berechnet u. diskutiert. (Z. Physik 126. 271—80. 1949. Berlin, Univ., I. Physikal. Inst.) POLLERMANN. 100

H. G. Nöller, G. W. Oetjen und R. Jaeckel, *Erzeugung und Messung eines intensiven Molekularstrahls aus Wasserstoff*. Es wird eine App. beschrieben, mit der man einen H<sub>2</sub>-Strahl von 4×10 mm<sup>2</sup> Querschnitt u. einer Teilchendichte von 3,6·10<sup>12</sup> Moll./cm<sup>3</sup> erzeugen kann. Molekularstrahlen hoher D. aus nicht kondensierbaren Gasen sind nur mit Hilfe leistungsfähiger Diffusionspumpen darzustellen; die zwischen Ofen- u. Kollimatorspalt verwendete Diffusionspumpe hatte z. B. eine Sauggeschwindigkeit von 3000 Liter/sec. Die Intensitätsverteilung im Molekularstrahl wurde durch eine elektr. Waage gemessen. Einige Anwendungen für intensive Gasstrahlen werden genannt. (Z. Naturforsch. 4a. 101—04. Mai 1949. Köln, Fa. E. Leybold's Nachf., Hochvakuumlabor.) E. REUBER. 100

L. A. Kultschitzki, G. D. Latsysehew und D. G. Bulyginski, *Die Winkelbeziehung zwischen  $\alpha$ -Teilchen geringer Reichweite und  $\gamma$ -Quanten*. Ausführlichere Darst. der C. 1950. I. 664 referierten Arbeit. Die Diskussion der Ergebnisse ergab, daß ein Übergang offenbar dann stattfindet, wenn das Kernmoment vor der Aussendung eines  $\alpha$ -Teilchens u. nach der Aussendung eines  $\gamma$ -Quants gleich Null, in der Zwischenzeit gleich 2 ist. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser.] 13. 331—39. Mai/Juni 1949. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 100

Pierrette Benoist, *Über die theoretische Berechnung der Änderung der <sup>7</sup>Be-Halbwertszeit in Abhängigkeit vom Ionisationsgrad des Atoms*. Es werden die relativen Änderungen der <sup>7</sup>Be-Halbwertszeit unter der Annahme, daß die Elektronen sich teilweise in einem s- oder p-Zustand befinden, nach den Theorien von SLATER u. HARTREE berechnet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 309—10. 24/1. 1949.) STEIL. 103

W. E. Shoupp, B. Jennings und K. H. Sun, *Schwellenwert und Resonanzen in der <sup>14</sup>C(p, n) <sup>14</sup>N-Reaktion und Energieniveaus von <sup>15</sup>N*. Der bei den ersten Verss. benutzte „dicke“ <sup>14</sup>C-Schirm bestand aus einer 1 mm dicken Schicht von BeCO<sub>3</sub>-Pulver, das 2,7% des akt. <sup>14</sup>C enthielt. Als Protonenquelle wurde ein VAN DE GRAAF-Hochspannungsgenerator benutzt. Die zur Induzierung der (p, n)-Rk. in <sup>14</sup>C benötigte Schwellenwertenergie wurde zu E<sub>t</sub> = 0,664 ± 0,009 MeV gemessen, die Reaktionsenergie —0,620 ± 0,009 MeV. Der Energiewert für die <sup>14</sup>C(p, n)-Rk. ist gleich dem negativen Wert für die entgegengesetzte Rk. <sup>14</sup>N(n, p). Die Resonanzen der Rk. wurden untersucht unter Benutzung eines „dünnen“ <sup>14</sup>C-Schirmes, der hergestellt wurde durch Einw. von <sup>14</sup>C enthaltenem CO<sub>2</sub> auf eine sehr dünne Schicht von Ba(OH)<sub>2</sub>, die auf eine Ta-Platte aufgespritzt war. Es wurden sechs Resonanzen beobachtet bei 1,14, 1,30, 1,47, 2,05, 2,21 u. 2,65 MeV, von denen drei mit den früher in der <sup>14</sup>N(n, p)-Rk. beobachteten Resonanzen in Beziehung gebracht werden konnten. Der Wirkungsquerschnitt bei der ersten Resonanz bei 1,14 MeV wurde zu angenähert 0,7 barn gemessen. (Physic. Rev. [2] 75. 1—7. 1/1. 1949. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.) GOTTFRIED. 103

Luis W. Alvarez, *<sup>17</sup>N, ein Strahler für verzögerte Neutronen*. <sup>17</sup>N wurde als 4,2 Sek.-Neutronenstrahler erkannt u. sein Zerfallsschema untersucht. Der Reaktionsablauf ist

dabei folgender: <sup>17</sup>N  $\xrightarrow{\beta}$  <sup>17</sup>O\*  $\rightarrow$  <sup>16</sup>O + <sup>1</sup><sub>0</sub>n. Das Energiespektr. der Neutronen wurde untersucht u. festgestellt, daß diese in der Mehrzahl eine Energie von 0,9 MeV u. eine Höchstenergie von 2 MeV besitzen. Die Halbwertsbreite des Energiespektr. ist 0,5 MeV. Die Energie der  $\beta$ -Strahlung wird durch Absorptionsmessungen bestimmt. Die mit den Neutronen in Koinzidenz auftretenden Elektronen haben eine Maximalenergie von 3,7 ± 0,2 MeV.  $\beta$ -Strahlung, die unmittelbar in den Grundzustand von <sup>17</sup>O führt, wurde nicht beobachtet. (Physic. Rev. [2] 75. 1127—32. 15/4. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.) O. ECKERT. 103

J. L. Herson, *Meßanordnung für die Zertrümmerung von <sup>22</sup>Na*. <sup>22</sup>Na sendet beim Zerfall in <sup>22</sup>Ne Positronen aus, die durch Materie sehr stark absorbiert u. in Form einer  $\gamma$ -Strahlung (Vernichtungsstrahlung) umgewandelt werden. Der gewöhnliche  $\gamma$ -Zähler kann diese Strahlung nicht von der gewöhnlichen  $\gamma$ -Strahlung, die die  $\beta$ -Emission begleitet, unterscheiden. Bei der vom Vf. angegebenen Anordnung handelt es sich um eine Koinzidenzzählung, bei der die  $\beta$ -u.  $\gamma$ -Zähler voneinander durch Pb getrennt u. in einem magnet. Feld angeordnet sind. Die nach dieser Meth. erhaltenen Ergebnisse an <sup>22</sup>Na stimmen innerhalb 1% mit den Ergebnissen nach der Elektrometermeth. überein. Auf die Bedeutung von <sup>22</sup>Na in Form von NaCl als biol. Spurenelement u. als  $\gamma$ -Strahlenquelle in der Therapie wird hingewiesen. (Nucleonics 5. Nr. 3. 16—17. Sept. 1949. Nat. Bur. of Standards.) G. SCHMIDT. 103

J. Eugen Robinson, Michel Ter-Pogossian und C. Sharp Cook,  *$\gamma$ -Strahlen von <sup>24</sup>Na und <sup>48</sup>V*. Die Versuchsergebnisse sind graph. wiedergegeben. Es sei hervorgehoben, daß



die K- u. L-Linien aller  $\gamma$ -Strahlen deutlich erkennbar sind u. daß die von den K-Linien erhaltenen  $\gamma$ -Energien in guter Übereinstimmung mit den schon bekannten Werten stehen. (Physic. Rev. [2] 75. 1099. 1/4. 1949. St. Louis, Miss., Univ., Phys. Dep.) GOTTFRIED. 103

J. E. Hudgens jr. und W. S. Lyon, *Strahlungen von Niob 95*. Bei seinen Unters. über die Strahlung von  $^{95}\text{Nb}$  hatte NEDZEL (Plutonium Project Report [PPR] 9B. [1947.] 7.15.7) einen  $\beta$ -Strahl (0,154 MeV), einen  $\gamma$ -Strahl (0,77 MeV) sowie ein Konversions-elektronenmaximum mit einer Energie von 0,224 MeV gefunden. Von LEVINGER (PPR 9B. [1946.] 7.15.11) war das Konversionselektronenmaximum einem kurzlebigen Isomer von  $^{95}\text{Nb}$  zugeordnet worden, dessen  $\gamma$ -Strahl vollkommen konvertiert wird u. der dem Isomerieübergang zum 35 Tage- $^{95}\text{Nb}$  unterliegt. Vff. untersuchten erneut die Strahlungen der beiden  $^{95}\text{Nb}$ -Isomeren. Die  $^{95}\text{Nb}$ -Probe wurde aus einer salzsauren Lsg. erhalten, die  $^{95}\text{Nb}$  u.  $^{95}\text{Zr}$  enthielt u. aus der  $^{95}\text{Zr}$  durch wiederholte Extraktion mit einer 0,5 mol. Lsg. von Phenyltrifluoracetone in Bzl. entfernt worden war. Aus der reinen wss. Lsg. wurde das akt. Nb durch Zugabe von 0,5 mg Nb gefällt u. in  $\text{HNO}_3$  eingedampft. Gefunden wurde ein Konversionsmaximum bei 0,200 MeV u. ein anderes bei 0,735 MeV. Das CURIE-Diagramm zeigt einen  $\beta$ -Strahl der Energie 0,146 MeV, der mit dem Zerfall des 35 Tage  $^{95}\text{Nb}$  assoziiert ist. Als Halbwertszeit des kurzlebigen Isomers ergab sich 90 Stunden. Aus dem  $\gamma$ -Strahlspektr. ergab sich ein  $\gamma$ -Strahl der Energie 0,758 MeV. (Physic. Rev. [2] 75. 206—07. 1/1. 1949. Oak Ridge, Tenn., Nat. Labor., Chem. Div.) GOTTFRIED. 103

D. N. Kundu und M. L. Pool, *Niob (Columbium) 96*.  $^{96}\text{Nb}$  ist bisher durch (d, 2 n)-Rk. oder Protonenbeschuß aus Zr, durch (d,  $\alpha$ )-Rk. oder Deuteronenbeschuß aus Mo dargestellt worden. Die Halbwertszeit lag zwischen 2,8 u. 4 Tagen. Vff. gehen von angereicherten  $^{90}\text{Zr}$ -,  $^{91}\text{Zr}$ -,  $^{92}\text{Zr}$ - bzw.  $^{96}\text{Zr}$ -Isotopen aus, die mit 5 MeV-Protonen oder 10 MeV-Deuteronen beschossen wurden. Die Versuchsanordnung wird beschrieben. Die  $\beta$ - $\gamma$ -u.  $\gamma$ -Zerfallskurven für  $^{96}\text{Nb}$  zeigen deutlich eine 23,35 Stdn.-Aktivität; die 10,1 Tage-Aktivität des  $^{92}\text{Nb}$  ist angedeutet, von einer 2,8- oder 4 Tage-Aktivität ist nichts zu erkennen. Aus Absorptionmessungen in Al u. Pb wurde die Energie der ausgesandten negativen  $\beta$ -Strahlung zu 0,67 MeV, die der  $\gamma$ -Strahlung zu 1,03 MeV ermittelt. Röntgenstrahlung wurde nicht beobachtet. In der Diskussion wird erwähnt, daß bei Deuteronenbeschuß von  $^{96}\text{Mo}$  neben  $^{96}\text{Nb}$  (3,75 Tage-Zerfall unter Röntgenstrahlemission) sehr viel  $^{99}\text{Mo}$  (2,8 Tage) entsteht, das in  $^{99}\text{Tc}$  (5,9 Stdn.) übergeht, welches hauptsächlich durch Röntgenstrahlemission zerfällt. Energiemessungen müssen daher in bezug auf Röntgenstrahlung korr. werden. (Physic. Rev. [2] 75. 1690—92. 1/6. 1949. Columbus, O., Ohio State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.) E. REUBER. 103

A. Ss. Sawelski, G. Ja. Umarov und Ss. Ch. Matuschewski, *Der  $\beta$ -Zerfall von RaE*. Bei der Messung des komplexen  $\beta$ -Spektr. von RaE wurden u. a. bestimmt: die oberen Grenzen der partiellen  $\beta$ -Spektren ( $1165 \pm 5$  keV), die Konversion der  $\gamma$ -Strahlen, die den Zerfall von RaE begleiten, die Absorption dieser Strahlen u. der Elektronen von RaE u. RaD. Aus den Messungen geht hervor, daß im  $\beta$ -Spektr. von RaE eine große Zahl langsamer Elektronen vorhanden ist, u. daß das Spektr. sich nicht in die FERMIsche Theorie einfügen läßt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 1136—40. Dez. 1949.) G. SCHMIDT. 103

F. W. Van Name jr., *Messung der radioaktiven Zerfallskonstante von ThC' mit einer Koinzidenzmethode*. Mit einer neuen, genau beschriebenen Koinzidenzmeth. wurde die radioakt. Halbwertszeit von ThC' gemessen. Die beiden Zähler waren in Linie, Vorderseite gegen Vorderseite aufgestellt. Zwischen ihnen befand sich die zu untersuchende Probe, die aus einem akt. Nd. von Th auf einer Al-Folie bestand. Elektronen von ThC' treten nun in den einen Zähler ein, der nur Elektronen zählt. Die entsprechenden Spannungsimpulse durchlaufen nun eine Verzögerungslinie, die aus einer 45 cm langen Drahtspirale besteht. Ein elektromagnet. Auffangdraht empfängt die Impulse mit einstellbaren Verzögerungszeiten bis zu der Gesamtverzögerung der Verzögerungslinie. Die Kalibrierung der Verzögerungslinie ergab eine Verzögerung von 1 Mikrosek. für 26,3 cm Leitung.  $\alpha$ -Teilchen von ThC' treten in den zweiten Zähler ein, der nur  $\alpha$ -Teilchen zählt. Die entsprechenden Spannungsimpulse werden um einen festen geringen Betrag verzögert. Die Impulse der beiden Zähler erreichen nach diesen Zeitverzögerungen den Diskriminator, der einen Impuls registriert, wenn die zwei Impulse mit einer Zeitdifferenz von weniger als ca.  $10^{-8}$  Sek. ankommen. Aus der Kurve Koinzidenzgeschwindigkeit gegen relative Verzögerung wurde die Halbwertszeit von ThC' bestimmt. Es ergaben sich die folgenden radioakt. Zerfallskonstanten für ThC'  $T = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$  Sek. u.  $\lambda = (3,15 \pm 0,14) \cdot 10^6$  Sekunden. (Physic. Rev. [2] 75. 100—03. 1/1. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) GOTTFRIED. 103

Adair Morrison, *Radiographie mit Kobalt 60*. Trotz der großen Mengen von Radioisotopen, die durch Spaltung oder Neutronenbestrahlung erzeugt werden können, ist die



Anzahl der für die  $\gamma$ -Strahlenradiographie als Ersatz von Ra erzeugten Radioisotope sehr beschränkt. Für diesen Verwendungszweck sind nämlich gleichzeitig die Energie der  $\gamma$ -Strahlen, die Halbwertszeit des Isotops, deren spezif. Aktivität, die Leichtigkeit der Herst. sowie die herstellbare Menge wesentliche Faktoren. Eine radiograph. Strahlenquelle muß mindestens 300 mg Ra äquivalent sein, um Radiographien an Stählen mit Expositionszeiten von 6 Stdn. durchzuführen. Die Verss. ergeben, daß  $^{60}\text{Co}$  bereits für Ra bei der industriellen Radiographie verwendet werden kann. Nachteilig bei Anwendung dieser Meth. wirkt die geringere Empfindlichkeit gegenüber Ra u. sein schneller Zerfall. (Nucleonics 5. Nr. 6. 19—32. Dez. 1949. Ottawa, Ontario, Canada, Nat. Res. Council, Phys. Div.)  
G. SCHMIDT. 112

—, *Ausnutzung der Kernenergie. Probleme für Chemie-Ingenieure.* (Vortrag von D. COCHRAN u. C. A. HANSEN.) Die Meßgeräte für radioakt. Strahlung können nicht für Strahlungsstärken u. Temp. geeicht werden, die bei Kernexplosionen auftreten. (Chem. Age 61. 43. 9/7. 1949.)  
KIRSCHSTEIN. 112

Warren M. Garrison, Herman R. Haymond und Roy D. Maxwell, *Eine schnelle elektrische Methode zur Trennung von trägerfreien Radioaktivitäten.* Die Trennungsvorr. bestand aus einem Stoß von runden Filtrierpapieren (ca. 30 Stück), die mit einem geeigneten Elektrolyten angefeuchtet wurden u. zwischen zwei Pt-Elektroden gelegt wurden. In einer typ. Trennung wurde die Lsg., welche eins oder mehrere trägerfreie Radioelemente u. gegebenenfalls noch andere stabile Elemente in Mengen von mg enthielt, auf einem runden Filtrierpapier eingedampft u. in die Mitte des Stoßes gelegt, der zuvor mit einem geeigneten Elektrolyten angefeuchtet worden war. Ein direkter Strom von 0,04 Amp/cm<sup>2</sup> für ½ Stde. war ausreichend, um die Ionen durch eine Lage von ca. 15 Filtrierpapieren zu bewegen. Bei einer geeigneten Wahl der Ionen u. des  $p_{\text{H}}$  konnte die gewünschte Aktivität zu einer der beiden Elektroden bewegt werden oder sie verblieb an ihrer ursprünglichen Stelle in der Mitte des Stoßes. Die Aktivität war gewöhnlich in weniger als 5 aufeinanderfolgenden Filtrierpapieren konzentriert. Bei den folgenden Trennungen wurden 36 Filtrierpapiere von 26 cm Durchmesser sowie eine halbst. Einw. von 0,20 Amp/cm<sup>2</sup> benutzt: 1. Trennung von trägerfreiem Radio-Nb von MnO<sub>2</sub>-Nd.: Eine Lsg. des Nd. in 5% ig. Oxalsäure wurde auf einem Filtrierpapier verdampft u. in die Mitte des Stoßes gelegt, der mit 1 n. Ammoniumoxalatlg. gesätt. war. Unter diesen Umständen wanderte Nb zur Anode, die Mn-Ionen zur Kathode. Bei Auflösen des Nd. in konz. HCl u. Sättigen des Filtrierpapiers mit 3n HCl blieb Nb auf seinem ursprünglichen Platz, während Mn-Ion zur Kathode wanderte. 2. Trennung von trägerfreiem Radio-Nb u. Radio-Zr von Radio-Y u. Aktivitäten der seltenen Erden: Die Lsg. wurde elektrolisiert in dem mit 1 n. Ammoniumoxalatlg. gesätt. Stoß: Nb u. Zr bewegten sich zur Anode, Y u. die Aktivitäten der seltenen Erden (Eu, Nd u. Pr) verblieben an der Ausgangsstelle. 3. Trennung von trägerfreiem As von Milligrammen von Kupferhydroxyd als Träger: Lsg. des Nd. u. Elektrolyse in 3n HCl. As verblieb am Ausgangsort, Cu-Ionen wanderten zur Kathode. (J. chem. Physics 17. 665. Juli 1949. Berkeley, Calif., Univ., Crocker Labor.)  
GOTTFRIED. 112

D. W. Fry und W. Walkinshaw, *Linearbeschleuniger.* Ausführlicher Bericht über die Entw. von Linearbeschleunigern für Elektronen u. Protonen in den letzten 4 Jahren. Es wird auf die Fragen der axialen u. radialen Stabilität eingegangen. Die Möglichkeit der radialen Stabilisierung ohne magnet. Hilfsfeld wird besprochen. Ausführlich werden Resonatoren u. Leitungen für Mikrowellen behandelt, wobei auf die Unterschiede zwischen Beschleunigern mit fortschreitenden Wellen u. solchen mit stehenden Wellen eingegangen wird. Im Zusammenhang mit der Zuführung der HF-Leistung werden die Schwierigkeiten besprochen, die bei der Verwendung mehrerer Magnetrons auftreten. — 80 Literaturangaben. (Rep. Progr. Physics 12. 102—32. 1948/49. Great Malvern, Worcs., Telecommunications Res. Estab.)  
E. REUBER. 112

K. Gund und H. Reich, *Herausführung des Elektronenstrahls aus der Elektronenschleuder.* Bei der Konstruktion der Elektronenschleuder in Erlangen wurde das Ziel verfolgt, den Elektronenstrahl aus der App. herauszuführen. Die Injektion wird innerhalb der sogenannten Sollkreise vorgenommen; das Austreten der Elektronen, anfangs durch eine „Störung“ (Stärkung des zentralen magnet. Flusses) vorgenommen, führte zu einer sonnenradartigen Abstrahlung. Der Hauptteil der Arbeit befaßt sich mit dem Problem, die Elektronen in einem engen Bündel aus der Schleuder herauszuführen. Wird ähnlich wie beim Cyclotron versucht, die Elektronen mit Hilfe eines Ablenkkondensators aus der App. herauszuholen, so ergibt sich nur eine Ausbeute von ca. 25%, da kein Aufstellungsort für den Kondensator gefunden werden kann. Die meisten Elektronen gehen, da die Bahnerweiterung aus techn. Gründen nur langsam vorgenommen werden kann, an der Stirnfläche des Kondensators verloren. Diesem Umstand wird abgeholfen durch eine sehr dünne Streufolie, auf die alle Elektronen fallen, bevor sie infolge der Erweiterung



ihrer Bahn den Ablenkondensator berühren würden. Hierdurch konnte erreicht werden, da den Elektronen ein zusätzlicher Radialimpuls erteilt wird, daß sich eine Ausbeute von ca. 70% der Strahlelektronen ergibt. (Z. Physik 126. 383—98. 1949. Erlangen, Siemens-Reiniger-Werke.)

REICHARDT. 112

R. Keller, *Untersuchung einer Ionenquelle vom Typus Penning*. Durch Veränderung der Elektrodenform einer Ionenquelle vom Typus PENNING wird die Ionenausbeute in sehr günstiger Weise beeinflusst. Mit einem Impuls-generator gespeist, erzeugt diese Ionenquelle einen Ionenstrom, dessen mittlere Stärke 1 mAmp, dessen Spitzenstärke 22 mAmp beträgt; der Entladungsstrom mißt durchschnittlich 16,5 mAmp; Spitzenwerte entsprechen 360 mAmp. Die Spannung liegt bei ca. 400 V. Der Atomionenanteil, einschließlich des schweren H<sub>2</sub>, beträgt 14%. Bei Zugabe von 6% O<sub>2</sub> zum D liegen noch 11% Deuteronen vor, dadurch wird der Verbrauch an D auf ein Drittel, entsprechend ca. 35 cm<sup>3</sup> je Stde., vermindert. (Helv. physica Acta 22. 78—88. 15/2. 1949. Genève, Univ., Inst. de Physique.)

WESLEY. 112

J. A. Hipple und H. A. Thomas, *Ein Flugzeit-Massenspektrometer mit veränderlichem Feld*. (Vgl. C. 1946. I. 851.) Es werden die Grundlagen für den Bau eines Massenspektrometers mit zeitlich veränderlichem elektr. Feld u. die damit zu erwartenden Vorteile dargelegt. (Physic. Rev. [2] 75. 1616. 15/5. 1949. Washington, D. C., Nat. Bur. of Stand.)

STELL. 112

M. Pollermann, *Eine zählrohrgesteuerte Nebelkammer mit Explosionsbetrieb*. Bei der Anordnung des Vf. wird die Auslg. der Expansion einer WILSONschen Nebelkammer durch einen Zählrohrimpuls auf rein elektr. Wege bewirkt (also ohne Verwendung von Elektromagneten u. Ventilen), indem der entsprechend verstärkte Impuls zur Zündung einer Explosion benützt wird. Nach einer besonderen Meth. wird die Auslösezeit genau bestimmt. Die Anordnung arbeitet schneller als die bisher gebräuchliche Anordnung nach BLACKETT. (Z. Physik 126. 261—70. 1949. Berlin, Univ., I. Physik. Inst.)

POLLERMANN. 112

Jean Dufay und Tcheng Mao-Lin, *Nordlichtspektren zwischen 3830 und 6570 Å*. Es werden die mit einem sehr lichtstarken, jedoch wenig auflösenden, Spektrographen erhaltenen Ergebnisse einer großen Zahl von Aufnahmen mitgeteilt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 330—32. 24/1. 1949.)

STELL. 113

Leverett Davis jr. und Jesse L. Greenstein, *Die Polarisation des Sternlichtes durch interstellare Staubeilchen in einem magnetischen Feld der Milchstraße*. Das Licht entfernter Sterne zeigt Polarisation mit einem elektr. Vektor in Richtung der Milchstraße. Die Polarisation rührt sicher nicht von den Sternen selbst her, sondern entsteht erst beim Durchgang des Lichts durch den interstellaren Raum. Es kann im einzelnen nicht angegeben werden, wie weit sie auf der Wrkg. der Materie im interstellaren Raum oder auf der anisotropen Gravitation der Milchstraße u. ihren elektr. u. magnet. Feldern beruht. Vff. zeigen, daß nichtsphär. Staubeilchen die Wrkg. hervorrufen können durch Schwächung u. gleichzeitige Polarisation des durchgegangenen Lichtes, dessen Schwingungsebene parallel dem magnet. Feld der Milchstraße liegt. Dabei wird vorausgesetzt, daß 1. der interstellare Raum nichtsphär. Staubeilchen enthält, 2. ein magnet. Feld in der Milchstraße besteht, dessen Kraftlinien senkrecht zu deren Ebene in unserem Teil der Milchstraße verlaufen, 3. die Staubeilchen das Bestreben haben, sich mit ihrer größeren Achse in Richtung der Kraftlinien einzustellen, 4. das Licht, das durch Wolken solcher ausgerichteten Teilchen geht, polarisiert ist. Vff. begründen 3. aus den Daten des interstellaren Raumes (Temp., Atomdichte usw.) u. der Annahme, daß 2% des Staubes aus Fe besteht. Mit Hilfe der von GANS (Ann. Physik 37. [1912.] 881) entwickelten Theorie über Lichtstreuung u. -absorption durch kleine ellipsoide Teilchen wird die Polarisation erklärt. (Physic. Rev. [2] 75. 1605. 15/5. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol. u. Mount Wilson and Palomar Observ.)

ROEDER. 113

Harvey Winston und Ralph S. Halford, *Bewegung von Molekülen in kondensierten Systemen. 5. Mitt. Klassifizierung von Bewegungen und Auswahlregeln für Spektren gemäß der Raumsymmetrie*. (Vgl. C. 1946. I. 171. 707.) Mit Hilfe der BORN-KARMANschen Grenzbedingungen wurde eine Klassifizierung der Bewegungen eines Kristalls auf der Basis der Raumsymmetrie durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß die Auswahlregeln für die Fundamentalen, die aus dieser Klassifizierung entstehen, dieselben sind als die, welche man durch die Analyse der Einheitszelle von BHAGAVANTAM u. VENKATARAYUDU (C. 1940. I. 3620) erhält. Es wird ein Raumsymmetriekriterium für das Auftreten von zusammengesetzten Übergängen entwickelt u. einige der auf der Basis dieses Kriteriums zu erwartenden Effekte diskutiert. (J. chem. Physics 17. 607—16. Juli 1949. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 114

Marcel W. Nathans, *Bemerkung über die Auswahlregeln für Ionen in Kristalloberflächen*. Auf Grund von theoret. Unters. der elektron. Energiezustände von Ionen im Inneren u. in



der Oberfläche eines Kristalls wurde gefunden, daß die Anzahl von verschied. Niveaus in der Oberfläche größer ist als im Inneren, vorausgesetzt, daß im Inneren noch nicht jede Entartung entfernt ist. Weiter wurde gefunden, daß die absol. Energie entsprechender Zustände im Inneren u. in der Oberfläche verschied. sind. (J. chem. Physics 17. 500—01. Mai 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.)  
GOTTFRIED. 114

Karl Gailer, *Lichtanregung bei Stößen von H- und He-Atomen auf Alkaliatome*. Es wird der Fall der Lichtanregung beim Stoß neutraler Atome untersucht. Mit Hilfe von H- u. He-Kanalstrahlen wird die gegenseitige Lichtanregung zwischen H- u. He-Atomen einerseits u. Alkaliatomen andererseits beobachtet. Dabei ergibt sich bei Teilchenstoßenergien bis zu 20 bzw. 30 kV in allen Fällen nur eine Anregung der Alkalien (Bogen- u. Funkenlinien) ohne gleichzeitige Anregung der Stoßatome. Mit wachsender Ordnungszahl nimmt bei den Alkalien die Intensität der Funkenlinien gegenüber der der Bogenlinien zu. Dieses Ergebnis wird nach der Stoßvorstellung von DÖPEL (Ann. Physik 16. [1933.] 1) diskutiert. Danach sollte im untersuchten Energiebereich entweder nur eine Anregung des Bogenspektr. der Alkalien ohne gleichzeitige Anregung des H- bzw. He-Spektr. oder eine Anregung des Bogen- u. Funkspektr. der Alkalien mit gleichzeitiger Anregung der Stoßatome erfolgen. Sofern man nicht die Alkalifunkenlinien durch Stöße zweiter Art erklärt, tritt hier ein Widerspruch zum experimentellen Ergebnis ein. Nach Ansicht des Vf. sollte diese Unstimmigkeit der DÖPELschen Stoßvorstellung bis zur Aufstellung einer besseren Theorie wegen ihrer großen Anschaulichkeit in Kauf genommen werden. (Z. Physik 126. 583—97. 1949. Würzburg.)  
SPEER. 118

Shang-Yi Ch'en und Chih-San Chang, *Das Absorptionsspektrum von dichtem Lithiumdampf*. Untersucht wurde das Absorptionsspektr. von dichtem Li-Dampf. Dabei wurde die Absorptionsröhre in Schritten von je 50° von 850 auf 1000° erhitzt. Da die Temperaturdifferenz zwischen dem heißen Teil in der Mitte u. dem kalten Teil an beiden Enden der Absorptionsröhre für Li sehr hoch war, mußten fremde Gase eingeführt werden, um die Geschwindigkeit der Dest. des Alkalimetalls herabzusetzen. Da H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> bei diesen Temp. mit Li reagieren, wurden getrennte Beobachtungen bei Zusatz von reinem He, Ar oder Ne mit Drucken von 22, 21 u. 18 cm Hg durchgeführt. Es wurden 35 neue Linien oder diffuse Banden in der Nachbarschaft der Hauptserienlinien des Li-Absorptionsspektr. vermessen. Die neuen Linien oder Banden sind tabellar. zusammengestellt. Das Erscheinen u. die Lage der Linien oder Banden wird nicht durch die Natur des zugesetzten Fremdgases beeinflußt. (Physic. Rev. [2] 75. 81—83. 1/1. 1949. Peiping, Nat. Acad., Inst. of Phys.)  
GOTTFRIED. 118

Jean-Paul Mathieu und Mackenzie Lounsbury, *Änderung des Raman-Spektrums von wässrigen Nitratlösungen mit ihrer Konzentration*. Übersicht über die RAMAN-Spektren der Nitratlsgg. von 17 Kationen (Li, Be, Na, Al, Ca, Cu, Cu<sup>++</sup>, Zn, Sr, Cd, Ba, La, Ce, Hg, Hg<sup>++</sup>, Bi, Th) bei Variation der Konz. von 1n bis zur Sättigung. Für die Banden werden die Wellenzahlen  $\Delta\nu$  in cm<sup>-1</sup>, ihr Depolarisationsfaktor  $\rho$  u. ihre relative Intensität I gemessen. — Bei geringen Konz. besteht das Spektr. aus 3 Banden; davon ist das der symm. Grundschiwingung entsprechende  $\Delta\nu$  polarisiert, die beiden anderen.  $\Delta\nu_2$  u.  $\Delta\nu_3$ , sind aber unpolarisiert. — Mit wachsender Konz. macht sich zuerst eine Aufspaltung von  $\Delta\nu_3$  in 2 andere Banden bemerkbar; die mit niedriger Wellenzahl davon ist polarisiert, die andere nicht. — Für gewisse mehrwertige Nitrate (Ca, Sr, Cd, Hg<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Bi, Ce, La, Th) treten oberhalb einer von der Art des Kations abhängigen Konz. erhebliche Änderungen des Spektr. ein:  $\Delta\nu_1$  verbreitert sich u. erreicht eine Halbwertsbreite von 20—30 cm<sup>-1</sup>; gleichzeitig tritt in allen Fällen eine neue, polarisierte, etwas niedriger als  $\Delta\nu_1$  liegende Linie  $\Delta\nu_1'$  auf. Auch eine neue Bande  $\Delta\nu_3'$ , groß u. breit wie  $\Delta\nu_3$ , erscheint etwas oberhalb von  $\Delta\nu_3$ . Ebenfalls tritt oberhalb von  $\Delta\nu_4$  eine neue Linie  $\Delta\nu_4'$  auf, deren Wellenzahl nur von der Natur des Kations, nicht von der Konz. abhängt. Die Abhängigkeit der Depolarisation von  $\Delta\nu_4'$  von der Art des Kations ist tabellar. dargestellt. — Die Intensität der Banden  $\Delta\nu_1'$ ,  $\Delta\nu_3'$  u.  $\Delta\nu_4'$  nimmt mit der Konz. zu, u. zwar schneller als die von  $\Delta\nu_1$ ,  $\Delta\nu_3$  u.  $\Delta\nu_4$ . Für Ca u. Th wird  $I \nu_4'/I \nu_4$  photograph. in Abhängigkeit von der Konz. photometriert u. verläuft linear. — Es wird versucht, diese Vorgänge durch die Annahme von 2 verschied. Zuständen des NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu erklären. I von  $\Delta\nu_1$ ,  $\Delta\nu_3$  u.  $\Delta\nu_4$  soll der Ionenzahl das einen Zustand proportional sein, I von  $\Delta\nu_1'$ ,  $\Delta\nu_3'$  u.  $\Delta\nu_4'$  der Ionenzahl des anderen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Zustandes. Letztere Zahl ist proportional dem Quadrat der gesamten Ionenkonz., was sich mit dem Lösungsgesetz von OSTWALD nicht verträgt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 295—97. 25/7. 1949.)  
MICHELSEN. 120

Rolf Seiwert, *Thermische Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption von Cadmiumsulfid*. Bei CdS beginnt der steile Anstieg der Absorptionskonstanten, der dem Einsetzen der Grundgitterabsorption entspricht, bei 5130 Å (Zimmertemp.). Es ist früher gezeigt worden, daß die Änderung der Gitterkonstanten einen Einfl. auf die Ver-



schiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption von Isolatoren besitzt. Bei Erwärmung wird daher die Grenze der Grundgitterabsorption nach größeren Wellenlängen verschoben. Vf. hat zunächst den therm. Ausdehnungskoeff. zu  $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1}$  bestimmt. Weiter wird die Messung von Durchlässigkeitskurven verschied. Kristalle bei Temp. zwischen 290 u. 980° K mit einem Spektrographen u. einem Monochromator in Verb. mit einem Sekundärelektronenvervielfacher behandelt. Als Ergebnis wird festgestellt: Die therm. Vergrößerung der Gitterkonstanten reicht nicht aus, den Effekt der therm. Verschiebung der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption zu erklären. Ein nicht zu vernachlässigender Einfl. ist jedoch nicht zu verkennen. Die Neigung des stark ansteigenden Teiles der Durchlässigkeitskurve wird mit wachsender Temp. geringer. Das ist bei einer Stoßverbreiterung der Terme zu erwarten. Bei Verwendung der Druckverschiebungsmessung von HÖLLER (C. 1950. I. 1318) ergibt sich, daß sich der Anteil der Wärmeausdehnung zu dem der Stoßverbreiterung wie 1 : 5 verhält. (Ann. Physik [6] 6. 241—52. 1949. Berlin, Humboldt-Univ., II. Phys. Inst.) SPEER. 122

René de Malleman, *Die Erscheinungsarten der elektro-optischen Polarisation und die Wechselbeziehung der Vorgänge*. Die Polarisation wird als ein Vektor dargestellt, der einem auf die Einheit des Vol. bezogenen Moment entspricht. Da das Moment elektrostat. oder elektromagnet. Art sein kann, gibt es 2 allg. Polarisationsarten, die die Gesamtheit der Eigg. bestimmen. Um ihre Wechselbeziehung aufzuklären, wäre eine genaue Unters. der Atoms' ruktur erforderlich. Die Unters. beschränken sich auf die elektr. Polarisation, die das Gebiet der opt. Vorgänge einschließt. In eingehenden Berechnungen werden behandelt: Der Tensor der Suszeptibilität; die Polarisierbarkeit u. das innere Feld; die Polarisierbarkeit bei isotropen u. krist. Zuständen; Polarisierbarkeit, elektr. Doppelbrechung u. Strukturmoment; Refraktions- u. Rotationsvermögen. Die zahlreichen Ergebnisse sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 511—23. Sept./Okt. 1949.) WESLY. 122

W. Heitler, *The quantum theory of radiation*. 2nd ed. London: Oxford U. Pr. 1950. (272 S.) s 20.—  
Joseph Valasek, *Introduction to theoretical and experimental optics*. New York: Wiley. 1949. (464 S. m. Abb. u. Diag.) \$ 6,50.

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

I. A. Scheka, *Über das Dipolmoment von Jodbromid*. Aus der Best. der DE. von in Brom gelöstem BrJ wurde das Dipolmoment von BrJ zu 1,21 D berechnet. Die überwiegend kovalente Bindung von BrJ ist vom Lösungsm. abhängig. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 885—88. Aug. 1949. Kiew, Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) ANBERGER. 131

V. J. Francis, *Theorie der Hochdruck-Heliumentladung*. Vf. hatte früher (Philos. Mag. J. Sci. 37. [1946.] 433. 653; 40. [1949.] 435) eine Meth. zur Berechnung der Charakteristiken von Hochdruckentladungen in Hg- u. Cd-Dampf entwickelt. In der vorliegenden Arbeit dehnt Vf. seine Berechnungen auf Hochdruckentladungen in He aus. Die Meth. ist jedoch nur angenähert, da angenommen wird, daß alle Energie sich nur innerhalb eines gewissen Radius der Entladungssäule entfaltet u. daß sie über dieses Gebiet gleichmäßig verteilt ist. Dieser Radius ist eine Funktion der Belastungsbedingungen der Entladung. Weiter wird angenommen, daß Wärmeverluste des Bogens außer durch Strahlung durch einen Leitungskoeff. der Form  $\sigma(T) = \sigma_0(T)$  erklärt werden können u. daß Strahlungsverluste durch einen Ausdruck gegeben sind, der von dem Wert eines fiktiven Anregungsniveaus abhängig ist. Der Wert dieses Anregungsniveaus u. auch das Ionisationspotential bleiben unter allen Betriebsbedingungen konstant. Aus den Berechnungen ergab sich, daß die bei der Hochdruckentladung von Hg erhaltenen Bedingungen, die in der Größenordnung von 10—100 Watt pro cm des Bogens liegen, bei He erst bei einer Belastung von 10000 Watt pro cm Bogen erreicht werden. (Philos. Mag. [7] 40. 1063—72. Okt. 1949. Wembley, General Electric Co., Res. Labor.) GOTTFRIED. 133

O. Koch, K.-J. Lesemann und A. Walther, *Der radiale Temperaturverlauf im wandstabilisierten Quecksilberhochdruckbogen. Instrumentelle Integration der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens*. (Vgl. C. 1950. I. 948.) Es wird über die numer. Auswertung der nicht mit temperaturunabhängigem Wärmeleitvermögen ausgestatteten, sondern der durch einen Potenzansatz für die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens erweiterten ELENBAAS-HELLERSCHEN Differentialgleichung berichtet, die instrumentell mit der Integrieranlage IPM-OTT gelöst wurde. — Ausführlich besprochen werden auch die ausgewerteten Ergebnisse über die radiale Temperaturverteilung (zahlreiche Kurven). Auffällig ist die Abweichung der numer. integrierten ELENBAAS-HELLERSCHEN Gleichung



ohne Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temp. von der gemessenen Radialverteilung. (Z. Physik 127. 153—62. 1950. Darmstadt, TH, Physikal. Inst. u. Inst. für prakt. Mathematik.) MICHELSEN. 133

W. A. Prowse und W. Jasinski, *Oscillographische Beobachtungen an Funken ultrahoher Frequenz*. Vf. untersuchten die Durchschlagsspannung bei Atmosphärendruck in H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> bei Zentimeterwellen (2800 MHz). Die zum Durchschlag führende Vorentladung wurde durch kurzweiliges UV-Licht einer zusätzlichen Funkenstrecke hervorgerufen. Die Bestrahlung begann unmittelbar vor dem  $1,4 \cdot 10^{-6}$  Sek. währenden Impuls. Der Durchschlag tritt  $\frac{1}{3} \cdot 10^{-7}$  Sek. nach Erreichung der Zündspannung auf, die um 70% tiefer liegt als bei stationären Verhältnissen (wenn  $f \approx 0$ ). (Nature [London] 162. 103—04. 15/1. 1949. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) ROEDER. 133

Frantz Perrier, *Beitrag zur oscillographischen Untersuchung von Coronaerscheinungen zwischen negativer Spitze und Platte*. Wegen des unregelmäßigen Charakters der Coronaentladungen ist es in einem n. Oscillogramm nicht möglich, ein zeitlich stehendes Bild zu erhalten. Vf. schlägt deshalb die Anwendung seiner bereits früher beschriebenen (vgl. C. 1949. II. 392) Meth. der Integralkurven vor u. zählt einige seiner damit angestellten Verss. auf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 477—78. 7/2. 1949.) PIEPLOW. 133

F. F. Wolkenstein, *Die elektrische Leitfähigkeit nichtmetallischer Kristalle*. Übersicht über die Zonentheorie von BLOCH u. die Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Vf. weist auf Überlegungen von PEKAR u. ihm selbst hin, die zu einer umfassenderen Theorie der Leitfähigkeit in Kristallen führen können. Vor allem wird versucht, den Mangel der Zonentheorie zu beseitigen, der in der Nichtberücksichtigung der Wechselwrkg. zwischen den Elektronen der Leitfähigkeitszone u. den Löchern der unteren Zone liegt. Nach kurzer Erwähnung der Theorie von HEISENBERG (Z. Physik 49. [1928.] 619) wird der Begriff der „Dublonen“ (d. h. 2 in Wechselwrkg. stehende, als Ganzes aufzufassende Elektronen) eingeführt, der zur Deutung der Unregelmäßigkeit, die beim Ausgleich der Ladungen benachbarter Ionen in einem Ionengitter entsteht, herangezogen werden kann. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 288—301. Mai/Juni 1949. Moskau.) KIRSCHSTEIN. 135

J. G. Trump und R. J. Van de Graaff, *Die Sekundäremission von Elektronen durch energiereiche Elektronen*. Es wurde die Sekundäremission von W, Stahl, Al u. Graphit in Abhängigkeit von der Energie der beschießenden Primärelektronen in dem Bereich von 30—340 keV gemessen. Trägt man das Verhältnis der Sekundärelektronen zu den Primärelektronen graph. gegen die Energie der Primärelektronen auf, dann ist zu ersehen, daß dieses Verhältnis mit steigender Primärenergie abnimmt u. mit steigender Atomzahl des Kathodenmaterials zunimmt. So vermindert sich das Verhältnis bei Al von 0,25 bei 50 keV auf 0,17 bei 200 keV; bei W nimmt das Verhältnis von 0,73 auf 0,62 in dem gleichen Spannungsbereich ab. Bei einer Unterteilung der Energieverteilung der Sekundärelektronen wurde ein Prozentsatz mit Energien kleiner als 20 eV beobachtet. Die meisten der übrigen hatten Energien über 800 eV. Diese stammen hauptsächlich aus elast. Kernstreuung u. nicht aus Elektronen-Elektronen-Streuung oder unelast. Kernstreuung. (Physic. Rev. [2] 75. 44—45. 1/1. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 135

Hans Neumann, *Die Koerzitivkraft H<sub>c</sub>. Definitionen und physikalische Meßgrundlagen*, 1. Mitt. *Notwendigkeit verschiedener H<sub>c</sub>-Definitionen und ihre geschichtliche Entwicklung*. Die Bedeutung der Koerzitivkraft H<sub>c</sub> als ferromagnet. Eig. wird auseinandergesetzt. Die Notwendigkeit der Unterscheidung zwischen J<sup>Hc</sup> u. B<sup>Hc</sup> wird erläutert. (Arch. Elektrotechn. 39. 534—43. 1949. Neuhaus bei Höchstädt a. d. Aisch, Siemens-Schuckert-Werke A. G.) FAHLENBRACH. 137

F. G. Baddar, O. M. M. Hilal und S. Sugden, *Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität nach der Methode von Gouy*. Es wird ein neu konstruierter App. beschrieben zur Best. der magnet. Suszeptibilität von reinen Fll. u. Lsgg. bei Zimmertemp. nach der Meth. von GOUY. Der App. gab reproduzierbare Werte mit einer Genauigkeit von wenigstens 1 : 600 mit diamagnet. Körpern. Es wurden die folgenden Werte für  $-10^6 \chi$  gefunden: W.  $0,7200 \pm 0,0002$ , Bzl.  $0,7023 \pm 0,0007$  u. Aceton  $0,5806 \pm 0,0008$ . (J. chem. Soc. [London] 1949. 132—35. Jan. London, Univ. Coll., Sir William Ramsay and Ralph Forster Laborr.) GOTTFRIED. 137

—, *Magnetische Messung von zusammengesetzten Kupfer-Nickel-Überzügen*. Durch die Best. der Anziehungskraft zwischen den mit Cu-Ni elektrochem. plattierten Stahlproben u. zwei Permanentmagneten verschied. Stärke gelingt eine zerstörungsfreie Best. sowohl der Gesamtdicke der Cu-Ni-Schichten als auch der Schichten der einzelnen Komponenten. Gesamtschichtdicken zwischen 0,0005—0,003 Zoll (0,0125—0,075 mm) werden auf diesem Wege mit einer Genauigkeit von 10%, die Einzelschichten mit 15% bestimmt. (J. Franklin Inst. 247. 63. Jan. 1949. New York, Nat. Bur. of Stand.) FAHLENBRACH. 137



Philip F. Grieger und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 38. Mitt. *Die Verteilung von Hexadecylpyridoniumchlorid zwischen Wasser und Nitrobenzol bei 25°*. (37. vgl. C. 1950. I. 691.) Das für die Messungen benutzte Hexadecylpyridoniumchlorid (I) wurde aus Hexadecylalkohol (F. 473°) über das Jodid durch doppelte Umsetzung mit AgCl bereitet u. zweimal aus Aceton, dem wenig A. zugemischt war, bis zur Leitfähigkeitskonstanz umkristallisiert. — Die Leitfähigkeitsmessungen wurde in reinem W., in mit Nitrobenzol gesätt. W. (II), in reinem Nitrobenzol (III) u. in mit W. gesätt. Nitrobenzol (IV) vorgenommen. Die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  wurde graph. in Abhängigkeit von der Konz. ( $\sqrt{c}$ ) dargestellt. — Die  $\Lambda$ -Werte unterschieden sich in W. u. II nur wenig, zeigten jedoch in III u. IV größere Differenzen. — Die Knickpunktskonz. für in W. u. in II gelöste I sind  $6,7 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $5,8 \cdot 10^{-4}$  molar. — Die Dissoziationskonstante wurde nach FUOSS in III- u. IV-Lsg. zu  $k = 4,26 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $1,19 \cdot 10^{-2}$  ermittelt. — Der Verteilungskoeff. in W./II wird mit  $9,00 \cdot 10^{-2}$  angegeben. — Da der berechnete Quotient aus den Ionenaktivitätsprodd. in wss. Lsg. bis zu Konz. von  $5,8 \cdot 10^{-4}$  konstant ist u. dann mit steigender Konz. wächst, wird gefolgert, daß der Elektrolyt im unterkrit. Gebiet vollständig dissoziiert. Es wird versucht, den Dissoziationsgrad im überkrit. Konzentrationsbereich abzuschätzen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1455–60. April 1949. Providence, R. I., Brown Univ., Metcalf Res. Labor.) KNAUEL 138

Vincent F. Hnizda und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 39. Mitt. *Leitfähigkeit verschiedener Salze in Ammoniak bei -34° mit Hilfe einer Präzisionsmethode*. (38. vgl. vorst. Ref.) Es wird über Leitfähigkeitsmessungen verd. Lsgg. von NaBr, KCl, KBr u. KJ in fl. NH<sub>3</sub> bei -34° berichtet. Die nach FUOSS ausgewerteten Meßergebnisse entsprechen bes. im Gebiet hoher Verdünnung ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$ n) weitgehend der FUOSS-Beziehung (mittlere Abweichung 0,011–0,034%). Für alle Salze wird die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_{\infty}$  u. die Dissoziationskonstante abgeleitet, für KCl wird aus der spezif. Leitfähigkeit seine Löslichkeit in fl. NH<sub>3</sub> bei -34° zu 0,01651 bestimmt. — Der Temperaturkoeff. der Leitfähigkeit von NaBr wird bei verschied. Konz. gemessen u. als Korrekturwert für die übrigen untersuchten Salze verwendet. — Das Ammoniak wurde durch Abdampfen von einer Na- bzw. NaNH<sub>2</sub>-Lsg. gereinigt, das Kaliumjodid aus speziell gereinigtem A. umkristallisiert. — Es wird ein Manostat beschrieben, der den Dampfdruck im NH<sub>3</sub>-Kühlbad auf 2 mm konstant hält u. damit eine Temperaturkonstanz von 0,01° erzielt. — Es wird ferner ein Verf. zur Verschmelzung von Pt u. Pyrexglas angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1565–75. Mai 1949.) KNAUEL 138

William J. Jacober und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 40. Mitt. *Leitfähigkeit von Aluminiumbromid in verschiedenen Lösungsmitteln und von Methylaluminiumbromiden in Methylbromid*. (39. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Leitfähigkeiten von AlBr<sub>3</sub> (I) in Nitrobenzol (II), in Pyridin (III) u. in Methylbromid (IV), sowie von Methylaluminiumdibromid (V) u. Dimethylaluminiumbromid (VI) in IV bes. im Hinblick auf Wechselwirkungen zwischen Salz u. Lösungsm. bei +25°, 0° u. -78° untersucht u. in Beziehung zur DE. des Lösungsm. gesetzt. — Die spezif. Leitfähigkeit des letzteren wurde mit  $1 \cdot 10^{-10}$  reziproke Ohm angegeben. — I ist in II, worin es sich mit prächtig gelber Farbe löst, nur schwach dissoziiert. Seine Leitfähigkeit wird durch Verunreinigungen, die durch Behandeln mit AlCl<sub>3</sub> entfernt werden können, stark erhöht. I u. II zeigen nur geringe Neigung zur Komplexbildung. — Entsprechend der hohen Leitfähigkeit von I–III-Lsgg. wurde starke Komplexbldg. angenommen u. eine Verb. AlBr<sub>3</sub>·5 Pyridin isoliert. — Die Leitfähigkeit von I in IV ist gering; V u. VI sind deutlich schwächer als I in IV dissoziiert. — Herst. u. Reinigung der Substanzen u. der Lösungsmittel wird eingehend beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2405–08. Juli 1949.) KNAUEL 138

William J. Jacober und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 41. Mitt. *Leitfähigkeit von Aluminiumbromiden in Methylbromid bei Zusatz von Dimethyläther*. (40. vgl. vorst. Ref.) Es wird über Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. von AlBr<sub>3</sub> (I), Methylaluminiumbromid (II) u. Dimethylaluminiumbromid (III) in Methylbromid in Ggw. von Dimethyläther (IV) berichtet. Fall I läßt bei gleichen mol. Mengen von I u. IV ein Leitfähigkeitsminimum erkennen, das mit wachsender IV-Konz. in einen scharfen Anstieg übergeht. Es wird daraus auf das Vorliegen eines stabilen Monoätherats geschlossen. — Im Fall II durchläuft die Leitfähigkeitsisotherme beim mol. Verhältnis Äther/Methylaluminiumbromid = 0,7 ein ausgeprägtes Maximum, sie fällt danach beim Verhältnis 1 auf den Wert des reinen Salzes u. bleibt dann mit wachsender IV-Konz. konstant. Die Ggw. eines Maximums beweist, daß in der Lsg. ein Gleichgewicht vorliegt zwischen anfänglich vorhandenem dimerem II u. einem gut leitenden Monoätherat, das II mit IV bildet, welches seinerseits mit zunehmender IV-Konz. in ein schlechter leitendes Monoätherat des monomeren II übergeht. Entsprechendes gilt für III. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2409–12. Juli 1949.) KNAUEL 138



Ross E. Van Dyke und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 42. Mitt. *Leitfähigkeit von Aluminiumbromid in Nitrobenzol bei Zusatz von Dimethyläther bei 25°*. (41. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über Leitfähigkeitsmessungen an verd. Lsgg. von  $\text{AlBr}_3$  (I) in Nitrobenzol (II) unter Zusatz wechselnder Mengen von Dimethyläther (III),  $\text{NH}_3$  (IV), Trimethylamin (V) u.  $\text{HBr}$  (VI) bei 25°. Allg. sinkt die Leitfähigkeitsisotherme in Ggw. von III, IV u. V u. bildet beim mol. Mengenverhältnis Zusatzreagens/Salz = 1 ein Minimum (Knickpunkt) u. steigt dann geradlinig mit wachsender Konz. des zugefügten Reagens an. Der absteigende Kurventeil durchläuft im Falle von IV ein Maximum, woraus auf Dimerisierung des I-IV-Komplexes geschlossen wird. Zugabe von VI bewirkt lediglich einen schwachen Anstieg der Isotherme. — Es wurde die Löslichkeit von III u. VI in II bei 25° untersucht u. daraus die Konz. an freiem, nicht komplex gebundenem Reagens bestimmt. Z. B. lagert sich III vollständig an I an bis zum Verhältnis 1. — Unter der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen freiem III, dem Monoätherat u. einem Diätherat des  $\text{AlBr}_3$  wird eine Gleichgewichtskonstante erhalten, die von den Konz. an I u. freiem III abhängt. — Es gelang nicht, eine Anlagerungsverb. zwischen I u. VI herzustellen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2694—99. Aug. 1949.) KNAUEL, 138

H. J. Seim und M. L. Holt, *Versuche zur elektrolytischen Abscheidung von Tantal*. Krit. Übersicht von Arbeiten über die elektrolyt. Abscheidung von Ta aus wss. u. nichtwss. Lösungen. Bei der Nachprüfung konnten Vff. in keinem Fall metall. Ta-Überzüge erhalten. Auch eigene Verss. aus anderen wss. u. nichtwss. Lsgg. waren ohne Erfolg. (J. electrochem. Soc. 96. 43—47. Juli 1949. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.)

ENDRASS, 141

Mary Joecile Ksycki und L. F. Yntema, *Die elektrolytische Abscheidung von Molybdän aus wässrigen Lösungen*. Es werden die Bedingungen hinsichtlich Badzus., Temp., pH-Wert, Elektrodenmaterial u. kathod. Stromdichte untersucht, unter denen es gelingt, metall., festhaftende, glänzende Mo-Überzüge durch Elektrolyse zu erhalten. Das Wesentliche an der Badzus. ist der hohe Geh. an Anionen, der durch hohe Salzzusätze erreicht wird. Gute Überzüge wurden aus acetat-, formiat-, propionat-, fluorid- u. phosphathaltigen Lsgg. erhalten; auch gelang es, Mo gemeinsam mit Fe, Ni u. Co abzuschcheiden, wenn diese in großer Verdünnung dem Elektrolyten beigefügt waren. Die Mo-Überzüge weisen meist feine Löcher auf, verursacht durch die gleichzeitige Bldg. von  $\text{H}_2$ . Hinsichtlich der Red. zu Metall glauben Vff. beobachtet zu haben, daß hierfür ein bestimmtes Verhältnis W. zu Anion erforderlich ist: W./Formiat = 1,6—2,0, W./Acetat = 1,8—3,5, W./Fluorid = 3,6—6,6; für W./Propionat wurde 1,6 als geeignet gefunden. Den Reduktionsvorgang erklären Vff. so, daß das Mo von der 6wertigen Stufe über niedrigere Oxyde, die in der anionenreichen Lsg. löslicher als in W. sind, zum Metall red. wird. Die Anionen verhindern ein Ausfallen bas. Salze. Das Kathodenmaterial scheint von geringerer Bedeutung zu sein, es wurden ähnliche Überzüge auf Cu, Fe u. Ni erhalten. Die Stromausbeute ist niedrig, sie betrug im besten Falle 2,3% bei einem Bad folgender Zus.: 5 g  $\text{MoO}_3$  (85%ig), 50 g  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 50 g  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 10 ml  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  u. 50 ml Wasser. Die kathod. Stromdichte betrug 0,40 Amp/cm<sup>2</sup>, die Temp. 30°. (J. electrochem. Soc. 96. 48—56. Juli 1949. St. Louis, Miss., Univ., Dep. of Chem.)

ENDRASS, 141

V. Caglioti und G. Sartori, *Das polarographische Verhalten einiger Komplexionen*. Vff. heben hervor, daß die gegenwärtigen Theorien nicht alle Beobachtungen erfassen. Sie zeigen, welche Gesichtspunkte der elektrochem. Vorgänge durch eine bessere Kenntnis des polarograph. Verh. der Komplexe ergründet werden müssen. (Gazz. chim. ital. 79. 502—12. Juni/Juli 1949. Roma, Univ., Ist. di Chim. u. Centro di Chim. generale del C.N.R.)

ENDRASS, 142

W. I. Whitton, *Bildung von Oxydschichten an reinem Eisen in konzentrierter Salzsäure*. Es wurde die Bldg. von Oxydschichten auf einseitig emaillierten Eisenstücken verfolgt. Die Korrosion wurde durch den Sauerstoffverbrauch gemessen. Die Messungen wurden mit heißer verd. HCl sowie mit kalter konz. HCl ausgeführt. Die Oxydbldg. in kalter konz. HCl ging langsamer, ausgenommen mit 2 Stahlsorten. Bei geeigneter Vorbehandlung wurden reproduzierbare Werte erzielt. Bei HCl-Konz. größer als 5n fand eine stetige Abnahme statt. Elektronenmkr. Unterss. der Oberflächen zur Aufklärung der unterschiedlichen Einw. verschied. Konz. ergaben für verd. HCl fast reine Eisenoberflächen, dagegen bei konz. HCl neben Eisen Filme von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Vff. meint, daß MÜLLERS Theorie (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. [1935.] 641) zur Passivierung auch hier angewandt werden könnte. (Nature [London] 163. 763—64. 14/5. 1949. Univ. of Melbourne, Chem. Dep.)

STUDT, 142

J. Bouehard, *L'Émission électronique*. Paris: Librairie de la radio. 1949. (159 S.) fr. 410,—.

Ss. W. Pfitzyna, *Physikalische Erscheinungen in der Oxydkathode*. „Gegenwärtige Probleme der Physik“. Leningrad-Moskau, Gostechisdat. 1949. (136 S.) 4 Rbl. 95 Kop. [russ.]



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

W. Döring, *Die Geschwindigkeit und Struktur von intensiven Stoßwellen in Gasen*. Der Druckgradient einer ebenen Verdichtungswelle in einem Gas wird mit fortschreitender Zeit immer größer, bis eine Stoßwelle mit nahezu un stetigem Druckanstieg entsteht. Nach HUGONIOT besteht dann nicht mehr die n. Adiabatenbeziehung, sondern mit der Kompression ist eine Zunahme der Entropie verbunden. Vf. diskutiert den Zusammenhang zwischen Druck u. D. mit Hilfe der HUGONIOT-Gleichung unter Berücksichtigung der Ionisation u. Dissoziation. Eine quantitative Auswertung gelingt bei N<sub>2</sub> bis zu Endtemp. von 20000°. Die Struktur einer Stoßwelle muß in drei Zonen getrennt angenommen werden. Wegen einer Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung tritt in intensiven Stoßwellen ein ausgeprägtes Maximum der der Translationsenergie entsprechenden Temp. auf. (Ann. Physik [6] 5. 133—50. 1949. Braunschweig, TH, Lehrst. für theoret. Physik.)

SPEER. 148

E. L. Andronikaschwili, *Über die Wärmeübertragung in Helium II*. Analyse einer Reihe von aus der Literatur entnommenen Meßergebnissen der Wärmeübertragung im He II. Die Grenzen der Anwendbarkeit der Theorie von LANDAU auf die Erscheinungen der Wärmeübertragung u. der Bewegung der n. Komponente von He II werden festgestellt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 535—42. Juni 1949. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

G. SCHMIDT. 150

C. T. Lane, Henry A. Fairbank, L. T. Aldrich und Alfred O'Nier, *Über das <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He-Gleichgewicht unterhalb des λ-Punktes*. Vf. diskutieren zunächst die bisher vorliegenden Unters. zur Best. der Verteilung von <sup>3</sup>He zwischen der fl. Phase u. der Dampfphase von <sup>4</sup>He im Gebiet unterhalb des λ-Punktes. Vf. führen aus, daß die bisher angewandten „klass.“ Methoden im Falle des Gleichgewichtes <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He nicht zu genauen Gleichgewichten führen können. Dies beruht auf den extrem ungewöhnlichen Eigg., welche das Lösungsm., das fl. He II, besitzt. In dem Gebiet des fl. He I, wo das Lösungsm. n. fl. Eigg. besitzt, liefern die klass. Methoden befriedigende Ergebnisse. Vf. besprechen ausführlich die maskierenden Einflüsse der klass. Methoden u. beschreiben eine neue Meth., die vollkommen von der früheren abweicht. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Sie wurden mit den Ergebnissen früherer Messungen verglichen. So ergab z. B. ein Vers., bei dem angereichertes He benutzt wurde, für das Verhältnis <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He in der Dampfphase C<sub>v</sub> zu dem in der fl. Phase C<sub>l</sub> C<sub>v</sub>/C<sub>l</sub> = 97, während bei früheren Messungen ≈ 3 gemessen worden war. (Physic. Rev. [2] 75. 46—50. 1/1. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor. and Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 150

K. Wieland und A. Herzog, *Thermische Dissoziation und thermodynamische Eigenschaften von HgJ<sub>2</sub> und HgJ in Dampfphase*. BRAUNE u. KNOKE (C. 1931. I. 2157) führten ihre Messungen der therm. Dissoziation der Hg-Halogenide zwischen 500 u. 1200° ausschließlich auf das Dissoziationsgleichgewicht HgX<sub>2</sub> = Hg + X<sub>2</sub> (1) zurück. Andererseits konnte WIELAND (C. 1933. I. 1582) im überhitzten Dampf der HgJ<sub>2</sub>-Moll. das Absorptionsspekt. des HgJ-Radikals auffinden, was darauf hindeutet, daß auch ein Zerfall nach HgX<sub>2</sub> = HgX + ½ X<sub>2</sub> (2) in Erscheinung tritt. Zur Aufklärung dieser Diskrepanz wird das therm. Gleichgewicht des HgJ<sub>2</sub> zwischen 1000 u. 1180° absorptionsspektrograph. näher untersucht u. das vollständige Gleichgewicht 1 + 2 dieser Substanz in Dampfphase thermodynam. statist. berechnet. Da der Extinktionskoeff. ε des Radikals HgJ unbekannt ist, läßt sich aus den UV-Absorptionsbanden lediglich die Änderung der Konz. in Abhängigkeit von Temp. u. Druck bestimmen. Die Konzentrationsänderung genügt jedoch zur Ermittlung der Dissoziationsenergie des Radikals beim Zerfall in die Atome HgJ = Hg + J, die sich zu ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> = 8220 cal/Mol ergibt. Zu einem ähnlichen Wert führt auch die Extrapolation einer Konvergenzstelle des Bandenspekt., so daß als wahrscheinlichster Wert 8300 ± 500 anzusehen ist. Die statist. Berechnung zeigt, daß der Partialdruck von HgJ im therm. Gleichgewicht außerordentlich klein ist (unter den Versuchsbedingungen ca. 10<sup>-3</sup>% des Gesamtdruckes), so daß der spektrograph. Nachw. nur infolge eines großen ε-Wertes möglich ist. Das Radikalgleichgewicht 2 fällt danach beim therm. Zerfall von HgJ<sub>2</sub> (u. analog von HgBr<sub>2</sub> u. HgCl<sub>2</sub>) prakt. neben 1 nicht ins Gewicht. Dies bedeutet, daß die Moll. HgX<sub>2</sub> unter anderen Moll. der Form AB<sub>2</sub> eine Sonderstellung einnehmen, die durch den großen Unterschied in der Abtrennungsenergie des 1. u. des 2. Halogenatoms bedingt ist. Die Bindungsenergie von JHg-J beträgt 60, die von Hg-J nur 8 kcal/Mol. Die Wärmetönung für die Rkk. 1 u. 2 mit X = J beträgt +33050 (± 300) u. 42500 cal/Mol. (Helv. chim. Acta 32. 889—900. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) REITZ. 152

K. Clusius und E. Schumacher, *Stationäre Flammen von leichtem und schwerem Wasserstoff bei Atmosphärendruck*. Um den Einfl. der Diffusion bei der Verbrennung in den so-



genannten „Diffusionsflammen“ von dem Mischeffekt am Düsenrand zu trennen, werden stationäre H<sub>2</sub>- u. D<sub>2</sub>-Flammen in Luft u. in O<sub>2</sub> miteinander verglichen. Als charakterist. Größe für die Flamme wird dabei ihre Oberfläche gewählt, die an Hand photograph. Aufnahmen bestimmt wird. Bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit ist die Flammenoberfläche innerhalb weiter Grenzen der verbrannten Molmenge proportional. Beim Umsatz gleicher Molmengen hat die D<sub>2</sub>-Flamme eine 1,23 mal größere Oberfläche als die H<sub>2</sub>-Flamme, während sie als reine Diffusionsflamme 1,375 mal größer sein sollte. Im unteren Teil der Flamme in der Nähe der Düse liegt eine mechan. Mischzone vor, deren Konturen sich bei H<sub>2</sub>- u. D<sub>2</sub>-Flammen gleichen Umsatzes decken. Diese Zone dürfte etwa bis zur Stelle des größten Flammendurchmessers reichen. Im oberen Teil der Flamme folgt dann eine reine Diffusionszone, in der das restliche Gas verbrennt. Höhe u. Oberfläche dieser Diffusionszone stehen bei D<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> in guter Übereinstimmung mit der Erwartung für reine Diffusion im Verhältnis 1,35—1,40. Eine 55 mm hohe H<sub>2</sub>-Flamme in Luft, die aus einer Pyrexdüse von 12,6 mm Weite brennt, wird durch Absaugen von Gasproben an verschied. Stellen der Flamme mit feinen Quarzcapillaren näher analysiert; die Kurven gleicher H<sub>2</sub>-Konz. werden gezeichnet. Es zeigt sich, daß in der mechan. Mischzone, die ca. 20% der Flammenhöhe einnimmt, bereits über 80% des H<sub>2</sub> verbrannt werden. (Helv. chim. Acta 32. 671—80. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) REITZ, 157

G. Whittingham, *Dritte Tagung über Verbrennung, Flammen und Explosionen*. Die im Sept. 1948 an der Univ. von Wisconsin abgehaltenen Tagung hatte besondere Unterr. über Oxydation in der Gasphase sowie über Raketen- u. Strahlantriebe zum Gegenstand. In der Zusammenfassung wurden behandelt: Zündung von Gasgemischen, Flammenfortpflanzung u. -stabilisierung, Kinetik u. Spektroskopie von Flammen u. Verbrennungsvorgängen, Verbrennung in Motoren u. Raketen, Verbrennung von Explosivstoffen, Thermodynamik von Flammgasen u. experimentelle Untersuchungsmethoden. (Fuel 28. 12—18. Jan. 1949. Leatherhead, Surrey, British Coal Utilisation Res. Assoc.)

SCHÜTZA, 157

Hans Behrens, *Flammenspektren und Kinetik von Radikalreaktionen*. In Flammen treten starke Banden der Radikale C<sub>2</sub> u. CH auf. Ersetzt man den O<sub>2</sub> durch NO, so verschwinden die C<sub>2</sub>-Banden, die von CH werden geschwächt. Neu treten CO- u. NH-Banden auf, dies entspricht offenbar den Rkk. C<sub>2</sub> + NO = CO + CN u. CH + NO = CO + NH. PANNETIER beobachtete eine ähnliche Schwächung der C<sub>2</sub>-Banden bei der Cyan-O<sub>2</sub>-Flamme durch Zusatz von Schwefeldampf. Dafür wird die Rk. C<sub>2</sub> + S<sub>2</sub> = 2CS verantwortlich gemacht. Der Unterschied im Verh. von O<sub>2</sub> u. S<sub>2</sub> wird darauf zurückgeführt, daß im S<sub>2</sub> die Einfachbindung energiet. stärker als die halbe Doppelbindung ist, während für O<sub>2</sub> das Umgekehrte gilt. Im Übergangszustand ist daher die Bldg. einer intermediären labilen Ringverb. mit dem S<sub>2</sub> sehr viel leichter als mit dem O<sub>2</sub> möglich. (Naturwiss. 36. 374. 1949. Dez. Weil/Rhein.)

SCHÜTZA, 157

Jean Verhoogen, *Thermodynamics of a magmatic gas phase*. Berkeley: Univ. of Cal. Press. 1949. (45 S.)

§ 1.—

Pierre Vernotte, *Thermochimie*. Paris: Service de Documentation et d'Information Technique de l'Aéronautique. 1949. (XXI + 459 S.)

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

George Antonoff, *Beweis für weitreichende Kräfte bei Capillarercheinungen*. Die capillare Steighöhe  $\Delta h$  einer Fl. ist abhängig von der Länge  $r$  der Capillare oberhalb des Meniskus. Z. B. beträgt  $\Delta h$  von reinem W. 4,5 für  $r = 0,1$  cm, um zwischen  $r = 0,1$  u.  $r = 0,2$  stark bis auf 6,8 anzusteigen u. dann prakt. konstant zu bleiben. Ähnliche Erscheinungen wurden auch für die Grenzfläche Bzl.-W. u. Ae.-W. beobachtet, nicht aber für Bzl. allein. Der Befund wird auf die Wechselwrkg. zwischen Fl. u. Festkörper (Unterschiede zwischen den Kräften innerhalb der Fl. u. zwischen Fl. u. Festkörper, Abhängigkeit der Dicke des Flüssigkeitsfilms an der Glaswand u. somit auch des wirksamen Capillarradius von der Reichweite der Kräfte) zurückgeführt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 1011—12. Nov. 1949.)

FUCHS, 165

Richard C. Tolman, *Die Oberflächendichte eines Stoffes an einer Flüssigkeits-Dampf-Grenze*. Die Verteilung eines Stoffes (die Oberflächendichte) in der Übergangsschicht zwischen einer Fl. u. deren Dampf wird untersucht. Dazu macht Vf. zuerst die notwendigen Voraussetzungen für die Anwendung der GIBBSschen u. VAN DER WAALSschen Gleichung, um brauchbare Werte zu erhalten. Die Bedingungen u. Wahl der Parameter u. Grenzwerte u. die Anwendung der so gefundenen Werte werden eingehend diskutiert u. in Tabellen zahlenmäßig angegeben. Die schließlich erhaltene Gleichung für die Oberflächendichte wird ausführlich besprochen u. gezeigt, daß die erhaltenen Werte größenordnungsmässig korrekt sind u. ein qualitativ richtiges Bild der Übergangsschicht zwischen Fl. u. deren



Dampf ergeben. (J. chem. Physics 17. 118—27. Febr. 1949. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, George Herbert Jones Chem. Labor.) JÄGER. 166

A. P. Brady, *Oberflächenfilme löslicher Netzmittel*. Es wurden die Filmdruck-Flächen-Diagramme von Filmen aus lösl. oberflächenakt. Reagenzien untersucht. Da solche Messungen nach den gewöhnlichen Methoden nicht auszuführen sind, ändert Vf. diese insofern ab, als er erstens als Substrat Salzlgg. (NaCl- u. CaCl<sub>2</sub>-Lsgg.) genügend hoher Konz. wählt, damit der Film unlösl. wird, u. zweitens muß die Kompression möglichst schnell ausgeführt werden, damit dem Film nicht genügend Zeit bleibt, um in die Lsg. einzudringen. Folgende, in einer Mischung von 67% Isopropanol u. 33% W. gelösten u. darauf auf den Salzlgg. ausbreiteten Verbh. wurden untersucht: *Aerosol OT* (Na-Di-2-äthylhexylsulfosuccinat), *Na-Dodecylsulfonat*, C<sub>14</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>18</sub>-Derivv. der *Na-Alkylsulfate* u. *E-607-Derivv.* [(N-Acyläthanolaminoformylmethyl)-pyridiniumchloride]. Vf. entwickelt eine besondere App., um die Messungen möglichst schnell ausführen zu können (innerhalb 1—10 Sek.) u. diskutiert die erhaltenen Kurven. Ersatz von CaCl<sub>2</sub> für NaCl hat keinen großen Einfluß. Beim Vgl. der erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen unlösl. Filme ist ersichtlich, daß die Filme unter den beiden Bedingungen nicht die gleichen sind. Die Oberflächenspannungs- u. Mikrotommessungen zeigen, daß bei einem gegebenen Oberflächendruck die Filme auf Lsgg. ungefähr die doppelte Fläche einnehmen wie solche auf Salzlösungen. Oberhalb der krit. Konz. stimmen die hier erhaltenen Resultate gut mit denen nach den Mikrotommessungen auf Lsgg. überein, dagegen nicht mit denen nach den Oberflächenspannungsmessungen. (J. Colloid Sci. 4. 417—24. Aug. 1949. Stanford, Calif., Stanford Res. Inst.) JÄGER. 166

Marie-Luise Exner, *Bestimmung der kritischen Konzentration der Micellenbildung des Natriumoleats mit Hilfe des Wien-Effekts*. Aus der Erhöhung der Leitfähigkeit unter dem Einfl. sehr hoher Feldstärken (WIEN-Effekt) bei koll. Elektrolyten versucht Vf. auf die krit. Konz. der Micellenbildg. zu schließen. Im speziellen Fall des Na-Oleats, in dem die krit. Konz. nicht durch Messung der Äquivalentleitfähigkeit ermittelt werden kann, da diese gleichmäßig abfällt, zeigt sich ein bes. starker Anstieg im Konzentrationsbereich zwischen 1,25 · 10<sup>-3</sup> mol. u. 1,50 · 10<sup>-3</sup> mol., ein Wert, der mit anderen Angaben befriedigend übereinstimmt. Ab 1,5 · 10<sup>-3</sup> steigt der WIEN-Effekt gleichmäßig an, so daß bei höheren Konz. keine Micellenbildg. eintreten könnte. (Naturwiss. 35. 344. 1948 ausg. März 1949. Göttingen, III. Physikal. Inst.) SCHIPKE. 166

Ss. Karpatschew und E. Rodigina, *Eine Untersuchung der elektrocapillaren Erscheinungen an Zinn-Gold- und Wismut-Tellur-Legierungen*. Vff. messen bei 450° die Oberflächenspannung der beiden Systeme u. diskutieren die Bedingungen für das Auftreten stark ausgeprägter Minima u. Maxima der Oberflächenspannung für die fl. Systeme Sn-Au u. Bi-Te mit Hilfe der Theorie von ШУХОВИТЗКИ (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 19. [1945.] 337). Es wird gezeigt, daß im Falle einer positiven Abweichung des Verh. der Legierung vom Verh. der idealen Lsgg. ein Maximum, bei negativer Abweichung ein Minimum zu erwarten ist. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 23. 953—58. Aug. 1949. Swerdlowsk, Inst. für Chemie u. Metallurgie der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 167

I. I. Shukow und D. A. Fridrichsberg, *Elektrokinetische Charakteristik von Capillarsystemen*. 1. Mitt. *Oberflächenleitfähigkeit*. Messungen an Kolloidum- (r = 4—50 µm) u. bei 800—850° gebrannten keram. Diaphragmen (r = 116—275 µm) in Lsgg. von 1, 1,5, 2,5 u. 10 mMol KCl/Liter ergeben unabhängig von Porendurchmesser u. Verdünnung der Lsg. einen prakt. konstanten Wert der spezif. Oberflächenleitfähigkeit K. Der mittlere K-Wert beträgt bei Kolloidum 0,16 · 10<sup>-9</sup> u. bei Keramik 1,3 · 10<sup>-9</sup> Ohm<sup>-1</sup>. Der mit sinkender Porengröße u. mit der Verdünnung ansteigende Wirkungskoeff. des Diaphragmas  $\alpha = \kappa_v + \kappa_s/\kappa_v$  ( $\kappa_v$  = Leitfähigkeit der Lsg.,  $\kappa_s$  = Oberflächenleitfähigkeit) charakterisiert die spezif. Oberfläche kinet., während  $\kappa_s$ , unabhängig von der Konz. u. mit der Porengröße ansteigend, diese geomet. charakterisiert. Der von der Konz. unabhängige Strukturkoeff.  $\beta$  zeigt die Vervielfachung des Diaphragmawiderstandes infolge Verringerung des „wahren Querschnitts“ an. Im grobporigen Diaphragma ist in der 0,001nKCl-Lsg.  $\alpha < \beta$ . Bei sinkender Porengröße steigt  $\alpha$  an, im Gebiet 7—30 µm wird  $\alpha > \beta$  u. der Effekt der „capillaren Supraleitfähigkeit“ beobachtet. Trotz des weiteren  $\alpha$ -Anstiegs verschwindet dieser Effekt bei der weiteren Verringerung der Porengröße, da infolge des sprunghaften  $\beta$ -Anstieges  $\alpha < \beta$  wird. Ebenso verschwindet der Effekt mit steigender Konzentration. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 163—71. Mai/Juni 1949. Leningrad, Univ., Chem. Fakultät.) LEBTAG. 167

H. G. Bungenberg de Jong und H. J. van den Berg, *Elastisch-viscose, KCl enthaltende, Oleatsysteme*. 1. Mitt. *Messung der elastischen Eigenschaften. Abhängigkeit der Periode und Dämpfung von der Temperatur*. Bei der Unters. der Schwingungsdauer T von Oleatsolen mit einem zur Komplexkoazervation unzureichendem KCl-Geh. in Abhängigkeit von den



verschied. Einflüssen ergab sich eine Proportionalität zwischen Schwingungsdauer u. Radius der benutzten sphär. Gefäße (Rundkolben). Hinsichtlich der Abhängigkeit der Schwingungsdauer vom Füllungsgrad zeigt sich, daß diese mit steigendem Wert des letzteren bis zu einem Maximum (bei 75—80%) zunimmt u. für 50% u. 100% Füllung prakt. gleich ist. Anwesenheit zahlreicher Luftblasen setzt T merklich herab. Infolge der hohen Viskosität dieser Systeme ist der Wärmeaustausch äußerst langsam. Neben der durch ruckartige Drehung der Kolben um 60° angeregten rotierenden Schwingung wurden auch Vers. mit der „quadrant.“ u. „meridionalen“ Schwingung (durch Pendellassen des Rundkolbens oder Eintauchen eines Glasstabes) angestellt u. die zur Hervorrufung derselben dienenden Vorr. beschrieben. Neben der Schwingungsdauer wurde auch die logarithm. Dämpfung u. die (von der Anregungsintensität bemerkenswert unabhängige) Gesamtzahl der sichtbaren Schwingungen (n) gemessen. Während T mit steigender Temp. nur wenig abnimmt, nimmt n erheblich ab, u. die Kurve für die Dämpfung zeigt einen Knick bei ca. 19°; oberhalb dieser Temp. erfolgt ein sehr steiler Anstieg. Zusatz von 0,02 mol. n-Butanol ergibt ein qualitativ gleiches Verhalten. Beim raschen Drehen einer Glasscheibe auf der Oberfläche eines solchen Oleatsols tritt unterhalb der Scheibe eine Trübung sowie Doppelbrechung an dieser Stelle auf. Ferner lassen sich bei der Rotations-schwingung eigentümliche Trübungsstellen beobachten. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 1197—1210. Dez. 1948.) HENTSCHEL 173

J. M. Burgers, *Gedämpfte Schwingungen bei einer aus elastischer Flüssigkeit bestehenden Kugel*. Zur formelmäßigen Wiedergabe der von BUNGENBERG DE JONG (vgl. vorst. Ref.) an Oleatsolen beobachteten Schwingungserscheinungen kann man von den von LAMB für die Schwingungen einer elast. Fl. in einem kugelförmigen Gefäß abgeleiteten Beziehungen ausgehen. Gleichzeitig wird für die Rotations-schwingung, die quadrant. u. meridionale Schwingungsart die Dämpfung berechnet, wie sie durch einen viscosen Widerstand oder Relaxation elast. Spannungen oder Gleiten der Fl. an den Gefäßwänden entsteht. Die Ergebnisse stehen mit den experimentellen Beobachtungen in guter Übereinstimmung. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 1211—21. Dez. 1948.) HENTSCHEL 173

H. G. Bungenberg de Jong und H. J. van den Berg, *Elastisch-viscose, KCl enthaltende Oleatsysteme*. 2. Mitt. a) *Schwingungsdauer und logarithmische Dämpfung als Funktion des Kugelradius für ein System mit 1,2% Oleat in 1,52nKCl + 0,08 nKOH bei 15 und 23°*. b) *Schermodul und Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur*. (L. vgl. vorvorst. Ref. A<sub>1</sub> einem in Rundkolben mit verschied. Radien enthaltenen Oleatsyst., das neben 1,2% Oleat noch 1,52nKCl u. 0,08nKOH enthält, werden nach einer in einer früheren Mitt. beschriebenen Meth. Messungen der Schwingungsdauer u. der logarithm. Dämpfung bei 15 u. 23° ausgeführt; die Schwingungsanregung erfolgt dabei durch Rotation bzw. in einem Meridian oder Quadranten. Hierbei ergab sich, daß Schwingungsdauer u. logarithm. Dämpfung dem Gefäßradius proportional verlaufen; dies beweist, daß man bei beiden Temp. die Dämpfung der elast. Schwingungen des Oleatsyst. der Relaxation der elast. Spannung, wie sie durch eine einzige u. konstante Relaxationszeit gek. ist, zuschreiben muß. Schermodul u. Relaxationszeit lassen sich auf Grund der von BURGERS aufgestellten theoret. Formeln berechnen. Der Schermodul  $G_2$  hängt nur wenig von der Temp. ab u. beträgt 45 dyn/cm<sup>2</sup> bei 15° u. 47 dyn/cm<sup>2</sup> bei 23°. Größer ist die Änderung in der Relaxationszeit  $\lambda$  mit 2,4 sec bei 15° u. 1,1 sec bei 23°. Wird die Schwingung bei Anregung durch Rotation, im Meridian u. Quadranten mit den Indices 0 bzw. 1 u. 2 bezeichnet, so liegen die experimentellen Werte für  $T_0/T_1 = A_0/A_1$ ;  $T_0/T_2$ ,  $A_0/A_2$  sehr nahe (bis auf 1—2% bei den theoret. Werten für  $T_0/T_1 = A_0/A_1 = 1,28$  u.  $T_0/T_2 = A_0/A_2 = 1,56$ ). Unter Benutzung früherer Ergebnisse werden die Kurven für den Temperaturverlauf von  $G$  u.  $\lambda$  gezeichnet. Der Schermodul zeigt einen nur ganz allmählichen Anstieg. Die Relaxationszeit nimmt ab, wobei die Kurve aus 2 fast gradlinigen Teilen besteht, die bei ca. 19° zusammenstoßen. Oberhalb 20° ist der Temperaturkoeff. von  $\lambda$  ca. 5—6mal so groß wie unterhalb 19°. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 15—27. Jan. 1949.) HENTSCHEL 173

H. G. Bungenberg de Jong und H. J. van den Berg, *Elastisch-viscose, KCl enthaltende Oleatsysteme*. 3. Mitt. *Die elastischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Oleatkonzentration bei 15° und konstanter KCl-Konzentration*. (2. vgl. vorst. Ref.) Eine Unters. der elast. Eigg. in Abhängigkeit von der Oleatkonz. ergab folgende Regeln: die Frequenz bei rotierender Schwingung in völlig gefüllten sphär. Gefäßen mit konstantem Radius R ist eine lineare Funktion der Konz. an Oleat  $c_{ol}$ , sie erreicht den Nullwert bei einer Konz. von 0,09%. Der elast. Schermodul verläuft proportional zu der Größe  $H = (c_{ol} - 0,09\%)^2$ . Die Größe  $T/2A$  ( $T$  = Schwingungsdauer,  $A$  = logarithm. Dämpfung) besitzt für das Syst. mit 1,2% Oleat die Bedeutung einer Relaxationszeit, verliert sie aber, wenn die Konz. unter 0,9% absinkt. Um zu einer vollständigen Beschreibung des elast. Verh. für das zuletzt erwähnte Konzentrationsgebiet zu gelangen, wurden folgende Einflüsse



mit dem 0,6%ig. Oleatsyst. untersucht: die Schwingungsdauer ist anscheinend dem Radius des sphär. Gefäßes proportional, während die logarithm. Dämpfung davon unabhängig ist. Bei Prüfung der Abhängigkeit von  $T$  u.  $\lambda$  von der Schwingungsart (rotierend, im Meridian oder im Quadranten) haben die Quotienten  $T_0 : T_1$  u.  $A_0 : A_1$  den Wert 1,28, die Quotienten  $T_0 : T_2$  u.  $A_0 : A_2$  den Wert 1,56, den gleichen wie bei den infolge Relaxation gedämpften Schwingungen. Die obigen Ergebnisse stehen mit dem von BURGERS behandelten theoret. Fall über Schwingungen eines elast. Mediums, das an den Wänden eines sphär. Gefäßes gleitet, in Übereinstimmung. Es lassen sich vier Gebiete der Oleatkonz. unterscheiden: I. von 0—0,09%, wo keine elast. Erscheinungen auftreten; II. von 0,09—0,87%, wo  $\lambda$  von  $R$  unabhängig ist; III. von 0,87—1,1%, wo die Beziehung zwischen  $\lambda$  u.  $R$  ihren Charakter ändert; IV. oberhalb 1,1%, wo  $\lambda \sim R$ . Die Größen  $G$  u. entweder  $\lambda$  oder  $\kappa$  sind Funktionen der Oleatkonz., wobei man im Bereich II, III u. IV eine gleiche Beziehung für  $G \sim (c_{01} - 0,09)^2$  erhält. Die für die Dämpfung in IV charakterist. Relaxationszeit  $\lambda$  nimmt mit der Oleatkonz. zu; für den Reibungskoeff.  $\kappa$ , der für das Gleiten im Konzentrationsbereich II entscheidend ist, gilt die gleiche Konzentrationsabhängigkeit wie für  $G$ . (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 99—112. Febr. 1949.) HENTSCHEL. 173

Anne-Marie Blget, *Étude d'un gel chimiquement indifférent*. Paris: Masson. 1949. (43 S.)

W. S. Bugakow, *Diffusion in Metallen und Legierungen. „Gegenwärtige Probleme der Physik“*. Leningrad-Moskau, Gostechisdat. 1949. (212 S.) 7 Rbl. 40 Kop. [russ.]

### A<sub>5</sub>. Strukturforschung.

Heinz Jagodzinski, *Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenzen*. 1. Mitt. *Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten*. Es wird eine allg. Theorie der Röntgenstreuung durch Kristalle entwickelt, die in zwei Translationsrichtungen Ordnung, in der dritten Richtung aber Unordnung haben. Die Lsg. des Problems wird durch die Reichweite der Wechselwrkg. zwischen der Anordnung benachbarter Schichten beeinflusst. Allg. Gleichungen wurden für eine Reichweite von einer Schicht entwickelt. Wenn die Wahrscheinlichkeit von Fehlern klein ist, dann treten nahezu geordnete Strukturen auf. Diese geordneten Strukturen wurden für eine Reichweite bis zu sechs Schichten bestimmt. Es wird gezeigt, daß der wahrscheinlichste Schichtentyp, der aus mehr als sechs Schichten von dichtestgepackten Atomen besteht, der SiC(I)-Typ mit 15 Schichten ist. Die Reichweite von 6 Schichten scheint schon hart an der Grenze zu liegen, die man überhaupt als obere Grenze für die ordnenden Kräfte im Kristall setzen kann, denn Übersichtsaufnahmen an SiC-Strukturen ergaben, daß in den Fällen, in denen die 15-Schichtstruktur auftrat, auch immer ein relativ hoher Fehlordnungsgrad zu beobachten war. (Acta crystallogr. [London] 2. 201—07. Aug. 1949. Marburg, Univ., Mineralog. Inst.) GOTTFRIED. 181

Heinz Jagodzinski, *Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenzen*. 2. Mitt. *Berechnung der fehlgeordneten dichtesten Kugelpackungen mit Wechselwirkungen der Reichweite 3*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorst. referierten Arbeit entwickelte allg. Theorie der Röntgenstreuung durch eine eindimensional angeordnete Struktur wird auf den speziellen Fall von dichtestgepackten Strukturen angewandt, die einen „Dreischichteneinfl.“ auf die Anordnung der benachbarten Ebenen haben. (Acta crystallogr. [London] 2. 208—14. Aug. 1949.) GOTTFRIED. 181

Heinz Jagodzinski, *Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenzen*. 3. Mitt. *Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen*. (2. vgl. vorst. Ref.) An Hand von drei Beispielen (Wurtzit, Graphit u. SiC) wird gezeigt, daß mit Hilfe der früher ausgeführten Berechnungen ein quantitativer Vgl. der Intensitäten auf den Gitterstäben möglich ist. (Acta crystallogr. [London] 2. 298—304. Okt. 1949.) GOTTFRIED. 181

J. M. Bijvoet, *Phasenbestimmung bei der direkten Fourier-Synthese von Kristallstrukturen*. In dem Kristall  $A_1R$  sei die  $A_1$ -Lage bekannt, nicht aber die Phase der Strukturamplitude  $F$ . Führt man nun die isomorphe Substitution  $A_2R$  durch, so läßt sich aus  $F(A_1R)$ ,  $F(A_2R)$  u.  $F(A_1 - A_2)$  die Phase berechnen bis auf ihr Vorzeichen. Um dieses zu bestimmen, kann man von der anomalen Streuung eines Atoms für Wellenlängen gerade jenseits der K-Absorptionsgrenze Gebrauch machen. Ist die anomale Phasenverschiebung durch  $A$  gleich  $\delta$ , dann hängt die experimentelle Amplitudenbetragsdifferenz von  $\varphi + \delta$  oder  $\varphi - \delta$  ab. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 313—14. April 1949. Utrecht, Rijksuniversiteit, Van't Hoff Labor.) SCHUBERT. 181

P. D. Dankow und D. W. Ignatow, *Elektronographische Untersuchung der Kupferoxydation bei erhöhten Temperaturen*. Elektrolytkupferproben werden in Zeiträumen von einigen Minuten bis 2,5 Stdn. einer Oxydation durch Luft bei 200° ausgesetzt u. sodann in einer 55 cm-Kammer nach dem Reflexverf. untersucht. Aus der Intensität, mit der



die einzelnen Phasen in der Aufnahme enthalten sind, wird auf den Aufbau der Oxydhäuten geschlossen. Ein Viertel der Oxydhaut besteht aus *Tenorit* u. drei Viertel aus *Cuprit*. Die Auffüllung des Cuprit mit Sauerstoff variiert von 33—50 At.-%. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 234—37. Mai/Juni. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) SCHUBERT. 184

N. A. Toropow, Je. A. Porai-Koschitz und A. I. Borissenko, *Feste Lösungen im System CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Die Unters. des Syst. CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch DEBYE-Aufnahmen ergibt die Existenz einer Zwischenphase von *Kobaltferrit*, CoO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das Spinellstruktur aufweist. Während Kobaltferrit u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen gegenseitigen Löslichkeitsbereich haben, ergibt sich für CoO bei einer Glühbehandlung bei 1100° keine Löslichkeit im Kobaltferrit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. 905—08. 11/6. 1949. Allunions-wiss. Forschungsinst. „Giprozement“.) SCHUBERT. 195

N. W. Agejew und L. N. Gussewa, *Experimentelle Untersuchung der Elektronendichte in Kristallen*. 4. Mitt. *Elektronendichte in NiAl*. (Vgl. C. 1949. I. 1210.) Aus Pulveraufnahmen wird der Betrag der Strukturamplitude einer Legierung in der Nähe der Zus. NiAl bestimmt. Für sechs Richtungen der Elementarzelle vom CsCl(B2)-Typ wird die Elektronendichte berechnet bei einer Rechentemp. von 10000°. Die Elektronen sind zwischen den Atomrümpfen nicht gleichmäßig verteilt, sondern auf den kürzesten Abständen Ni-Al u. Ni-Ni finden sich Brücken erhöhter Elektronendichte von 0,9 bzw. 0,4 Elektronen je Å<sup>3</sup>. Die niedrigste Elektronendichte von 0,2 Elektronen je Å<sup>3</sup> wird zwischen zwei benachbarten Al gefunden. Es werden Schlüsse auf den Bindungszustand gezogen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 225—33. Mai/Juni. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) SCHUBERT. 197

W. I. Lichtman und Je. K. Wenstrem, *Einfluß der Dimensionen der metallischen Einkristalle auf das Aussehen des Ausdehnungsdiagramms und auf die Größe der durch den Adsorptionseffekt hervorgerufenen Festigkeitserniedrigung*. Sn-Einkristalldrähte mit Durchmessern von 0,4—2,0 mm u. verschied. Längen wurden auf dem POLANYI-App. mit der Geschwindigkeit 5%/Min. gedehnt. Die Einspannung geschah durch Festlöten mit WOOD-Legierung in Glasröhrchen. Bei kleinem Verhältnis Länge zu Durchmesser waren der Fließbereich u. der Bereich der plast. Verformung vergrößert. Die Erleichterung des Fließens wird durch Vermehrung der Mikrospalte in der oberflächenschicht erzeugt, die durch die ungleichmäßige Spannungsverteilung verursacht ist. — Durch Bestreichen der Probenoberfläche mit in Vaseline gelöster Ölsäure (0,2%) steigt die Plastizität besonders stark bei den kurzen Kristallen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. 881—83. 11/6. 1949. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für disperse Systeme.) SCHUBERT. 200

J. D. Eshelby, *Über Verrückungen einheitlicher Geschwindigkeit in elastischen Medien*. FRANK hatte die Bewegung von Druckverschiebungen in elast. Medien diskutiert. Hiervon ausgehend leitet Vf. einen Ausdruck für die Verrückung in einem isotropen, elast. Medium ab, welches an seinen parallel zur x-Achse verlaufenden Rändern eine einheitliche Verrückungsgeschwindigkeit  $c$  besitzt. Ist  $c = 0$ , so red. sich die Lsg. auf den von BURGERS angegebenen Fall einer stationären Randverschiebung. Wenn  $c$  sich  $c_2$ , der Schubwellengeschwindigkeit im betrachteten Medium nähert, wird die Energiedichte unendlich. Daher bedeutet diese Geschwindigkeit einen Grenzwert, der auch durch Anwendung beliebig hoher Kräfte nicht erreicht werden kann. Zur Verfeinerung berücksichtigt Vf. weiter die Atomstruktur des Mediums analog der von PEIERLS u. NABARRO für die stationäre Verrückung angewandten Methode. Die so erhaltene Lsg. differiert nur in einem engen Bereich von wenigen Atomabständen von den betrachteten Zentren von der I. Lösung. Die Größe dieses Bereiches ist von  $c$  abhängig u. verschwindet, wenn  $c = c_1$ , der Geschwindigkeit der RAYLEIGH-Wellen. Sie kann negativ werden, wenn  $c_1 < c < c_2$ . Vf. sieht daher in  $c_1$  die eigentliche Grenzgeschwindigkeit, die jedoch nur wenig von  $c_2$  abweicht:  $c_1 = 0,9 \cdot c_2$ . Wendet man die gleiche Meth. auf Druckverschiebungen an, so ergibt sich im rein elast. Falle der schon von FRANK abgeleitete Ausdruck. Eine entsprechende PEIERLS-NABARRO-Berechnung zeigt, daß der zu berücksichtigende Mikrobereich proportional zu  $(1 - c^2/c_2^2)^{1/2}$  ist. Dieses „relativist.“ Verh. steht in Einklang mit den Ergebnissen von FRENKEL u. KONTOROWA über ihr eindimensionales Verrückungsmodell. (Proc. phys. Soc., Ser. A 62. 307—14. 1/5. 1949. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.) SPEER. 200

L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, traduit de la seconde édition. Paris: Presses Universitaires de France. 1949. (XVI + 430 S. m. Abb.) fr. 1900,—.

Frederick Seltz, *Théorie moderne des solides*. Paris: Masson. 1949. (IX + 764 S.) fr. 3600,—.



## B. Anorganische Chemie.

Robert Klement, *Anwendung von Harzaustauschern zur präparativen Darstellung freier Säuren und ihrer Salze*. Die bereits von WIESENBERGER (C. 1943. I. 307) u. vom Vf. (C. 1949. I. 1147) für analyt. Zwecke angewandten Harzaustauscher eignen sich auch für die präparative Darst. sonst nur über ihre Ba-, Pb-, Ag- oder andere Schwermetallsalze zugänglicher Anorg. u. organ. Säuren. Als Beispiel für diese Darstellungsmeth. werden vom Vf. angeführt: *Rhodanwasserstoffsäure*, *unterphosphorige Säure*, *Monoamidophosphorsäure* u. *Triphosphorsäure*. Zur Darst. dieser Säuren läßt man die wss. Lsg. ihrer Alkalisalze durch eine mit HCl vorbehandelte Schicht eines Kationenaustauschers, z. B. *Wofatit KS*, laufen u. erhält eine wss. Lsg. der entsprechenden freien Säuren. Aus diesen so erhaltenen Lsgg. lassen sich entweder die wasserfreien Säuren durch Eindampfen oder sonst schwer zugängliche Salze der betreffenden Säuren erhalten. (Z. anorg. Chem. 260. 267—72. Nov. 1949. München.) FRETZDORFF. 263

R. M. Barrer, *Herstellung einiger kristalliner Wasserstoffzeolithe*. Das für gewisse Zeolithe (*Mordenit* u. *Chabasit*) brauchbare Verf. besteht darin, daß man zunächst den entwässerten Zeolith im Bombenrohr bei 300° 24 Stdn. in NH<sub>4</sub>Cl-Dampf erhitzt u. gegebenenfalls diese Behandlung wiederholt. Anschließend werden die so erhaltenen Ammoniumzeolithe stufenweise mit O<sub>2</sub> auf ca. 350° erhitzt, wobei nach Messungen des Druckabfalls eine Rk. der Art:  $4(-O-\dots NH_4^+) + 3O_2 = 4(-OH) + 6H_2O + 2N_2$  erfolgt u. sich die Wasserstoffzeolithe als krist. „Aluminokieselsäuren“ bilden. Die so hergestellten Prodd. besitzen hohes Adsorptionsvermögen für Gase. (Nature [London] 164. 112—13. 16/7. 1949. Aberdeen, Univ.) HENTSCHEL. 272

E. Cremer und F. Gatt, *Die Lage des Gleichgewichtes  $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$  bei verschiedenen Brenntemperaturen*. Aus den Molwärmern der drei Reaktionsteilnehmer u. den bekannten Bildungswärmern der drei Stoffe werden die Entropie- u. Enthalpiewerte u. die Gleichgewichtslagen für den Temperaturbereich 300—1200° absol. von 100 zu 100° berechnet. Die theoret. Dissoziationsstemp. ( $p_{CO_2} = 1$  at) liegt bei 350°. Aus Messungen anderer Autoren u. aus eigenen Verss. wird geschlossen, daß sich das Gleichgewicht sehr langsam einstellt. u. bisher experimentell noch nicht erreicht werden konnte. (Radex-Rdsch. 1949. 144—49. Juli. Innsbruck, Univ.) F. SCHUSTER. 296

I. Ss. Morosow und W. G. Kusnetzow, *Über die  $\gamma$ -Modifikation von Mangandioxyd*. Die  $\gamma$ -Modifikation des MnO<sub>2</sub> wird erhalten durch Oxydation von  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in wss. Lsg. mit gasförmigem Chlor. Es wird auf Grund von chem. Analyse, Röntgenaufnahmen, therm. Messungen u. Dichtemessungen gezeigt, daß  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> sich bei ca. 325° irreversibel in  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (Pyrolusit) umwandelt, wobei eine schwache Volumverminderung u. Wärmetönung (geringer exothermer Effekt) auftritt. Die Adsorption von Kationen aus Elektrolytlsgg. (BaCl<sub>2</sub> u. SrCl<sub>2</sub>) durch Pulver von  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> u.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ist gleich, sofern die Korngröße übereinstimmt. Das Gitter der  $\gamma$ -Modifikation ist tetragonal raumzentriert:  $a = 10,19 \text{ \AA}$  u.  $c = 8,075 \text{ \AA}$ .  $D. = 4,64$ . (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 343—53. Juli/Aug. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorg. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) SCHUBERT. 342

H. W. Dodgen und G. K. Rollefson, *Die Komplexe aus Eisen und Thorium mit Fluor in saurer Lösung*. Das Potential  $\Delta V$  der Fe<sup>++</sup>/Fe<sup>+++</sup>-Zelle (die Fe-Salze in Form der Perchlorate) wurde in Abhängigkeit von der Konz. an zugesetzter HF bei 25° gemessen. Die Ergebnisse werden unter der Annahme, daß in Lsg. die Komplexe FeF<sup>++</sup>, FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> u. FeF<sub>3</sub> vorliegen, diskutiert. Die Gleichgewichtskonstanten der Rkk.  $Fe^{+++} + HF \rightleftharpoons FeF^{++} + H^+$  bzw.  $FeF^{++} + HF \rightleftharpoons FeF_2^+ + H^+$  ergeben sich zu 189 bzw. 10,4. Ferner wurde  $\Delta V$  der gleichen Zelle, der aber neben HF noch Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zugesetzt wurde (je für verschied. Konz.) gemessen. Die Messungen deuten auf die Existenz der Komplexe ThF<sup>+++</sup>, ThF<sub>2</sub><sup>++</sup> u. ThF<sub>3</sub><sup>+</sup> hin. Die Gleichgewichtskonstanten der Rkk.  $Th^{+++} + HF \rightleftharpoons ThF^{+++} + H^+$  bzw.  $ThF^{+++} + HF \rightleftharpoons ThF_2^{++} + H^+$  bzw.  $ThF_2^{++} + HF \rightleftharpoons ThF_3^+ + H^+$  betragen  $4,5 \pm 0,5 \cdot 10^4$  bzw.  $650 \pm 15$  bzw.  $32 \pm 2$ . Das Löslichkeitsprod. von ThF<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O wurde zu  $5,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-8}$  bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2600—07. 16/8. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) FUCHS. 346

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Heinrich Neumann, *Notizen über die Mineralogie und Geochemie von Zink*. Nach einigen einführenden Betrachtungen über die geochem. Eig. des Zinks u. seine Beziehungen zu anderen Elementen (zweiwertiges Fe, Mg, Ga, Al, Nb, Cu, U, Sn) geht Vf. auf die Struktur der einzelnen Zinkminerale ein. *Zinkblende* u. *Wurtzit* (ZnS): Der Abstand zwischen Zn u. S beträgt in beiden Fällen 2,35 Å. *Zinkit* (ZnO): Abstand zwischen Zn u. O = 1,96 Å.



*Gahnit* ( $ZnAl_2O_4$ ): Normaler Spinelltyp. *Franklinit* ( $ZnFe_2O_4$ ): Konnte röntgenographisch nicht bestimmt werden. *Hetäroilit* ( $ZnMn_2O_4$ ): Die Koordination ist ebenfalls unbekannt. *Smithsonit* ( $ZnCO_3$ ): Isomorph mit den entsprechenden Fe- u. Mg-Mineralien Spateisen u. Magnesit, das einzige Mineral, das Zn in Sechser-Koordination enthält, *Willemit* ( $ZnSiO_4$ ): Abstand zwischen Zn u. O = 1,92 Å. *Hemimorphit* [ $Zn_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ]. *Hardystonit* ( $Ca_2ZnSi_2O_7$ ). *Larsenit* ( $PbZnSiO_4$ ). *Hodgkinsonit* [ $MnZn_2SiO_4(OH)_2$ ]: Struktur unbekannt. *Leukophöncit* [ $(Mn, Mg, Zn)_2Si_3O_{12}(OH)_4$ ]: Struktur unbekannt. Die beiden letzten Mineralien sind möglicherweise mit den entsprechenden Mg-Mineralien Norbergit u. Humit isomorph. Vf. stellt fest, daß Zn bei den meisten Mineralien in 4er-Koordination gebunden ist, mit Ausnahme von Smithsonit. Zn-Analogien zu der großen Anzahl von Ferromagnesium-Mineralien existieren nicht, weil Zn eine stark ausgeprägte Tendenz hat, kovalente, tetraed. ausgerichtete Bindungen einzugehen, während zweiwertiges Fe u. Mg meist Mineralien mit Ionenbindungen bilden, bei denen die Koordinationszahl wegen der Größe der Ionen 6 beträgt. Infolgedessen dürfte man annehmen, daß Zn besser bei den Mineralien in eine feste Lsg. gehen kann, bei denen es Elemente in 4er-Koordination ersetzen kann. Ein Überblick über die Mineralanalysen, die Zn enthalten, bestätigt das. Vf. bringt ferner Einzelheiten über Mineralien, die einen beträchtlichen Zn-Geh. aufweisen, u. zwar über *Stromeyerit* ( $CuAgS$ ), *Metacinnabarit* ( $HgS$ ), *Polybasit* ( $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ ), *Pearceit* ( $Ag_{16}As_2S_{11}$ ), *Fahlerz* [ $(Cu, Fe, Ag, Zn)_{12}(Sb, As)_4S_{13}$ ], *Germanit* [ $(Cu, Ge, Fe)(S, As)$ ], *Jamesonit* ( $Pb_4FeSb_6S_{14}$ ), *Zinckenit* ( $Pb_6Sb_{14}S_{27}$ ), *Danalith* [ $(Mn, Fe, Zn)_8Be_8Si_6O_{24}S_2$ ], *Chromit* ( $FeCr_2O_4$ ), *Zinkspinnell* [ $(Mg, Zn, Fe)Al_2O_4$ ], *Hausmannit* ( $MnMn_2O_4$ ), *Nigerit* [ $(Zn, Mg, Fe'')(Sn, Zn)_2(Al, Fe'')_{12}O_{23}(OH)_2$ ]. — Eine Ausnahme bilden einige Mineralien von Franklin u. Sterling Hill, wo Zn Elemente in 6er-Koordination vertritt, wie *Brucit*, *Pyrochroit*, *Zinkamphibol*, *Zinkolwin* (*Roepperit*) u. *Zinkpyroxen* (*Jeffersonit*). Vf. kommt zu dem Schluß, daß Zn also nicht wie die meisten gemeinen Elemente (Ionenverbindungen mit O, sondern kovalente Verbindungen eingeht. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 28. 575—81. Juni 1949. Leeds, Univ., Dep. of Geology.) RÖSING. 378

Arthur Holmes, *Das Alter von Uraninit und Monazit der Post-Delhi-Pegmatite von Rajputana*. Es wird zuerst über Analysen von Uraninit aus einem großen Pegmatitvork. in den Biotitgneisen bei Bisundni, Ajmer-Merwara berichtet. Der Geh. an Pb, U u. Th betrug 7,95, 72,9 bzw. 1,4%. Das Verhältnis Pb/U + Th ist 0,107 u. das Verhältnis U/U + Th 0,98. Aus diesen Daten ergibt sich ein scheinbares Alter von 730 Millionen Jahren. Die Isotopenanalyse des abgeschiedenen Pb ergab die folgenden Werte:  $^{204}Pb < 0,001$ ,  $^{206}Pb$  100,00,  $^{207}Pb$  6,39 u.  $^{208}Pb$  0,806. Der Prozentgeh. an radiogenem Pb wurde gefunden zu  $RaG = 7,416\%$ ,  $AcD = 0,474\%$  u.  $ThD = 0,06\%$ . Aus den Verhältnissen  $AcD/RaG = 0,0639$ ,  $RaG/U = 0,1017$ ,  $AcD/U = 0,0065$  u.  $ThD/Th = 0,0429$  errechnet sich als Alter 740, 733, 733 u. 935 Millionen Jahre. — Der untersuchte Monazit wurde aus einem Pegmatit bei Soniana, Mewar State, gesammelt. Die chem. Analyse ergab die folgenden Werte:  $Pb = 0,525\%$ ,  $U = 0,68\%$ ,  $Th = 16,45\%$ ,  $Pb/U + Th = 0,0306$ ,  $U/U + Th = 0,04$ ; hieraus ergibt sich ein scheinbares Alter von 620 Millionen Jahren. Die Pb-Isotopenanalyse lieferte die folgenden Daten:  $^{204}Pb = 0,008$ ,  $^{206}Pb = 13,58$ ,  $^{207}Pb = 1,03$  u.  $^{208}Pb = 100,00$ . Der Prozentgeh. an radiogenem Pb ist  $RaG = 0,062$ ,  $AcD = 0,0042$   $ThD = 0,457$ . Aus den Verhältnissen  $AcD/RaG = 0,0677$ ,  $RaG/U = 0,0912$ ,  $AcD/U = 0,0062$  u.  $ThD/Th = 0,0278$  errechnet sich ein Alter von 865, 660, 700 u. 613 Millionen Jahren. (Geol. Mag. 86. 288—302. Sept./Okt. 1949. Edinburgh, Univ.) GOTTFRIED. 378

P. Ss. Ssamodurow und I. D. Ssedletzki, *Zur Mineralogie der feuerfesten Tonschiefer der Bakssan-Lagerstätte im nördlichen Kaukasus*. Der Bakssan-Tonschiefer (I) besteht aus kryptokristalliner Tonsubstanz mit aleurit. Quarz (5—10%), farblosen Glimmerblättchen u. verkohlter Cellulose. F. 1680—1710°. Die therm., chem. u. mkr. Unters. erfolgte an Teilchen  $< 0,002$  mm. Die differenzierten Erhitzungskurven weisen bei 130—150° u. 580 bis 590° je einen endothermen Haltepunkt auf. Oberhalb 900° fehlt der exotherme Effekt. Bei ca. 700° tritt zusätzlich ein schwacher exothermer Effekt auf (organ. Substanz). Die Entwässerungskurven verlaufen ähnlich dem im Tschassow-Jar-Ton (II) festgestellten *Monothermit*. Die chem. Zus.  $0,16(K_2O + Na_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 3,08SiO_2 \cdot 1,91H_2O$  u.  $0,19(K_2O + Na_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 2,93SiO_2 \cdot 2,1H_2O$  entspricht dem des II-Monothermit. Der Brechungsindex des feinblättrigen Minerals beträgt 1,56—1,58, die Doppelbrechung ca. 0,021. Die Ergebnisse bestätigen, daß I zum Monothermit gehört. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 707—09. 11/2. 1949. Rostow a. Don, Molotow-Univ.) LEBTAG. 380

Erwin Nickel, *Bemerkungen zur Zwillingsbildung bei Plagioklasen*. Vf. erörtert an Beispielen das Auftreten u. das Zustandekommen von Ungleichheiten im Anorthitgeh. von einander zugeordneten Systemen von Plagioklas-Zwillingslamellen. Es wird daraus geschlossen, daß bei gerichteten Drucken wahrscheinlich nicht nur grobmechan. Ver-



biegungen stattfinden, sondern auch alternierende feinbauliche Veränderungen erfolgen, die zu alternierenden selektiven chem. Prozessen Anlaß geben. Manche Ungleichheiten im Anorithitgeh. von Zwillingindividuen mögen durch Entmischung entstanden sein. Für solche chem. ungleiche Zwillinglamellen wird der Namen „*perthitartige Zwillinge*“ vorgeschlagen; im Nachtrag zu der Arbeit werden an einem Beispiel ausführlich beschrieben. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 2. 176—88. 1949.) SPANGENBERG, 380

W. N. Schtscherbina, *Gipsbodenhorizont als einer der Faktoren der Bildung von gips-haltigen Lagerstätten*. Allg. Betrachtungen über die Entstehung der mittelasiat. gips-haltigen Lagerstätten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 703—06. 11/2. 1949. Geol. Inst. der Kirgis. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG, 384

N. I. Basilewitsch, *Grundlagen der Klassifikation des Chemismus der Bodengrundwasser der Barabin-Tiefebene*. Vf. begründet den Sodacharakter der Salinisation der Barabin-Tiefebene. Die Klassifikation erfolgt nach dem Geh. an Soda (I), der mit fortschreitender Mineralisation bei Anstieg des Geh. an Sulfat u. Chlorid absol. u. relativ fällt. Die höchst-mineralisierten Wasser sind prakt. I-frei. Die durch die Ggw. von I selbst bei hohen Mineralisationsintervallen bedingte hohe Alkalität unterscheidet diese Wässer von denen der Wüsten von Mittelasien u. Transkaukasien. Aus den Verhältnissen  $Cl'/SO_4''$  u.  $(Cl' + SO_4'')/HCO_3'$  wird eine Klassifikation der Wässer mit Unterteilung in Untertypen u. Gruppen aufgestellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. 889—91. Boden-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG, 393

John Stafford Brown, *Ore genesis. A metallurgical interpretation. An alternative to the hydrothermal theory*. London: T. Murby & Co. 1950. (204 S. m. Diagr.) 12 s. 6 d.

Edward Salsbury Dana, *Minerals and how to study them*. Rev. by Cornelius S. Hurlbut Jr. 3rd. ed. New York: John Wiley and Sons. 1949. (333 S.) \$ 3,90.

Karl-Gerhard Rehn, *Die orthitführenden Gesteine des Wildschapbachtals*. (Mittlerer Schwarzwald.) (80 gez. Bl.) 4° (Maschinenschr.) Freiburg, Naturwiss.-math. F., Diss. v. 13/5. 1948.

## D. Organische Chemie.

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

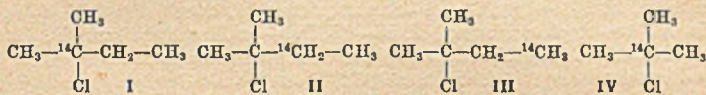
G. Salomon, *Reaktionen an der Doppelbindung*. 1. Mitt. *Polare Reaktionen*. Es wird vom Standpunkt der Elektronentheorie unter Berücksichtigung kinet. Verhältnisse eine Übersicht über das *Reaktionsvermögen von Olefinen*, bes. in polaren Rkk., gegeben. Die Reaktivität der Doppelbindung wird bestimmt durch die von Substituenten beeinflusste Verfügbarkeit u. Verteilung der  $\pi$ -Elektronen. Donatoreneigg. zeigen die Olefine z. B. bei der reversiblen Rk. mit  $J_2$  u. mit Ag-Salzen, die beide als Reagenzien auf verfügbare  $\pi$ -Elektronen brauchbar sind. Die ster. Hinderung durch große Alkylgruppen, welche dem Reaktionsvermögen der Doppelbindung entgegenwirkt, wird am Gleichgewicht von Alkylamin-Alkylbor-Komplexen dargelegt. Für die Beziehung zwischen Doppelbindungsstruktur u. Verfügbarkeit der  $\pi$ -Elektronen bildet die Addition von akt. O ein überzeugendes Beispiel. Ein relatives Maß für den Einfl. von Alkylgruppen auf das Reaktionsvermögen von Äthylenen liefert so die prakt. irreversible Addition von organ. Persäuren, u. in ähnlicher Weise die Umsetzung von Ozon mit verschied. weit methylierten Benzolen. Das Bild der ebenfalls nucleophilen ersten Stufe der Addition von Halogenen an alkylierte Olefine wird durch Neben-Rkk. gestört. Die Addition von Halogenwasserstoff kann auch als nucleophile Rk. des Olefins aufgefaßt werden; kinet. wird sie jedoch durch die Bldg. labiler Zwischenverbb. kompliziert. Die Regel von MARKOWNIKOFF u. ihre Ausnahmen werden aus Vorstellungen der Elektronentheorie abgeleitet. In Dreieringen befindet sich ein Teil der Bindungselektronen in einem Zustand, der dem von echten  $\pi$ -Elektronen nahekommt, wodurch der teilweise ungesätt. Charakter dieser Verbb. verständlich wird (z. B. Neigung zur Polymerisation, Umsetzung von Äthylenoxyden mit KJ u. a.). (Chem. Weekbl. 45. 621—27. 1/10. 1949. Delft, Rubber Stichting.) NAFZIG ER, 400

F. H. Pollard und R. M. H. Wyatt, *Reaktionen zwischen Formaldehyd und Stickstoffdioxid*. 1. Mitt. *Die Kinetik der langsamen Reaktion*. Die Kinetik der Rk. zwischen  $CH_2O$  u.  $NO_2$  wurde untersucht, wobei Temp. zwischen 118 u. 184° angewendet wurden. Die Rk. wurde manometr. verfolgt. Bis 160° ist die Rk. homogen u. die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den Partialdrucken. Reaktionsprodd. sind  $NO$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , vielleicht noch  $N_2$  u.  $N_2O$ , nicht jedoch  $H_2$ . Über 160° ändert sich der Reaktionsmechanismus u. bei noch höheren Temp. wird die Rk. explosiv. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden ebenfalls ermittelt. (Trans. Faraday Soc. 45. 760—67. Aug. 1949. Bristol, Univ., Dep. of Chem.) NOWOTNY, 400

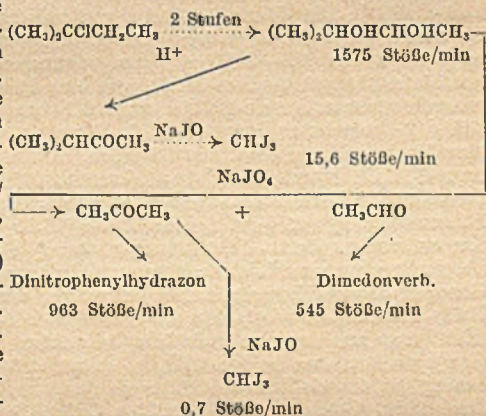


F. H. Pollard und P. Woodward, *Reaktionen zwischen Formaldehyd und Stickstoffdioxid*. 2. Mitt. *Die explosive Reaktion*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Temp. über 180° wird die Rk. zwischen  $HCHO$  u.  $NO_2$  explosiv. Vff. untersuchten die Rk. in diesem Bereich, wobei besonderer Wert auf die Analysen der Reaktionsprodd. gelegt wurde, deren Anteil in Abhängigkeit von der Temp. untersucht wurde. Das Verhältnis  $NO:N_2$  wächst mit steigender Temp., während der  $CO_2$ -Anteil etwa konstant bleibt. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wird angenommen, daß die explosive Rk. therm. Charakter hat. (Trans. Faraday Soc. 45. 767—70. Aug. 1949.) NOWOTNY. 400

Robert E. McMahon und Jack S. Hine, *Umlagerung von Kohlenstoffatomen in Alkyl-derivaten*. Vff., die sich zur Markierung bestimmter Stellen in den Moll. des künstlich radioakt.  $^{14}C$ -Isotops bedienen, untersuchen in dieser Arbeit die an 2-Methyl-2-chlor-



butan-2- $^{14}C$  (I) u. 2-Methyl-2-chlorpropan-2- $^{14}C$  (IV) unter Einw. von  $AlCl_3$  erfolgenden Umlagerungen. Die Aufspaltung der Kette des bei der Aufarbeitung zu 59% zurück-erhaltenen I u. seiner Isomeren erfolgte auf dem in folgendem Schema angegebenen Wege. Die Prüfung der aus den Kettenbruchstücken erhaltenen Verb. auf ihren Geh. an dem Isotopen wurde nach Verbrennung u. Überführung in  $BaCO_3$  durch Messung der Radioaktivität durchgeführt. Die angegebenen Werte bezeichnen die Zahl der Zählrohrstöße/Min. u. mg  $BaCO_3$ . Die Auswertung zeigt, daß der Austausch von C-Atomen hauptsächlich zwischen 2- u. 3-Stellung (II) u. in sek. Rk. in geringem Ausmaß zwischen 3- u. 4-Stellung (III) stattfindet. Bei der Verb. IV läßt sich nur unter drast. Bedingungen u. 1%ig. Ausbeute eine Wanderung des  $^{14}C$  in eine der Methylgruppen erzwingen. Über die abweichenden Versuchsergebnisse bei der Verwendung von  $AlBr_3$ , vgl. OTVOS, STEVENSON, WAGNER u. BEECK (C. 1949. II. 736). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1896—97. Mai 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem. and Labor. for Nuclear Sci. and Engineering.) ZOPFF. 400



I. Je. Neimark und R. Ju. Scheinfain, *Der Einfluß des Charakters der Porosität des Kieselgel-Katalysators auf die Reaktion der Dampfphasenhydrolyse von Chlorbenzol*. Vff. untersuchen den Einfl. der Porosität von  $SiO_2$ -Gelen (I) auf ihre katalyt. Aktivität im Prozeß der Hydrolyse von Chlorbenzol in der Dampfphase. Bei relativ niedriger Reaktionstemp. (500°) wird die höchste katalyt. Aktivität bei I mit großer innerer Oberfläche (viel Mikroporen von  $r < 2,5 \cdot 10^{-7}$  cm) beobachtet. Bei höheren Temp. (550—600°) zeigen solche I die höchste Aktivität, die neben großer spezif. Oberfläche (Mikroporen) auch genügend mittlere Poren ( $r = 2,5 \cdot 10^{-7}$  bis  $5 \cdot 10^{-4}$  cm) aufweisen, welche genügend rasche Diffusion der reagierenden Stoffe in das Korninnere u. der Reaktionsprodd. aus dem Korninnern ermöglichen. Es wurde festgestellt, daß mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit ein Teil der Oberfläche der freien Poren des feinporigen I für die Reaktionsteilnehmer unerreikbaar wird u. zum Auftreten des Effektes der Diffusionshemmung führt. Der Porositätscharakter von I beeinflusst nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit u. die Ausbeute der Prodd., sondern auch die Richtung der Rk.; bei feinporigen I werden mehr Neben-Rkk. beobachtet. Die durch die therm. Behandlung von I hervorgerufene Desaktivierung wird nicht nur durch die Entfernung einer bestimmten Menge von chem. gebundenem W., sondern auch durch die Änderung des Charakters der Porosität von I beim Erhitzen erklärt. Die feinporigen I verlieren ihre Aktivität bei niedrigerer Temp. als grobporige. Es wird angenommen, daß durch beginnende Rekristallisation zuerst die Wände der feinsten Mikroporen zerstört werden, wodurch die Größe der inneren Oberfläche des Katalysators abnimmt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 595—604. Mai 1949. Kiew, Pissarschewski-Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) V. FUNER. 400

John E. Baer und Marvin Carmack, *Die Ultravioletabsorptionsspektren aliphatischer Sulfide und Polysulfide*. Die UV-Absorptionsspektren ab 200  $m\mu$  von sorgfältigst gereinig-



tem *n*-Hexadecylmercaptan, -sulfid, -disulfid, -trisulfid u. -tetrasulfid in Hexan, sowie von S in A. u. Hexan werden aufgenommen. Mit wachsendem S-Geh. zeigen sich eine langwellige Verlagerung u. Verstärkung der Absorption. Das langwelligste Maximum jeweils wandert von 225  $\mu$  (Mercaptan) über 252  $\mu$  (Disulfid) nach 300  $\mu$  (Tetrasulfid). Das S-Spektr. deckt sich vom Sichtbaren bis ca. 320  $\mu$  mit dem des Tetrasulfides annähernd, zeigt eine Extinktion etwa gleicher Größenordnung mit letzterem, ist aber stärker gegliedert. Die Ergebnisse lassen sich deuten durch Konjugation der einsamen Elektronenpaare der S-Atome. Für lineare Polysulfidstrukturen sollten sich dann Analogien zu dem Absorptionsverh. der Polyene erwarten lassen.

Versuche: *n*-Hexadecylsulfid, aus dem Bromid u. Na<sub>2</sub>S in A., aus 95% ig. A.-Hexan, F. 58,2—58,5°. — *n*-Hexadecyldisulfid, durch Oxydation des Mercaptans mit J in A., aus Aceton Nadeln, F. 55—55,5°. — *n*-Hexadecyltrisulfid, Darst. nach CLAYTON u. ETZLER (C. 1947. 1652), aus dem Mercaptan u. SCl<sub>2</sub>, F. 42,0—42,6° (Hexan-Aceton). — *n*-Hexadecyltetrasulfid, ebenso mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus Hexan-Aceton gelbe Kristalle, F. 36,8—37,2° (J. Amer. chem. Soc. 71. 1215—18. April 1949. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engineering.) E. HOFFMANN. 400

H. J. Bernstein und D. A. Ramsay, Schwingungsspektren von *cis*- und *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und -C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Ultrarotspektren von nahezu isomerenreinem *cis*- u. *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. *cis*- u. *trans*-C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in gasförmigem u. fl. Zustand, sowie in Lsg. in CS<sub>2</sub> u. CCl<sub>4</sub>, wurde im Bereich von 400—3500 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Mit schon vorhandenen RAMAN-Daten kombiniert, erlauben diese Messungen eine Identifizierung sämtlicher 12 Grundschwingungsfrequenzen der *cis*-Moll. u. von 10 Normalfrequenzen der *trans*-Moleküle. Die restlichen 2 Frequenzen der *trans*-Moll. liegen unterhalb 400 cm<sup>-1</sup>, können aber aus Kombinationsfrequenzen bestimmt werden. Bei der 898 cm<sup>-1</sup>-Bande (CHCl-Torsion) des *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte die Feinstruktur teilweise aufgelöst werden. Sie hat nahezu die Struktur einer Senkrechtbande eines symm. Kreisels. Ihre Analyse liefert für das Trägheitsmoment I<sub>A</sub> ( $\ll$  I<sub>B</sub> u. I<sub>C</sub>) die Werte (16,15 $\pm$ 0,05) u. (16,23 $\pm$ 0,05) · 10<sup>-40</sup> g/cm<sup>2</sup> (für den unteren u. oberen Schwingungszustand). Die Konstanten der Potentialfunktion für die senkrecht zur Molekularebene erfolgenden Deformationsschwingungen der CHCl-Gruppen wurden berechnet. Mit Benutzung der von WOOD u. STEVENSON (C. 1941. II. 3048) bestimmten Werte für die Gleichgewichtskonstante der *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans*-Umwandlung erhält man aus den nun vollzählig bekannten Schwingungsfrequenzen die Energiedifferenz zwischen den beiden C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Isomeren bei 0° K zu 500 $\pm$ 30 cal/Mol. Um diesen Betrag ist das *cis*-Isomer stabiler als das *trans*-Isomere. (J. chem. Physics 17. 556—65. Juni 1949. Ottawa, Can., Nat. Res. Council.) W. MAIER. 400

W. Zwetkow und E. Frissman, Dynamische Doppelbrechung und die Relaxationszeit normaler Alkohole. Die nach den RAMAN-KRISHNAN u. PETERLIN-STUART-Gleichungen berechneten Werte der dynamopt. Konstanten M der *n*-Alkohole sind höher als die experimentellen Werte nach  $M = \Delta n/g \eta$  ( $\eta$  = Viscosität der Fl.,  $\Delta n$  = Differenz der 2 Hauptbrechzahlen beim Geschwindigkeitsgradienten  $g$ ), wobei die ersteren sich mehr dem experimentellen Wert nähern. Die theoret. Kurve dynam. Doppelbrechung-Kettenlänge nach PETERLIN-STUART deckt sich bis zur C-Zahl 10 mit der experimentellen. Bei großer C-Zahl steigt auch die Kurve nach RAMAN-KRISHNAN rascher an als die experimentelle Kurve. Die nach LEONTOWITSCH berechnete Relaxationszeit der Anisotropie der Fl.  $\tau$  ist bei den niederen Alkoholen von der Größenordnung 10<sup>-12</sup> Sek. u. zeigt gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der dielekt. Verluste. Mit der Verlängerung der Molekülkette steigt die Kurve zunächst stark an. Das geringe Absinken bei 18 u. 26 C-Atomen ist durch die geringere Viscosität der höheren Alkohole bedingt. Die  $\tau$ -Werte für die höheren Alkohole werden mit der Relaxationszeit aus der Dispersion der akust. Doppelbrechung der Kettenmoll. von Triglycerid verglichen. Die für das hydrodynam. Ellipsoidmodell erhaltenen  $\tau$ -Werte liegen um mehr als eine Größenordnung über den experimentellen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 49—52. 1/7. 1949. Leningrad, Shdanow-Univ., Physikal. Inst.) LEBTAG. 400

A. Raul Poggi und Giorgio Serchi, Halochromie einiger Ketonverbindungen. 2. Mitt. (1. vgl. Gazz. chim. ital. 79. [1949.] 80.) Die durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. = 1,84) hervorgerufene Halochromieerscheinung bei 2 Cycloketonen: 4-Methyl-2-*p*-toluylidencyclohexanon-1 u. 2,6-Di-*p*-toluylidencyclohexanon-1 wurde spektrograph. untersucht. Die der Arbeit befähigten Spektrogramme (aufgenommen mit Eisen u. Wolfram-Funken) lassen erkennen, daß durch die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Absorption nach längeren Wellenlängen hin verschoben wird. Das Verschwinden der Absorption im UV, das mit der Anlagerung der Schwefelsäure an die Doppelbindungen erklärt wird, ist bei der Diarylidenverb. deutlicher als bei der Monoarylidenverbinding. Bei großer Verdünnung wird der Effekt vernachlässigbar gering. — Bzgl. der Einzelheiten der Spektrogramme u. der Versuchstechnik wird auf das Original



verwiesen. (Gazz. chim. ital. 79. 119—23. Febr./März 1949. Florenz, Univ., Ist. di Chimica Organ.) V. DECHEND. 400

John D. Roberts, Elizabeth A. McElhill und Rose Armstrong, *Der elektrische Effekt der Trimethylsilylgruppe*. Aus den Dipolmomenten (gemessen in Bzl. bei 25°) von Trimethylsilylbenzol (I)  $\mu = 0,44$ , *p*-Fluortrimethylsilylbenzol (II) 1,69 u. *p*-Chlortrimethylsilylbenzol (III) 1,70 folgt, daß die Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe Elektronen an den Benzolring abgibt. Die Dissoziationskonstanten  $\alpha$  (in Einheiten von 10<sup>-2</sup>) folgender Säuren wurden in 50 Vol.-% W. + 50 Vol.-% A. bei 25° bestimmt: Benzoessäure (IV)  $\alpha = 1,78$ , *p*-Brombenzoessäure (V) 4,47, *m*-Brombenzoessäure (VI) 6,03, *m*-Nitrobenzoessäure (VII) 21,9, *p*-Nitrobenzoessäure 29,5, *p*-Methoxybenzoessäure 0,85, *p*-Toluylsäure (VIII) 1,15, *m*-Trimethylsilylbenzoessäure (IX) 0,96 u. *p*-Trimethylsilylbenzoessäure (X) 1,41. Für die HAMMETT'schen  $\sigma$ -Werte von IX u. X folgt hieraus  $-0,208$  bzw.  $-0,060$ . Weiter wurde von den substituierten Benzoessäuren die Umsetzungsgeschwindigkeit (Reaktionskonstante  $k$  in 1/Mol.Min.) mit Diphenyldiazomethan bei 30° in absol. A. auf Grund opt. Messungen bestimmt zu: *p*-Aminobenzoessäure  $k = 0,268$ , VIII 0,770, IV 1,04, X 1,05, IX 1,07, V 1,88, VI 2,51, VII 5,15 u. Salicylsäure 0,533. Für  $\sigma$  von IX u. X folgt hieraus  $-0,018$  bzw.  $-0,022$ . Für die aus  $\alpha$  bzw.  $k$  erhaltenen  $\sigma$ -Werte besteht also nur für X gute Übereinstimmung. Die  $\alpha$ - u.  $k$ -Werte zeigen, daß Si elektropositiver als C ist; daher ist der elektr. Einfl. der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe auf das Verh. der Moll. von anderer Art wie der einer Alkylgruppe. — I, Kp.<sub>30</sub> 98—99°;  $n_D^{25} = 1,4880$ ;  $D_4^{25} = 0,8680$ . III, Kp.<sub>20</sub> 98—100°;  $n_D^{25} = 1,5079$ ;  $D_4^{25} = 1,0034$ . — II, aus *p*-Fluorphenyl-MgBr (erhalten aus *p*-Fluorbrombenzol + Mg in Ae.) u. Chlortrimethylsilan in Ae., 24std. Erhitzen am Rückfluß, Eingießen in kalte NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., Abtrennen der Äthylätherschicht, Trocknen mit CaCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>60</sub> 92—93°;  $n_D^{25} = 1,4711$ ;  $D_4^{25} = 0,9452$ ; Ausbeute 91%. — *p*-Trimethylsilylphenyl-MgBr (XI), aus *p*-Bromtrimethylsilylbenzol u. Mg. — X, die Lsg. von XI in Ae. wurde mit zerkleinertem Trockeneis verrührt, bis die CO<sub>2</sub>-Entw. aufhörte, der Rückstand angesäuert u. mit Ae. extrahiert, Abdampfen des Ae., Behandeln des Rückstandes mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Filtrieren, Ansäuern, Umkristallisieren des Nd. in CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>O u. in PAe., F. 117—118°; Ausbeute 38%. — *m*-Chlortrimethylsilylbenzol (XII), ähnlich II aus *m*-Chlorjodbenzol über die Mg-Verb., Kp.<sub>23</sub> 97—102,5°;  $n_D^{25} = 1,5070$ ; Ausbeute 53%. — *m*-Trimethylsilylphenyllithium (XIII), aus XII u. Li in Ae. unter starkem Rühren (unter He-Atmosphäre). — IX, Aufgießen der Lsg. von XIII in Ae. auf Trockeneis, nach Verdampfen des CO<sub>2</sub> Zusatz von W. u. Extrahieren mit Ae., Ansäuern der wss. Lsg. u. Umkristallisieren des Nd. in Pentan, F. 113,7 bis 114,2; Ausbeute 47%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2923—26. 16/8. 1949. Cambridge 39, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Chem.) FUCHS. 400

R. Suhrmann, *Beziehungen zwischen dem chemischen Verhalten aromatischer Alkalimetalladditionsverbindungen und ihrem Elektronenemissionsvermögen bei Lichtbestrahlung*. An Additionsverb. des Naphthalins, Diphenyls mit Na, K u. Cs, sowie des Diphenyläthers mit K, Rb u. Cs wurde die Ausbeute an Photoelektronen je Lichtquant in Abhängigkeit von der Wellenlänge des bestrahlenden Lichts ermittelt. Es ergeben sich 2 Arten emittierender Zentren: die Additionsverb. der organ. Substanz an der Oberfläche des Alkalimetalls u. die an dieser adsorbierten Alkaliatome. Das kurzwellige Emissionsmaximum ist vom Alkalimetall unabhängig. Für das Auftreten dieser Bande wird das Valenzelektron des angelagerten Alkaliatoms verantwortlich gemacht, das angeregt wird u. seine Energie an ein freies Elektron abgibt. Je fester die Bindung des Alkaliatoms ist, desto größer ist die Anregungsenergie. Die Verb. sind um so dunkler gefärbt, je schwächer das Elektron gebunden ist. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 199—203. Aug. 1949. Braunschweig, TH, Inst. physikal. Chem.) STEIL. 400

A. N. Holden, C. Kittel, F. R. Merritt und W. A. Yager, *Mikrowellenresonanzabsorption in einer paramagnetischen organischen Verbindung*. Eine Mikrowellenresonanzabsorption wurde bei einer Frequenz von 24446 MHz u. Raumtemp. an dem freien Radikal ON(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, das infolge eines ungepaarten Elektronenspins paramagnet. ist, beobachtet. Die Verb. wurde nach dem Verf. von BANFIELD u. KENYON (J. chem. Soc. [London] 1926. 1612. 1929) hergestellt u. besteht aus roten Kristallen, die in pulverförmigem Zustande untersucht wurden. Es wurde ein außergewöhnlich starkes u. scharfes Resonanzmaximum (Halbwertsbreite = 20 Oersted) beobachtet, wie es bisher in der paramagnet. Resonanzabsorption noch unbekannt ist. Aus der Resonanzbedingung wird theoret. ein  $g$ -Wert nahe bei 2 errechnet, woraus zu schließen ist, daß Spin-Bahnmoment-Wechselwirkungen von untergeordneter Bedeutung sind. (Physic. Rev. [2] 75. 1614. 15/5. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) FAHLENBRACH. 400

A. Ss. Naumowa, *Die elektrische Leitfähigkeit und die Viscosität des Systems Essigsäure-Monochloressigsäure*. 4. Mitt. (3. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) [1949.] 1228.) Vf. bestimmte die elektr. Leitfähigkeit u. die Viscosität des Syst. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-



schrieben, das *Keten* (II) als Ausgangsstoff verwendet. Außerdem wird eine Vorschrift  $\text{CH}_3\text{ClCOOH}$  bei 40, 60 u. 75°. Die Kurve des Temperaturkoeff. der Leitfähigkeit weist ein Minimum bei 50 Mol-% auf, das auf eine Verb. der Zus.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$  hinweist. Die S-förmigen Viscositätskurven zeigen, daß diese Verb. in bezug auf die Viscosität eine Zwischenstellung zwischen den Viscositätswerten der Komponenten aufweist. Aus den abgeleiteten Differentialkurven der Viscosität ergeben sich ferner Andeutungen auf die Existenz von Dimeren der Monochloressigsäure u. der Essigsäure. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1435—42. Aug. 1949. Tomsk, Polytechn. Kirow-Inst., Labor. für physikal. Chemie.) AMBERGER. 400

Mary L. Kilpatrick, *Die Basen- und Säurestärke von Kakodylsäure in Wasser*. Die Basenstärke von  $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$  wird kinet. aus der Hydrolysesgeschwindigkeit von Äthylacetat bestimmt. Sie ergibt sich zu 37,3 bei der Ionenstärke 0,03. Die Säurestärke wird elektrometr. u. colorimetr. mit  $\gamma$ -Dinitrophenol als Indicator festgestellt, bei der Ionenstärke Null wird sie zu  $5,33 \pm 0,1 \cdot 10^{-7}$  gefunden. Die Daten gelten für 25°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2607—10. 16/8. 1949. Chicago, Ill., Univ.) SCHÜTZA. 400

Albert Kirmann und Théophile Yvernault, *Untersuchungen über die Elektrochemie organischer Lösungen*. 1. Mitt. *Messungen des Potentials der Wasserstoffelektrode*. Vff. halten es für wichtig, auf Grund elektrochem. Messungen eine dem  $\text{p}_\text{H}$  der wss. Lsgg. entsprechende Größe für organ. Lsgg. festzulegen. Um die theoret. u. experimentellen Schwierigkeiten dabei zu vermeiden, wird versucht, wenigstens näherungsweise eine Meth. zur Messung der Aktivität von Protonen in organ. Lösungsmitteln auszuarbeiten. Als Meßelektrode dient die  $\text{Pt}/\text{H}_2$ -Elektrode, als Bezugs- u. Referenzelektrode die  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Elektrode in 0,4n  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. in Methanol. Gemessen werden 0,003—0,9 mol. Lsgg. von  $\text{HCl}$  u. von  $\text{HBr}$  in Methanol. Nach 45 Min. ist das Gleichgewicht eingestellt. Die Messungen sind auf 2—3 mV reproduzierbar. Die gemessenen Potentialdifferenzen, die für die beiden gemessenen Säuren prakt. gleich sind, steigen von 80 mV für die konzentrierteste Lsg. auf 245 mV für die verdünnteste. Die Kurve E gegen  $\log c$  ist fast eine Gerade, die bei Berücksichtigung des Flüssigkeitspotentials prakt. zusammenfällt mit einer Geraden der Neigung 54 mV für ein Konzentrationsverhältnis von 1/10. Es ergibt sich also  $E + e = E_0 + 0,059 \log a_\text{H}$  ( $a_\text{H}$  = Aktivität der  $\text{H}^+$ ). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 538—42. Mai/Juni 1949. Straßburg, Fac. des Sci., Labor. de Chimie organique.) L. LORENZ. 400

Théophile Yvernault, Joseph Moré und Marc Durand, *Untersuchungen über die Elektrochemie organischer Lösungen*. 2. Mitt. *Die Wasserstoffelektrode in Essigsäure und in Pyridin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach der beschriebenen Meth. (der Elektrolyt der Bezugs- u. Referenzelektrode wird durch  $\text{LiCl}$  ersetzt) werden Lsgg. von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  in Essigsäure u. in Pyridin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 542—46. Mai/Juni 1949. Straßburg, Fac. des Sci., Labor. de Chimie organique.) L. LORENZ. 400

Herbert Hoyer, *Über die anodische Oxydation des Formaldehyds in alkalischer Lösung*. Zwecks anod. Oxydation von Formaldehyd elektrolysiert Vff. eine Lsg. von leichtem Formaldehyd in schwerer Natronlauge ( $\text{NaOD}$ ). Durch die besondere Darst. der Ausgangsstoffe wurde vermieden, daß außer dem  $\text{H}$  des Formaldehyds noch anderer leichter Wasserstoff etwa aus dem Lösungsm. in die beschriebene App. gelangen konnte. Durch Einhalten bestimmter Bedingungen wurde erreicht, daß die Oxydation des Formaldehyds im wesentlichen nach der Rk.:  $2 \text{HCHO} + 2 \text{OH}^- + 2 \text{F} = \text{H}_2 + 2 \text{HCOOH}$  abläuft, daß also an der Anode  $\text{H}_2$  entwickelt wird. Vff. beweist durch Verwendung schwerer Natronlauge, daß der an der Anode entwickelte  $\text{H}_2$  nur aus dem Formaldehyd oder aus den  $\text{CH}$ -Bindungen etwa entstandener Reaktionsprodd. entstammen konnte. Die Analyse nach der Wärmeleitfähigkeitsmeth. nach FARKAS (Z. physik. Chem., Abt. B 22. [1933.] 344) ergab nur  $\text{H}_2$  u. kein  $\text{D}_2$ , das aus den OD-Ionen der Natronlauge hätte entstehen können. (Z. Naturforsch. 4a. 335—37. Aug. 1949. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) ENDRASS. 400

F. L. Casado, D. S. Massie und R. Whytlaw-Gray, *Molekulargewicht und Grenzdichte von Propan*.  $\text{C}_3\text{H}_8$  wurde durch Dest. u. mehrfache chem. Behandlung sehr sorgfältig gereinigt. Seine D. wurde bei 20,76° durch Vgl. mit der reinen Sauerstoffs in einer Mikroauftriebswaage im Druckbereich 350—700 mm Hg bestimmt. Lineare Extrapolation zum Druck Null gibt das Mol.-Gew. 44,096 in sehr guter Übereinstimmung mit den internationalen Atomgewichten. Auch direkte Kompressibilitätsmessungen zeigen, daß die Abweichungen der PV-P-Isothermen des  $\text{C}_3\text{H}_8$  von der Linearität bei 20,76° geringer als die Versuchsfehler sein müssen. Besondere Unterss. ergaben, daß Adsorptionserscheinungen im vorliegenden Fall keinen merkbaren Einfl. auf das Resultat haben. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1746—52. Juli. Leeds, Univ.) SCHÜTZA. 400

Werner Kuhn und Peter Massini, *Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks sowie der Verdampfungsgeschwindigkeit von Dichlordiphenyltrichloräthan*. Der Dampfdruck von DDT



wurde zwischen 40 u. 90° nach der Strömungsmeth. bestimmt. Trockener N<sub>2</sub> wurde über ein inniges Gemisch von 1700 g Quarzsand u. 20 g DDT geleitet, dabei zeigte sich, daß Sättigung relativ schwer zu erreichen war. Deshalb wurde der am Ende des Sättigungsgefäßes erhaltene DDT-Druck p<sub>L</sub> in Abhängigkeit vom wahren DDT-Sättigungsdruck p<sub>s</sub> mittels der Sättigungsfunktion  $p_L = p_s [1 - \exp(-b/\Phi)]$  dargestellt, wobei b durch App.- u. Materialkonstanten bestimmt u.  $\Phi$  die N<sub>2</sub>-Geschwindigkeit ist. Dadurch gelang es, p<sub>s</sub> auf 5% genau sowie den Akkomodationskoeff.  $\alpha$  zu bestimmen. Für p<sub>s</sub> wird die Beziehung  $\log p_s = 9,60 - 4370/T$  gegeben, bei 45,7° ist p<sub>s</sub> = 6,9·10<sup>-5</sup> mm u.  $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-7}$ . Bei 90° ist p<sub>s</sub> = 3,3 · 10<sup>-3</sup> mm u.  $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-7}$ . Die Verdampfungswärme beträgt 20000 cal/Mol. Die von BALSON (C. 1947. 1362) angegebenen Dampfdrucke sind bes. bei tieferen Temp. irrtümlich, da bei seiner Meßmeth. auf die geringe Verdampfungsgeschwindigkeit, die ca. 10<sup>7</sup> mal kleiner ist als zu erwarten wäre, keine Rücksicht genommen wurde. (Helv. chim. Acta 32. 1530—42. 1/8. 1949. Basel, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

SCHÜTZA. 400

George S. Parks und George E. Moore, *Dampfdruck und andere thermodynamische Daten für n-Hexadecan und n-Dodecylcyclohexan bei etwa Zimmertemperatur*. Nach der Ausströmungsmeth. von KNUDSEN wurden Dampfdruckmessungen an n-Hexadecan (I) u. n-Dodecylcyclohexan (II) im Temperaturbereich 299—324° K ausgeführt, die zu folgenden Gleichungen führten: Für I:  $\log_{10} p = 11,2822 - 4212/T$ ; für II:  $\log_{10} p = 12,4190 - 4880/T$  (p in mm). Hieraus werden für 298,16° K Werte für die Änderung der Enthalpie u. freien Energie bei der Verdampfung dieser KW-stoffe berechnet:  $\Delta H^0 = 19270 (\pm 360)$  I; 22330 ( $\pm 300$ ) II.  $\Delta F^0 = 7810 (\pm 30)$ ; 9320 ( $\pm 30$ ) cal/Mol. Ferner die entsprechenden Werte für die Bldg. im gasförmigen Zustand:  $\Delta H_f^0 = -89450 (\pm 700)$ ; -89680 ( $\pm 850$ ).  $\Delta F_f^0 = 19110 (\pm 800)$ ; 28260 ( $\pm 1000$ ) cal/Mol. (J. chem. Physics 17. 1151—53. Nov. 1949. Stanford, Calif., Stanford Univ., Dep. of Chem.) FREIWALD. 400

A. G. Crawford, G. Edwards und D. S. Lindsay, *Das ternäre System Methanol-Methylacetat-Wasser*. Die bei 25° gemessenen Dichten u. Brechungsindizes des tern. Syst. werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. Es wird ferner das Gleichgewicht Dampf-Fl. des bin. Syst. Methylacetat-Methanol u. des genannten tern. Syst. bestimmt. Das bin. Syst. weist Azotropismus auf, der azetrop. Kp. liegt bei 53,9<sup>0</sup>/760 mm u. bei der Zus. von 32% Methanol. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1054—58. Mai. Glasgow, Royal Techn. Coll.)

VIERK. 400

O. H. Gellner und H. A. Skinner, *Dissoziationsenergien der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen. Die Bindungsstärke von Allyl-X und Benzyl-X*. Es wurden die Reaktionswärmen der Rk. von Allylbromid, Allyljodid, Benzylbromid u. Benzyljodid mit AgNO<sub>3</sub> in wss.-alkoh. Lsg. gemessen u. durch Annahme eines vereinfachten Reaktionsschemas die Bildungswärmen der Allyl- u. Benzylhalogenide bestimmt. Durch Kombination mit den Dissoziationsenergien (C-H) von Toluol u. Propylen wurden nachst. Dissoziationsenergien mit einer Genauigkeit von  $\pm 3$  kcal abgeleitet: Allyljodid = 34,4, Allylbromid = 45,5, Benzyljodid = 36,5 u. Benzylbromid = 48,5. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1145—48. Mai. Manchester, Univ.)

STIEL. 400

M. Consilia Hannan und M. Clare Markham, *Oberflächenspannung von Chloroform*. Die Best. der Oberflächenspannung wird nach der Tropfenmeth. vorgenommen. Sie ergibt einen Durchschnittswert von 26,5 dyn/cm bei 25°. FANELLI's Werte (C. 1949. I. 32) mit der Blasendruckmeth. ergeben im Durchschnitt 26,53 dyn/cm. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1120. März 1949.)

STIEL. 400

D. R. Grdenitsch und A. I. Kitaigorodski, *Kristallstruktur der Alkylhalogenide des Quecksilbers*. Aus Schwenkaufnahmen wurden Elementarzelle u. Raumgruppe einiger homologer Alkylhalogenide bestimmt: CH<sub>3</sub>HgCl, D<sub>2h</sub>, a = 4,62 Å, c = 9,39 Å; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HgCl, D<sub>2h</sub>, a = 4,65 Å, c = 10,82 Å; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HgBr, D<sub>2h</sub>, a = 4,90 Å, c = 10,62 Å; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>HgCl, D<sub>2h</sub>, a = 4,70 Å, c = 13,62 Å; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>HgCl, C<sub>2h</sub>, a = 4,10 Å, b = 5,34 Å, c = 15,16 Å. Bei den tetragonalen Kristallen liegen die Hg, Cl u. die Zentren der Alkyle auf Viererachsen. Folgende Hg-Parameter wurden gefunden: CH<sub>3</sub>HgCl z = 1,30 Å; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HgCl 1,31 Å; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HgBr 1,28 Å; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>HgCl 1,33 Å; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>HgCl 1,28 Å. Aus FOURIER-Reihen wurden für CH<sub>3</sub>HgCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HgCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HgBr die Abstände erhalten Hg-Cl u. Hg-Br 2,50 Å; Hg-C 2,06 Å. Die Genauigkeit der Abstandsbest. ist  $\pm 0,03$  Å. Die Alkylgruppen sind im gleichen Sinne drehbar. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 1161—71. Okt. 1949. Moskau, Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

SCHUBERT. 400

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

Georges Darzens und Georges Lévy, *Neue Methode zur Darstellung von Tetranitromethan*. Ausgehend von der Darst. des Tetranitromethans (I) nach PICTET (Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 2225) aus Essigsäureanhydrid u. Salpetersäure wird ein Verf. be-



zur ungefährlichen Ausführung des Verf. nach PICTET gegeben. Durch Behandeln von II mit konz. HNO<sub>3</sub> entsteht Nitroessigsäure, welche leicht zu Trinitroessigsäure weiter nitrirt wird. Diese geht unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> über Nitroform in I über. 4 CH<sub>2</sub>:CO + 4 HNO<sub>3</sub> → C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + 3 CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H. Es wird vermutet, daß bei der Rk. nach PICTET das Essigsäureanhydrid in II u. Essigsäure gespalten wird.

Versuche: Tetranitromethan (I), a) Essigsäureanhydrid wird unter Eiskühlung, später bei Zimmertemp., mit 100%ig. HNO<sub>3</sub> behandelt, nach Erwärmen u. üblicher Aufarbeitung Ausbeute 72%. b) In eisgekühlte 100%ig. HNO<sub>3</sub> wird Keten (II) (Ketenlampe) eingeleitet, nach üblicher Aufarbeitung Ausbeute 90%. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 1081—82. 21/11. 1949.) BIECKERT. 500

William J. Seagers und Philip J. Elving, *Alkyläther des 2-Nitro-1-butanols*. Aus 2-Nitrobuten-(I) u. einem geeigneten Na-Alkoholat wurden nach der Meth. von LAMBERT (E. P. 584 792; C. 1948. I. 277) in Ausbeuten zwischen 40—50% folgende Äther des 2-Nitro-1-butanols dargestellt: Methyläther, Kp.<sub>10</sub> 75—75,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4217; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,0233. — Äthyläther, Kp.<sub>10</sub> 83—83,2°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4210; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,9975. — Propyläther, Kp.<sub>10</sub> 94,5—95°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4238; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,9780. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2947. 16/8. 1949. Lafayette, Ind., Univ.) NEZEL. 560

Helmuth Scheibler und Horst Baganz, *Die stereoisomeren 1,2-Diäthoxyäthene. Konstitutionsaufklärung der aus Essigsäureäthylester entstandenen, Ketendiäthylacetal isomeren Verbindung*. Bei früheren Unterr. der Acetessigester-Kondensation wurde unter gewissen Bedingungen aus Essigester (I) u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II) neben Na-Acetat Diäthoxyäthen erhalten. Es handelt sich dabei nicht, wie ursprünglich angenommen, um 1,1-Diäthoxyäthen (Ketenacetal), sondern um 1,2-Diäthoxyäthen (III). III wurde neuerdings durch Abspaltung von 1 Mol A. aus Äthoxyacetaldehyddiäthylacetal (IV) mit Hilfe von a) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Chinolin; b) Phthalsäureanhydrid (V); c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. aus Bromäthoxyacetal durch Behandlung mit Na dargestellt. III erwies sich als stark ungesätt. gegenüber sodaalkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. u. Br<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub>. Die Ausbeute der ursprünglich aus I erhaltenen Verb. konnte durch Ersatz von II durch die K- oder Na-Verb. des Triphenylcarbinols (VI) verbessert werden. Die nach allen Verf. dargestellten Verb. zeigen bzgl. der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-Best. u. der Br-Anlagerung keine Unterschiede. Obwohl ihre Kpp. nahe beieinander liegen, besitzen sie verschied. Wasserlöslichkeit u. zeigen verschied. Oxydationsgeschwindigkeit. Wahrscheinlich ist die aus I erhaltene Verb. die cis-Form (IIIb) u. die aus IV dargestellte die trans-Form (IIIa), denn letztere bindet als zweifacher Äther 2 Moll. AlCl<sub>3</sub>, während erstere als Acetal nur 1 Mol. AlCl<sub>3</sub> addiert. Auch CaCl<sub>2</sub> gibt Molekülverbindungen. Die ZEREWITINOW-Best. u. Umsetzung mit NaNH<sub>2</sub> beweist die Anwesenheit eines akt. H-Atoms.

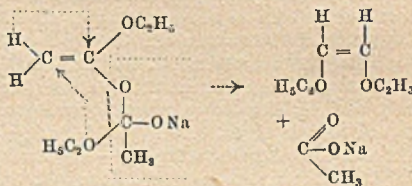
Versuche: trans-1,2-Diäthoxyäthen (IIIa), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. a) 0,6 Mol P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden mit Chinolin angerührt u. mit 20 g IV unter Rühren 42 Stdn. auf 140° u. 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Die anschließende Dest. lieferte ein chinolinhaltiges Prod., Kp. 77—82°; Ausbeute 42,8%. Das zurückbleibende Harz (ca. 80 g) wurde mit W. gewaschen u. mit Ae. extrahiert; es ist unlösl. in Ae., schwer lösl. in I u. Aceton, lösl. in Säuren; b) 25 g V wurden mit 20 g IV so lange erhitzt, bis die Innentemp. auf 79—82° anstieg. Anschließend Dest.; Ausbeute 80%. Zur Reinigung wurde das Destillat mit V u. danach mit Anilin gekocht, Kp. 78—79°; c) 5 g IV wurden zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, dargestellt aus 0,7 g Mg u. 3,5 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br (VII), in Isoamyläther gegeben; 16 Stdn. wurde erhitzt u. dest., Kp. 76—78°; Ausbeute 44,5%; d) 4,9 g IV u. 2,1 g Br<sub>2</sub> wurden in Chlf. gelöst. Nach mehrstd. Stehen in der Kälte bei Belichtung trat Entfärbung ein, worauf das Lösungsm. entfernt wurde. Der Rückstand wurde in Ae. gelöst, 3 g Na-Pulver wurden zugefügt, nach mehreren Tagen wurde das Lösungsm. verdampft, der Rückstand in Dekalin aufgenommen, die niedrigst. Anteile wurden abdest., Kp. 77—78°; Ausbeute ca. 25%. — cis-1,2-Diäthoxyäthen (IIIb). a) 3,9 g K-Pulver in 150 cm<sup>3</sup> Ae. wurden mit 0,11 Mol VI umgesetzt. Nach 24 Stdn. wurde unter Schütteln 0,22 Mol I zugegeben; nach weiteren 24 Stdn. wurde 7 Stdn. erwärmt, nach Abkühlen vom Unlöslichen getrennt, das Filtrat noch einmal mit VI-K behandelt, filtriert u. destilliert. Das Rohprod. wurde zur Entfernung der letzten Spuren I mit KOH verseift, die Lsg. mit Ae. extrahiert u. dest., Kp. 76—77°; Ausbeute 50%. IIIb wurde ähnlich auch aus VI-Na erhalten; b) 25 g Na in Ae. u. 25 g A. geben nach Zugabe von 200 g I in Ae., 24std. Rk. bei Zimmertemp., Absaugen von Ae. u. I aus einem Vakuumexsiccator, Verreiben mit Ae., Evakuieren, Verreiben mit Eiswasser, Lösen in W. nach einiger Zeit, längerer Äthylätherextraktion, Schütteln des Rückstandes mit CaCl<sub>2</sub>-Lsg., Extrahieren. mit Ae., Abdampfen, Kochen mit V, Aufnehmen in Ae., Dest., Erhitzen mit Anilin u. erenerut Dest. 15% (bezogen auf Na) IIIb vom Kp. 76—77°. — 2 g IIIa u. IIIb wurden mit je 0,9 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> in der Kälte bei Belichtung umgesetzt, das Reaktionsprod. wurde nach 24 Stdn. mit wes.-alkoh. HCl verseift. Nach Neutralisation u. Entfernung des A. wurde bei 40° mit Phenylhydrazin in CH<sub>3</sub>COOH versetzt u. der Nd. nach 24 Stdn. abgetrennt:



*Glyoxalosazon*, F. 176° (A.); Ausbeute 14,6% aus IIIa, 14% aus IIIb. Bei Umsetzung unter Druck bei 100° Ausbeute 30% aus IIIa. — 2 g IIIb wurden mit 0,9 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> in der Kälte umgesetzt u. nach 24 Std. alle flüchtigen Bestandteile bei 40° abdest.; der Rückstand wurde mit Pae. ausgeschüttelt u. Pae. entfernt; Ausbeute 30% *Dibromverbindung*. Bei Umsetzung unter Druck bei 100° entstanden 1,1 g VII u. ein gelbliches Öl; Ausbeute 70%. Bei Dest./15 mm wurde HBr abgespalten. — Überschüssiges IIIa bzw. IIIb wurde unter Kühlen mit AlCl<sub>3</sub> versetzt, die niedrigst. Anteile wurden abdest. u. der Rückstand wurde mit Pae. gewaschen: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> · 2 AlCl<sub>3</sub> (aus IIIa), stark hygroskop.; C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> · AlCl<sub>3</sub> (aus IIIb), ebenfalls stark hygroskopisch. — Bei Umsetzung von IIIa mit NaNH<sub>2</sub> konnte nach bendener NH<sub>3</sub>-Entw. ein Ag-Salz ausgefällt werden, das unter Abscheidung von metall. Ag zerfiel. (Liebigs Ann. Chem. 565. 157—78. ausg. 31/12. 1949. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ., Organ.-chem. Inst.)

HORST BAGANZ. 570

Helmut Scheibler, *Über die beiden Konkurrenzreaktionen: Acetessigesterkondensation und Athendiolätherspaltung*. Vf. zeigt, daß neben der Na-Acetessigester (I)-Kondensation aus Essigester (II) mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> eine Konkurrenz-Rk. stattfindet, die zur Bldg. von *cis*-1,2-Diäthoxyäthen (III) führt. Im Gegensatz zur I-Kondensation ist diese nicht umkehrbar u. erfolgt nur bei tiefen Temperaturen. Vf. vertritt die Ansicht, daß durch das von CLAISEN aufgestellte Reaktionsschema auch die Entstehung von III erklärt werden kann (s. nebenstehende Formel). Außerdem wird eine Übersicht über frühere Arbeiten zur I-Darst. gegeben.



Versuche: 23 g Na-Draht wurden mit 250 cm<sup>3</sup> II in der Wärme umgesetzt u. nach 1 Stde. die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wurde noch mehrmals mit II behandelt u. wie vorst. aufgearbeitet. I bleibt als schwach gelblich gefärbte, lockere, poröse M. zurück; Ausbeute 92%. Überführung in Acetessigester durch kalte verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reinigung durch verd. Sodalg. oder Vakuumdest.; Ausbeute ca. 90%. — 68 g gepulvertes NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> wurden mit 425 cm<sup>3</sup> II in der Wärme umgesetzt. Aufarbeitung wie vorst.; Ausbeute an I 90%. (Liebigs Ann. Chem. 565. 176—83. ausg. 31/12. 1949. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ., Organ.-chem. Inst.)

HORST BAGANZ. 570

F. Chapman, *Untersuchungen über Nitramine*. 1. Mitt. *Nitrierung einiger Methylendiamine*. Bei der Nitrierung verschied. Methylendiamine, deren Darst. zum Teil beschrieben wird, werden je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen verschied. Prodd. erhalten.

Versuche: *Methylenbismorpholin* (I), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Zugabe von Morpholin zu 40% ig. HCHO unter Kühlung, ½ std. Erwärmen auf dem Wasserbad u. Bindung des entstandenen W. mit wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 110—112°. — *Methylenbis*-[2,2'-dinitroxydiäthylamin] (II), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Aus Dinitroxydiäthylaminnitrat in heißem W. wird mit verd. NaOH die Base freigemacht, diese mit Ae. extrahiert u. der Rückstand der Äthylätherlsg. 2 Stdn. auf dem Wasserbad mit HCHO behandelt. Das Prod. wird mit CH<sub>3</sub>OH ausgefällt, aus wss. CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 170° (Zers.). — Die Nitrierungen wurden A mit 98% ig. HNO<sub>3</sub> bei 0°, B mit 98% ig. HNO<sub>3</sub>, Acetanhydrid u. CH<sub>3</sub>COOH bei 50—60° u. C mit 98% ig. HNO<sub>3</sub>, Acetanhydrid u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> bei 50—60° durchgeführt. Aus 1 g I wurden erhalten: Nach A 0,4 g *Morpholin*nitrat (V), nach B 0,3 g 4-Nitrosomorpholin, nach C 0,2 g 4-Nitromorpholin (III) u. 0,04 g *Cyclonit* (1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-triazin, IV). Aus 1 g *Methylenbisdimethylamin* nach C 0,2 g *Dimethylnitramin* u. 0,05 g IV. — Aus 1 g *N,N'*-Bismorpholinomethyläthylendinitramin nach C 0,5 g 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacycloheptan u. 0,2 g III. — Aus 1 g *N,N'*-Bismorpholinomethyltrimethylendinitramin nach C 0,4 g 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclooctan, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, F. 164—166°, u. 0,3 g III. — Aus 1 g *N,N'*-Bismorpholinomethyltetramethylendinitramin nach C < 0,1 g III. — Aus 1 g *Methylenbismonomethylamin* nach B 0,07 g 2,4-N-Trinitro-N-methylanilin, nach C 0,15 g *p,N*-Dinitro-N-methylanilin (VI). — II wurde nach Behandlung nach A oder B unverändert zurück erhalten. — V wird durch Behandlung mit Acetanhydrid u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> während 1½ Stdn. bei 65° in III übergeführt, aus A. Prismen, F. 52—53°. — Die Behandlung von VI mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt 2,4-Dinitro-N-methylanilin, aus wss. Aceton Prismen, F. 175°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1631—33. Juni. Sheffield, Univ.)

SPAETH. 910

R. C. Brian und Alex. H. Lamberton, *Untersuchungen über Nitramine*. 2. Mitt. *Nitrierung einiger Methylenbisamide und verwandter Verbindungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) *Methylenbis-N-acetamid* (I) wird in der Kälte von 98% ig. HNO<sub>3</sub> nicht angegriffen, liefert aber mit einem Gemisch von HNO<sub>3</sub> u. Acetanhydrid *Methylenbis-N*-[N-nitro]-acetamid, dessen Hydrolyse *Methylendinitramin* ergibt. *Äthylidenbis-N-acetamid* gibt bei gleicher



Behandlung keine isolierbaren Prodd., während *Benzylidenbis-N-acetamid* im Benzolkern, vorwiegend in p-Stellung, nitriert wird. Bei der Nitrierung von *Methylenbis-N-urethan* u. *Äthylidenbis-N-urethan* wird hauptsächlich *Nitrourethan* erhalten, dessen Beständigkeit gegenüber HNO<sub>3</sub> größer als bisher angenommen ist (TIEBLE u. LACHMANN, 1895), so daß es sich durch direkte Nitrierung von *Urethan* darstellen läßt.

Versuche: *Methylenbis-N-acetamid* (I), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch längeres Erwärmen von Acetamid mit Paraformaldehyd, F. 196° (A.). *Mononitrat*, mit 98% ig. HNO<sub>3</sub>, <5°, aus Chlf. Nadeln, F. 102°. — *Methylenbis-N-[N-nitro]-acetamid*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, durch Nitrierung von I in Acetanhydrid bei 15° mit 98% ig. HNO<sub>3</sub>, aus A. rhomb. Plättchen, F. 63°; bei 30° ergab die Nitrierung nur ein Öl, wahrscheinlich *Tetranitromethan*. — *Methylenidinitramin*, durch Hydrolyse des vorst. Prod. mit wss. NH<sub>4</sub>OH, Ausfällung als Ba-Salz, Aufnehmen in HCl, Äthylätherextraktion u. Ausfällung mit warmem PAe., aus Ae., F. 98—101° (Zers.); 25% Ausbeute. — Bei der Nitrierung von *Benzylidenbis-N-acetamid* mit 98% ig. HNO<sub>3</sub> bei 0° oder in Acetanhydrid bei 15° wurde ein Gemisch der isomeren *Nitrobenzylidenbis-N-acetamide*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, erhalten, aus dem durch Kristallisation aus A.-W. das p-Isomere annähernd rein gewonnen wurde, F. 260—262°. Durch Erwärmen mit 2nHCl oder bei längerem Aufbewahren entstand *p-Nitrobenzaldehyd*, F. 99—102°. — Die Nitrierung von 5 g *Methylenbisurethan* mit 98% ig. HNO<sub>3</sub> bei -8° gab 1,7 g nicht identifiziertes neutrales Öl u. nach Ausschütteln mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Ansäuern, Äthylätherextraktion u. Einleiten von NH<sub>3</sub>, 1,74 g *Ammoniumnitrourethan* (II), F. 162° (Zers.). — 5 g *Äthylidenbisurethan* (aus Urethan in W. mit Acetaldehyd in Ggw. von konz. HCl, Ausbeute 78%) gaben bei gleicher Behandlung 5,6 g II. — II wurde auch durch direkte Nitrierung von *Urethan* mit 98% ig. HNO<sub>3</sub> bei -5° erhalten, F. 171° (CH<sub>3</sub>OH). — *Methylenbis-[N-methylenurethan]*, C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus N-Methylenurethan u. HCHO in Ggw. von 0,1nHCl, Kp.<sub>14</sub> 136—142°, gibt bei der Nitrierung ein neutrales Öl u. *Methylnitramin*, F. 37°, das als Hygroskop. *Ammoniumsalz* ausgefällt wurde. — Bei der Nitrierung von *Methylenbis-[asymm.-dimethylharnstoff]* bei -8° wurde nur *Dimethylnitramin* erhalten, F. 53—56°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1633—35. Juni.) SPAETH. 910

David Woodcock, *Untersuchungen über Nitramine*. 3. Mitt. *Reaktionen von Nitraminen mit Formaldehyd*. (2. vgl. vorst. Ref.) *Methylenidinitramin* (VI), *Trimethylenidinitramin* u. *Tetramethylenidinitramin* geben mit HCHO die entsprechenden *Bis-N-oxymethylverbb.*, während aus *Äthylidinitramin* (III) nur das einseitig substituierte *N-Oxymethyläthylidinitramin* (I) entsteht, von dem auch das *Morpholinderiv.* dargestellt wurde. Mit weiterem *Morpholin* (II) u. HCHO erhält man *N,N'-Bismorpholinomethyläthylidinitramin*, dagegen gibt *N,N'-Bisoxymethylmethylenidinitramin* mit II nicht die *Dimorpholinoverb.*, sondern *Bismorpholinomethylnitramin*, dessen Struktur durch Synth. aus HCHO u. II bewiesen wurde. Beim Erhitzen von I wurde eine alkalilösl. Substanz erhalten, für die VI. auf Grund der analyt. Daten die Struktur *3,6-Dinitro-1-oxa-3,6-diazacycloheptan* (IV) annimmt, daraus entstand durch Nitrierung *N,N'-Bisnitroxymethyläthylidinitramin*, von dem Deriv. dargestellt wurden. Die Synth. von IV aus III u. HCHO in Ggw. von Acetanhydrid gelang nicht; im allg. wurde dabei I erhalten, in einem Vers. auch *N,N'-Bisacetyläthylidinitramin*, das auch durch Acetylierung von III dargestellt wurde.

Versuche: *N-Oxymethyläthylidinitramin* (I), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus 40% ig. HCHO u. Äthylidinitramin (III) in sd. W., Prismen, F. 127—130° (Zers.). — *N-Morpholinomethyläthylidinitramin* (V), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus I u. *Morpholin* (II) in Essigester, F. 128—130° (Zers.). — *N,N'-Bismorpholinomethyläthylidinitramin*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, durch Erwärmen von III, I oder V mit II u. HCHO in Essigester, Nadeln, F. 170—171° (Zers.). — *N,N'-Bisoxymethylmethylenidinitramin*, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, durch Einleiten von HCHO in die Lsg. von *Methylenidinitramin* (VI) in Essigester bis zur Sättigung, Prismen, F. 70—75° (Zers.). — *N,N'-Bisacetoxymethylmethylenidinitramin*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, durch Erwärmen des vorst. Prod. mit CH<sub>3</sub>COCl, aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 103—104°. — *Bismorpholinomethylnitramin*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus VI in wss. HCHO u. II unterhalb 0°, oder durch Zugabe von II zu der mit HCHO gesätt. Lsg. von VI in Essigester bei 0°, oder aus Nitramid in 40% ig. HCHO u. II bei -10°, F. 98—100° (Zers.). — *N,N'-Biscarbomethoxytrimethylenidiamin*. Durch Erhitzen von Phthalimidkalium mit Trimethylenbromid auf 180—200° während 2,5 Stdn. u. Entfernung des unveränderten Bromids mit Wasserdampf wird  $\alpha,\gamma$ -*Diphthalimidopropan* dargestellt, aus Eisessig, F. 194—196°, u. in sd. A. mit 100% ig. Hydrazinhydrat umgesetzt. Nach 15 Min. wird abgekühlt, mit 2nHCl angesäuert, Phthalhydrazid abfiltriert u. die wss. Lsg. von *Trimethylenidiamindihydrochlorid* unterhalb 0° unter Rühren mit NaOH u. *Chlorameisensäuremethylester* (VII) versetzt. Nach ½ std. Rühren wird das Prod. mit Chlf. extrahiert, Kp.<sub>0,4</sub> 154—156°, aus Ae.-PAe. Plättchen, F. 63—68°. — *Trimethylenidinitramin*. Das vorst. Prod. wurde nach FRANCHIMONT u. KLOBBIE (1888) in das *N,N'-Dinitroderiv.*, F. 89—90°, übergeführt, dieses 5 Min. mit wss. NH<sub>4</sub>OH erwärmt



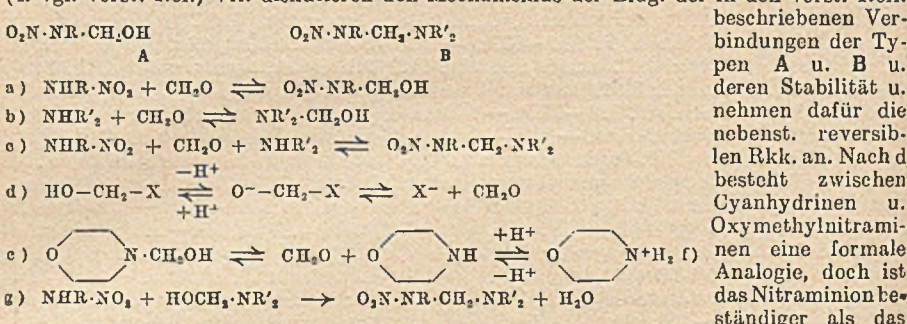
u. das Prod. nach Zugabe von W., 2nHCl u. Extraktion mit Essigester isoliert, aus W. oder Ae.-Pae. Prismen, F. 68—69°. — *N.N'*-Bisoxymethyltrimethylendinitramin, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, durch Lösen des vorst. Prod. in 40% ig. HCHO, Plättchen, F. 88—92°. — *N.N'*-Bismorpholinomethyltrimethylendinitramin, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, aus vorst. Verb. in Essigester mit II, aus Essigester Prismen, F. 130—132°. — *N.N'*-Biscarbomethoxytetramethylendiamin. Adipinsäuredichlorid in Chlf. wurde mit wss. NH<sub>4</sub>OH in Adipinsäurediamid, F. 219°, übergeführt u. dieses nach HOFMANN zu Putrescin abgebaut, Kp.<sub>750</sub> 140—150°, daraus das Prod. mit VII u. NaOH, F. 128—130°. — Tetramethylendinitramin, aus dem vorst. Prod. über dessen *N.N'*-Dinitroderivat. — *N.N'*-Bisoxymethyltetramethylendinitramin, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, durch Lösen des vorst. Prod. in warmem 40% ig. HCHO u. Stehenlassen bei 0°, F. 80 bis 90°. — *N.N'*-Bismorpholinomethyltetramethylendinitramin, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, aus dem vorst. Prod. in Essigester mit II, aus Essigester kleine Prismen, F. 156—159°. — 3,6-Dinitro-1-oxa-3,6-diazacycloheptan (IV), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, durch Erhitzen von I auf 140—145°; das unlösl. Prod. wurde nach Behandlung mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. isoliert, aus W. oder Aceton-Bzl. feine Nadeln, F. 154—155°. Durch Ansäuern der NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. wurde III erhalten. — *N.N'*-Bisnitroxymethyläthylendinitramin (VIII), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>, durch Nitrierung des vorst. Prod. mit 98% ig. HNO<sub>3</sub> bei —15°; nach 10 Min. wurde die Mischung tropfenweise zu absol. Ae. bei —40° zugefügt, F. 112—117° (Zers.). — *N.N'*-Bismethoxymethyläthylendinitramin C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, durch Kochen von VIII mit CH<sub>3</sub>OH, aus CH<sub>3</sub>OH Plättchen, F. 79—80°. — *N.N'*-Bisacetoxymethyläthylendinitramin, durch Erwärmen von VIII mit Na-Acetat u. Eisessig während 5 Min., aus Eisessig Platten, F. 67—70°, gibt mit 98% ig. HNO<sub>3</sub> wieder VIII. — *N.N'*-Bisacetyläthylendinitramin, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, durch Acetylierung von III mit Acetanhydrid während 6 Stdn. bei 65°, aus Aceton-Pae. Plättchen, F. 135—136° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1635—38. Juni.) SPAETH. 910

F. Chapman, P. G. Owston und D. Woodcock, *Untersuchungen über Nitramine*. 4. Mitt. *Reaktion von Nitraminen mit Formaldehyd und primären oder sekundären Aminen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Rk. von Methylendinitramin (I), Äthylendinitramin (II) u. Trimethylendinitramin mit HCHO u. Aminen beschrieben, wobei je nach den Reaktionsbedingungen verschied. Prodd. entstehen.

Versuche: 1,5-Dinitro-3,7-dimethyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctan, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, durch Sättigen der Lsg. von Methylendinitramin (I) in Essigester mit gasförmigem HCHO bei 0° u. Zufügen einer 33% ig. Lsg. von Methylamin (VII) in A., F. 125—126° (Zers.); Hydrolyse gab kein I. — 1-Nitro-3,5-dibenzylhexahydro-1,3,5-triazin (VI), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, wie vorst. unter Verwendung von Benzylamin (V), aus Aceton Nadeln, F. 108—110° (Zers.); daneben entstand etwas IV, s. unten. — 1-Nitro-3,5-dicyclohexylhexahydro-1,3,5-triazin, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, wie vorst. mit Cyclohexylamin (III), aus Ae.-Pae. Prismen, F. 101—102° (Zers.), oder mit überschüssigem 40% ig. HCHO. — 1,5-Dinitro-3-benzylhexahydro-1,3,5-triazin (IV), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, aus I in 40% ig. HCHO u. V bei 0°, aus Aceton Prismen, F. 127—130° (Zers.); daneben entstand etwas VI. — 1,5-Dinitro-3-methylhexahydro-1,3,5-triazin, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus I in 40% ig. HCHO mit VII in A. bei 0° oder aus *N.N'*-Bisoxymethylmethylendinitramin in Essigester mit VII in A. bei 0°, F. 100—104° (Zers.). — 1,5-Dinitro-3-äthylhexahydro-1,3,5-triazin, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus I in 40% ig. HCHO mit Äthylamin unterhalb 0°, F. 88 bis 89° (Zers.); Hydrolyse mit Ba(OH)<sub>2</sub> gab I. — 1,5-Dinitro-3-acetylhexahydro-1,3,5-triazin. Die Lsg. von I in Essigester wird mit trockenem HCHO bei 0° gesätt. u. mit der Lsg. von trockenem NH<sub>3</sub> in Ae. versetzt u. der Nd. mit Acetylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nach Filtration wird das Prod. beim Eindampfen der Lsg. erhalten, aus CH<sub>3</sub>OH prismat. Platten, F. 156° (Zers.). — Methylbis-[*N*-nitro-*N*-methylaminomethyl]-amin, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus Methylnitramin in 40% ig. HCHO u. 33% ig. wss. VII unterhalb 0°, Prismen, F. 62—63°. — 1,5-Dinitro-3-methyl-1,3,5-triazacyclooctan, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, durch Sättigen einer Lsg. von Trimethylendinitramin in Essigester mit HCHO bei —10° u. Zufügen von VII in A., F. 141 bis 143°. — 1,5-Dinitro-3-cyclohexyl-1,3,5-triazacyclooctan, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, wie vorst. mit III, aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 144—145° (Zers.). — 1,5-Dinitro-3-äthyl-1,3,5-triazacycloheptan, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus Äthylendinitramin (II), aus Essigester rechteckige Platten, F. 140—142°. — 1,5-Dinitro-3-isopropyl-1,3,5-triazacycloheptan, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus A. oder Essigester Prismen, F. 107—108°. — 1,5-Dinitro-3-*n*-butyl-1,3,5-triazacycloheptan, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus CCl<sub>4</sub>-Aceton Prismen, F. 106—107°. — 1,5-Dinitro-3-cyclohexyl-1,3,5-triazacycloheptan, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus Essigester Prismen, F. 127°. — 3,3'-Äthylbis-[1,5-dinitro-1,3,5-triazacycloheptan], C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>10</sub>, aus II, HCHO u. Äthylendiaminhydrat, F. 205—207° (Zers.); unlösl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln. — I-Bismethylaminsalz, C<sub>3</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, aus I in Essigester mit 33% ig. alkoh. VII bei 0°, sehr hygroskop., aus CH<sub>3</sub>OH mit etwas VII, F. 120° (Zers.). — I-Biscyclohexylaminsalz, C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 99—100° (Zers.). — I-Bisbenzylaminsalz, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 112° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1638—41. Juni.) SPAETH. 910



Alex. H. Lamberton, C. Lindley, P. G. Owston und J. C. Speakman, *Untersuchungen über Nitramine*. 5. Mitt. *Einige Eigenschaften von Oxymethyl- und Aminomethylnitraminen*. (4. vgl. vorst. Ref.) Vff. diskutieren den Mechanismus der Bldg. der in den vorst. Ref.



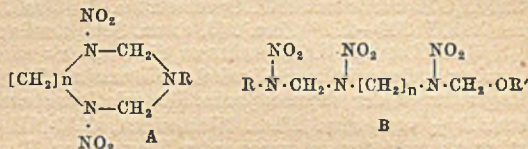
Cyanidion [ $\text{HCN}$ :  $K_\alpha = 5 \cdot 10^{-10}$ ; *Methylnitramin* (I):  $K_\alpha = 5 \cdot 10^{-7}$ ], wie auch daraus hervorgeht, daß I u. Nitrourethan VII mit Cotarnin im Gegensatz zu  $\text{HCN}$  Salze geben. In Übereinstimmung mit a lassen sich *N-Oxymethyläthylendinitramin* (III) u. *N,N'-Dioxymethyltrimethylendinitramin* (IV) mit NaOH gegen Phenolphthalein titrieren; der Geh. an HCHO in III u. IV kann mit J<sub>2</sub> u. Alkali bestimmt werden. Eine verd. wss. Lsg. von III unterscheidet sich bei der potentiometr. Titration nicht von einer Mischung aus HCHO u. Äthylendinitramin. In saurer Lsg. sind die Oxymethylnitramine weniger beständig als die Cyanhydrine; der Zerfall nach d ist nur teilweise verhindert. Nach b erklärt sich die Abnahme der Basizität von *Morpholin* (II)-Lsgg. nach Zugabe von HCHO durch Bldg. von *Oxymethylmorpholin* (V). Während bei der Behandlung einer Lsg. von II-Hydrochlorid u. HCHO mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2n HCl (BRADY-Reagens) das Hydrazon sofort ausfällt, wird bei vorhergehender Rk. von II mit HCHO V gebildet, aus dem das Hydrazon bei schneller Zugabe von HCl im Überschuß nur langsam u. in geringer Menge entsteht, wahrscheinlich ist das sich bildende Salz von V beständig. Langsame Zugabe von Säure bewirkt dagegen, daß sich zunächst das Salz von II als der stärkeren Base bildet, wodurch das Gleichgewicht verschoben u. HCHO frei wird, aus dem sich das Hydrazon quantitativ bildet. — Bei der Behandlung von Verbb. vom Typ A mit sek. Basen tritt möglicherweise zunächst Zers. zum Nitramin u. HCHO nach a, Bldg. des Aminomethylalkohols nach b u. dessen Kondensation mit dem Nitramin nach g ein. — Bei der potentiometr. Titration von *N,N'-Dimorpholinomethyläthylendinitramin* (VI) mit NaOH u. HCl verhält sich dieses wie das Salz einer schwachen Base mit einer schwachen Säure, weswegen Vff. eine Zers. der Verbb. vom Typ B beim Lösen in W. zu HCHO u. Salzen aus dem Nitraminanon mit dem Aminokation annehmen. In 2n HCl wird dagegen kaum HCHO frei, was entweder auf Bldg. eines beständigen Salzes von V oder auf Bldg. des beständigen Kations  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{NR}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HN}^+ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  beruhen kann. Bei der Mol.-Gew.-Best. des als Beispiel verwendeten leichter lösl. *Morpholinomethylmethylnitramins* nach der kryoskop. Meth. in n HCl wurde festgestellt, daß nur eine geringe Gefrierpunktsdepression eintrat, d. h., von den in der Säure vorhandenen Ionen wurden die Protonen an das Aminomethylnitramin zum Ammoniumkation gebunden, so daß nur eine geringe Vergrößerung der Teilchenzahl eintrat; wenn ein Zerfall in Nitramin u. Amin u. Bldg. des Salzes von V eingetreten wäre, wären zwar auch die Protonen der Säure gebunden worden, doch hätte sich die Teilchenzahl durch die Nitraminmoll. vergrößert. In W. tritt dagegen Zerfall nach c ein, da die Mol.-Gew.-Best. nur  $\frac{1}{3}$  des Formelgewichtes ergab.

Versuche: Es wird die potentiometr. Titration von *Äthylendinitramin* in Ggw. von HCHO, von *N-Oxymethyläthylendinitramin* (III), *Methylnitramin* (I) + *Cotarnin*, *Nitrourethan* (VII) + *Cotarnin*, *N,N'-Dimorpholinomethyläthylendinitramin* (VI) u. *Morpholin* (II)-*Hydrochlorid* allein u. mit wechselnden Mengen HCHO beschrieben, letztere Verss. ergeben Übereinstimmung mit Gleichungen e u. f, es läßt sich daraus eine Instabilitätskonstante für *Oxymethylmorpholin* (V) berechnen (Einzelheiten vgl. Original). — Der Geh. an HCHO in III, *N,N'-Dioxymethyltrimethylendinitramin* (IV), *N-Morpholinomethyläthylendinitramin* u. VI wurde nach verschied. Methoden bestimmt. — Es wird ferner die Titration von *Nitramin* allein u. in Ggw. von HCHO mit NaOH gegen Thymolphthalein beschrieben, bei der sich die stabilisierende Wrkg. von HCHO bemerkbar macht. Andererseits wird die Ausfällung von HCHO durch BRADY-Reagens als 2,4-Dinitrophenylhydrazon durch Nitramin oder II verzögert. — *N-Morpholinomethylmethylnitramin*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , durch Umsatz von HCHO u. II mit I bei 0°, Prismen, F. 84—86°. — *N-Morpholinomethyl-*



nitrourethan,  $C_8H_{15}O_5N_3 \cdot H_2O$ , aus II u. VII u. Zugabe von HCHO zu der filtrierten Lsg., F. 85—86°. — II-Salz von VII,  $C_7H_{15}O_6N_3$ , aus Essigester Nadeln, F. 75° (Zers.). — Morpholinomethylnitroharnstoff,  $C_6H_{12}O_4N_4$ , wie vorst. unter Verwendung von Nitroharnstoff, Prismen, F. 120° (Zers.). — 4-[2'-Nitrosobutyl]-morpholin,  $C_8H_{16}O_3N_2$ , aus 2-Nitropropan, II u. HCHO in 10n NaOH u. A. während 15 Stdn. bei 30°, aus Ligroin Prismen oder Würfel, F. 46—48°. (J. chem. Soc. [London] 1949, 1641—46. Juni.) SPAETH 910

F. Chapman, P. G. Owston und D. Woodcock, *Untersuchungen über Nitramine*. 6. Mitt. *Nitrierung einiger Aminomethylnitramine*. (5. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Nitrierung einer Reihe von Aminomethylnitraminen (Darst. vgl. 4. Mitt., vorvorst. Ref.) vom Typ A beschrieben, wobei je nach den Bedingungen cycl. Prodd. oder lineare Verbb. vom Typ B erhalten werden.



Versuche: *N.N'.N''-Trinitro-[acetoxymethylaminomethyl]-[methylaminomethyl]-amin* (II), a) durch Nitrierung von 1,5-Dinitro-3-methylhexahydro-1,3,5-triazin (I) mit 98% ig.  $HNO_3$  in Ggw. von  $NH_4NO_3$  in Eisessig + Acetanhydrid bei 50—60°, oder b) wie vorst. aus 1,5-Dinitro-3,7-dimethyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctan, oder c) wie vorst. aus Methyl-di-[N-nitro-N-methylaminomethyl]-amin, aus Eisessig Prismen, F. 153—154°. — Bei der Behandlung von I mit 98% ig.  $HNO_3$  allein während 30 Min. wurde nach Eingießen in absol. Ae. ein Prod. erhalten, das durch Kochen mit Na-Acetat in  $CH_3COOH$  II (im Original: B,  $R' = C_2H_5$ ° der Referent) oder mit  $CH_3OH$  *N.N'.N''-Trinitro-[methoxymethylaminomethyl]-[methylaminomethyl]-amin*, Plättchen, F. 110°, lieferte. — *N.N'.N''-Trinitro-[nitroxymethylaminomethyl]-[äthylaminomethyl]-amin* (IV),  $C_6H_{11}O_6N_6$ , durch Nitrierung von 1,5-Dinitro-3-äthylhexahydro-1,3,5-triazin (III) bei 10—15° wie vorst., F. 111—114°, gibt beim Kochen mit  $CH_3OH$  *N.N'.N''-Trinitro-[methoxymethylaminomethyl]-[äthylaminomethyl]-amin*,  $C_6H_{11}O_6N_6$ , aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 101—102°. — *N.N'.N''-Trinitro-[acetoxymethylaminomethyl]-[äthylaminomethyl]-amin*: a) durch Nitrierung von III mit 98% ig.  $HNO_3$  in  $CH_3COOH$  + Acetanhydrid in Ggw. von  $NH_4NO_3$  bei 55—60°, aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 132°; daneben entsteht etwas *Cyclonit* (V), F. 200—201° (Zers.); b) durch Kochen von IV mit Na-Acetat in  $CH_3COOH$ . — Bei der Nitrierung von 1-Nitro-3,5-dicyclohexylhexahydro-1,3,5-triazin mit 98% ig.  $HNO_3$  bei 10—15° entstand *Cyclohexylamininitrat*,  $C_8H_{14}O_3N_2$ , aus A.-Ac. Prismen, F. 153—154° (Zers.), während bei der Nitrierung in Ggw. von  $NH_4NO_3$  bei 50—60° V erhalten wurde. — Bei der Nitrierung mit 98% ig.  $HNO_3$  in Acetanhydrid bei 55° wurden erhalten: Aus 1,5-Dinitro-3-methyl-1,3,5-triazacycloheptan (VI) *N.N'.N''-Trinitro-[acetoxymethylaminoäthyl]-[methylaminomethyl]-amin* (VII),  $C_7H_{14}O_8N_6$ , aus Aceton- $CH_3OH$  Prismen, F. 89—91°. — Aus 1,5-Dinitro-3-äthyl-1,3,5-triazacycloheptan (VIII) *N.N'.N''-Trinitro-[acetoxymethylaminoäthyl]-[äthylaminomethyl]-amin* (IX),  $C_8H_{18}O_8N_6$ , aus Aceton- $CH_3OH$ -W. Prismen, F. 64—67°. — Aus 1,5-Dinitro-3-isopropyl-1,3,5-triazacycloheptan (X) *N.N'.N''-Trinitro-[acetoxymethylaminoäthyl]-[isopropylaminomethyl]-amin*,  $C_9H_{18}O_8N_6$ , aus Aceton- $CH_3OH$ -W. Prismen, F. 69—72°. — Aus 1,5-Dinitro-3-n-butyl-1,3,5-triazacycloheptan (XI) *N.N'.N''-Trinitro-[acetoxymethylaminoäthyl]-[n-butylaminomethyl]-amin* (XIII),  $C_{10}H_{20}O_8N_6$ , aus  $CH_3OH$ -W. Prismen, F. 92—94°. — Aus 1,5-Dinitro-3-cyclohexyl-1,3,5-triazacycloheptan (XI) *N.N'.N''-Trinitro-[acetoxymethylaminoäthyl]-[cyclohexylaminomethyl]-amin*,  $C_{12}H_{22}O_8N_6$ , aus Aceton- $CH_3OH$ -W. Prismen, F. 63—65°. — Bei der Nitrierung in Ggw. von  $NH_4NO_3$  gab VI ebenfalls nur VII, während aus VIII neben IX auch 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacycloheptan entstand, das bei der Nitrierung von X oder XI unter diesen Bedingungen das einzige Prod. war. XII lieferte auch in Ggw. von  $NH_4NO_3$  nur XIII. — Die Nitrierung von 3,3'-Äthylbis-[1,5-dinitro-1,3,5-triazacycloheptan] mit 98% ig.  $NHO_3$  u. Acetanhydrid bei 55° gab 1,16-Diacetoxy-2,5,7,10,12,15-hexanitro-2,5,7,10,12,15-hexaazahexadecan,  $C_{14}H_{26}O_{16}N_{12}$ , aus Eisessig Prismen, F. 161—162°. (J. chem. Soc. [London] 1949, 1647—49. Juni.) SPAETH 910

Alex. H. Lamberton, C. Lindley und J. C. Speakman, *Untersuchungen über Nitramine*. 7. Mitt. *Zersetzung von Methylendinitramin in wäßrigen Lösungen*. (6. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Zers. von Methylendinitramin (I) unter verschied. Bedingungen untersucht, die nach der Gesamtgleichung  $CH_2(NH \cdot NO_2)_2 \rightarrow CH_2O + 2N_2O + H_2O$  verläuft. Aus den Reaktions-Zeit-Kurven ergibt sich, daß die Rk. autokatalyt. vor sich geht, sie wird ferner durch Zugabe von HCHO katalysiert. In 1n Mineral säure, in 2n NaOH u. bei  $pH$ -Werten zwischen 3 u. 8 verläuft die Zers. schnell, während bei  $pH$  1 u.  $pH$  9—10 größere Stabilität besteht. Vff. nehmen daher an, daß die Zers. im wesentlichen über das Monocation  $O_2N \cdot NR \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N} \cdot NO_2$  verläuft, während nicht ionisiertes u. doppelt ionisiertes I ziemlich beständig sind. Das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit bei  $pH$  5,4 stimmt



auch mit dem berechneten Maximum der Konz. an Monoion bei  $p_H$  5,8 gut überein. Das erste Stadium der Zers. scheint in der Abspaltung von Nitramin u. der Überführung der Methylengruppe in eine durch alkal. Hypojoditlsg. oxydierbare Form zu bestehen, wofür auch die Bldg. von 3,7-Dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo-[3,3,1]-nonan spricht.

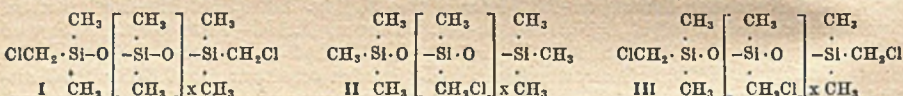
Versuche: Es wird die Zers. von Methylendinitramin (I) bei verschied.  $p_H$ -Werten u. die Best. der Zersetzungsprodd. nach verschied. Methoden sowie die Best. von freiem I in Ggw. von Säure u. HCHO u. die Best. von Substanzen, aus denen durch Zers. I entsteht, ausführlich beschrieben. — 3,7-Dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo-[3,3,1]-nonan. I in  $2nNH_4OH$  wurde mit HCHO versetzt u. das Prod. nach 24 Stdn. abfiltriert, aus Nitromethan, F. 208—209° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1949, 1650—56. Juni.) SPAETH, 910

C. Lindley und J. C. Speakman, Untersuchungen über Nitramine. 8. Mitt. Dissoziationskonstanten der primären dibasischen Nitramine. (7. vgl. vorst. Ref.) Es werden die negativen Logarithmen der thermodynam. Dissoziationskonstanten  $pK_1$  u.  $pK_2$  sowie deren Differenz  $\Delta pK$  von prim. dibas. Nitraminen,  $O_2N \cdot NH \cdot [CH_2]_n \cdot NH \cdot NO_2$  mit  $n = 1-4$ , bestimmt u. mit den entsprechenden Werten von Dicarbonsäuren (vgl. J. chem. Soc. [London] 1940, 855; GANE u. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1931, 2158) verglichen. Die Ergebnisse sprechen dafür,

daß von den möglichen Formen für das sek. Dinitramin I u. II für kleine  $n$ -Werte Form II wegen der gegenseitigen Abstoßung der beiden inneren negativ geladenen N-Atome in I überwiegt, während für größere  $n$ -Werte die Abstoßung geringer wird u. daher Form I stärker an der Resonanz beteiligt wird.

Versuche: Die Messung der Dissoziationskonstanten wurde bei 20° durch potentiomet. Titration mit Hilfe der Glaselektrode ausgeführt. Methylendinitramin,  $pK_1 = 5,0$ ,  $pK_2 = 6,6$ ;  $\Delta pK = 1,6$ . Äthylendinitramin, 5,35, 6,66, 1,31. Trimethylendinitramin, 5,59, 6,85, 1,26. Tetramethylendinitramin, 5,87, 6,98, 1,11. (J. chem. Soc. [London] 1949, 1657 bis 1658. Juni.) SPAETH, 910

John L. Speier, Chlormethylmethylpolysiloxane. Die Polymeren der Reihe I wurden durch 2std. Kochen von Chlorchlormethyl dimethylsilan u. Hexamethylcyclotrisiloxan (Mol.-Verhältnis 2:1), die Polymeren der Reihe II durch 3½std. Kochen von Hexamethylcyclotrisiloxan u. Dichlorchlormethylmethylsilan (Mol.-Verhältnis 1:1) in wss. alkoh. Lsg.



erhalten. Zur Darst. der Polymeren der Reihe III wurde das Gemisch aus Chlorchlormethyl dimethylsilan u. Dichlorchlormethylmethylsilan (Mol.-Verhältnis 2:1) unter Umschütteln zu wss. A. gegeben u. anschließend gekocht. Soweit dies durch Destillationsanalyse ermittelt werden konnte, war die mol. Verteilung in den 3 Reihen die gleiche. Geringe Spuren cycl. Polymerer (Hexamethylcyclotrisiloxan) wurden nur in der Reihe I beobachtet. — Verb. I ( $x = 1$ ),  $Kp_{40} 142^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4283$ ,  $D_4^{25} = 1,020$ ; MR (Mol.-Refr.) 77,1 (berechnet 77,24); E.  $-79^\circ$ . — Verb. I ( $x = 2$ ),  $Kp_{40} 168^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4231$ ,  $D_4^{25} = 1,008$ ; MR 95,9 (95,88), E.  $-94^\circ$ . — Verb. I ( $x = 3$ ),  $Kp_{40} 190^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4200$ ;  $D_4^{25} = 1,002$ , MR 114,8 (114,52), E.  $-85^\circ$ . — Verb. I ( $x = 4$ ),  $Kp_{40} 223^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4173$ ,  $D_4^{25} = 0,996$ , MR 133,2 (133,30), E.  $-77^\circ$ . — Verb. II ( $x = 1$ ),  $Kp_{40} 102^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4058$ ,  $D_4^{25} = 0,918$ , MR 72,5 (72,48), E.  $-85^\circ$ . — Verb. II ( $x = 2$ ),  $Kp_{40} 162^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4212$ ,  $D_4^{25} = 1,006$ ; MR 95,5 (95,88), E.  $-77^\circ$ . — Verb. II ( $x = 3$ ),  $Kp_{40} 210^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4311$ ,  $D_4^{25} = 1,063$ , MR 118,9 (119,36), E.  $-85^\circ$ . — Verb. II ( $x = 4$ ),  $Kp_{40} 251^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4375$ ,  $D_4^{25} = 1,100$ , RM 142,2 (142,8), E.  $-77^\circ$ . — Verb. III ( $x = 1$ ),  $Kp_{40} 176^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4465$ ,  $D_4^{25} = 1,112$ , MR 81,8 (82,07). — Verb. III ( $x = 2$ ),  $Kp_5 167^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4520$ ,  $D_4^{25} = 1,157$ , MR 104,4 (105,57). — Verb. III ( $x = 3$ ),  $Kp_5 210^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4553$ ,  $D_4^{25} = 1,182$ , MR 128,2 (129,01). — Ferner werden von den Verb. die Viscositäten bei 2 verschied. Temp. angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 71, 273—74. Jan. 1949. Mellon Inst. of Industrial Res.) CORTE, 950

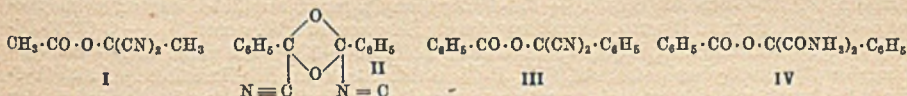
William E. Truce, E. T. McBee und C. C. Alfieri, Chlorierung von tert.-Butylbenzol zu 1-Chlor-2-methyl-2-phenylpropan. Entgegen früheren Behauptungen, daß die Seitenkette von tert.-Butylbenzol (I) nicht direkt mit Halogen reagiert, erhielt Vf. bei der Chlorierung 1-Chlor-2-methyl-2-phenylpropan (II) in 48%ig. Ausbeute. II konnte durch Oxydation in Benzoesäure, die entsprechende GRIGNARD-Verb. in 3-Methyl-3-phenylbuttersäure übergeführt werden.

Versuche: In 402 g I wurden bei starker Belichtung innerhalb von 3 Stdn. 3 Mol trockenes  $Cl_2$  eingeleitet. Die anschließende Dest. lieferte neben 90 g I, 45 g höher-



chlorierten Prodd. u. 70 g Rückstand 240 g II, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Cl, Kp.<sub>18</sub> 111—112°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5245, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,047. (J. Amer. chem. Soc. 71. 752—53. Febr. 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ. u. Purdue Res. Foundation, Dep. of Chem.) HILDEGARD BAGANZ. 1010

C. S. Marvel, Neal O. Brace, Foil A. Miller und Agatha Roberts Johnson, *Dimeres Benzoylcyanid und die Addition von Benzoylcyanid an aromatische Aldehyde*. Während BRUNNER (Mh. Chem. 15. [1894.] 747) dem *dimeren Acetylcyanid* die Konst. I zuerteilt hat, haben DIELS u. PILLOW (Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 1893) für das *dimere Benzoylcyanid* die Nitril-Isonitrilstruktur II vorgeschlagen, da sie bei der Hydrolyse nur ein *Monoamid* erhielten. Vf. fanden jedoch, daß aus dimerem Benzoylcyanid ein Diamid erhalten werden kann, in Analogie zu dem von BARDROFF (Mh. Chem. 33. [1912.] 859) aus dimerem Acetylcyanid erhaltenen Diamid. Analyse der Infrarotabsorptionsspektren von *Acetylcyanid*, *Benzoylcyanid*, *dimerem Acetylcyanid*, *dimerem Benzoylcyanid* u. dessen *Diamid* zeigt, daß dem dimeren Benzoylcyanid u. dessen Diamid die Konstitutionen III u. IV zukommen. Die Dimeren haben also die Struktur, die zu erwarten ist, wenn sie ein Acyleyanidmol. an die CO-Gruppe eines anderen Mol. addiert. Es wurde ferner gefunden, daß sich Benzoylcyanid an die akt. CO-Gruppe eines aromat. Aldehyds in Ggw. katalyt. Mengen wss. KOH addiert unter Bldg. des Benzoats des entsprechenden Cyanhydrins. Die Rk. verläuft glatt mit *Benzaldehyd* u. *Anisaldehyd*. Aliphat. Aldehyde oder Ketone wurden bisher noch nicht untersucht. Damit die Rk. glatt verläuft, muß der Aldehyd eine aktivere CO-Gruppe besitzen als das verwendete Acyleyanid selbst.



Versuche:  $\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ -methylmalonitril (*dimeres Acetylcyanid*, I), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Rückstand einer Rk., die unter Verwendung von Essigsäureanhydrid u. KCN durchgeführt worden war; Kp.<sub>7</sub> 82°, aus wss. A., F. 69°. —  $\alpha$ -Benzoyloxy- $\alpha$ -phenylmalonitril (*dimeres Benzoylcyanid*, III), C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus dem Rückstand einer Rk., die unter Verwendung von Benzoylchlorid u. wss. KCN durchgeführt worden war; Kp.<sub>1</sub> 150°, aus A., F. 95°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyloxymalonamid (IV), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Lösen von III in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Versetzen mit wenig W.; aus Bzl. unter Zusatz von wenig A. u. Ae., F. 203,5 bis 204,5°. — *Benzoösäureester des p-Methoxybenzaldehydcyanhydrins*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus Benzoylcyanid u. Anisaldehyd mit 10% ig. wss. KOH; aus A., F. 64—65°. — *Benzoösäureester des Benzaldehydcyanhydrins*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus Benzoylcyanid u. Benzaldehyd mit 5% ig. wss. KOH; aus A., F. 59°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 34—38. Jan. 1949. Urbana, Ill., Univ.) CORTE. 1110

H. G. Sturz und C. R. Noller, *Einige substituierte Benzalmalonsäurenitrile*. Die nachst. beschriebenen *substituierten Benzalmalonsäuredinitrile* wurden nach der Meth. von CORSON u. STOUGHTON (J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 2825) dargestellt: 3-Chlor-, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl, Kristalle aus *n-Butylalkohol* (I), F. 116—117; 85% (Ausbeute). — 4-Chlor-, Kristalle aus A., F. 162—163°; 80%. — 2-Brom-, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br, Kristalle aus I, F. 90—90,5°; 95%. — 3-Brom-, Kristalle aus I, F. 109,5—110°; 81%. — 3-Jod-, Kristalle aus I, F. 107—108; 85%. — 4-Nitro-, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Kristalle aus A., F. 159—160°; 41%. — 3-Oxy-, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle aus tert.-Amylalkohol, F. 151,5—153°; 59%. — 2-Methyl-, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle aus I, F. 104—106°; 51%. — 3-Methyl-, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle aus I, F. 133—134°; 38%. — 2,6-Dichlor-, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kristalle aus Hexan, F. 89—90°; 56%. — 2-Chlor-5-nitro-, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, Kristalle aus A., F. 119—120°; 78%. — 2,4,6-Trichlor-3-oxy-, C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Kristalle aus Bzl., F. 135—136°; 70%. — 4-[ $\beta$ -Chloräthylmercapto]-, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>ClS, Kristalle aus tert.-Amylalkohol, F. 87—88°. — 4-Methoxymethyl-, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, Kristalle aus A., F. 72—73°; 61%. — 2-Thiophenalmalonitril, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, Kristalle aus A., F. 95—96°; 50%. — 1-Naphthalmalonsäurenitril, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle aus A., F. 170—171,5°; 70%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2949. Aug. 1949. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) HILLGER. 1120

Gábor Fodor und Ödön Kovács, *Eine Synthese für adrenalinähnliche Verbindungen*. Nach einer kurzen Übersicht über neuere zur Darst. von Arylmethylaminoäthanolen brauchbare Methoden wird das von MANSKE u. JOHNSON (vgl. C. 1929. I. 1809) bei der Synth. von Ephedrin benutzte SKITASche Verf. weiter ausgebaut. Als Ausgangsstoffe dienten Arylglyoxale, wie 4-Oxy-, 4-Methoxy- u. 3-Oxyphenylglyoxal, die sich aus den entsprechenden Acetophenonen durch Oxydation mit SeO<sub>2</sub> erhalten ließen. Weniger einfach war die Darst. von 3,4-Dioxyphenylglyoxal. Die Behandlung von 3,4-Diacetoxyacetophenon mit SeO<sub>2</sub> bei nachfolgender Verseifung mit W. führte hier zum Erfolg. Die Verbb. geben mit o-Phenylendiamin Chinoxaline. Eine Ausnahme macht 2-Oxyphenylglyoxal, welches 1,2-Bis-[2'-oxyphenylglyoxalyliden]-phenylendiamin liefert. Die hydrierende Kondensation mit Aminen, die unter gleichzeitiger Red. der freien Carbonylgruppe zu den



Oxyphenylalkylaminoäthanolen führt, wurde mit H<sub>2</sub> an Pd-Tierkohle (ADAMS-Pt, RANEY-Ni) vorgenommen. Um unerwünschte, mit Bldg. von heterocycl. Ringen einhergehende Konkurrenz-Rkk. auszuschalten, werden die Glyoxale langsam in das von H<sub>2</sub> durchperlte Gemisch von Katalysator, Amin u. A. eingetropft. Die Monooxy- u. Dioxiphenylglyoxale ergaben in ausgezeichneten Ausbeuten die gewünschten Phenoläthanolamine. *Dibenzylglyoxyphenylglyoxal* reagierte unter gleichzeitiger reduktiver Abspaltung der Benzylreste. Verss. an *Phenylglyoxal* u. *4-Methoxyphenylglyoxal* führten nur zu Isolierung von N-freien Verb.; die Red. zu Phenyläthandiolen hat hier vor der SKITASchen Rk. den Vorrang.

Versuch: *2-Phenylchinoxalin*, aus Phenylglyoxalhydrat mit o-Phenylendiamin in konz. wss. Lsg., F. 78°. — *4-Oxyphenylglyoxalhydrat*, aus 4-Oxyacetophenon mit SeO<sub>2</sub> in Dioxan unter Zusatz von etwas W. oder in A. am Rückfluß; Se abfiltriert u. den vom Lösungsm. befreiten Rückstand mit heißem W. behandelt. Grünlichweiße Prismen, F. 111° (aus W.); Ausbeute 87%. — *2-[4'-Oxyphenyl]-chinoxalin*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, weiße Platten, F. 204° (aus Methanol). — *4-Methoxyphenylglyoxalhydrat*, aus 4-Methoxyacetophenon mit SeO<sub>2</sub> wie oben, F. 84°. — *2-[4'-Methoxyphenyl]-chinoxalin*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, lange Nadeln, F. 102° (aus A.). — *3-Oxyphenylglyoxal*, aus 3-Oxyacetophenon. Kein krist. Hydrat. — *2-[3'-Oxyphenyl]-chinoxalin*, gelbe Nadeln, F. 169° (aus A.). — *2-Oxyphenylglyoxal*, aus 2-Oxyacetophenon, Öl. — *1.2-Bis-[2'-oxyphenylglyoxalyliden]-phenylendiamin*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, F. 295° (aus A.). — *3.4-Dibenzylglyoxyphenylglyoxal*, Nadeln, F. 98—100° (aus A.). — *2-[3',4'-Dibenzylglyoxyphenyl]-chinoxalin*, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Darst. in Methanol, Nadeln, F. 118° (aus Methanol). — *3.4-Dioxyphenylglyoxal*, aus 3.4-Diacetoxyacetophenon mit SeO<sub>2</sub> in wss. Dioxan. Verseifung durch Erhitzen mit W. unter N<sub>2</sub>. — *2-[3',4'-Dioxyphenyl]-chinoxalin*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 254—256° (aus verd. A.). — *dl-1-[4'-Oxyphenyl]-2-methylaminoäthanol*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Im H<sub>2</sub>-Strom zu Pd-Tierkohle in A. Methylamin hinzugefügt u. langsam 4-Oxyphenylglyoxalhydrat in A. eingetropft. Verbrauch der berechneten Menge H<sub>2</sub>, F. 184° (aus A.). Gleiche Ergebnisse an ADAMS-Pt u. RANEY-Ni. — *1-[2'-Oxyphenyl]-2-methylaminoäthanol*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N·H<sub>2</sub>O, aus 2-Oxyphenylglyoxal wie oben, F. 211° (aus A.). — *1-[3',4'-Dioxyphenyl]-2-isopropylaminoäthanol (N-Isopropyl-noradrenalin)*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N·0.5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Isopropylamin u. 3.4-Dioxyphenylglyoxal oder 3.4-Dibenzylglyoxyphenylglyoxal durch Hydrierung bei 50°, Neutralisation mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Prismen, F. 180° (aus A.). Ausbeute 47%. Bronchospasmolyt. Wrkg. am Meerschweinchen wie bei Aleudrin. — *1-Phenyläthandiol-1.2*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, bei Hydrierung von Phenylglyoxalhydrat in Ggw. von Methylamin, Nadeln, F. 67° (aus Bzl.). — *1-[4'-Methoxyphenyl]-äthandiol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, bei der Hydrierung von 4-Methoxyphenylglyoxal in Ggw. von Methylamin, F. 82° (J. Amer. chem. Soc. 71. 1045—48. März 1949. Szeged, Ungarn, Univ., Inst. für organ. Chem.)


ZOPFF. 1250

Ross van Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, *Die Synthese einiger Cyclopropankohlenwasserstoffe aus Methylcyclopropylketon*. Ausgehend von *Methylcyclopropylketon (I)* wurde durch WOLFF-KISHNER-Red. *Athylcyclopropan* in 72% ig. Ausbeute dargestellt. Das aus I mit CH<sub>3</sub>MgCl erhaltene *Dimethylcyclopropylcarbinol* lieferte bei der Dehydratisierung (katalyt. über aktivierter Tonerde, Oxalsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder chem. nach der TSCHUGAEFFSchen Xanthatmeth.) *Isopropenylcyclopropan (II)*; (Ausbeuten 12, 57, 80 bzw. 24%). Bei Verwendung von Tonerde entstehen ferner 20% *Methylpentadien* u. *2.2-Dimethyltetrahydrofuran*, das sich auch bei Verwendung von Oxalsäure zu 15% bildet. Die Bldg. von II wird am besten durch die Annahme eines intermediär auftretenden Carboniumions (Cyclopropyldimethylcarbonium) erklärt, das sich offenbar am leichtesten ohne Umlagerung dadurch stabilisiert, daß ein Proton von einer CH<sub>3</sub>-Gruppe ausgestoßen wird. Bei der Einw. von O<sub>3</sub> auf II konnte I nachgewiesen werden. Hydrierung von II unter milden Bedingungen lieferte *Isopropylcyclopropan (III)*, das jedoch günstigstenfalls in 85% ig. Reinheit erhalten wurde; die Hauptverunreinigung ist scheinbar *2-Methylpentan (V)*, das offenbar dadurch entsteht, daß II (als pseudo-konjugiertes Syst. betrachtet) in gewissem Umfang H<sub>2</sub> in „1,4-“ addiert, was zur Sprengung einer C—C-Bindung unter intermediärer Bldg. von 2-Methyl-2-penten u. dann zu V führt. *2.3-Dimethylbutan* (das andere mögliche Prod. bei einer Ringsprengung) wurde unter milden Bedingungen nicht beobachtet. Es entsteht jedoch als Hauptprod. unter Bedingungen, die stark genug sind, um Hydrogenolyse hervorzurufen; V entsteht hierbei zusammen mit einem nicht identifizierten Paraffin in geringer Menge. Für eine Konjugation in II spricht ferner, daß der Kp. von II 11,7° höher liegt als der von III, wodurch II vergleichbar wird mit *2.3-Dimethyl-1.3-butadien (IV)*, das infolge Konjugation ca. 13,3° höher sd. als *2.3-Dimethyl-1-buten*. Desgl. zeigt der Brechungsindex von II eine ähnliche Abweichung wie der von IV. — *Athylcyclopropan*; durch Eintropfen der Diäthylenglykol-lsg. des Hydrazons von I in eine Lsg. von NaOH in Diäthylenglykol bei 180—200°; Kp.<sub>760</sub> 35,94°, E. — 149,41°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,6839, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3786, Reinheitsgrad 99%. — *Dimethylcyclopropylcarbinol*, Kp.<sub>760</sub> 123,4°, E. — 43,0°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8842, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4337. — *Is-*

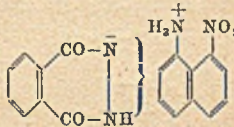


*propenylcyclopropan* (II), aus vorst. Verb. 1. durch Überleiten über aktivierte Alorco-Tonerde bei 250°; 2. durch Kochen mit 10% Oxalsäure; 3. durch Kochen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12 Tropfen auf 1,52 Mol); 4. durch Umsetzen mit unter Xylol geschmolzenem K u. nach Abkühlen mit CS<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>J zum Xanthat, dessen Xylollsg. sich bei 130–135° zers., wobei II abdest.; Kp.<sub>760</sub> 70,41°, E. –102,36°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,7514, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4254, Reinheitsgrad 99,4%. — *Isopropylcyclopropan* (III), durch Hydrierung von II über RANEY-Ni bei 35–40° u. ca. 77 at; Kp.<sub>760</sub> 58,7°, E. –118,3°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,6889, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3333, Reinheitsgrad 85%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 172–75. Jan. 1949. Columbus, O., The Ohio State Univ.)

CORTE. 1810

A. W. Rytina, Robert W. Schiessler und Frank C. Whitmore, *Die Darstellung und Eigenschaften von cis-[0.3.3]-Bicyclooctan*. Vff. stellen *cis-[0.3.3]-Bicyclooctan* (I) aus *cis-α-[0.3.3]-Bicyclooctan* (II) (dargestellt nach LINSTED u. COOK, C. 1934. ) II. 3931, aus Inden über Hydrinden, Hydrindensulfonsäure-(5), Hydrindanol-(5) u. 1-Carboxy-2-cyclopentan-β-propionsäure) mittels WOLFF-KISNER-Red. nach dem Verf. von WHITMORE u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2059) dar.

Versuche: I, bei 23std. Schütteln von II mit 100% ig. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O u. KOH in Triäthylglykol in einer Hydrierungsbombe bei 195°, Wasserdampfdest., Ansäuern des Destillats mit 10% ig. HCl, Ae.-Extraktion, Versetzen mit Octanon-(2) nach dem Abdampfen des Ae. u. Dest., Kp.<sub>738,3</sub> 136,5, F. ca. –49°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4622, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8695; 68% Ausbeute. Die Viscosität wird bei verschied. Temp. bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 751–52. Febr. 1949. Pennsylvania State Coll., Dep. of Chem., The Whitmore Labor.) REISNER. 2600

Herbert H. Hodgson und John Ratcliffe, *Eine bequeme Darstellungsmethode für 8-Nitro-1-naphthylamin*. Die Darst. von 8-Nitro-1-naphthylamin nach HODGSON u. CROOK (J. chem. Soc. [London] 1936. 1844) wird durch Hydrolyse des Gemisches von 4-, 5- u. 8-Nitrophthal-1-naphthylimid mit Hydrazinhydrat in A. an Stelle von NH<sub>3</sub> verbessert. Infolge der niedrigeren Temp. werden weniger teerige Prodd. gebildet. Von den Isomeren wird 8-Nitrophthal-1-naphthylimid bevorzugt hydrolysiert. Da sich aus der Lsg. mit NH<sub>4</sub>OH *Phthalylhydrazid* isolieren läßt, kann die Nitrierung nur im Naphthalinkern eingetreten sein. Als Zwischenprod. der Hydrolyse nehmen Vff. ein labiles Salz obenst. Struktur an. 

Versuche: Das durch Nitrierung von Phthal-α-naphthalid (aus α-Naphthylamin) erhaltene Gemisch wurde in A. mit Hydrazinhydrat 1 Stde. gekocht. Aus der erhaltenen Mischung wurde 8-Nitro-1-naphthylamin mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahiert u. mit NH<sub>4</sub>OH bei 0° ausgefällt, aus Ligroin F. 96–97°. *Phthalylhydrazid*, durch Extraktion des Rückstandes mit NH<sub>4</sub>OH u. Ansäuern, F. 342–345° (A.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1314–15. Mai. Huddersfield, Techn. Coll., u. Dagenham, Techn. Coll. of South-East Essex.)

HECKER. 2700

M. C. Whiting, *α- und β-Bromcrotonsäurelactone*. Vff. weist darauf hin, daß das bei der Anlagerung von HBr an γ-Oxyterolsäure entstehende Bromcrotonsäurelacton vom F. 77°, wie zu erwarten, das β-Isomere ist u. nicht, wie nach den Angaben von HILL u. CORNELISON (1894) folgen würde, das α-Isomere. Bei der Konstitutionsaufklärung der von diesen Autoren zuerst dargestellten Bromcrotonsäurelactone gingen sie von falschen Voraussetzungen aus. Es folgt daher: α-Bromcrotonsäurelacton, F. 58°; β-Bromcrotonsäurelacton, F. 77°; β-Anilincrotonsäurelacton, F. 217–218°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2946 bis 2947. 16/8. 1949. Manchester, Univ.) NEZEL. 3051

Alfred Max Paquin, *Über die Umsetzung von primären Aminen mit aliphatischen Aldehyden*. (Vgl. Angew. Chem., Ausg. A. 60. [1948.] 267, 316.) Beim langsamen Eintragen von 1 Mol prim. Amin in 2 Mol techn. (säurehaltigen) aliphat. Aldehyd entstehen zu ca. 33% die n. SCHIFFSchen Basen u. daneben zu ca. 67% die SCHIFFSchen Basen des aus dem Aldol des angewandten Aldehyds durch Wasserabspaltung gebildeten ungesätt. Aldehyds. Im Falle des *n-Butyraldehyds* (I) konnte daneben die SCHIFFSche Base eines Aldehyds mit 16 C-Atomen isoliert werden, der aus I durch zweimalige Aldolkondensation u. anschließende Wasserabspaltung entstanden ist. Ähnliche Prodd. entstehen mit Oxäthylamin. Diese lagern sich bei der Dest. in substituierte *Oxazolidine* um, aus denen die ursprüngliche SCHIFFSche Base mit verd. Säure wieder regeneriert werden kann. Mit H<sub>2</sub>CO u. Oxäthylamin entsteht *Trioxäthyltriazin*, das sich bei der Dest. reversibel zu Oxazolidin polymerisiert.

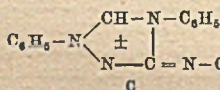
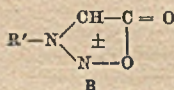
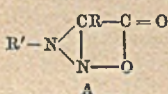
Versuche: *Crotylidenisobutylamin*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N, aus 2 Mol Acetaldehyd u. 1 Mol Isobutylamin bei 10–15 oder 40–45°, gelbliches Öl, Kp.<sub>3</sub> 124–126°; 71–89% (Ausbeute). — *2-Methylpenten-(2)-ylidenisobutylamin* (II), C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N, aus Propionaldehyd u. Isobutylamin bei 45°, gelbliches Öl, Kp.<sub>760</sub> 166–168°; 74–91%. — *2.2.4-Trimethylpenten-(3)-ylidenmethylamin*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N, aus Isobutyraldehyd u. Methylamin bei 45°, gelbliches Öl, Kp.<sub>14–15</sub>



122—124°; 77—93%. — 2-Äthylhexen-(2)-ylidenisobutylamin, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N, aus Butyraldehyd u. Isobutylamin bei 45—50°, gelbliches Öl, Kp.<sub>10</sub> 110—112°; 68—90%. — 2-Äthylhexen-(2)-ylidencyclohexylamin (III), C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N, aus Butyraldehyd u. Cyclohexylamin bei 45—55°, gelbliches Öl, Kp.<sub>760</sub> 252°; 75—94%. — Butylidenphenylamin, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N, aus n-Butyraldehyd u. Anilin bei 45—50°, gelbliches Öl, Kp.<sub>9</sub> 84—86°; 8—24%. — 2-Äthylhexen-(2)-ylidenphenylamin, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N, neben vorst. Verb., gelbliches Öl, Kp.<sub>9</sub> 172—174°; 76—92%. — Bis-[2-äthylhexen-(2)-yliden]-äthylendiamin, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>, aus n-Butyraldehyd u. Äthylendiamin bei 40—45°, nicht destillierbares gelbliches Öl; 64—90%. — 2-Propylozaxolidin (IV), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON, aus n-Butyraldehyd u. Oxäthylamin in A. bei 50—70°, Fl., Kp.<sub>12</sub> 104—105°; 12%. — Butylidenoxäthylamin, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, aus vorst. beim Verrühren mit verd. HCl bei 45—50°, viscoses Öl, das sich bei Dest. in vorst. Verb. umlagert. — 2-[1'-Äthylpenten-(1')-yl]-oxazolidin, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON, neben IV, Fl., Kp.<sub>8</sub> 119—121°; 82%. — 2-Äthylhexen-(1)-yliden-β-oxyäthylamin, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON, aus vorst. Verb. mit verd. HCl, sehr viscoses Öl, das sich bei Dest. in vorst. Verb. umlagert. — 1.3.5-Triäthylnonatrien-(1.3.5)-ylozaxolidin, C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>ON, neben IV, Fl., Kp.<sub>8</sub> 133—135°; 6%. — 2.4.6-Triäthyldecatrien-(2.4.6)-yliden-β-oxyäthylamin, C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>ON, aus vorst. Verb. mit verd. HCl, hochviscoses Öl, lagert sich bei Dest. in vorst. Verb. um. — 2-Methylpenten-(2)-al, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O, aus II durch <sup>3</sup>/<sub>4</sub>std. Erhitzen mit <sup>2</sup>/<sub>3</sub> konz. HCl, Fl., Kp.<sub>760</sub> 137—138°; 86%. — 2-Äthylhexen-(2)-al, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, aus III wie bei vorst. Verb., Fl., Kp.<sub>760</sub> 173—174°; 81%. — 1.3.5-Trioxäthylhexahydro-1.3.5-triazin, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON)<sub>3</sub>, aus Oxäthylamin u. H<sub>2</sub>CO bei 40—45°, hochviscoses Öl. Geht bei Dest. bei 1 mm über in Oxazolidin, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON, Fl., die sich beim Stehen trimerisiert. (Chem. Ber. 82. 316—26. Aug. 1949. Frankfurt/Main.) K. FABER. 3122

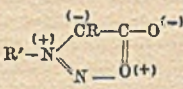
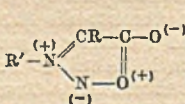
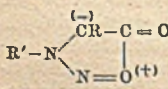
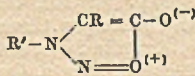
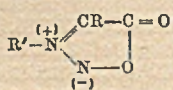
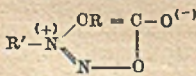
Wilson Baker, W. D. Ollis und V. D. Poole, *Cyclische mesoionische Verbindungen*.

1. Mitt. Die Struktur der Sydnone und verwandter Verbindungen. (Vgl. auch C. 1948. I. 65.) Die Struktur der aus N-Nitroso-N-arylglycinen durch Dehydratation mit Acetanhydrid bei Raumtemp. gebildeten Sydnone wurde bisher (vgl. EARL u. MACKNEY, J. chem. Soc.



[London] 1935. 899; EADE u. EARL, C. 1946. I. 1398) durch die Formel A beschrieben. Vff. stellen das Tatsachen-

material zusammen, das für bzw. gegen diese Struktur spricht. Formel A erklärt die Möglichkeit einer alkal. Hydrolyse zu den Muttersubstanzen, andere Formeln sind leicht auszuschließen: Nitroso- oder Ketengruppen sind in den Sydnonen nicht nachzuweisen, die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln macht eine einfache Zwitterionenstruktur unwahrscheinlich. Die saure Hydrolyse der Sydnone, die zu Arylhydrazinen u. HCOOH führt u. für die Verbindungsklasse spezif. ist, sagt nichts über die Konst. der Verb. aus, ebensowenig die katalyt. Red. von N-Phenylsydnon (I), die zum NH<sub>4</sub>-Salz von N-Phenylglycin führt. Gegen Struktur A kann eingewandt werden, daß die Bldg. eines kondensierten Ringsyst. aus 3- u. 4-Ring bei den milden Bedingungen der Darst. unwahrscheinlich ist. Ferner verhalten sich die Verb. nicht wie β-Lactone, bei ihrer Darst. aus opt.-akt. Ausgangsmaterial tritt Racemisierung ein, obwohl nach A opt. Aktivität bei Sydnonen möglich sein sollte. Schließlich müßte in I der Phenylkern sich nach A wie in Dialkylanilinen verhalten, I wird jedoch am Sydnonring leichter als am Phenylkern bromiert. — Vff. haben nun verschied. Sydnone synthetisiert, die oben erwähnten Rkk. bei ihnen geprüft u. auch andere Eigg. der Verb. untersucht. Alle Ergebnisse lassen sich am besten durch die Annahme deuten, daß bei den Verb. Resonanz zwischen einer großen Anzahl von bi- oder



tetrapolaren Formen vorliegt (s. z. B. vorst. Formeln). Wegen der vielen möglichen Resonanzformen besitzt der Sydnoring einen ähnlichen Charakter wie ein arom. Kern. Beweisend für die vorgeschlagene Struktur sind vor allem die Messungen der Dipolmomente an den dargestellten Verb. (vgl. nachst. Ref.) sowie ihre UV-Absorptionsspektren. Danach kommt dem Sydnonkern eine Absorptionsbande bei 292 mμ zu, die durch Konjugation mit einem Phenylkern in I (Erhöhung der möglichen Resonanzformen) zu 310 mμ, durch Konjugation mit 2 Phenylkernen in N.C-Diphenylsydnon IV zu



333  $\mu$  verschoben wird. Als vereinfachte Formel für den Sydnonkern schlagen Vff. B vor, rationell waren die Verb. danach als Derivv. des 1-Oxa-2,3-diazols zu bezeichnen. Setzt man zur Kennzeichnung des „mesoion.“ Charakter ein  $\psi$  vor die Formel, so ergibt sich z. B. für I der Name  $\psi$ -5-Keto-3-phenyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol. — Die für die Sydnone vorgeschlagene Struktur kommt wahrscheinlich auch vielen anderen, bisher als endo-Oxy-, -Thio- oder -Iminoverbb. bezeichneten Stoffen zu, z. B. dem Nitron (C), verschied. Benzindazolen, Benotriazolen, dem Benzfurazan, Piazthiol u. Piaselenol.

Versuche: *N*-Benzylaminoacetonitril, Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus Benzylaminhydrochlorid u. wss. Formaldehyd mit KCN durch Schütteln mit Ae. bei 0° u. Ausfällen aus dem Ae. mit HCl, Platten aus A., F. 171° (Zers.); durch Versetzen mit gesätt. HCl bei Raumtemp. daraus *N*-Benzylglycylhydrochlorid, aus A., F. 220° (Zers.). — *N*-Nitroso-*N*-benzylglycin (IIa), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus der vorst. Verb. mit NaNO<sub>2</sub> bei 0°, Platten aus W., F. 148°. —  $\psi$ -5-Keto-3-benzyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*N*-Benzylsydnon) (II), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus der vorst. Verb. mit Acetanhydrid im Dampfbad, aus Bzl.-PAe., F. 69,5°; gibt bei Hydrolyse mit NaOH IIa, mit konz. HCl Benzylhydrazinhydrochlorid, F. 105–107° (A.), *p*-Nitrobenzaldehydbenzylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 131°. — *N*-Nitroso-cyclohexylglycin (IIIa), aus Cyclohexylglycinhydrochlorid wie IIa, Nadeln aus W., F. 117°. —  $\psi$ -5-Keto-3-cyclohexyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*N*-Cyclohexylsydnon) (III), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus IIIa mit Acetanhydrid bei Raumtemp., Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 64°; mit NaOH entsteht IIIa, mit HCl Cyclohexylhydrazinhydrochlorid, F. 111°. —  $\psi$ -4-Brom-5-keto-3-phenyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*C*-Brom-*N*-phenylsydnon), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus I mit Br<sub>2</sub> in Acetanhydrid oder mit *N*-Bromsuccinimid in Chlf., Nadeln aus A., F. 140° (Zers.). —  $\psi$ -5-Keto-3-*p*-tolyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*N*-*p*-Tolylsydnon), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus *N*-Nitroso-*N*-*p*-tolylglycin (vgl. VORLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, [1901.] 1646) wie III, Nadeln aus Bzl., F. 144–145°. — *N*-*p*-Chlorphenylglycin, aus Chloressigsäureäthylester, *p*-Chloranilin u. Na-Acetat in A. bei 125° ( $\rightarrow$  Äthylester, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl, Platten aus A., F. 88°) u. Verseifen mit verd. NaOH, F. 141°. — *N*-Nitroso-*N*-*p*-chlorphenylglycin, aus vorst. Verb. wie IIa, Nadeln aus Chlf., F. 114°. —  $\psi$ -5-Keto-3-*p*-chlorphenyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*N*-*p*-Chlorphenylsydnon), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus vorst. Verb. wie II, aus Bzl.-PAe., F. 113°, gibt mit HCl *p*-Chlorphenylhydrazin u. Brenztraubensäure-*p*-chlorphenylhydrazon, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 199°. —  $\alpha$ -Bromphenylessigsäureäthylester, aus Phenylacetylchlorid mit Br<sub>2</sub> u. Zutropfen des Reaktionsprod. zu absol. A., Kp.<sub>15</sub> 102 bis 104°, Kp.<sub>12</sub> 146–150°. —  $\alpha$ -Anilinophenylessigsäure, aus der vorst. Verb., Anil u. Na-Acetat in A. ( $\rightarrow$  Äthylester, Nadeln aus PAe., F. 87,5°) u. Hydrolyse mit 10% ig. NaOH, aus A., F. 185°. —  $\psi$ -5-Keto-3,4-diphenyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*N*-*C*-Diphenylsydnon) (IV), aus vorst. Verb. mit NaNO<sub>2</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°, Zers. mit Eis u. Rk. des Reaktionsprod. mit Acetanhydrid, gelbe Platten aus A., F. 184,5°. —  $\alpha$ -*p*-Chloranilino-phenylessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus dem Äthylester durch alkal. Hydrolyse, Nadeln aus wss. A., F. 175° (Zers.). —  $\psi$ -5-Keto-4-phenyl-3-*p*-chlorphenyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*C*-Phenyl-*N*-*p*-chlorphenylsydnon), aus vorst. Verb. wie IV, gelbe Platten aus A., F. 124°. —  $\psi$ -5-Keto-4-phenyl-3-*p*-tolyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*C*-Phenyl-*N*-*p*-tolylsydnon), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus  $\alpha$ -*p*-Toluidinophenylessigsäureäthylester (F. 91,5°);  $\rightarrow$   $\alpha$ -*p*-Toluidinophenylessigsäure (F. 182° [Zers.]) u. weitere Rk. wie bei IV, Nadeln aus A., F. 151°. —  $\psi$ -5-Keto-3-*p*-nitrophenyl-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazol (*N*-*p*-Nitrophenylsydnon), durch Rk. von *N*-*p*-Nitrophenylglycin in konz. HCl mit NaNO<sub>2</sub> bei 0° ( $\rightarrow$  Nitrososäure, gelbe Nadeln, F. 149° [Zers.]) u. Dehydratation mit Acetanhydrid im Wasserbad, F. 184° (J. chem. Soc. [London] 1949, 307–14. Febr. Bristol, Univ.) KRESSE 3150

R. A. W. Hill und L. E. Sutton, *Cyclische mesoionische Verbindungen*. 2. Mitt. *Die Dipolmomente einiger Sydnone*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmten die Dipolmomente in Benzollsg. für *N*-Phenylsydnon (I) (6,48 D), *N*-*p*-Tolylsydnon (6,89 D), *N*-*p*-Chlorphenylsydnon (5,01 D), *C*-Chlor-*N*-phenylsydnon (6,49 D), *C*-Brom-*N*-phenylsydnon (6,42 D), *N*-Phenyl-*C*-methylsydnon (6,57 D), *N*-Cyclohexylsydnon (II, 6,7 D) u. *N*-Benzylsydnon (6,27 D). Auswertung der gefundenen Werte ergab: bei den *N*-Arylsydnonen ist der negative Pol des Gesamtmomentes vom Benzolring weg gerichtet; das Partialmoment des Sydnonkerns bildet mit der Ar-*N*-Bindung einen Winkel von  $\sim 20^\circ$ , seine Größe beträgt  $\sim 5,5$  D. Der Winkel zwischen dem Gesamtmoment u. der C-X-Bindung in C-substituierten Sydnonen liegt zwischen 65 u. 97°. — Diese Ergebnisse lassen sich durch die  $\beta$ -Lactonformel von EARL (vgl. vorst. Ref.) nicht erklären, Richtung des Moments u. Geometrie des Mol. werden aber gut durch die mesoion. Struktur der Vff. beschrieben, falls man annimmt, daß die Resonanzstrukturen überwiegenden Einfl. besitzen, bei denen das N<sup>2</sup> positive Ladung trägt. Für die Größe des Momentes folgt bei Zugrundelegen dieser Struktur nach Berechnungen von C. H. LONGUET-HIGGINS ein 2 1/2-fach so hoher Wert. Das gleiche Verhältnis von theoret. zu gemessenem Moment ergibt sich jedoch bei dem einfach zwitterion. *N*-Amylpiperidiniumbetain in Bzl., das Vff. gemeinsam mit J. A. Barltrop zu 6,0 D

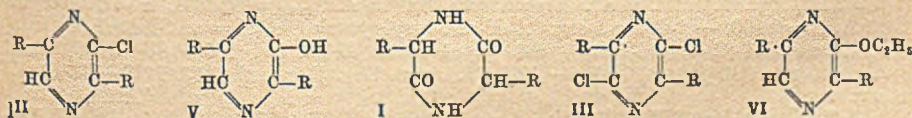




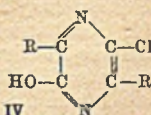


Pae., F. 171°. — *4-Amino-2-oxy-6.7-dihydropyridin* (II), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, durch portionsweise Zugabe von 2 Mol I zu einer Suspension in 4,9 Mol NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> (Ausbeute 96%) oder beim Erhitzen von I mit NaNH<sub>2</sub> in Paraffinwachs auf ca. 200° (Ausbeute 64%), Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O aus W., wird bei 110° wasserfrei u. schm. dann bei 322—323° (Block); gibt mit FeCl<sub>3</sub> oder MILLON's Reagens eine dunkelrote Färbung; *Hydrochlorid*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>·HCl. — *2-Propionyliminocyclopentancarbonsäure-(1)-nitril* (III), aus dem entsprechenden Anhydrid bei 90°, F. 116°. — *4-Amino-2-oxy-3-methyl-6.7-dihydropyridin* (IV), F. 287°; 97%. — *2-Chloracetyliminocyclopentancarbonsäure-(1)-nitril* (V), aus dem Iminonitril u. Chloracetylchlorid in Pyridin bei 20—25°, F. 166—167°. — *3-Chlor-4-amino-2-oxy-6.7-dihydropyridin* (VI), F. 324°; 92%. — *2-Acetoacetyliminocyclopentancarbonsäure-(1)-nitril* (VII), aus dem Iminonitril u. Acetessigester in sd. Toluol, F. 94°. — *4-Amino-2-oxy-3-acetyl-6.7-dihydropyridin* (VIII), F. >330°; 85%. — *2-Acclaminobenzonitril* (IX) C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, beim Erhitzen von 2-Aminobenzonitril mit Acetanhydrid in Ggw. von wenig 85% ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 90°, Kristalle aus Methanol, F. 133°; 84,2%. — *4-Aminocarbostyrl* (X), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. mit NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub>, Nadeln aus W., F. 308°; 93%. — *4-Amino-2-oxy-5.6.7.8-tetrahydrochinolin* (XII), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2-Iminocyclohexancarbonsäure-(1)-nitril u. Acetanhydrid u. Cyclisierung des entstandenen *Acetylderiv.* (XI) mit NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub>, Kristalle aus W., F. 130°. — *4-Acetamino-2-acetoxy-6.7-dihydropyridin*, aus II beim Kochen mit Acetanhydrid, F. 232°; 92%. — *4-Acetamino-2-oxy-6.7-dihydropyridin*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. u. methylalkoh. NH<sub>3</sub>, Kristalle mit 1 H<sub>2</sub>O, F. 314°; 94%. — *4-Amino-2-[4-nitrobenzoxy]-6.7-dihydropyridin*, aus II u. p-Nitrobenzoylchlorid bei 60°, F. 203°; 86%; diazotierbar. — *4-[4-Nitrobenzamido]-2-oxy-6.7-dihydropyridin*, aus II u. p-Nitrobenzoylchlorid in sd. Essigsäure, F. 218—219°; 92%. — *4-Amino-2-[p-toluolsulfonato]-6.7-dihydropyridin*, aus II u. p-Toluolsulfonylchlorid in KOH bei 50—55°, F. 167°; 74%. — *4-[p-Toluolsulfonamido]-2-oxy-6.7-dihydropyridin*, als Nebenprod. bei der Darst. von vorst. Verb., F. 168°; 19%; gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine rote Färbung. — *3-Brom-4-amino-2-oxy-6.7-dihydropyridin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Br, aus II u. Br<sub>2</sub> in Essigsäure bei 15°, Kristalle + H<sub>2</sub>O aus Essigsäure, F. 204—205°. — *3-Nitroso-4-amino-2-oxy-6.7-dihydropyridin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus II u. NaNO<sub>2</sub> in verd. HCl bei 0—5°, hellgrün, F. 260° (Zers.); 78%; Reinigung über das rote Na-Salz. — *3,4-Diamino-2-oxy-6.7-dihydropyridin*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. bei der Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl bei 0—5°, Nadeln + H<sub>2</sub>O aus W., F. 286—287°; 90%; färbt sich an der Luft dunkel. — *Verb. C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>*, (XIII), aus vorst. Verb. u. Benzil in Essigsäure bei 100°, hellgelbe Nadeln mit 1 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, F. 362°. — *2,4-Dioxy-6.7-dihydropyridin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N, aus II u. NaNO<sub>2</sub> in 96% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 35—40°, später bei 60°, Kristalle aus W. oder Essigsäure, schm. oberhalb 380°; 74%. — *2,4-Diacetoxy-6.7-dihydropyridin*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, Kristalle aus Aceton + Pae., F. 92°. — *3-Nitroso-2,4-dioxy-6.7-dihydropyridin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. u. NaNO<sub>2</sub> in verd. HCl bei 0—5°, grün, F. ca. 250° (Zers.). — *2-Chlor-4-amino-6.7-dihydropyridin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus II beim Behandeln mit HCl u. nachfolgendem Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> auf 105°, Kristalle aus Bzl., F. 167°. — *Verb. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>* (3,3'-Methylenbis-[4-amino-2-oxy-6.7-dihydropyridin])?, aus II beim Kochen mit Formaldehyd in Eisessig + konz. HCl, Kristalle mit 1 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, F. 360° (Zers.). — *Verb. C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>* (XIV), aus II beim Kochen mit Benzaldehyd in Eisessig + konz. HCl, F. 360°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2205—09. Juni 1949. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Chem. Dep. Exp. Stat.)] HILLGER. 3221

R. A. Baxter und F. S. Spring, *Pyrazinderivate*. 3. Mitt. *Überführung von Diketo-piperazinen in Pyrazinderivate*. *Synthese von 2-Oxy-3.6-di-sec.-butylpyrazin aus Isoleucin*. (2. vgl. C. 1948. II. 609.) Bei der Einw. von POCl<sub>3</sub> auf dl-Alaninanhidrid (I, R = Methyl) entsteht ein Gemisch von *2-Chlor-3.6-dimethylpyrazin* (II, R = CH<sub>3</sub>) u. *2.5-Dichlor-3.6-dimethylpyrazin* (III, R = CH<sub>3</sub>), deren Trennung mit 3nHCl, worin II (R = CH<sub>3</sub>),



ösl. ist, leicht erfolgt. In Ggw. einer tert. Base (Dimethylanilin) bildet sich nur das Monochlorprodukt. Wird neben POCl<sub>3</sub> auch PCl<sub>5</sub> verwendet, so entsteht neben III (R = CH<sub>3</sub>) auch in geringer Ausbeute *2-Chlor-5-oxy-3.6-dimethylpyrazin* (IV) (R = CH<sub>3</sub>), das als einziges Prod. bei der Rk. zwischen I (R = CH<sub>3</sub>) u. PCl<sub>5</sub> isoliert wird. Wird II (R = CH<sub>3</sub>) längere Zeit mit konz. KOH behandelt, so resultiert das *2-Oxy-3.6-dimethylpyrazin* (V, R = CH<sub>3</sub>), mit Na-Äthylatlg. entsteht *2-Äthoxy-3.6-dimethylpyrazin* (VI, R = CH<sub>3</sub>), das mit HCl zu V (R = CH<sub>3</sub>) hydrolysiert. Wird die Dichlorverb. III (R = CH<sub>3</sub>) mit konz. KOH erhitzt, so entsteht die in Alkali lösl. 2-Chlor-5-oxyverb. IV (R =





CH<sub>3</sub>). Der Austausch des Halogens in IV (R = Methyl) gegen die Aminogruppe durch alkoh. NH<sub>3</sub> gelingt nicht. Ebenso ist die Red. in alkal. Lsg. mit RANEX-Ni zur Überführung in V (R = CH<sub>3</sub>) erfolglos, dagegen gelingt die Rk. mit festem Alkali bei 180°. Wird IV (R = CH<sub>3</sub>) unter den gleichen Bedingungen, die bei I (R = CH<sub>3</sub>) zu II u. III (R = CH<sub>3</sub>) führten, mit POCl<sub>3</sub> behandelt, so entsteht in geringer Ausbeute das Dichlorprod. III (R = CH<sub>3</sub>). Wird dl-Isoleucin nach SANNIÉ (C. 1943. II. 1458) in Äthylenglykol erhitzt, so resultiert mit 49%ig. Ausbeute das *dl-Isoleucinanhydrid* (I, R = sek.-Butyl), das auch aus dl-Isoleucinmethylsterhydrochlorid,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methylvalerolchlorid u. anschließendem Ringschluß mit alkoh. NH<sub>3</sub> erhalten werden kann. Aus I (R = sek.-Butyl) entsteht, analog dem dl-Alaninanhydrid, mit POCl<sub>3</sub> ein Gemisch aus *2-Chlor-3.6-di-sec.-butylpyrazin* (II, R = sek.-Butyl) u. *2.5-Dichlor-3.6-di-sec.-butylpyrazin* (III, R = sek.-Butyl). In diesen Pyrazinen sind die Halogensubstituenten weniger reaktionsfähig als die der entsprechenden Dimethylpyrazine. So bleibt II (R = sek.-Butyl) beim Kochen mit 20%ig. KOH unverändert, auf 180° mit festem KOH erhitzt dagegen entsteht *2-Oxy-3.6-di-sec.-butylpyrazin* (V, R = sek.-Butyl). Entsprechend verhält sich III (R = sek.-Butyl), das erst mit festem KOH bei 180° *2-Chlor-5-oxy-3.6-di-sec.-butylpyrazin* (IV, R = sek.-Butyl) liefert.

Versuche: *2.5-Dichlor-3.6-dimethylpyrazin* (III, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus *2.5-Diketo-3.6-dimethylpiperazin* (I, R = CH<sub>3</sub>), hergestellt aus dl-Alanin in sd. POCl<sub>3</sub> in 20 Min.; nach Abdest. des überschüssigen POCl<sub>3</sub> im Vakuum Rückstand mit W. zerlegt (Filtrat A). Nach Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sublimation 60—80°/2 mm in Prismen, F. 73°. Lichtabsorption in A.  $\lambda_{\max}$  = 2975 Å,  $\epsilon$  = 810. — *2-Chlor-3.6-dimethylpyrazin* (II, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus dem Filtrat A mit Soda u. Ae., Öl, Kp.<sub>15</sub> 78°;  $n_D^{15}$  = 1,5284, lösl. in 3nHCl; Pikrat u. Chloroplatinat infolge ihrer extremen Löslichkeit nur ungenügend zu reinigen; oder aus Alaninanhydrid u. Dimethylanilin in sd. POCl<sub>3</sub> in 20 Min. mit geringer Ausbeute. — *2-Chlor-5-oxy-3.6-dimethylpyrazin* (IV, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus I (R = CH<sub>3</sub>) u. PCl<sub>5</sub> in sd. POCl<sub>3</sub> in 30 Min.; nach Abtrennung von III (R = CH<sub>3</sub>, F. 72—73°) aus der Mutterlauge nach Zusatz von Soda u. Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>, aus Bzl. Nadeln, F. 224°; oder aus III (R = CH<sub>3</sub>) in sd. Dioxan in Ggw. von 20%ig. NaOH in 20 Stdn., Sublimation bei 140°/1 mm, Nadeln, F. 224°. Lichtabsorption in A.  $\lambda_{\max}$  = 2285 Å,  $\epsilon$  = 10000 u. 3330 Å,  $\epsilon$  = 6800. — *dl-Isoleucinanhydrid* (I, R = sek.-Butyl), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dl-Isoleucin in sd. Äthylenglykol in 4 Stdn., Kristallisation u. anschließende Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>, aus A. verfilzte Nadeln, F. 270°; oder aus dl-Isoleucinmethylsterhydrochlorid, in CHCl<sub>3</sub> suspendiert,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methylvalerolchlorid u. n-Butylpiperidin bei 0° in 1 Stde. u. anschließend 1 Stde. bei gewöhnlicher Temp.; nach Eindampfen Rückstand mit alkoh. NH<sub>3</sub> 8 Stdn. auf 180° erhitzt, aus A. Nadeln, F. 270°. — *2.5-Dichlor-3.6-di-sec.-butylpyrazin* (III, R = sek.-Butyl), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus dl-Isoleucinanhydrid (I, R = sek.-Butyl) in sd. POCl<sub>3</sub> in 1 Stde. wie beim Dimethylderiv., Sublimation bei 50°/1 mm, F. 58—60°. — *2-Chlor-3.6-di-sec.-butylpyrazin* (II, R = sek.-Butyl), C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>12</sub> 116°;  $n_D^{15}$  = 1,5030. — *2-Athoxy-3.6-dimethylpyrazin* (VI, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus II (R = CH<sub>3</sub>) u. sd. Na-Athylatlg. in 4 Stdn., farbloses Öl, Kp.<sub>15</sub> 81°;  $n_D^{15}$  = 1,4993; Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus Methanol prismat. Nadeln, F. 108—109°. — *2-Oxy-3.6-dimethylpyrazin* (V, R = CH<sub>3</sub>), aus II (R = CH<sub>3</sub>) u. sd. 20%ig. KOH in 18 Stdn.; nach Neutralisation mit HCl Eindampfen im Vakuum, Rückstand mit Bzl. extrahiert, aus Bzl. Nadeln, F. 208—210°; oder aus VI (R = CH<sub>3</sub>) in sd. 5nHCl in 18 Stdn.; oder aus IV (R = CH<sub>3</sub>) mit gepulvertem Ätzkali bei 180—200° in 5 Stdn., Nadeln, F. 208—210°; Pikrat, aus Butanol Blättchen, F. 180—182°. — *2-Oxy-3.6-di-sec.-butylpyrazin* (V, R = sek.-Butyl), aus II (R = sek.-Butyl) mit gepulvertem Ätzkali bei 180° in 4 Stdn., mit W. aufgenommen u. alkal. Lsg. nach Extraktion mit Ae. angesäuert, Sublimation bei 110°/1 mm, kleine Nadeln, F. 122—124° (ident. mit Verb. nach NEWBOLD u. SPRING, vgl. 2. Mitt., l. c.). Lichtabsorption in A.  $\lambda_{\max}$  = 3250 Å,  $\epsilon$  = 10000, u. 2290 Å,  $\epsilon$  = 9100. — *2-Chlor-5-oxy-3.6-di-sec.-butylpyrazin* (IV, R = sek.-Butyl), C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus III (R = sek.-Butyl) mit gepulvertem KOH bei 160—180° in 4 Stdn., Sublimation bei 90°/1 mm, F. 105—106°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1179—83. Sept. Glasgow.)

PÖHL'S 3252

G. T. Newbold und F. S. Spring, *Pyrazinderivate*. 4. Mitt. *Pyrazin-N-oxide und ihre Umwandlung in Chlorpyrazine*. (3. vgl. vorst. Ref.) Das aus *2.5-Dimethylpyrazin* (I) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhaltliche *2.5-Dimethylpyrazin-N-oxyd* (II) liefert mit PCl<sub>5</sub> in guter Ausbeute *2-Chlor-3.6-dimethylpyrazin* (III), das bei der alkal. Hydrolyse in *2-Oxy-3.6-dimethylpyrazin* (IV) übergeht. Nach dem gleichen Schema liefert das ebenfalls aus I mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhaltliche *2.5-Dimethylpyrazindi-N-oxyd* (V) *2.5-Dichlor-3.6-dimethylpyrazin* (VI). Analoge Verbb. wurden auch aus *2.5-Di-sec.-butylpyrazin* (VII) erhalten.

Versuche: V, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I in Eisessig mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 56° (16 Stdn.), nach dem Einengen im Vakuum Behandeln mit NaOH in der Kälte u. Extrahieren mit Chlf., aus viel Chlf. Nadeln, dunkeln bei 230° u. sind bei 360° noch nicht geschmolzen; ist in W.



leichter lösl. als in verd. NaOH u. sublimiert bei 200° u. 0,5 mm. — II, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem Filtrat von V beim Einengen, aus Bzl. Nadeln, F. 105—108°; sublimiert bei 100° u. 0,001 mm; liefert in Eisessig mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> V. — III, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus II mit PCl<sub>3</sub> unter Kühlung u. späterem Kochen, nach dem Abdest. des PCl<sub>3</sub> u. Extrahieren mit Chlf. Kp.<sub>12</sub> 77°; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,5275; Ausbeute 85%. — IV, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus III, nach dem Sublimieren F. 210 bis 211°. — VI, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus V in sd. PCl<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nach dem Sublimieren F. 70—72 bzw. 71—73°. — 2,5-Di-*sek.*-butylpyrazindi-N-oxyl (VIII), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus VII in Eisessig mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wie für V beschrieben, aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 156—161°; Ausbeute 64%; unlösl. in W., lösl. in 5nHCl. — 2,5-Dichlor-3,6-di-*sek.*-butylpyrazin, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus dem vorst. in sd. PCl<sub>3</sub>, wie für III beschrieben, nach dem Sublimieren bei 50° u. 0,5 mm aus wss. A. Blättchen, F. 59—61°; Ausbeute 46%. — 2-Chlor-3,6-di-*sek.*-butylpyrazin, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus dem Verdampfungsrückstand der Mutterlauge von VIII mit PCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>14</sub> 118 bis 120°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5037. — 2-Oxy-3,6-di-*sek.*-butylpyrazin, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem vorst. mit KOH, Nadeln, nach dem Sublimieren F. 121—123°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1183—85. Sept. Glasgow, Royal Techn. Coll.) GOLD. 3252

G. T. Newbold, F. S. Spring und W. Sweeny, *Pyrazinderivate*. 5. Mitt. *Eine allgemeine Methode für die Synthese von Aminopyrazinderivaten*. (4. vgl. vorst. Ref.) Bei dem Vers., nach der Meth. von TOTA u. ELDERFIELD (J. org. Chemistry 7. [1942.] 317) aus 1-[ $\alpha$ -Brompropionamido]butanon-2 u. NH<sub>3</sub>, 2-Oxy-3-methyl-5-äthylpyrazin darzustellen, entstand statt dessen 2-Propionamido-3,6-diäthylpyrazin. Dieser Reaktionsverlauf besitzt für  $\alpha$ -Bromacylamidoalkylketone allg. Gültigkeit. Die Darst. dieser Ketone aus  $\alpha$ -Bromacylbromid u. dem entsprechenden Aminoketon konnte durch Verwendung von N-Methylmorpholin statt CaCO<sub>3</sub> wesentlich verbessert werden. — Tabellar. Zusammenstellung der Maxima der UV-Absorptionsspektren der dargestellten Pyrazine.

Versuche:  $\alpha$ -Brompropionamidoacetone (I), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr, durch tropfenweise Zugabe einer Lsg. von N-Methylmorpholin in Chlf. zu einem eisgekühlten Gemisch von Aminoacetonyldrochlorid u.  $\alpha$ -Brompropionylbromid (II) in Chlf., Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 80°. — [ $\alpha$ -Brompropionamidomethyl]-äthylketone, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 1-Aminobutanon-(2)-hydrochlorid u. II analog vorst. Rk., Nadeln aus Bzl. + PAe. (40—60°), F. 77°; Ausbeute 63%. —  $\omega$ -[ $\alpha$ -Brompropionamido]-acetophenon, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus  $\omega$ -Aminoacetophenonyldrochlorid u. II, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 90°; Ausbeute 66%. — 2-Propionamido-3,6-dimethylpyrazin (III), C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>, aus I u. NH<sub>3</sub> in fl. NH<sub>3</sub> im Autoklaven bei Zimmertemp., Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 106—108°, sehr leicht lösl. in W., Alkoholen u. Ac.; sublimiert unter 0,005 mm bei 100°. — 2-Amino-3,6-dimethylpyrazin, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 10% ig. wss. KOH, Nadeln mit 0,5 H<sub>2</sub>O aus Bzl., F. 111°; sublimiert unter 1 mm Druck bei 70°. Pikrat, Nadeln aus A., F. 205°. Liefert beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid auf 90° III zurück. — 2-Propionamido-3,6-diäthylpyrazin, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>, analog III aus  $\alpha$ -Brompropionamidomethyläthylketone u. fl. NH<sub>3</sub>, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 98°, lösl. in W. u. den meisten organ. Lösungsmitteln; sublimiert unter 0,5 mm Druck bei 70°; Ausbeute 62%. — 2-Amino-3,6-diäthylpyrazin, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. beim Kochen mit n-NaOH, hygroskop. Nadeln mit 0,5 H<sub>2</sub>O, F. 42°, sehr leicht lösl. in W. u. den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; sublimiert unter 10<sup>-4</sup> mm Druck bei 35°. Liefert mit Propionsäureanhydrid das Ausgangsmaterial zurück. Pikrat, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus A., F. 157°. — 2-Oxy-3,6-diäthylpyrazin, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2-Amino-3,6-diäthylpyrazin beim Diazotieren bei 0° u. Aufbewahren des Gemisches bei Zimmertemp., Nadeln aus PAe., F. 135°; sublimiert unter 10<sup>-3</sup> mm Druck bei 100°. — 2-Propionamido-3,6-diphenylpyrazin, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>, aus  $\omega$ -[ $\alpha$ -Brompropionamido]-acetophenon u. fl. NH<sub>3</sub>, Nadeln aus Chlf., F. 212,5°, unlösl. in W. u. wss. NaOH; sublimiert unter 10<sup>-3</sup> mm bei 120°; Ausbeute 60%. — 2-Amino-3,6-diphenylpyrazin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss.-alkoh. NaOH, gelbe Plättchen aus A., F. 186°; Ausbeute 90%. Die Lsgg. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln zeigen blaue Fluoreszenz. Die Verb. ist schwach bas.; gibt eine positive Carbylamin-Rk., bildet kein Pikrat. Hydrochlorid, orangefarben, wird durch W. zersetzt. Liefert mit Propionsäureanhydrid das Ausgangsmaterial zurück. Diacetylderiv., C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 117°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1855—59. Nov. Glasgow, Royal Techn. Coll.) HILLGER. 3252

R. A. Baxter, G. T. Newbold und F. S. Spring, *Pyrazinderivate*. 6. Mitt. *Die Oxydation von 2-Äthoxy- und 2-Chlorpyrazinderivaten mit Wasserstoffperoxyd*. (5. vgl. vorst. Ref.) Vff. versuchen, durch Oxydation von 2-Chlor- (I) u. 2-Äthoxy-3,6-dimethylpyrazin (IV) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu einer der Aspergillsäure ähnlichen cycl. Hydroxamsäure zu gelangen. Beide Verbb. liefern aber nur die 4-Oxyde II u. V, die einer weiteren Oxydation widerstehen. Bei der Einw. von POCl<sub>3</sub> auf 2-Äthoxy-3,6-dimethylpyrazin-4-oxyl (V) entsteht neben 2-Chlor-5-äthoxy-3,6-dimethylpyrazin (VII) auch das in der Seitenkette chlorierte 2-Äthoxy-6-methyl-3-chlormethylpyrazin (VIII). Alkylierte Pyrazin-N-oxylde zeigen also ein ähnliches



Verh. wie Chinoxalin-N-oxyde (vgl. NEWBOLD u. SPRING, C. 1948. II. 610). Sowohl VII als auch 2,5-Dichlor-3,6-dimethylpyrazin (III) gaben mit Na-Äthylat die gleiche 2,5-Diäthoxyverb., die sich aber nicht zur 2,5-Dioxyverb. hydrolysieren ließ. Auch andere Vers., diese Verb. zu erhalten, waren ohne Erfolg.

Versuche: 2-Chlor-3,6-dimethylpyrazin-4-oxyd (II), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus I u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig bei 56°, Nadeln aus Bzl. + PAc., F. 113—115°; sublimiert unter 0,5 mm Druck bei 100°; Ausbeute 65%. — 2,5-Dichlor-3,6-dimethylpyrazin (III), beim Kochen von II mit POCl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 70°; sublimiert unter 0,5 mm bei 70°. — 2-Äthoxy-3,6-dimethylpyrazin-4-oxyd (V), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus II beim Kochen mit alkoh. Na-Äthylatlg. oder aus IV mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig, Nadeln, F. 92—94°; Reinigung durch Sublimation unter 0,5 mm bei 90°. — 2-Oxy-3,6-dimethylpyrazin-4-oxyd (VI), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, beim Kochen von V mit 3nHCl, Nadeln aus A., zers. sich oberhalb 250°; sublimiert unter 0,001 mm bei 190°; gibt mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung. — 2-Chlor-5-äthoxy-3,6-dimethylpyrazin (VII), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus III beim Kochen mit alkoh. Na-Äthylatlg. oder aus V beim Kochen mit POCl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 30°, Kp.<sub>10</sub> 65°; Reinigung durch Sublimation unter 10<sup>-4</sup> mm bei 30°. — 2-Chlor-5-oxy-3,6-dimethylpyrazin, aus VII beim Erhitzen mit 6nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus A., F. 222—224°; gibt beim Kochen mit wss.-alkoh. HCl di-Alanin. — 2-Äthoxy-6-methyl-3-chlormethylpyrazin (VIII), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl, als Nebenprod. beim Kochen von V mit POCl<sub>3</sub>, Öl, Kp.<sub>10</sub> 106°; n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5235; Hydrochlorid, Nadeln, F. 115°; sublimiert unter 0,5 mm bei 100°. — 2-Äthoxy-6-methyl-3-äthoxymethylpyrazin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus VIII mit alkoh. Na-Äthylatlg. im Rohr bei 130—135°, Öl, Kp.<sub>10</sub> 112°; n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4950; Chloroplatinal, 2 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, orangefarbene Nadeln aus Methanol, F. 170° (Zers.). — 2,5-Diäthoxy-3,6-dimethylpyrazin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus VII oder III beim Erhitzen mit alkoh. Na-Äthylatlg. im Rohr auf 140 bzw. 150°, Kristallmasse, F. 79—80°; Reinigung durch Sublimation unter 0,01 mm bei 70°. — 2-Äthoxy-6-methyl-3-oxymethylpyrazin, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, beim Kochen von VIII mit 20% ig. KOH in Dioxan, Nadeln aus PAc. bei -20°, F. 45—46°; sublimiert unter 0,0001 mm bei 40°, sehr leicht lösl. in W. u. den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — 2-Amino-5-oxy-3,6-dimethylpyrazin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2-Oxy-5-benzolazo-3,6-dimethylpyrazin beim Kochen mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg., gelbe Nadeln aus A. + Bzl., F. 225—230° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1859—62. Nov. Glasgow, C. 1. Royal Techn. Coll.) HILLGER. 3252

William Sharp und F. S. Spring, *Pyrazinderivate*. 7. Mitt. Die Darstellung von Oxy-pyrazinderivaten nach Gataldis Methode. (8. vgl. vorst. Ref.) Oximinomethyläthylketon wurde nach GASTALDI (Gazz. chim. ital. 51. [1921.] I. 233) mittels Bisulfat u. KCN in 2,5-Dicyan-3,6-diäthylpyrazin übergeführt u. dieses mittels Alkali zu 2-Oxy-3,6-diäthylpyrazincarbonsäure-(5) hydrolysiert. Beim Erhitzen entsteht 2-Oxy-3,6-diäthylpyrazin, ident. mit dem früher (vgl. vorvorst. Ref.) erhaltenen Produkt. Durch Verbesserung der Reaktionsbedingungen ließ sich die Ausbeute an 2,5-Dicyan-3,6-dimethylpyrazin I auf 46% steigern.

Versuche: Oximinomethyläthylketon, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, beim Eintragen von Propionyl-essigsäureäthylester (Kp. 185—196°) in 2,4% ig. NaOH, Zugabe von wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. u. Behandeln des Gemisches mit 20% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 5°; nach Versetzen mit Eis u. 40% ig. NaOH wird mit Ae. extrahiert u. die wss. Lsg. mit 20% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 5° angesäuert, hygroskop. Nadeln aus PAe., F. 55°. — 2,5-Dicyan-3,6-diäthylpyrazin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, aus vorst. Verb. beim Schütteln mit einer mit SO<sub>2</sub> gesätt. wss. Lsg. von Na-Metadisulfid, Behandeln der wss. Lsg. der entstandenen Na-Disulfidverb. mit KCN bei 45—50° u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches mit konz. HCl auf 55—60°, Plättchen aus A., F. 115°; leichter lösl. in A. als das 3,6-Dimethylhomologe; verflüchtigt sich beim Erhitzen seiner Lsgg. auf dem Wasserbad. — 2-Oxy-3,6-diäthylpyrazincarbonsäure-(5), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 15% ig. KOH, Prismen aus Bzl., F. 166°; spaltet bei 200° lebhaft CO<sub>2</sub> ab. — 2-Oxy-3,6-diäthylpyrazin, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, beim Erhitzen von vorst. Säure mit Glaspulver auf 300°, Nadeln, F. 135°; sublimiert unter 0,005 mm bei 100°. — 2,5-Dicyan-3,6-dimethylpyrazin (I), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, Plättchen, F. 210,5°—211,5°; Ausbeute 46%. — 2-Oxy-3,6-dimethylpyrazincarbonsäure-(5), Nadeln aus W., F. 268°; Ausbeute 50%. — 2-Oxy-3,6-dimethylpyrazin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln aus PAe., F. 207—209°; Ausbeute 77%. — 3,6-Dimethylpyrazindicarbonsäure-(2,5)-diäthylester, bei der Red. von α-Oximinoacetessigester mit H<sub>2</sub> bei Ggw. von RANEY-Ni in A., F. 80—83°. — 3,6-Dimethylpyrazindicarbonsäure-(2,5)-diamid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus vorst. Ester u. alkoh. NH<sub>3</sub> bei Zimmertemp., Nadeln aus W., schm. nach vorhergehender Dunkelfärbung u. geringer Sublimation bei 297—298°. Liefert beim Kochen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Toluol I. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1862—64. Nov. Glasgow, Royal Techn. Coll.) HILLGER. 3252

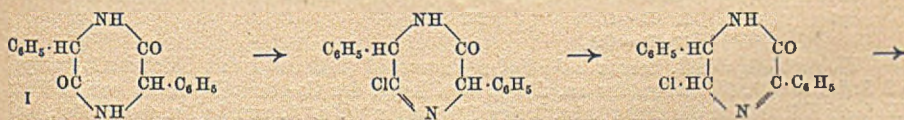
G. T. Newbold, F. S. Spring und Wilfred Sweeny, *Pyrazinderivate*. 8. Mitt. Synthese von Acylamidopyrazinen aus Aminomethylketonen. (7. vgl. vorst. Ref.) Die in der 5. Mitt. (vgl. drittvorst. Ref.) beschriebene Umsetzung der α-Brompropionylderiv. von Amino-



methylketonen mit NH<sub>3</sub>, bei der  $\alpha$ -Propionamidopyrazinderivv. erhalten wurden, wird auf andere Bromacylderivv. von Aminomethylketonen (*Phenylbromacetamidoacetophenon* [I] u. *aceton* [II]) angewandt. Während hierbei aus I das 3-*Phenylacetamino-2.5-diphenylpyrazin* entsteht, bildet sich bei der Kondensation von II 3-*Phenylacetamino-2.5-dimethyldihydropyrazin*, das an der Luft oder bei Oxydation unter milden Bedingungen in 3-*Phenylacetamino-2.5-dimethylpyrazin* (III) übergeht. Beim Arbeiten in einem Fe-Autoklaven wurde statt des Dihydroderiv. III isoliert. Vff. nehmen an, daß aus 2 Mol II u. 1 Mol NH<sub>3</sub> zunächst ein Tetrahydropyrazin entsteht, das sich leicht unter gleichzeitiger reduktiver Dehalogenierung der Bromacylgruppe zu dem entsprechenden aromat. Pyrazin oxydiert.

Versuche:  $\omega$ -[*Phenylbromacetamino*]-*acetophenon* (I), C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NBr, durch Zugabe von N-Methylmorpholin in Chlf. zu  $\omega$ -Aminoacetophenonhydrochlorid u. *Phenylbromacetyl bromid* (IV) in Chlf. bei 0°, Nadeln aus PAe., F. 119°; Ausbeute 90%. — *Phenylbromacetamidoacetone* (II), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NBr, analog aus Aminoacetone u. IV, Nadeln aus Bzl. + PAe., Plättchen aus PAe., F. 108°; Ausbeute 85%. — 3-*Phenylacetamido-2.5-diphenylpyrazin*, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus I u. NH<sub>4</sub>J in fl. NH<sub>3</sub> im Autoklaven bei Zimmertemp. (16 Std.), Nadeln aus Aceton, F. 194°. — 3-*Amino-2.5-diphenylpyrazin*, aus vorst. Verb. mit 0,1nNaOH, gelbe Plättchen aus A., F. 186° (Ausbeute quantitativ). — 3-*Phenylacetamino-2.5-dimethyldihydropyrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>, aus II u. NH<sub>4</sub>J in fl. NH<sub>3</sub> im Autoklaven mit Glaseinsatz, Kristalle aus PAe., F. 154°; Ausbeute 60%. — 3-*Phenylacetamino-2.5-dimethylpyrazin* (III), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>, anal g vorst. Verb. im Fe-Autoklaven ohne Glaseinsatz oder aus vorst. Verb. beim Schütteln mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Methanol bei Zimmertemp., oder aus nachst. Verb. beim Kochen mit Phenylacetylchlorid in Bzl., Plättchen aus PAe. (Kp. 100 bis 120°), F. 130°. — 3-*Amino-2.5-dimethylpyrazin*, aus vorst. Verb. mit 0,1nNaOH, Nadeln, F. 122°; *Pikrat*, F. 206°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 300—02. Febr. Glasgow, Royal Techn. Coll.) HILLGER. 3252

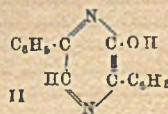
J. J. Gallagher, G. T. Newbold, F. S. Spring und J. C. Woods, *Pyrazinderivate*. 9. Mitt. Die Überführung von DL-*Phenylglycinanhydrid* in 3-*Oxy-2.5-diphenylpyrazin*. (8. vgl. vorst. Ref.) Nach einem Überblick über die sich zum Teil widersprechenden Ergebnisse bei den Verss. früherer Autoren zwecks Darst. von 3-*Oxy-2.5-diphenylpyrazin* (II) berichten Vff. über eine eindeutige Synth. von II aus dl-*Phenylglycinanhydrid* (3,6-Dioxo-2,5-diphenylpiperazin) (I). Bei der Einw. von Phosphorylchlorid auf das Anhydrid entsteht ein Gemisch von II u. 3,6-Dichlor-2,5-diphenylpyrazin (s. nachst. Formeln). BAXTER



u. SPRING (vgl. 3. Mitt. C. 1950. I. 2229.) erhielten bei ähnlichen Rkk. nur 3-Chlor- u. 3,6-Dichlor-2,5-disubstituierte Pyrazine, während bei der oben beschriebenen Rk. 3-Chlor-2,5-diphenylpyrazin nicht isoliert werden konnte. II ist ident. mit der von GASTALDI (Gazz. chim. ital. 51. [1921.] 233) beschriebenen Verb. u. auch mit der von PINNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 38. [1905.] 1531) erhaltenen höherschm. Verb. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>.

In dem isomeren Prod. vom F. 197—198° dürfte 2-Benzoyl-4 (oder 5)-phenylglyoxalin (VI) oder 2-Oxy-3,5-diphenylpyrazin (III) vorgelegen haben. Verss., III zu synthetisieren, schlugen fehl, da bei der Einw. von NH<sub>3</sub> auf  $\omega$ -Bromphenylacetamidoacetophenon (IV) statt des erwarteten III (vgl. vorst. Ref.) 3-*Phenylacetamido-2.5-diphenylpyrazin* (V) entsteht. Das daraus durch Hydrolyse erhältliche 3-*Amino-2.5-diphenylpyrazin* liefert mit HNO<sub>2</sub> ebenfalls II. Wenn somit die Synth. von III auch nicht gelungen ist, so ist damit aber doch bewiesen, daß diese Struktur nicht der Verb. vom F. 197—198° zukommen kann. Da letztgenannte Verb. ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon bildet, nehmen Vff. an, daß ihr die Struktur eines 2-Benzoyl-4 (oder 5)-phenylglyoxalins (VI) zuerteilt werden muß.

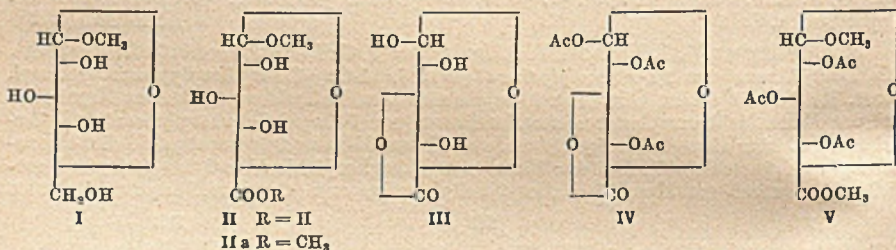
Versuche: 3-*Oxy-2.5-diphenylpyrazin* (II), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, Bldg. a) aus Phenylglyoxalhydrat u. NH<sub>3</sub> (D. = 0,88) in warmem W., oder b) beim Erhitzen von Phenylglyoxal mit Ammoniumformiat auf 175° oder c) beim Erhitzen von dl-Phenylglycinanhydrid (s. unten) mit Phosphorylchlorid unter Rückfluß, oder d) bei der Einw. von NaNO<sub>2</sub> auf 3-Amino-2,5-diphenylpyrazin in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°, blaßgelbe Nadeln aus Eisessig oder Pyridin, F. 286°; lösl. in 3nNaOH. — *Bromderiv.*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, aus vorst. Verb. u. Br<sub>2</sub> in warmem Eisessig, gelbe Nadeln aus A., F. 246°. — 2-Benzoyl-4 (oder 5)-phenylglyoxalin (VI), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, als Nebenprod. bei der Darst. von II nach a) u. b), gelbe Plättchen aus wss. Pyridin, F. 197—198°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, orange-





rote Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 265°. — *Dibromderiv.* von VI, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus VI beim Schütteln mit Br<sub>2</sub> in Essigsäure, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 248°. — *DL-Phenylglycinanhydrid* (I), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, beim Erhitzen von dL-Phenylglycinmethylester auf 140° (16 Stdn.), Nadeln aus Äthylenglykolmonoäthyläther, sintert bei 287° u. schm. bei 292 bis 293°. — *3.6-Dichlor-2.5-diphenylpyrazin*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, als Nebenprod. bei der Bldg. von II nach c), Nadeln aus A., F. 159—160°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 910—12. April. Glasgow, Royal Techn. Coll.) HILLGER. 3252

E. Hardegger und D. Spitz, *Herstellung von Derivaten des α-Methyl-D-glucopyranosids*. Zur Darst. von *α-Methyl-D-glucopyranosid* (II) oxydierten Vff. *α-Methylglucosid* (I) nach MAURER u. DREFAHL (C. 1947. 452) mit Stickstofftetroxyd. Aus den Oxydationsprodd. wurden die in A. unlösl., amorphen, sehr hygroskop. Ca- u. Ba-Salze isoliert, aus denen die freien Säuren mittels Wofatit KS leicht zu gewinnen sind. Die Hydrolyse dieser Säuren mit sd. 90%ig. HCOOH nach SPOEHR (Arch. Biochemistry 14. [1947.] 153) führte in geringer Ausbeute zu krist. *Glucuron* (III) bzw. nach Acetylierung u. chromatograph. Aufarbeitung zu *β-Triacetylglucuron* (IV). Zur präparativen Darst. von III oder IV aus I ist das Verf. noch nicht geeignet. Zur weiteren Reinigung wurden die Säuren in Methylester umgewandelt u. diese mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetyliert. Durch Hochvakuumdest. u. Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelang es leicht, aus dem Gemisch der acetylierten Ester reines *α-Methyl-D-glucopyranosidmethylestertriacetat* (V) abzutrennen. Behandlung mit NH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH ergab unter Abspaltung der CH<sub>3</sub>CO-Gruppen quantitativ das im Hochvakuum leicht sublimierbare krist. *Amid* (VI), das mit Essigsäureanhydrid-Pyridin ein ebenfalls krist. *Tri-O-acetylderiv.* lieferte, das seinerseits mit NH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH leicht wieder zu VI verseift werden konnte. VI gibt entsprechend seiner Formulierung als Pyranosid im WEERMANN-Test kein *Hydrazidcarbonamid*.



Versuche (FF. korr.): *α-Methyl-D-glucuronid* (II), aus I mit Stickstofftetroxyd 48 Stdn. bei 0°. Filtration der ca. 5%ig. wss. Lsgg. der Ca- bzw. Ba-Salze von II über Wofatit KS lieferte die nicht krist. freien Säuren, in W. u. A. gut, in Ae. wenig lösl., bei 80° im Vakuum Zers. unter Dunkelfärbung. — *D-Glucuron* (III), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, aus II mit 90%ig. HCOOH. Aus W.-A. F. u. Misch.-F. mit D-Glucuron 180°; [α]<sub>D</sub> = +19° (c = 1 in W.). — *β-Triacetyl-D-glucuron* (IV), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, aus den obigen Mutterlaugen mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid. Nach Adsorption an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Elution mit Bzl.-Ae. aus Chlf.-Ac. F. 193°. Im Hochvakuum bei 170° Sublimierung. — *α-Methyl-D-glucuronidmethylester* (IIa) aus II. a) Trockene Ba-Salze mit 2%ig. CH<sub>3</sub>OH-HCl 8 Stdn. am Rückfluß kochen, viscosse Masse. b) Rohe freie Säuren II in CH<sub>3</sub>OH lösen u. bei 0° mit 2%ig. äther. Diazomethanlsg. versetzen. Brauner, nicht kristallisierender Honig. — *α-Methyl-D-glucuronidmethylester-2.3.4-triacetat* (V), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>, aus IIa mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid 24 Stdn. 5°, Chromatographie u. Hochvakuumdest. bei 120°, nicht krist. Hauptfraktion [α]<sub>D</sub> = +174° (c = 0,8 in Chlf.). — *α-Methylglucuronidamid* (VI), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N, in CH<sub>3</sub>OH mit NH<sub>3</sub> bei sättigen, aus CH<sub>3</sub>OH-Chlf. (1:5) büschelförmig angeordnete Nadeln, F. 168°; in W. u. A. leicht, in Ae. u. Chlf. schwer lösl., zur Analyse bei 150° im Hochvakuum sublimiert. Die Umsetzung von V in VI verlief quantitativ; [α]<sub>D</sub> = +135° (c = 1 in CH<sub>3</sub>OH). — *α-Methyl-D-glucuronidamidtriacetat*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>N, aus VI in Pyridin mit Essigsäureanhydrid. Nach Hochvakuumdest. bei 125° F. 133°; [α]<sub>D</sub> = +149° (c = 0,8 in Chlf.). — *α-Methyl-D-glucuronidphenylhydrazid*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus VI mit Phenylhydrazin bei 120°. Aus A.-Ae. F. 211°; [α]<sub>D</sub> = +105° (c = 0,6 in CH<sub>3</sub>OH). — *α-Methyl-D-glucuronidhydrazid*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus VI mit Hydrazinhydrat (am Rückfluß kochen). Aus W.-A. F. 234°; im Hochvakuum bei 220° sublimiert; [α]<sub>D</sub> = +151° (c = 1 in W.). — *α-Methyl-D-glucuronidtetraacetylhydrazid*, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. in Pyridin mit Essigsäureanhydrid bei 20°. Aus Bzl. F. 167°; im Hochvakuum bei 150° sublimiert; [α]<sub>D</sub> = +81° (c = 1 in Chlf.). (Helv. chim. Acta 32. 2165—70. 15/10. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) AMELUNG. 3400

George L. Clark, Hung Kao, Louis Sattler und F. W. Zerban, *Chemische Natur der Glucose*. Vff. benutzten die Meth. der Röntgenstrahlableitung, um die chem. Natur der



von DE BRUYN u. EKENSTEIN (1897) als eine einheitliche chem. Verb., als 3-Ketohexose, gekennzeichneten „Glucose“ näher zu definieren. Als Modellsubstanzen dienten Derivv. von Galaktose, Methylglyoxal, Glucose, Diacetyl, Acetoin, Lävulinsäure, Oxymethylfurfuraldehyd mit Phenylhydrazin, 3,5-Dinitrobenzoylhydrazin, Diphenylacetylhydrazin u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Mit diesen wurden die entsprechenden Derivv. des unbekanntes Zuckers, Glucose, verglichen. — Die Glucose wurde nach Vergärung erhitzter Lävuloselsg. aus dem unvergärbaren Anteil isoliert. Die Verss. ergaben: Das *Glutosazon* ist ein unreines *Glucosazon*. Im nicht vergärbaren Anteil erhitzter Lävuloselsg. sind *Acetol* oder *Methylglyoxal* oder beide vorhanden; ebenso wurde darin *Acetoin* (Methylacetylcarbinol) gefunden. Diese Carbonylverb. polymerisieren schnell u. geben mehr als ein amorphes Prod. durch Aldol- oder Acyloinkondensation. Das Diphenylacetylhydrazinderiv. der Glucose gab zunächst nur diffuse Ablenkungswerte, u. die Analyse stimmte mit keiner der erwarteten Ziffern überein. Nach über einem Jahr Lagerzeit ergab die Analyse eine Zus. gemäß der Formel  $C_{40}H_{40}O_{11}N_2$ , welche angesehen werden könnte als das Diphenylacetylhydrazon einer komplexen Verb., die hypothet. gebildet sein könnte durch Austritt von 5 Mol W. aus 6 Mol Methylglyoxal, 1 Mol Acetoin u. 1 Mol Diacetyl. Die Substanz war nicht kristallisiert. (Ind. Engng. Chem. 41, 530—33. März 1949. Urbana, Univ. of Illinois, Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll., u. New York, New York Sugar Trade Labor.)  
HAEVECKER. 3400

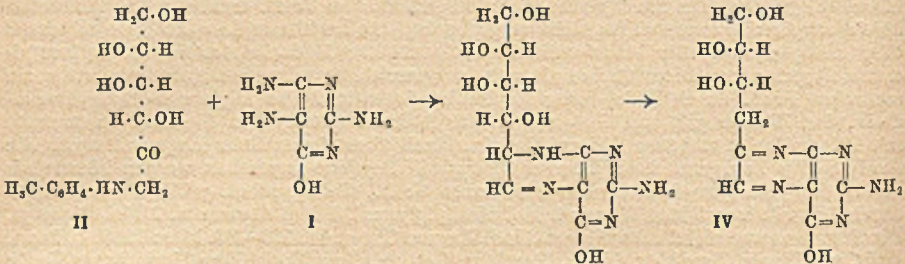
V. Prelog und O. Häfliger, *Strychnosalkaloide*. 11. Mitt. *Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Basizität bei Strychnosalkaloiden und ihren Derivaten*. (10. vgl. C. 1950. I. 70.) Es werden die scheinbaren Dissoziationskonstanten von Strychnosalkaloiden u. ihren Derivv. in 80%ig. Methylcellosolve durch elektrometr. Titration mit der Glaselektrode nach dem Mikroverf. von INGOLD (C. 1946. I. 1030) bei 20° gemessen (Titrationsrode Fl. 0,1nHCl u. 0,1n Tetramethylammoniumhydroxydls.) u. folgende  $pK_a$ -Werte erhalten: Strychnin 7,37; Bruicin 7,45; Pseudostrychnin 5,60; Pseudostrychninmethyläther 5,58; 21,22-Dihydrostrychnin 7,45; 21,22-Dioxy-21,22-dihydrostrychnin 7,34; Neostrychnin ~3,8; Isostrychnin 7,07; 21,22-Dihydroisostrychnin 7,10; 23-Desoxy-21,22-dihydroisostrychnin 7,05; Strychnidin 8,29; Vomisin 5,88; N-Methylpseudostrychnin 6,07; N-Methylpseudo-brucin 6,08; Strychnin-N-oxyd 5,17; Strychninsäure-N-oxyd 5,09 u. 6,65; Strychninonsäure 5,45; Strychninolsäure 6,01. Die Zusammenhänge zwischen Konstitution u. Basizität werden besprochen. (Helv. chim. Acta 32. 1851—55. 15/10. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.)  
BOIR. 3500

E. Dietzel, *Über prodigiosinähnliche Farbstoffe bei Actinomyceten*. Aus dem getrockneten Mycel des blauroten *Actinomyceten*-Stammes I konnte neben dem *Actinothodin* (I) (BROCKMANN u. PINI, Naturwiss. 34. [1947.] 190) durch Butanolextraktion, Chromatographie des benzollösl. Anteiles an  $Al_2O_3$  nach Verseifung begleitender Fettsubstanzen eine geringe Menge eines sauer roten, alkal. gelben Farbstoffes isoliert werden, der die für *Prodigiosin* (II) (WREDE u. a., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 226. [1943.] 95) charakterist. Rkk. u. als Perchlorat ein Absorptionsspekt. sehr ähnlich diesem gab, also dem II nahe verwandt, wenn nicht mit ihm ident ist. — Mehr Farbstoff konnte aus den mennigeroten Stämmen 348 u. 418, die kein I produzieren, auf ähnliche Weise (nach Zerstörung der Zellsubstanz durch Kochen mit 2nHCl) wie oben isoliert werden. *Rohes Farbstoffperchlorat* (Stamm 348), F. 211°, Spekt. sehr ähnlich dem Perchlorat von II; *Farbstoffperchlorat* (Stamm 418),  $C_{25}H_{35}O_3N \cdot HClO_4$ , nach Reinigung über die freie Farbbase, F. 224°, Spekt. geringfügig, jedoch signifikant verschieden, von II-Perchlorat; offenbar liegt ein Homologes mit 5  $CH_2$ -Gruppen mehr vor. — Die optimale Farbstoffbildg. trat beim Stamm I schon im Stadium des Baustoffwechsels ca. um den 9. Tag zur Zeit des höchsten Mycelgewichtes auf, während von I erst nach 30 Tagen die Maximalausbeute geliefert wird. Prolinreiche (gelatinehydrolysathaltige) Nährböden lieferten nicht reproduzierbar gelegentlich höhere Ausbeuten an II-ähnlichem Farbstoff. — Es wird an Hand der Spektren wahrscheinlich gemacht, daß die von R. LIESKE gesehenen (Morphologie u. Biologie der Strahlenpilze [1921]) u. von A. E. KRIS (Mikrobiologie [Microbiol.] 5. [1936.] 607) als *Lipoactinochrome*  $\alpha$  u.  $\beta$  bezeichneten Farbstoffe keine Carotinoide, sondern den hier beschriebenen II-ähnlichen Farbstoffen verwandt sind. Die  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Homologen traten auch hier auf, wurden jedoch noch nicht näher untersucht. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 284. 262—74. Dez. 1949. Göttingen, Univ., Organ.-chem. Inst.)  
GIBIAN. 3600

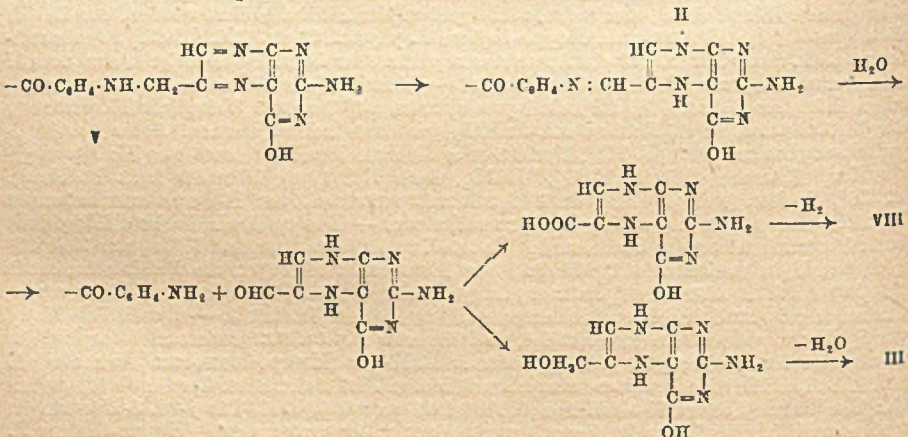
Friedrich Weygand, Adolf Wacker und Volker Schmied-Kowarzik, *Über die Kondensationsprodukte von p-Tolyl-D-isoglucosamin und Zuckern mit 6-Oxy-2,4,5-triaminopyrimidin; eine neue Folinäure synthese*. Die Kondensation von p-Tolyl-D-isoglucosamin (II) mit o-Phenylendiamin liefert unter Abspaltung von p-Toluidin (X) wie erwartet D-arabo-Tetraoxybutylchinoxalin, dagegen wurde bei der Kondensation von II mit 6-Oxy-2,4,5-triaminopyrimidin (I) über eine rote Zwischenstufe 6-Oxy-2-amino-9-[D-erythro-2',3',4'-trioxy-



butyl]-pteridin (IV) erhalten, dessen Konst. durch das negative Ergebnis der C-Methylbest. nach KUHN-ROTH, den Abbau mit NaJO<sub>4</sub> zu 6-Oxy-2-aminopteridinacetaldehyd-(9) u. den Abbau mit KMnO<sub>4</sub> zu 6-Oxy-2-aminopteridincarbonsäure-(9) (VI) bewiesen wurde. Die Bldg. von IV erfolgt wahrscheinlich über ein 6-Oxy-2-amino-9-[d-arabotetraoxybutyl]-dihydropteridin, das sich durch Wasserabspaltung mit der OH-Gruppe in 1'-Stellung aromatisiert. In gleicher Weise gab die Kondensation von *Dioxyacetylacetal* mit I eine



Verb., die bei der C-Methylbest. 0,68 Mol CH<sub>3</sub>COOH lieferte, so daß es sich um 6-Oxy-2-amino-8-methylpteridin (III) oder das 9-Methylderiv. handeln muß. Die Ausbildg. einer CH<sub>2</sub>-Gruppe in der Seitenkette ist zu vermeiden, wenn von der mit Hydrazin erhältlichen Osonstufe der Zucker ausgegangen wird; die Konst. des bei der Kondensation des Osons von II mit I erhaltenen 6-Oxy-2-amino-8-[D-arabotetraoxybutyl]-pteridins (VII) wurde durch KMnO<sub>4</sub>-Oxydation zu 6-Oxy-2-aminopteridincarbonsäure-(8) (VIII) u. durch Abbau mit KJO<sub>4</sub> zu 6-Oxy-2-aminopteridinaldehyd-(8) (IX) bewiesen. IX erlitt mit NaOH CANNIZZARO-Rk. zu VIII u. 6-Oxy-2-amino-8-oxymethylpteridin. Die hydrierende Kondensation von IX mit p-Aminobenzoyl-L-glutaminsäure gab im Pyrazinkern hydrierte Prodd., deren Dehydrierung *Folsäure* (Pteroyl-L-glutaminsäure) lieferte. Das Auftreten von III neben VIII bei der Einw. von Alkali u. Luft auf Fermentation-L-casei-Faktor (STOKSTAD u. Mitarbeiter, C. 1948. II. 738) läßt sich nun auf folgende Weise erklären: Unter der Annahme, daß bei der Spaltung mit SO<sub>2</sub> durch Wasserstoffverschiebung aus der Pteridylmethylaminobenzoyl-Verb. (V) eine SCHIFFSche Base entsteht, muß deren Hydrolyse einen 6-Oxy-2-aminodihydropteridinaldehyd liefern, der nach CANNIZZARO Dismutation erleidet. Die dabei gebildete Dihydrocarbonsäure wird durch Luft-O<sub>2</sub> zu VIII dehydriert, während sich die gleichzeitig gebildete Dihydrooxymethyl-Verb. durch Wasserabspaltung zu III aromatisiert. Die Identifizierung von VI u. VIII erfolgte mittels ihrer voneinander stark verschied. UV-Spektren.



Versuche: 6-Oxy-2-amino-9-[D-erythro-2'.3'.4'-trioxybutyl]-pteridin (IV), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 10 g 6-Oxy-2,4,5-triaminopyrimidin(I)-Sulfat u. 20 g p-Tolyl-d-isoglucosamin (II) wurden in W. u. 2n CH<sub>3</sub>COOH 1 Stde. unter N<sub>2</sub> gekocht, wobei die Lsg. zunächst tiefrot u. dann braun wurde. Das Kondensationsprod. wurde abgesaugt u. durch Lösen in verd. NH<sub>4</sub>OH u. Ausfällen mit CH<sub>3</sub>COOH gereinigt, Ausbeute 2,1 g, aus W. blaßgelbes, mikrokristallines Pulver, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -46° (c = 1,15, n/10 NaOH). — 6-Oxy-2-aminopteridinacetaldehyd-(9), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, IV, in W. u. 2n CH<sub>3</sub>COOH suspendiert, wurde bei 90° portionsweise mit NaJO<sub>4</sub> versetzt. Nach 20 Min. wurde heiß filtriert u. das Prod. beim Ansäuern



erhalten, aus W. feine gelbe Kristalle. — *6-Oxy-2-aminopteridincarbonsäure-(9)* (VI), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, durch Oxydation von IV nach STOKSTAD u. Mitarbeitern (l. c.). — *6-Oxy-2-amino-8-D-arabotetraoxybutyl-pteridin* (VII), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, a) 18 g II wurden in W. u. CH<sub>3</sub>COOH mit 14 g Hydrazinhydrat (XI) 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das ausgeschiedene p-Toluidin (X) wurde ausgeäthert u. die wss. Lsg. mit W., CH<sub>3</sub>COOH u. I-NaHSO<sub>3</sub>-Verb. 20 Min. zum Sieden erhitzt. Das Prod. wurde heiß abgesaugt, Ausbeute 7 g, Reinigung durch Lösen in verd. NH<sub>4</sub>OH u. Ausfällen mit CH<sub>3</sub>COOH, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -88,5° (c = 1,108, n/10 NaOH). b) 20 g Glucose u. 16 g X wurden mit 5 cm<sup>3</sup> W. u. 1 cm<sup>3</sup> 2n HCl 30 Min. im sd. Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von 12 g I-Sulfat, W., CH<sub>3</sub>COOH u. XI wurde 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt, X mit Wasserdampf entfernt u. VII nach dem Erkalten abgesaugt, Ausbeute 9,1 g, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -83,6° (c = 1,16, n/10 NaOH). — *6-Oxy-2-aminopteridinaldehyd-(8)* (IX), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, a) IX entstand bei der Best. der Oxydationsäquivalente von VII mit KJO<sub>4</sub> in W. u. 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei 6,08 Oxydationsäquivalente verbraucht wurden. b) VII wurde in W. u. 2n NaOH mit NaJO<sub>4</sub> versetzt. Die Mischung wurde langsam auf 90° erwärmt u. dabei 2n CH<sub>3</sub>COOH in Anteilen zugegeben. Nach Filtration in der Hitze wurde das Filtrat mit CH<sub>3</sub>COOH angesäuert u. das Prod. mit 85% Ausbeute erhalten, aus W. citronengelbe Nadeln, F. > 360°; leicht lösl. in verd. NaOH; löst sich in heißer NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung. — *6-Oxy-2-aminopteridincarbonsäure-(8)* (VIII), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, durch Oxydation von VII mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. in der Hitze. — Die *Schiffsche Base* aus IX u. X, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>6</sub>, wurde durch Lösen der Komponenten in W. u. CH<sub>3</sub>COOH in der Hitze erhalten. — *Schiffsche Base* aus IX u. p-Aminobenzoesäuremethylester, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. IX, Na-Acetat u. NaHCO<sub>3</sub> wurden in sd. W. gelöst, der Aminoester u. CH<sub>3</sub>COOH zugegeben u. das Prod. nach kurzer Zeit erhalten. — *Folsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>7</sub>. 500 mg IX wurden mit 1 g p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure, 300 mg NaHCO<sub>3</sub>, 2 g Na-Acetat u. 50 mg koll. Pt in A. u. etwas W. 1 Stde. bei 120–130° unter 20 at H<sub>2</sub> geschüttelt. Nach Filtration in der Hitze wurde das hellgelbe Filtrat mit W. verd., nach dem Abkühlen mit J<sub>2</sub> u. Stärke bis zur Blaufärbung titriert, ein geringer J<sub>2</sub>-Überschuß mit Ascorbinsäure entfernt u. nach Entfernung des A. mit HCl auf pH 3 eingestellt. Das Prod. wurde nach längerem Stehen abzentrifugiert. Ausbeute 250 mg, aus W. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +16° (c = 0,76, n/10 NaOH), enthält lufttrocken 2H<sub>2</sub>O. — *6-Oxy-2-amino-8,9-dimethylpteridin*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>5</sub>. 1 g *6-Oxy-2,4-diamino-5-acetaminopyrimidindihydrat* wurde in W. u. konz. HCl mit 0,5 g *Diacetyl* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der Nd. wurde abzentrifugiert, in verd. NH<sub>4</sub>OH gelöst u. durch Verkothen von NH<sub>3</sub> das Prod. ausgeschieden; Ausbeute 0,45 g. — *6-Oxy-2-amino-8-methylpteridin* (III), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>5</sub>. Dioxycetondiacetat u. I-Sulfat wurden in W. 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wurden mit Na-Acetat auf pH 5 abgestumpft u. das Kondensationsprod. abfiltriert. — *6-Oxy-2-amino-9-methylpteridin*, durch Kondensation von *Methylglyoxal* mit I in CH<sub>3</sub>COOH; gab beim Abbau mit NaOH nach J. WEYLARD, M. TISHLER u. A. E. ERICKSON (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 802) *2-Amino-6-methylpyrazincarbonsäure-(3)*, F. 211–212°, u. bei der Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. in der Hitze VI. (Chem. Ber. 82. 25–32. Jan. 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) SPAETH. 3800

F. Weygand, A. Wacker und V. Schmied-Kowarzik, *Kondensationsprodukte von Oxyketonen und Aminoketonen mit 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin*. Zusammenfassung der vorst. referierten Arbeit; ergänzend wird mitgeteilt, daß auch bei der Kondensation von Diaminoacetondihydrochlorid mit *2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin* (I) nicht, wie von KARRER u. Mitarbeitern angegeben (C. 1949. I. 896), die erwartete Oxymethylpteridin-verb. entsteht, sondern eine Methylverb., u. zwar *2-Amino-6-oxy-9-methylpteridin* (II); aus *Aceton-1.3-di-[p-formylaminobenzoesäure]* u. I entstand in stark saurer Lsg. unter Abspaltung von 2 Mol p-Aminobenzoesäure u. 2 Mol HCOOH gleichfalls II oder *2-Amino-6-oxy-8-methylpteridin*. (Experientia [Basel] 4. 427–28. 15/11. 1948.) SPAETH. 3800

Friedrich Weygand und Volker Schmied-Kowarzik, *Weitere Folsäuresynthesen*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. von *Folsäure* (V) wurden *2.2.3-Tribrompropionaldehyd* (III) oder *1.1.3-Tribromaceton* (IV) mit *6-Oxy-2.4.5-triaminopyrimidin* (I) u. *p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure* (II) kondensiert, wobei die höchste Ausbeute aus III 9% u. aus IV, für das ein Darstellungsverf. ausgearbeitet wurde, 14% betrug. Bei Ersatz von II durch *p-Aminobenzoesäure* (VII) wurde *Pteroinsäure* (VI) in ähnlichen Ausbeuten erhalten. Die Kondensation von *2-Brompropionaldehyd* mit I gab *6-Oxy-2-amino-9-methyldihydropteridin* (IX), das mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu *6-Oxy-2-amino-9-methylpteridin* (X) dehydriert wurde, dessen Konst. durch Abbau nach J. WEYLARD u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 802) *2-Amino-6-methylpyrazincarbonsäure-(3)* bewiesen wurde.

Vgrsuche: *Folsäure* (V), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 1,9 g *6-Oxy-2.4.5-triaminopyrimidin* (I)-Hydrochlorid, 2,1 g *p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure* (II) u. 6 g Na-Acetat wurden in heißem W. gelöst u. mit der Lsg. von 2,4 g *2.2.3-Tribrompropionaldehyd* (III) in A. tropfen-

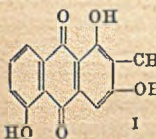


weise versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  Std. Kochen wurde heiß filtriert, der Rückstand mit verd. Na-Acetatlg. ausgekocht u. aus dem Filtrat nach Einstellung auf  $p_H$  3,5 u. Kühlung ein Nd. (110 mg) mit einem Geh. von 40% V erhalten. Aus dem ersten Filtrat wurden durch Einstellung auf  $p_H$  3,5 mit 2nHCl 120 mg mit 60% V-Geh. ausgefällt. Wurde mit 2,5 Mol III zunächst ohne Na-Acetat in der Kälte gearbeitet u. nach einigen Stdn. die alkal. gemachte Lsg. 15 Min. erhitzt, so wurde V mit 9% Ausbeute erhalten. — *Pteröinsäure* (VI),  $C_{14}H_{12}O_2N_2$ . a) I-Hydrochlorid, *p-Aminobenzoesäure* (VII) u. Na-Acetat wurden in heißem W. gelöst, tropfenweise mit der Lsg. von III in A. versetzt u. 1 Stde. gekocht. Der entstandene Nd. wurde mehrmals mit verd. Na-Acetatlg. ausgekocht u. aus den Filtraten VI durch Ansäuern mit 1,8% Ausbeute erhalten. b) 1,2 g I-Sulfat, 0,7 g VII u. 2 g wasserfreies Na-Acetat wurden in Glykol unter Rühren auf 100° erwärmt u. tropfenweise mit der Lsg. von 1,5 g III in Glykol +  $CH_3OH$  während 25 Min. versetzt. Nach weiteren 15 Min. Erwärmen wurde in W. eingegossen, auf  $p_H$  4 eingestellt u. der braune Nd. mit verd. Na-Acetatlg. ausgekocht; aus den Filtraten wurden mit  $CH_3COOH$  600 mg mit einem Geh. von 35% VI erhalten. — 500  $cm^3$  Aceton, 1,6 Liter W. u. 375  $cm^3$   $CH_3COOH$  wurden bei 70° tropfenweise mit 650  $cm^3$   $Br_2$  versetzt. Nach Zufügen von W. wurde die ölige Schicht abgetrennt u. daraus durch Fraktionierung erhalten: 60 g *Monobromaceton*, Kp.<sub>20</sub> 43—44°, 20 g *1,1-Dibromaceton*, Kp.<sub>20-23</sub> 65—70°, 473 g *1,3-Dibromaceton* (VIII), Kp.<sub>21-22</sub> 97—98°, u. 50 g höher bromierte Produkte. VIII wurde auf Ton abgepreßt, Ausbeute 320 g, F. 26,5°. — Die Bromierung von 210 g VIII in  $CH_3COOH$  mit  $Br_2$  in  $CH_3COOH$  bei 80—90° gab nach 50 g Vorlauf 180 g *1,1,3-Tribromaceton* (IV), Kp.<sub>14</sub> 114—116°, u. 21 g *1,1,3,3-Tetrabromaceton*, F. 36—37°. IV,  $C_6H_3OBr_3$ , wurde durch Abpressen auf Ton gereinigt, F. 28—29°. — Die Darst. von V aus I, II u. IV wurde unter verschied. Bedingungen ausgeführt, die Ergebnisse werden in einer Tabelle zusammengefaßt; die höchste Ausbeute von 14% wurde bei einem mol. Verhältnis von I:II:IV = 1:1:2 mit wasserfreiem Na-Acetat in Glykol bei 20—80° erhalten, wobei IV in Glykol +  $CH_3OH$  gelöst zugegeben wurde. Das Prod. wurde mit Fraktionit KL von braunen Begleitstoffen befreit. — Die Ausbeute an VI aus I, VII u. IV betrug 11%. — *6-Oxy-2-amino-9-methyldihydropteridin* (IX),  $C_7H_9ON_2$ . I-Sulfat u. Na-Acetat wurden in 50%ig. A. heiß suspendiert u. mit 2-Brompropionaldehyd in A. langsam versetzt. Nach Zugabe von  $CH_3COOH$  wurde der Nd. abgesaugt u. aus W. kristallisiert. — *6-Oxy-2-amino-9-methylpteridin* (X), durch Dehydrierung von IX in verd. NaOH mit  $H_2O_2$  in der Wärme, wurde aus W. kristallisiert. X gab beim Abbau mit NaOH bei 180° *2-Amino-6-methylpyrazincarbonsäure*-(3), F. 212°. (Chem. Ber. 82. 333—36. Aug. 1949.) SPAETH.3800

Lindsay H. Briggs und G. A. Nicholls, *Chemie der Gattung Coprosma*. 4. Mitt. Die nichtglykosidischen Anthrachinone aus *Coprosma lucida*. (3. vgl. J. chem. Soc. [London] 1948. 990.) Durch erschöpfende Extraktion der trockenen Rinde von *Coprosma lucida* mit Bzl. u. Aceton werden (nach Abtrennung der Glykoside mit W.) durch chromatograph.

Absorption an MgO eine Reihe Anthrachinonderivv. erhalten, die in nichtglykosid. Form vorliegen, nämlich *Anthragallol*, *Anthragallol-2-methyläther* (III), *Anthragallol-1,2-dimethyläther*, *1,6-Dioxy-2-methylanthrachinon*, *3-Oxy-2-methylanthrachinon* (IV), *Rubiadin* (II) u. ein nicht identifizierter Bestandteil. Die Hauptmenge bildet ein *Trioxy-2-methylanthrachinon*, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht im Chromatogramm erscheint. Für dieses wird die Formulierung I u. der Name *Lucidin* vorgeschlagen.

Versuche: *Lucidin* (I),  $C_{15}H_{10}O_5$ , aus dem heißen Acetonextrakt gelbe Nadeln, F. 330° (Dioxan). *Triacetat*,  $C_{21}H_{16}O_8$ , schwach gelbe Nadeln aus A., F. 175—178°. *Tribenzoat*,  $C_{36}H_{22}O_8$ ,  $H_2O$ , hellgelbe Prismen aus Eisessig, F. 204—205°. — *Lucidinmonomethyläther*,  $C_{16}H_{12}O_5 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , aus I in Aceton mit Dimethylsulfat u. wasserfreiem  $K_2CO_3$  während  $\frac{1}{2}$  Stde. in der Wärme, orangegelbe Nadeln aus A., F. 184,5—185°. *Diacetat*,  $C_{20}H_{16}O_7$ , gelbe Plättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 173—174,5°. — *Lucidintrimethyläther*,  $C_{18}H_{16}O_5$ , wie vorst. während 24 Stdn., hellgelbe Nadeln aus A., F. 173°. — Bei der Dest. von I mit Zn-Staub wurde *2-Methylanthracen*, F. 202°, erhalten. Im Chromatogramm: *Anthragallol*, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 310°. *Triacetat*, hellgelbe Nadeln, F. 187 bis 189°. — *Anthragallol-2-methyläther* (III),  $C_{15}H_{10}O_3$ , gelbe Nadeln (durch Sublimation), F. 218°. *Diacetat*, lange, gelbe Stäbchen, F. 145—146,5°. *Anthragalloltrimethyläther*, aus III mit Dimethylsulfat u. wasserfreiem  $K_2CO_3$ , aus Aceton, F. 167°. — *1,6-Dioxy-2-methylanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Methanol, sublimiert bei 233—234° ohne zu schmelzen. *Diacetat*, hellgelbe Nadeln aus A., F. 203—205°. — *Anthragallol-1,2-dimethyläther*, gelbe rhomb. Plättchen aus A., F. 233—236°. *Acetat*, lange, gelbe Nadeln aus A., F. 177—179°. — *Rubiadin* (II), gelbe Plättchen aus Eisessig, F. 302°. *Diacetat*, citronengelbe Stäbchen, F. 228°. — *Rubiadinmethyläther*, aus II mit Dimethylsulfat, citronengelbe Nadeln aus A., F. 160,5°. — *3-Oxy-2-methylanthrachinon* (IV), gelbe Nadeln aus Eisessig, sublimiert bei 302° ohne zu schmelzen. — *3-Acetoxy-2-methylanthrachinon*,  $C_{17}H_{12}O_4$ , lange, flache,





gelbe Nadeln, F. 184°. — 3-Methoxy-2-methylantrachinon, aus IV mit Dimethylsulfat, aus A., F. 196°. (J. chem. Soc. [London] 1949, 1241—46. Mai. Auckland, New Zealand, Univ.)

AROLD. 3900

Lindsay H. Briggs und B. R. Thomas, *Chemie der Gattung Coprosma*. 5. Mitt. Die Anthrachinonfarbstoffe aus *Coprosma acerosa*. (4. vgl. vorst. Ref.) Aus der Rinde von *Coprosma acerosa* werden eine Reihe Anthrachinonfarbstoffe erhalten, die teils frei, teils als Glykoside vorliegen. Durch Extraktion der trockenen Rinde mit PAc. u. Bzl. werden die nichtglykosid. Anthrachinone herausgelöst. Die benzol. Lsg. scheidet beim Abkühlen *Lucidin* aus (vgl. vorst. Ref.). Die glykosid. gebundenen Anthrachinone extrahieren Vff. mit Alkohol. Nach Spaltung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden die Aglykone ebenso wie die freien Anthrachinone aus Acetonlsg. über MgO chromatographiert. In freier Form werden nachgewiesen: *Anthragalloyl-2-methyläther* (I), *1,6-Dioxy-2-methylantrachinon* (II), *Anthragalloyl-1,2-dimethyläther* (III), *Rubiadin-1-methyläther* (IV) u. evtl. *3-Oxy-2-methylantrachinon*. Als Aglykone werden I, II u. III gefunden; die Anwesenheit von *Rubiadin* u. IV wird wahrscheinlich gemacht. Die Anthrachinonverb. aus *C. acerosa* unterscheiden sich von denen aus *C. lucida* durch einen geringeren Anteil an *Lucidin* u. einen höheren Methylierungsgrad.

Versuche: *Anthragalloyl-2-methyläther* (I), gelbe Nadeln aus Dioxan, F. 220°. *Diacetat*, gelbe, prismat. Nadeln aus A., F. 146°. *Anthragalloyltrimethyläther*, hellgelbe Nadeln aus Aceton, F. 171°. — *1,6-Dioxy-2-methylantrachinon* (II), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, orange-gelbe Nadeln aus A., F. 289°. *Diacetat*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, hellgelbe Nadeln aus A., F. 215°. — *1,6-Dimethoxy-2-methylantrachinon*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, gelbe Stäbchen aus Aceton, F. 193°. — *Anthragalloyl-1,2-dimethyläther* (III), gelbe, rhomb. Plättchen aus A., F. 238°. *Acetat*, gelbe Stäbchen aus A., F. 180—181°. — *Rubiadin-1-methyläther* (IV), gelbe Kristalle aus A., F. 282 bis 284°. *Acetat*, gelbe, flache, prismat. Stäbchen aus A., F. 169—170°. (J. chem. Soc. [London] 1949, 1246—48. Mai.)

AROLD. 3900

### D<sub>3</sub>. Makromolekulare Chemie.

A. R. Miller, *Hochpolymere Moleküle in Lösung*. Es hat sich als notwendig erwiesen, eine neue Theorie zu entwickeln, die der komplexen Wechselwrg. zwischen Polymeren u. Lösungsm. Rechnung trägt. — Gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. gemessenen Daten. Unstimmigkeiten können den durch die Konz. bedingten Konfigurationsänderungen zugeschrieben werden. (Endeavour 8, 140—43. Juli 1949.)

LANTZSCH. 4000

E. J. Hart und A. W. Meyer, *Infrarotstudien der 1,2- und trans-1,4-Struktur von Polybutadien und Butadien-Styrol-Mischpolymeren, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt sind*. An Polybutadienen, die zwischen —19 u. 97° hergestellt wurden, u. an Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten, die bei —18,5 u. 50° hergestellt wurden, wird durch Infrarot-Absorptionsmessungen das Ausmaß der 1,2- u. trans-1,4-Addition bestimmt. Mit fallender Polymerisationstemp. nimmt trans-1,4-Addition zu u. 1,2-Addition ab. Bei —19° liegt das gesamte 1,4-Additionsprod. in trans-Form vor. Bei dieser Temp. findet zu ca. 20% 1,2-Addition statt. Die 1,2-Addukte werden für die nichtkristallisierbaren Anteile in bei niederen Temp. hergestellten Polymeren verantwortlich gemacht. — Einpolymerisieren steigender Mengen Styrol (0—23,3%) hat keinen Einfl. auf das Ausmaß der 1,2-Addition, die trans-Addition nimmt bei gleichbleibender Temp. etwas zu. — Berechnung der freien Energie, Aktivierungswärme u. Entropie für 1,4- gegenüber 1,2-Addition u. trans-1,4- gegenüber cis-1,4-Addition bei der Polymerisation. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1980—85. Juni 1949. Passaic, N. J., US Rubber Co., General Labor.)

LANTZSCH. 4010

J. A. Sauer, J. Marin und C. C. Hsiao, *Fließ- und Dämpfungseigenschaften von Polystyrol*. Das unelast. Verh. von Polystyrol (I) wurde untersucht durch Fließprüfungen bei langdauernder Belastung u. durch die Messung der Dämpfung bei schnell wechselnder wiederholter Belastung. Fließwerte bei verschied. Dehnungsgraden zeigen, daß der log des Fließwertes nach 1000 Stdn. sich linear verändert mit dem log des Dehnungsgrades. Eine ähnliche Veränderlichkeit wurde beobachtet, wenn die Dämpfungskapazität oder die Energieaufnahme pro Schwingung mit dem Dehnungsgrad verglichen wird. Aus diesen beiden Werten ergibt sich, daß das Fließvermögen dem Quadrat der Dämpfungskapazität proportional ist. Es würde so für Polystyrol wenigstens möglich erscheinen, den Fließgrad für 1000 Stdn. aus Kurzmessungen der aufgenommenen Energie bei dynam. Belastung vorauszuberechnen. Die Werte aus diesen Fließ- u. Dämpfungsmessungen zusammen mit den zusätzlichen Werten aus der Kurzzeitprüfung der Dehnung u. Pressung scheinen mit einer inneren Struktur einherzugehen, in der die lin. arpolymere Ketten u. Kettengruppen sich in geordneter oder teilweise gerichteter Lage befinden, in der aber ohne Zugwrg. keine bestimmte Richtung bevorzugt wird. Unter der Zugwrg., bes., wenn sie längere Zeit anhält, besteht eine Neigung für die betroffenen Teile, sich in Richtung der

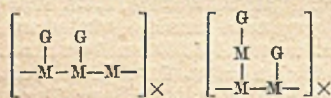


Zugkraft zu orientieren. Die Ribbbldg., die bei den Fließproben vorkommt, ist wahrscheinlich ein Zeichen dieser Orientierung. Die Röntgenbilder stützen diese Ansicht. (J. appl. Physics 20. 507--17. Juni 1949.) OVERBECK. 4010

Elizabeth Dyer, Thomas G. Custer und William C. Meisenhelder, *Polymerisation von Fettsäureestern des 3-Buten-1,2-diols*. 1. Mitt. Blockpolymerisation des *Diacetats von 3-Buten-1,2-diol* mit 4% Benzoylperoxyd bei 80° ergibt ein Polymeres aus 13—23 Einheiten. Das *Dipalmitat von 3-Buten-1,2-diol* wird unter gleichen Bedingungen weitgehend in Dimeres verwandelt. Beide Ester bilden Mischpolymerisate mit Styrol von verhältnismäßig geringem Estergeh. u. niederem Mol.-Gewicht. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2728—30. 16/8. 1949. Newark, Del., Univ., Chem. Dep.) LANTZSCH. 4010

R. S. Witte, B. A. Mrowca und E. Guth, *Die Fortpflanzung des hörbaren Schalles in Hochpolymeren*. Die Messung der Geschwindigkeit u. der Dämpfung wurde an dünnen Kautschukstreifen bei 500—5000 Schwingungen/Sek. u. bei -5 bis +90° ausgeführt, um die dynam. viscoelast. Konstanten von *Butyl-* u. *GR-S-Kautschuk* zu ermitteln. Bei höherer als Raumtemp. sind die Geschwindigkeit u. die Dämpfung in Butylkautschuk größer als in GR-S-Kautschuk. In allen Fällen nimmt die Geschwindigkeit disproportional zur Temp. u. proportional zur Frequenz zu. Die Dämpfung zeigt eine Spitze mit der Temperatur. Für Butylkautschuk sind diese Spitzen breit u. werden bei höheren Temp. als bei GR-S-Kautschuk erreicht. Bei beiden Mischungen werden bei der Zunahme der Frequenz höhere u. schärfere Spitzen erhalten, die sich nach höheren Temp. verschieben. In einigen Fällen zeigen sich Andeutungen von Spitzen bei der Dämpfung in Abhängigkeit von der Frequenz bei Frequenzen außerhalb des Meßbereiches. Das Verh. des dynam. Moduls bei wechselnder Temp. u. Frequenz ist ähnlich dem der Geschwindigkeit. Diese Ergebnisse in Verb. mit stat. Messungen bei tiefer Temp. u. dynam. Messungen bei sehr niedrigen Frequenzen ergeben eine U-förmige Modul-Temperaturkurve, deren Minimum sich verbreitert u. sich bei höheren Temp. bei zunehmender Frequenz zuspitzt. Dies kann durch eine Verallgemeinerung der kinet. Theorie der Kautschukelastizität erklärt werden, wobei man intra- u. intermol. Kräfte in Rechnung setzt u. Zeitwirkungen beachtet. (J. appl. Physics 20. 481—85. Juni 1949. Notre Dame, Ind., Univ. of Notre Dame, Polymer Physics Labor.) OVERBECK. 4030

John W. Swanson, *Methylierung von Guarpolysaccharid*. Die bei der Methanolyse von methyliertem Guarpolysaccharid (einem Mannogalaktan, 60% Mannan u. 37% Galaktan) erhaltenen Glykoside lassen sich durch Hochvakuumdest. in drei Fraktionen trennen. Fraktion 1 ergibt nach Hydrolyse zu dem entsprechenden Zucker *2,3,4,6-Tetramethylgalaktose*, identifiziert als krist. Anilid. Die Ausbeute entspricht ca. 90% der vorhandenen



Galaktose. Dasselbe Anilid kann auch aus dem unfraktionierten Glykosidgemisch isoliert werden. Fraktion 2 u. 3 bestehen wahrscheinlich aus Di- u. Trimethylmethylmannosid. VI. nimmt daher an, daß die Galaktoseglieder die Seitenketten bilden. Er nimmt

folgende Typen für die Struktur von Guarpolysaccharid an: (G = Anhydrogalaktose-Glied; M = Anhydromannose-Glied). Diese Struktur steht auch mit dem Verbrauch von 1 Mol Perjodsäure pro Hexose-Glied im Einklang.

Versuche: *Methylierung von Guar* mit Dimethylsulfat u. NaOH unter N<sub>2</sub>. Nach 5—6maliger Methylierung u. Umfällen aus Chlf. mit PAc.  $[\alpha]_D^{25} = +46,4$  (c = 0,67 in Chlf.). — *Methanolyse* mit methanol. HCl, Sirup. Dest. im Hochvakuum bei 0,006 mm u. einer Badtemp. von 110—160° gab 4 Fraktionen. — *2,3,4,6-Tetramethylgalaktoseanilid*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N, durch Hydrolyse von Fraktion 1 u. Umsetzung mit Anilin, F. 193—194° (J. Amer. chem. Soc. 71. 1510—11. April 1949. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.) MATSCHKE. 4050

Roy L. Whistler, Eileen Heyne und Joseph Bachrach, *Aldehydo-D-galaktoseheptaacetat und Aldehydo-D-xylosehexaacetat durch Acetolyse von Guar und Xylan*. Durch Anwendung der chromatograph. Technik von WOLFROM u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 527) konnten *Aldehydo-D-galaktoseheptaacetat* u. *Aldehydo-D-xylosehexaacetat* (I) aus den acetolyt. Abbauprodukten von Guartriacetat bzw. von Xylandiacetat in krist. Form isoliert werden. Solche Aldehydo-Zuckeracetate scheinen die n. Abbauprodukte einer Acetolyse von Polysacchariden zu sein.

Versuche: *Acetolyse von Guaracetat* durch Behandlung des gepulverten Guartriacetats mit einer Mischung von Eisessig-Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure (konz.). Trennung der Acetate durch Chromatographie an einer Säule aus 5 Teilen „Magnesol“ u. 1 Teil „Celite“. Entw. des Chromatogramms mit Bzl.-A. (150:1). Nach Ausstoßen der Säule u. Bestreichen mit 1% KMnO<sub>4</sub> gelöst in 2,5nNaOH zeigten sich 5 Zonen. *Aldehydo-D-galaktoseheptaacetat*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub>, durch Extraktion der Zone 4 mit Aceton, Eindampfen zur Trockne u. Aufnehmen in A., rechteckige prismat. Kristalle aus A., F. 105—106°;



$[\alpha]_D^{25} = 4,0^0$  (c = 3 in Chlf.); Oxydation mit Salpetersäure liefert Schleimsäure, F. 213 bis 214°. — *Xylanacetat*, nach HURD u. CURIE (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 1521). Acetolyse von Xylanacetat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure (konz.). Nach Eingießen in Eiswasser scheidet sich über Nacht die Hauptmenge Acetat aus. Nach Suspension des Nd. in W. u. Neutralisation, Extraktion mit Chlf.; chromatograph. Trennung wie oben. Es bildeten sich 3 Zonen. *Aldehydo-D-xylosehexaacetat* (I),  $C_{17}H_{24}O_{12}$ , durch nochmalige Chromatographie des Sirups aus Zone 3, aus A. F. 54—55°;  $[\alpha]_D^{25} = 4,1^0$  (c = 10 in Chlf.). I, aus *Aldehydo-D-xylosetetraacetat* nach WOLFROM, OLIN u. EVANS (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 204) mit  $ZnCl_2$  u. Essigsäureanhydrid, Reinigung durch Chromatographie, F. u. Drehung mit dem durch Acetolyse gewonnenen Prod. identisch. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1476—77. April 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Agricult. Chem.) MATSCHUKE. 4050

Jean Courtois und René Barré, *Einfluß der Reaktion des Milieus auf die Fällung einiger Phosphorsäureester mit einem Protein aus Mandeln*. Vf. stellten eine gereinigte Albuminfraktion aus süßen Mandeln her u. untersuchten daran die Fällungen mit *Ortho*-, *Pyro*- $\beta$ -Glycerophosphorsäure, *Phenyl*-, *Benzylphosphorsäureester*, *2-Methyl-1,4-dioxynaphthalin-diphosphorsäureester* (*Synkavit*) sowie mit den *Hexa*- u. *Triphosphorsäureestern* des *Inosits* in Abhängigkeit vom  $p_H$ . Alle genannten Verbb. konnten mit dem Albumin Ndd. bilden, deren Löslichkeit in ganz verschied. Weise vom  $p_H$  abhing. Die cycl. Ester mit OH-Gruppen bildeten die P-reichsten Verbb., die außerdem am wenigsten lösl. in stark saurem Milieu waren. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1251—53. 4/4. 1949.) ERXLBEN. 4070

Bellsteins Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Zweites Ergänzungswerk, die Literatur von 1920 bis 1920 umfassend. Bearb. von Friedrich Richter. Bd. 10 als Ergänzung des 10. Bandes des Hauptwerkes (System-Nr. 1051—1504). Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (XX XII + 951 S.) 4°. DM 248.—.

Erich Toksdorf, Zur Darstellung substitutierter  $\alpha$ -Tetralone. (43 gez. Bl.) 4° (Maschinenschr.) Erlangen, Naturwiss. F., Diss. v. 31/12. 1948.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>1</sub>. Allgemeine Biologie und Biochemie.

A. Dürken, *Über die Wirkung der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf die Ohranlage bei Triton alpestris*. Wurden Larven von *Triton alpestris* lokal (linke Ohranlage) mit UV-Licht bestrahlt, so ergaben sich sehr unterschiedliche Wirkungsgrade: unvollständige Durchführung des knöchernen vorderen Bogenganges, Fehlen des vorderen Bogenganges im häutigen Labyrinth, Verkleinerung des ganzen Ohres, Fehlen auch des lateralen Bogenganges, völliger Ausfall des linken Ohres. Bei vielen Tieren war statt des häutigen Labyrinths nur eine häutige Blase entwickelt, die aus der aus wenigen Zellen bestehenden bestrahlten Ohranlage hervorging. Zellkerne u. Cytoplasma der Anlage können also durch das UV-Licht nicht geschädigt sein. Vf. nimmt eine Veränderung der Plastosomen oder Chondriosomen an, die damit als spezielle Träger der Differenzierungspotenzen anzusehen wären. (Naturwiss. 36. 347—48. Nov. 1949. Münster, Schloß Baldern.) ERXLBEN. 4102

Matthew Luckiesh, A. H. Taylor, Thomas Knowles und E. T. Leppelmeier, *Die keimtötende Wirkung von UV-Licht auf Schimmelpilze*. (Vgl. C. 1949. II. 551.) Mittels einer komplizierteren App. (Zeichnung im Original) wird die keimtötende Wrkg. von UV-Licht ( $\lambda = 2537$ ) auf verschied. Bakterien u. Schimmelpilze bestimmt. Als „keimtötende Energie“ (welche 50 bzw. 95% der Mikroorganismen abtötet) wird das Prod. E · t bezeichnet (E = Energie pro  $cm^2$ ; t = Einwirkungszeit in Min; E · t = konstant). — Die untersuchten Bakterien u. Hefen waren wesentlich empfindlicher als Schimmelpilzsporen. Zur Abtötung von 95% der Testorganismen waren folgende „keimtötenden Energien“ nötig: *Staph. aureus* 5,2, *Escherichia coli* 7,4,  $\alpha$ -*Streptococcus* 3,2,  $\beta$ -*Streptococcus* 11,5, *Torula sphaerica* 50, *Mucor Mucedo* 1250, *Penicillium chrysogenum* 1150, *Rhizopus nigricans* 580, *Aspergillus niger* 9900. — Bei *P. chrysogenum* wurden bei gleicher Bestrahlungsenergie die gleichen Abtötungsquoten erzielt, auch wenn zwischen Aussaat u. Bestrahlung ein Zeitunterschied von 0—24 Stdn. lag. — Mit *P. chrysogenum* als Testorganismus wurden umfangreichere Verss. betreffend Raumesinfektion mit UV-Licht durchgeführt (verschied. Lampentypen; Kurven s. Original). (J. Franklin Inst. 248. 311—25. Okt. 1949. Cleveland, O., General Electric Co., Lighting Res. Labor.) IRRGANG. 4102

J. N. Davidson und W. M. McIndoe, *Phosphorverbindungen im Zellkern*. Isolierte Zellkerne aus Kaninchenleber, Geflügelerythrocyten u. Kalbsthymus wurden fraktioniert u. auf ihren P-Geh. untersucht. Sie enthielten säurelösl. Phosphatester, *Phospholipide* (I)



(bes. die Erythrocytenkerne), *Desoxyribonucleinsäure* (II), wenig *Ribonucleinsäure* (III), an Protein haftenden P-Ester (IV) u. *Phosphoproteine* (V). Erhielten die Tiere vor dem Vers. <sup>32</sup>P, dann fand sich dieser in geringer Menge in I wieder, weniger in II als in III, in mittlerer Menge in IV u. bes. reichlich in V. (Biochemic. J. 45. XVI. 1949. Glasgow, Univ., Biochem. Dep.)  
ERXLBEN. 4150

J. N. Davidson und I. Leslie, *Die wechselnde chemische Zusammensetzung von in vitro wachsenden Hühnerherzexplantaten*. Vff. untersuchten an Hühnerherzexplantaten in vitro, welche Bestandteile sich während des Wachstums hinsichtlich ihrer Menge änderten. Für zahlreiche Gewebe stand fest, daß der Geh. der Zelle an *Desoxyribonucleinsäure* (I) für jede Zellart konstant ist; eine Zunahme an I gibt also ein Maß für das Wachstum der Zellen (nach 7 Tagen auf das 7fache angewachsen). Dabei erfolgte, verglichen mit I, eine relative Abnahme an Protein-N, säurelös. P, Lipoid-P u. *Ribonucleinsäure*, vor allem vom 3.—4. Tage des Wachstums an. Das Mengenverhältnis der 4 Stoffgruppen zueinander blieb ziemlich gleich. (Biochemic. J. 45. XV—XVI. 1949. Glasgow, Univ., Dep. of Biochem.)  
ERXLBEN. 4150

Otto Pflugfelder, *Experimentelle Erzeugung von Epidermiswucherungen bei Amphibien*. Holundermarkstücke, imprägniert mit *Chf.*, *Chloralhydrat*, *o-Amidoazotoluol*, *Follikel-hormon*, wurden Amphibien (*Rana ridibunda* u. *Triturus cristatus*) implantiert. Es entstanden Hautwucherungen von papillenartigen Verdickungen bis zu typ. Adenomen. Es wirken meist zusammen: mechan. Reiz, „Attraxide“ (B. FISCHER), proliferationsfördernde Hormone. — Geschwülste brauchen nicht immer von cancerogenen Stoffen ausgelöst zu werden, es können auch andere Stoffe bei genügend langer Einw. Schädigungen in dieser Richtung hervorrufen. (Biol. Zbl. 68. 96—106. 1949. Jena, Univ., Zool. Inst.)  
LÜPNITZ. 4160

Gerhard Hesse, Joachim Pirwitz und Otto Dietzel, *Über die Wirkung von Nitrilen auf die Mitosen der Zellen des Ehrlich-Ascites-Carcinoms*. Vff. untersuchten die Mitosehemmung durch HNO<sub>2</sub> an den Asciteszellen des EHRLICHschen Mäusetumors. Sie injizierten Ester der HNO<sub>2</sub> [*Benzylnitrit* (I), *Isoamylnitrit* (II) u. *Cyclohexylnitrit* (III)], also Stoffe annähernd gleichen Mol.-Gew., aber sehr verschied. Spaltungsgeschwindigkeit. Es ergab sich, daß die Stärke der Mitosehemmung der Geschwindigkeit der Esterspaltung proportional war. Äthylnitrat hatte keine Wrkg., der Effekt dürfte dem spezif. Einfl. der HNO<sub>2</sub> auf die prim. NH<sub>2</sub>-Gruppen im Eiweiß zuzuschreiben sein. I zeigte außerdem deutlich therapeut. Effekt, zwei von 5 sicher erkrankten Mäusen waren 30 Tage nach der Impfung gesund. (Z. ges. exp. Med. 115. 350—59. 1950. Freiburg/Br., Univ., Chem. Inst. u. Med. Klin. k.)  
ERXLBEN. 4160

C. W. Carter and R. H. S. Thompson, *Biochemistry in Relation to Medicine*. London: Longmans, Green & Co. 1949. (XII + 442 S. m. Abb.) s 25.—

A. E. Herbert Meyer und Ernst Otto Seltz, *Ultraviolette Strahlen. Ihre Erzeugung, Messung und Anwendung in Medizin, Biologie und Technik*. 2., erw. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter. 1949. (300 S. m. 261 Abb. u. 58 Tab.) DM 34.—

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

Wolfgang Grassmann, Karl Mayer und Ernst Waldschmidt-Leitz, *Über die therapeutische Bedeutung von Pilzenzymen und die ihrer Kombination mit den Fermenten des Verdauungstraktes*. Stärke wird durch *Pankreasamylase* (I) nur zu ca. <sup>2</sup>/<sub>3</sub> verzuckert, während die Wrkg. von *Pilzamy-lasen* (II) viel weiter fortschreitet. Die durch I nicht mehr angreifbaren Stärkeverzuckerungsprod. werden durch II ziemlich rasch weiter abgebaut I + II wirken demnach wesentlich besser beim Stärkeabbau als I allein. Ebenso werden Eiweißstoffe (Gelatine, Casein, Eieralbumin) durch *Pilzproteasen* (III) rascher u. weiter gespalten als durch die Pankreasenzyme (IV). Ein durch *Trypsin*-Wrkg. erhaltenes proteolyt. Abbauprod. kann durch III weiter gespalten werden, gegebenenfalls bis zu den Aminosäuren. III + IV wirken für den Eiweißabbau am günstigsten. Der günstige Effekt der III beruht wohl nicht nur auf einer geringeren Spezifität als bei IV, sondern auf der Tatsache, daß die III mit ihrem Wirkungsoptimum bei p<sub>H</sub> 5,6 im größten Teil des Verdauungstraktes günstige p<sub>H</sub>-Verhältnisse vorfinden. Ähnliches gilt für die II. (Aerztl. Forsch. 4. I. 17—22. 10/1. 1950.)  
ERXLBEN. 4210

Sanford O. Byers, Alfred A. Tytell und Milan A. Logan, *Die Bildung sowie einige Eigenschaften von Hyaluronidase aus Clostridium perfringens*. Für Studien über die Entw. einer akt. Immunität gegen die durch *Clostridium perfringens* hervorgerufene Gasgangrän war eine von α-Toxin freie Hyaluronidase (I) erwünscht. Diese wird mit geringfügigem Geh. an α-Toxin erhalten auf Nährböden, die mit Pankreas verdautes Ochsenhörn, Salze, Vitamine sowie *hyaluronsaures Kalium* als einzige C-Quelle enthalten. Hyaluronat wird hergestellt aus menschlichen Nabelschnüren durch Behandeln mit Trypsin (p<sub>H</sub> 9,0; 45 bis 50°; 24—48 Std.), Filtration, Dialyse gegen Leitungswasser, Filtration über „Supercel“



u. Ausfällen mit 95% ig. A. bei pH 10 (mit KOH eingestellt). — Die Bldg. von I ist proportional der im Nährmedium vorhandenen Konz. an Hyaluronat (bis zu 0,5%). — I ist verhältnismäßig beständig: ohne Verlust aufbewahrt bei 40° (pH 6,5—7,2) für 3 bis 6 Monate. — I wird inaktiviert durch Formalin. Gereinigte, nicht aber rohe Präpp. werden inaktiviert durch weiche Röntgenstrahlen (1,56 Å Wellenlänge bei einem Abstand von 3 cm). — Ein gereinigtes spezif. *Clostridium perfringens*-Antiserum (Pferd) erfährt durch I eine Flockung. — Injektion von I sowie von HCHO-inaktivierter I führt zur Bldg. von *Antihyaluronidase* bei Mensch, Hund, Kaninchen, Meerschweinchen u. Maus. (Arch. Biochemistry 22. 66—86. Mai 1949. Cincinnati, O., Univ., Coll. of Med.) HESSE 4210

Hans von Euler und Jan von Euler, *Über die katalatischen Wirkungen pflanzlicher Zellen*. Die bereits bekannte Erhöhung der Katalase (I)-Wrkg. durch Wärme wurde bei Hefe studiert. Das sehr hohe Maximum lag je nach Art u. Dauer der Erwärmung bei 55 oder 58—59°. — Aus Pollen der Glasbirke (*Betula pubescens*) ließ sich durch Extraktion kein akt. Filtrat gewinnen; Pollenemulsion zeigte jedoch I-Wrkg., die nach Zerreiben der Suspension (Kieselgur, Bakterienmühle) stark zunahm. *Streptomycin* rief in allen Fällen deutliche Hemmung der I-Aktivität hervor. Emulsionen von Pollen u. auch von grünen Blättern (Spinat, Petersilie, *Taraxacum officinale*) erfuhren durch Temperaturerhöhung eine Steigerung der I-Wirkung. Doch war deren Maximum weit geringer als bei Hefe u. lag bei Temp. um 37°. Da die Wärmeaktivierung nicht an den filtrierten Emulsionen auftrat, muß man annehmen, daß sie nur die nicht in Lsg. gegangenen I-Komplexe beeinflusste. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 26A. Nr. 22. 1—12. Mai 1949. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forsch.) ERXLIEBEN 4210

R. Bentley und A. Neuberger, *Der Wirkungsmechanismus des Notatins*. BENTLEY (Cold Spring Harbor Sympos. quantit. Biol. 13. [1948], 11) hatte gefunden, daß zwischen H<sub>2</sub><sup>18</sup>O u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> während dessen Zers. durch Katalase kein Austausch von O stattfindet. Deshalb konnte die Wrkg. des *Notatins* (I) (*Glucoseoxydase*) auf *Glucose* (II) durch Verwendung von H<sub>2</sub><sup>18</sup>O oder mol. O<sub>2</sub> mit <sup>18</sup>O untersucht werden. I förderte den Übergang des H von II zum O<sub>2</sub>, der erforderliche O<sub>2</sub> stammte nicht aus dem W., sondern aus dem mol. O<sub>2</sub>. Erstes Reaktionsprod. der Enzymwrkg. war ein neutraler Stoff, u. zwar  $\delta$ -*Gluconolacton*, das sich ohne Einfl. eines Ferments in *Gluconsäure* umwandelte. Vff. diskutieren den Mechanismus der H-Übertragung. (Biochemic. J. 45. 584—90. 1949. Hampstead, London, Nat. Inst. for Med. Res.) ERXLIEBEN 4210

I. Banga, J. Baló und A. Nowotny, *Die Spezifität des elastolytischen Enzyms*. Reinigung des Arterienelastins (I) mit 0,1nNaOH oder 2% ig. Essigsäure oder durch Druckerhitzen führte zu Präpp., die durch das aus Pankreasextrakt bereitete elastolyt. Enzym (II) in stärkerem Maße angegriffen werden als die Aorta selbst. Behandelte man die Aorta erst mit 0,1nNaOH bei Zimmertemp., dann 2mal 10 Min. mit kochender 0,1nNaOH, so resultierte ein von Kollagen u. anderen Proteinen befreites, bes. reines I, das nahezu vollständig von II gelöst wurde. Vff. nehmen daher an, daß das II, das nur Spuren von Trypsin u. Chymotrypsin enthält, in spezif. Weise I angreift. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 2. 414—20. 1948/49 [ausg. 15/6. 1949]. Budapest, Univ., Abt. für Pathol. Anatomie.) HANSON 4210

E. Werle und E. v. Pechmann, *Zur Kenntnis der Mon- und der Diaminoxydase von tierischen Geweben*. Vff. weisen in homogenisierter Placenta mit Hilfe der WARBURG-Meth. (Tyramin-HCl u. Butylamin-HCl als Substrate) hochakt. *Monaminoxydase* (I) nach. Sie wird im Gegensatz zur *Diaminoxydase* (II) von HCN nicht gehemmt u. tritt nicht ins Schwangerenblut über. Die Einw. von I-Präpp. aus Rinder-, Kaninchen- u. Schweineleber auf verschied. Pharmaka ergibt folgendes: *Marfanil* (p-Aminomethylphenylsulfonamid) wird durch I nur langsam oxydativ desaminiert; seine Affinität zu I ist gering. *Mezcalin* (3.4.5-Trimethoxyphenyläthylamin) wird durch Kaninchenleberextrakt zwar rasch oxydativ desaminiert, wahrscheinlich aber ist dies nicht auf I, sondern auf ein spezif., von BLASCHKO als *Mezcalinoxydase* bezeichnetes Ferment zurückzuführen. *l*- u. *d*-*Adrenalin* werden im Gegensatz zu anderen Literaturangaben durch I mit gleicher Geschwindigkeit abgebaut. *Coniin*, *Piperidin* u. *Nicotin* werden von I nicht angegriffen; sie wirken vielmehr, wie wahrscheinlich alle Ringamine, als unspezif. Hemmkörper. *Acetylcholin* wird gleichfalls nicht angegriffen. II, aus dem Acetontrockenpulver von Schweinelebern gewonnen, wird bei der Einw. auf *Cadaverin* u. *Histamin* durch aliph. Monamine — von den prim. zu den quaternären abnehmend — kompetitiv gehemmt. Die Antihistaminkörper *Antistin* CIBA (2-Phenylbenzylaminomethylimidazol) u. *Bridal* BAYER (Dimethylaminoäthylbenzylamin) hemmen die II schwach kompetitiv. *Anilin* u. *p*-*Aminobenzolsulfonamid*, also arom. Amine, hemmen die II kaum, *Marfanil* dagegen stark; noch stärker ist die kompetitive Inhibitorwrkg. des *Coffeins*. Wie für *Methylenblau* bereits von ZELLER beobachtet, kann auch *Chinon* (III) bei der Diamin-II-Rk. den Sauerstoff als Wasserstoff-acceptor nicht ersetzen. Die O<sub>2</sub>-Aufnahme ist bei Ggw. von III nach 30 Min. langer Re-



aktionsdauer deutlich vermehrt infolge der vermutlich durch *Xanthindehydroase* katalysierten Weiteroxydation des intermediär gebildeten Aldehyds. Sofortige Erhöhung des O<sub>2</sub>-Verbrauchs beobachtet man bei Zusatz eines Aktivators der II, den man durch Kochen von Nierenpulver oder Bäckerhefesuspension mit Phosphatpuffer 1:5 u. darauffolgendes Zentrifugieren erhält. Dieser Aktivator ist verschied. von Lactoflavin u. Pantothensäure. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 2, 433—45. 1948/49 [ausg. 15/6. 1947]. München, Univ., Chirurg.-klin. Inst.) HANSON. 4210

Alfred S. Schultz, Doris K. McManus und Seymour Pomper, *Aminosäuren als Kohlenstoffquelle für das Wachstum von Heferasen*. In Fortsetzung früherer Verss. (Arch. Biochemistry 19, [1948.] 184) prüften Vff. 9 Heferasen aus 4 verschied. Arten auf ihre Fähigkeit, Aminosäuren als C-Quelle für ihr Wachstum zu verwenden. Als Grundmedium dienten Nährsalze, Wuchsstoffe, K-Phosphatpuffer ohne u. mit geringem Glucosezusatz (10 mg), dazu kamen in wechselnder Menge u. Zus. 18 Aminosäuren. Das Vorhandensein von etwas Glucose diente gleichsam als Antrieb zur Ausnutzung des Aminosäure-C für das Wachstum. Einige Rassen konnten schon mit Zusatz nur einer Aminosäure (z. B. Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure [I], Glykokoll, Prolin [II. Serin] wachsen, andere, die weder auf I noch auf II ansprachen, konnten überhaupt keinen Aminosäure-C verwerten. I schien unter den Versuchsbedingungen eine bes. wichtige Rolle für die Proteinsynth. zu haben. (Arch. Biochemistry 22, 412—19. Juli 1949. New York, Fleischmann Labor., Standard Brands.) ERXLBEN. 4270

S. E. Reaume und E. L. Tatum, *Spontane und durch Tri-β-chloräthylamin hervorgerufene Mangelerscheinungen in der Ernährung von Saccharomyces cerevisiae*. Für die Züchtung der verschied. Mutanten von *Saccharomyces cerevisiae* (I) verwenden Vff. die früher (LEDERBERG u. TATUM, J. biol. Chemistry 165, [1946.] 381) beschriebene Schichtmeth. mit gewissen Änderungen u. beschreiben eine neue Plattentestmethode. Sie fanden bei einer haploiden Rasse von I einen hohen Geh. an spontanen biochem. Mutanten (1,2%). Durch Behandlung mit *Tri-β-chloräthylamin* wurde die Mutationsrate auf das 5—10fache erhöht. Fast alle Mutanten zeigten mehrere biochem. Ausfallerscheinungen in bezug auf spezielle Aminosäuren, Vitamine, Purine oder Pyrimidine. Fast immer hatten sie die Fähigkeit zur Synth. der fehlenden lebensnotwendigen Stoffe völlig verloren. Analog den Ergebnissen von LINDEGREN (Proc. nat. Acad. Sci. USA 33, [1947.] 314) bei Rassen ohne *Methionin* u. *Adenin* nehmen Vff. die vorliegenden Fälle als Genmutationen an. (Arch. Biochemistry 22, 331—38. Juli 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Microbiol.) ERXLBEN. 4270

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

William Hayes, *Medizin und moderne Mikrobiologie*. In einer kurzen übersichtlichen Darst. werden die modernsten Probleme der Mikrobiologie behandelt. In drei Abschnitten: Morphologie, Genetik u. Stoffwechsel werden gestreift: Zellkernanalyse (FEULGEN, ROBINOW), Mutation u. Bakterienstoffwechsel. Einige sehr gute Mikroaufnahmen ergänzen die Darstellung. (Irish J. med. Sci. 1950, 1—12. Jan.) IRRGANG. 4300

Betty F. Steele, H. E. Sauberlich, M. S. Reynolds und C. A. Baumann, *Eine Nährlösung für Leuconostoc mesenteroides P-60 und Leuconostoc citrovorum 8081*. Für *Leuconostoc mesenteroides P-60* u. *Leuconostoc citrovorum 8081* wird eine neue Nährlg. (Medium VI) zur mikrobiol. Best. von Aminosäuren angegeben. Die Nährlg. enthält: (mg) *dl-α-Alanin* 200, *l-Arginin-HCl* 242, *l-Asparagin* 400, *l-Asparaginsäure* 100, *l-Cystein* 50, *l-Glutaminsäure* 300, *Glycin* 100, *l-Histidin-HCl* 62, *dl-Isoleucin* 250, *dl-Leucin* 250, *l-Lysin-HCl* 250, *dl-Methionin* 100, *dl-Phenylalanin* 100, *l-Prolin* 100, *dl-Serin* 50, *dl-Threonin* 200, *dl-Tryptophan* 40, *l-Tyrosin* 100, *dl-Valin* 250; (g) *Glucose* 25, *Natriumacetat* 20, *NH<sub>4</sub>Cl* 3; (mg) *KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>* 600, *K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>* 600, *MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O* 200, *FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O* 10, *MnSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O* 20, *NaCl* 10, *Adeninsulfat-H<sub>2</sub>O* 10, *Guanin-HCl·2 H<sub>2</sub>O* 10, *Uracil* 10, *Xanthin* 10, *Thiamin-HCl* 0,5, *Pyridoxin-HCl* 1,0, *Pyridoxamin-HCl* 0,3, *Pyridoxal* 0,3, *Ca-dl-Pantothemat* 0,5, *Riboflavin* 0,5, *Nicolinsäure* 1,0, *p-Aminobenzoessäure* 0,1, *Biotin* 0,001, *Folsäure* 0,01, *H<sub>2</sub>O* ad 500 cm<sup>3</sup>. Für den Test wird die Nährlg. mit dem gleichen Vol. *H<sub>2</sub>O* oder Probelsg. verdünnt. Die Testorganismen werden als Tiefstichkulturen auf einem Glucose-Hefeextrakt-Agar geführt; vor der Testung wird eine Subkultur auf „Medium VI“ unter Zusatz von 0,2% Hefeextrakt angelegt. Die angegebene Nährlg. gestattet die Best. von 18 Aminosäuren. — Gärtemp. 37°, Versuchsdauer 72 Stdn.; die Menge der gebildeten Säure wurde durch elektrometr. Titration mit 0,02n NaOH bestimmt. Trübungsmessungen wurden nach 20 Stdn. vorgenommen. Für *Glutaminsäure*, *Serin*, *Threonin* u. *Glycin* werden besondere Bestimmungsbeispiele angegeben. — In einigen Fällen waren auch *d-Aminosäuren* aktiv. (J. biol. Chemistry 177, 533—44. Febr. 1949. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Dep. of Biochem. and Home Economics.) IRRGANG. 4310



**E. Kodicek und S. P. Mistry**, *Ein verbessertes Medium für mikrobiologische Testversuche mit Lactobacillus casei*. Vff. empfehlen für Teste mit *Lactob. casei* folgendes Grundmedium (10 cm<sup>3</sup>): je 300 mg Glucose u. K-Acetat; je 25 mg K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 0,05 cm<sup>3</sup> Salzlsg. E (KODICEK u. PEPPER, J. gen. Microbiol. 2. [1948.] 292. 306); 50 mg vitamin-freies Casein, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert; 2 mg Pepton („Difco“) mit Tierkohle behandelt; je 2 mg dl-Tryptophan u. l-Cystin; 1 mg dl-Alanin; je 0,1 mg Adenin, Guanin, Uracil u. Xanthin; je 10 γ Aneurin, Riboflavin, Nicotinsäure u. Ca-d-Pantothenat; 25 γ Pyridoxin; 2 γ p-Aminobenzoesäure; 0,05 γ Pteroylglutaminsäure; 0,04 γ Biotin. Für Verss. an Biotin, Streptogenin u. Tryptophan ist Pepton wegzulassen. (Biochemic. J. 45. XXV. 1949. Cambridge, Univ., Dunn Nutrit. Labor. u. Med. Res. Council.) ERXLBEN. 4310

**S. Dagley, E. A. Dawes und G. A. Morrison**, *Die Phase des „Frühstillstandes“ bei Aerobacter aerogenes*. LODEC u. HINSHELWOOD (J. chem. Soc. [London] 1943. 213) hatten gefunden, daß in belüftetem synthet. Glucose-NH<sub>4</sub>-Salzmedium gezüchtete Bakterien, wenn sie im Frühstadium ihres Wachstums überimpft wurden, im neuen (gleichartigen) Medium, zunächst die Erscheinung des „Frühstillstands“ zeigten. Vff. stellten fest, daß dieser, ebenso das Auftreten des „Spätstillstands“, weitgehend von den äußeren Bedingungen vor u. während des Wachstums im Grundmedium (Art der Belüftung, Gelatine- oder Brühekultur) abhängig ist. (Biochemic. J. 45. XXV—XXVI. 1949. Leeds, School of Med., Dep. of Biochem.) ERXLBEN. 4310

**S. Dagley, E. A. Dawes und G. A. Morrison**, *Der Einfluß von Aminosäuren und Verbindungen des Krebschen Oxydationscyclus auf den „Frühstillstand“*. (Vgl. vorst. Ref.) Einige Aminosäuren u. Verbb., die im KREBS-Cyclus eine Rolle spielen, steigerten schon in Verdünnungen 1:10<sup>3</sup> die anfängliche Wachstumsgeschwindigkeit von Bakterien, kulturen im Grundmedium. Wurde bei Kulturen die Phase des „Frühstillstands“ (eine Phase stark red. Wachstumsgeschwindigkeit) erzeugt, so konnten durch Zusatz der oben enannten Verbb. u. Konz. fast n. Verhältnisse erreicht werden. (Biochemic. J. 45. XXVI. 1949. Leeds, School of Med., Dep. of Biochem.) ERXLBEN. 4310

**D. W. Wylie und J. P. Todd**, *Eine Untersuchung über Pyrogene verschiedener Ursprungs*. Ausführliche Unters. über Pyrogene aus verschied. Bakterienkulturen werden beschrieben. Einige Bakterien scheinen mehrere fiebererregende Substanzen nebeneinander zu produzieren. *Proteus vulgaris* u. *Pseudomonas fluorescens* produzieren außerdem noch Substanzen, die die Körpertemp. beträchtlich herabsetzen, die in größeren Mengen injiziert Paralyse hervorrufen, in geringeren für fehlenden Appetit verantwortlich zu machen sind. Die Pyrogene sind teilweise ziemlich hitzebeständig. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 818—33. Nov. 1949. Glasgow, Royal Techn. Coll., Pharmac. Dep., SCHMERSAHL. 4330

**Walter F. Erdmann**, *Antibiose und Antibiotica im deutschen Schrifttum 1949*. (Vgl. C. 1950. I. 1626.) 201 Schriftumsangaben. (Med. Klin. 45. 145—47. 3/2. 1950. Schoon-dorf/Württ.) SCHLOTTMANN. 4340

**Je. I. Shitowa, I. A. Priwalow und L. W. Rudakowa**, *Beitrag zur Lehre über Veränderlichkeit der Bakterien der Darmgruppe*. 18. Mitt. *Antibiotische Eigenschaften der Kulturfiltrate von Bakterien der Darmgruppe*. (17. vgl. Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1948. Nr. 6.) Vff. verstehen unter Bakterien der Darmgruppe außer den Colistäbchen auch Erreger verschied. Darmkrankheiten, soweit es sich um gramnegative Stäbchen handelt — also Salmonellen u. Ruhrerreger. Als antibiot. bes. akt. erwiesen sich die Colistäbchen. Am wenigsten akt. waren die SHIGA-KRUSE-Stäbchen. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber den Antibiotica schwankte bei derselben Bakterienart. Paratyphus B-Stäbchen waren am widerstandsfähigsten, die SHIGA-KRUSE-Stäbchen am anfälligsten. Antibiot. Stoffe waren thermostabil u. konnten an Talkum adsorbiert werden. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1949. Nr. 7. 50—53. Juli. Gorki, Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol.) DU MANS. 434C

**W. Schwenkenbecher**, *Die Beziehungen der Gruber-Widal-Agglutination zum Eiweißgehalt des Bluteserums*. 66% der in den Jahren 1947 u. 1948 untersuchten Typhusfälle wiesen einen Agglutinationstiters unter 1:400 auf, wobei die Agglutination selbst einen stark verzögerten oder erschöpfbaren Verlauf zeigte. Als Erklärung wird die eiweißarme Ernährung angesehen, denn Serumeiweißbestimmungen ergaben neben einer beträchtlichen Hypalbuminämie eine Verminderung der Globuline, in deren Fraktion die Agglutinine zu suchen sind. Auch die starke Blutungsbereitschaft ist durch Eiweißmangel zu deuten. Der immunbiol. Wert der Schutzimpfung wird ebenfalls durch Serumeiweißmangel beeinträchtigt (ungenügende Bldg. von Agglutininen). (Med. Klin. 45. 208—10. 17/2. 1950 Kassel-Wilhelmshöhe, Stadt-Krankenhaus.) URSULA JAHN. 4370

**H. Schellner und H. Schultze-Petzold**, *Beitrag zur Serodiagnose der Brucellose des Rindes*. Vf. beschreibt die verschied. gebräuchlichen Methoden der serolog. BANG-Dia-



gnose. — Die Herst. des *Spiritus-Bang-Trockenantigens* wird beschrieben. (Tierärztl. Umschau 5. 82—84. März 1950. Schleissheim, Bayr. Veterinärpolizeiliche Anst.)

IRRGANG. 4370

P. Goret, *Experimentelle Studien über das Virus der Hundestaupe: Variationen in der Virulenz und ihre Beziehung zur Symptomatologie und Prophylaxe der Krankheit*. Die vom Vf. 1936 eingeführte „Serumvirus“-Meth. zur Immunisierung von Hunden mit dem Frettchenvirus ergab bis 1940 95% Erfolg. Von da an trat, mit Parallelercheinungen in England, zunehmende Verschlechterung der Immunisierungsergebnisse auf. Zugleich wurden klin. plötzlich auftretende Veränderungen des Krankheitsbildes festgestellt. Weitere Einzelheiten wurden bei einem natürlichen Ausbruch der Seuche 1944 studiert. Dabei wurde nur in 32% der Fälle ein Beweis für die Ggw. des Hundestaupevirus (I) erhalten. Vf. untersucht die Frage, ob I Hauptfaktor bei der Seuche ist. — Frettchenpassagen von I können zur Fixierung des Virus führen. Das Abklingen der Virulenz beginnt bei der 15. Passage, nach 50 Passagen bewirkt I beim Fuchs keine Störung mehr, der Hund zeigt noch leichte Rk.; jedoch ist die Wrkg. der Passage reversibel. — Es traten spontane Variationen in der Virulenz von I auf. Auch Anpassung von I an das Zentralnervensyst. erscheint möglich. Alle seit 1936 isolierten Stämme von I zeigen völlige immunolog. Gleichheit. Vf. erklärt das Auftreten der Variationen u. das Versagen der Immunisierung durch Verstärkung der Pathogenität u. nicht vollständige Immunisierung, so daß z. B. das Nervengewebe nicht immun wird u. I neurotrop auftritt. Vf. schlägt zur Immunisierung, mehrmalige Impfung mit lebendem Virus vor. (Veterin. Rec. 62. 67—71. 11/2. 1950. Lyon, Nat. Veterin. School.)

ARMBRUSTER. 4374

Otto Lentz, *Die Behandlung von Diphtheriedauerausscheidern mit Diphtherieantivirus*. Die Behandlung von Diphtheriebaccillenausscheidern ist bisher unbefriedigend. Mit Hilfe des Antivirus nach BESREDEKA konnte Vf. mehrere Patienten u. Dauerausscheider sicher negativ machen. Bei dem angewandten Di-Antivirus handelt es sich um ein Gemisch der Antiviren für Diphtherie, Staphylo-Strepto-Entero-Kokken u. Bacterium coli. Vf. glaubt, daß bei Isolierung der Bacillenträger in diphtheriefreien Räumen eine Sanierung von Bacillenausscheidern regelmäßig möglich ist. Die Behandlungsmeth. verdient weitere prakt. Anwendung u. Erprobung. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 107. 218—24. 7/1. 1950. Berlin, Robert Koch-Inst.)

MÜLHENS. 4374

### E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

P. Boysen Jensen, *Die Stoffproduktion bei landwirtschaftlichen Pflanzen und ihre Grenze*. Zusammenfassende Darst. der natürlichen Voraussetzungen für die stoffliche Synth. in der Pflanze u. der Möglichkeiten einer Produktionssteigerung (Verbesserung der Wachstumsbedingungen, Pflanzenzüchtung). (Kgl. danske Vidensk. Selsk., biol. Medd. 21. 3—27. 1949. Copenhagen, Univ., Labor. of Plant Physiol.)

ERXLEBEN. 4400

Jean Brouardel und Emile Rinek, *Über angebliche Transmutationen von Elementen bei Pflanzen: das Kalium bei Laminaria flexicaulis*. Durch 150 K-Bestimmungen an 9 Algen (*Laminaria flexicaulis*) stellten Vff. eine ungleichmäßige Verteilung des K innerhalb der einzelnen Pflanze fest. Die Behauptung SPINDLERS (Bull. Lab. Dinard 31. [1948.] Juni), in dieser Alge Entstehung von K durch Transmutation gefunden zu haben, dürfte auf seiner irrtümlichen Annahme beruhen, daß das K im Pflanzenkörper völlig gleichmäßig verteilt sei. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 240—41. 18/7. 1949.)

ERXLEBEN. 4410

Th. J. De Man und J. G. de Heus, *Die Kohlenhydrate in Gräsern*. 1. Mitt. Die löslichen Kohlenhydrate. Die lösl. Kohlenhydrate von Lolium perenne bestehen im wesentlichen aus Glucose, Fructose, Rohrzucker u. Fructosan. Während der Geh. an den Zuckern vom Alter der Gräser nahezu unabhängig war, erreichte der Fructosangeh. Anfang Juni ein Maximum mit 27,5% der Trockensubstanz, u. fiel Ende Juni auf 17,6% ab. Der Rohrzuckergeh. war an sonnigen Tagen am höchsten u. zeigte auch deutliche Schwankungen im Tagesverlauf (höchste Werte am Nachmittag). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 43—50. Jan. 1949. Hoogland, Inst. „de Schothorst“.)

OHLE. 4420

J. S. D. Bacon und J. Edelman, *Kohlenhydrate in den unterirdischen Organen einiger Kompositen*. Wss. Extrakte der unterird. Teile der Jerusalem-Artischocke enthielten reduzierende Stoffe; die reduzierenden Zucker wurden mit Oxalsäure (0,5% ig) hydrolysiert u. bestanden zu 80% aus Fructose (I), zu 20% aus Glucose. — Unters. mittels Papierchromatographie (PARTIDGE, C. 1948. II. 427) zeigten, daß die Extrakte wenig freie, I daneben aber Verbb. mit verschied. I-Geh. enthielten. Eine dieser Verbb. (im ganzen 6) wurde als Saccharose identifiziert. Bei 5 anderen Kompositenarten zeigten sich ähnliche Verhältnisse. (Biochemic. J. 45. XXVIII. 1949. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem.)

ERXLEBEN. 4420



B. C. Ray Sarkar, S.H. Wittwer, R. W. Luecke und H. M. Sell, *Quantitative Bestimmung einiger Aminosäuren im Pollen von Mais*. Frisch gesammelter Pollen von Mais wurde getrocknet u. mit Ae. extrahiert; der Rückstand enthielt 26,9% Protein. Im Protein wurden 12 Aminosäuren quantitativ bestimmt u. ihre Menge mit der in anderen Pflanzenteilen verglichen. (Arch. Biochemistry 22. 353—56. Juli 1949. East Lansing, Michigan State Coll., Dep. of Agric. Chem. and Hortic.) ERXLEBEN. 4420

James H. C. Smith, *Die Beziehung der Pflanzenfarbstoffe zur Photosynthese*. Aus den zahlreichen einschlägigen Arbeiten folgert Vf., daß die verschied. Pflanzen verschied. photosynthet. wirksame Farbstoffe enthalten können [Chlorophylle (I), Bacteriochlorophyll, Phycobiline (II) u. Carotinoide (III)]. Die II scheinen dabei noch stärkere Wrkg. zu haben als die I, während die Bedeutung der III für die Lichtabsorption zwecks Photosynth. noch zweifelhaft ist. Die Ggw. von Farbstoffen ist notwendig, aber nicht ausreichend für die Assimilation, ihre Wrkg. ist noch immer ungeklärt: sie könnten nur als Energieüberträger auf die reagierenden Enzyme wirken, oder akt. an den Rkk. teilnehmen oder beides tun. (J. chem. Educat. 26. 631—38. Dez. 1949. Stanford, Calif., Carnegie Inst. of Washington, Div. of Plant Biol.) ERXLEBEN. 4450

R. Pohl und B. Tegethoff, *Der Hemmstoff des Maisscutellums ein Wuchsstoffinaktivator*. Vf. untersuchten die Wrkg. des Hemmstoffs aus dem Maisscutellum im Kresse-Test nach MOEWUS (C. 1950. I. 1495) mit u. ohne Zugabe von Wuchsstoffen u. fanden keine additive Wrkg. zwischen Hemmstoff u. Endospermwuchsstoff. Aus der Tatsache, daß die Hemmstoff/Wuchsstoff-Lsg. in der für die Wachstumswrkg. optimalen Konz. keine Aktivität mehr besitzt, wurde geschlossen, daß der Hemmstoff nicht als Wuchsstoffantagonist, sondern als Inaktivator wirkt. (Naturwiss. 36. 319—20. 1949. ausg. Sept. Köln, Univ., Botan. Inst.) ERXLEBEN. 4485

Paul Sorauer, *Handbuch der Pflanzenkrankheiten*. Bd. 4. Tierische Schädlinge an Nutzpflanzen. T.1. 5., neubearb. Aufl. hrsg. v. H. Blunck. Lfg. 1. Hamburg: Parey. 1949. (427 S. m. 210 Abb.) 4<sup>o</sup>. DM 38,—.

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

S. Weidmann und H. J. Rogers, *Vorläufige Beobachtungen über den Stoffwechsel der Alveolarknochen bei Säugelieren*. Katzen mit völlig gesundem Gebiß (Röntgenunters.) erhielten einmal oder wiederholt Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> injiziert, das durch <sup>32</sup>P markiert war. Nach Tötung der Tiere wurde der <sup>32</sup>P im Alveolus u. im Blutserum bestimmt u. mit dem Gesamt-P verglichen. Der Eintritt des P in den Alveolarknochen erfolgte nur langsam, z. B. wenig rascher als in die langen Knochen. Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme eines einfachen Ionenaustausches nicht erklären. (Biochemic. J. 45. XXV. 1949. Leeds, Dental School and Hospital, Biol. Res. Unit.) ERXLEBEN. 4510

H. J. Rogers, *Beobachtungen über die organische Knochenmatrix*. Knochen verunglückter Menschen verschied. Alters wurden zermahlen, mit Ae. getrocknet u. auf Total-N, Ca, P, Zucker u. Hexosamin (I) untersucht. Die Konz. an Gesamt-N nimmt mit steigendem Alter ab, ebenso die Menge an reduzierenden Stoffen u. I. Der Abfall des Protein- u. Polysaccharidgeh. ist am stärksten vom 1.—14. Lebensjahr. — Knochenschnitte wurden nach HOTCHKISS (Arch. Biochemistry [Paris] 16. [1947.]) gefärbt u. zeigten starke Färbung (Polysaccharide!) in den HAYERSschen Kanälen, geringe in der Matrix. (Biochemic. J. 45. XXIV. 1949. Leeds, Dental School and Hospital, Biol. Res. Unit.) ERXLEBEN. 4525

A. C. Johnson, A. R. McNabb und R. J. Rossiter, *Chemische Untersuchungen an peripheren Nerven während der Wallerschen Degeneration*. (Vgl. C. 1950. I. 1623.) Bei 30 Katzen wurde der periphere Nerv einer Extremität durchschnitten u. das äußere, degenerierende Endo nach verschied. Versuchsdauer (4—96 Tage) untersucht. Als Kontrolle diente ein gleichlanges Nervenstück der anderen Extremität. Die Extraktion des Nerven mit A. u. Ae. erfolgte wie früher beschrieben (Biochemic. J. 43. [1948.] 573). Das Gewicht (feucht!) des degenerierten Nerven hatte nach 4 Tagen stark zugenommen u. erreichte bei allmählicher Abnahme nach 64 Tagen wieder den n. Wert. Der Gesamtgeh. an Lipoiden nahm ständig u. gleichmäßig ab, während die Neutralfette zunächst stark absanken auf Minimalwerte am 4. u. 8. Tag, um dann wieder anzusteigen u. nach 32 Tagen die Norm zu erreichen. In den ersten 8 Tagen war der Geh. an Cerebroside, freiem Cholesterin u. Sphingomyelin fast konstant, dann erfolgte bis zum 32. Tag starkes Absinken. Dafür nahm die Menge an Cholesterinester, der sich im n. Nerven nicht nachweisen ließ, zu u. erreichte am 16. Tag ein Maximum. Ähnliches Verh. wie die Myelinlipide zeigten auch die Phospholipide insgesamt, wobei die Verminderung des Cephalins bes. rasch, die des Lecithins langsamer vor sich ging. (Biochemic. J. 45. 500—08. 1949. London, Canada, Univ. of Western Ontario, Dep. of Biochem.) ERXLEBEN. 4525



Alfred Bänder, *Die Beziehungen des 24-Stunden-Rhythmus vegetativer Funktionen zur histologischen Funktionsbild endokriner Drüsen*. Die vegetativen Funktionen: O<sub>2</sub>-Verbrauch, Atemfrequenz, Wärmestrahlung u. Körpertemp., zeigten bei den Versuchstieren in 24 Stdn. gleichsinnigen Verlauf. Als Nachttiere hatten die Mäuse ihr Maximum kurz nach Mitternacht, ihr Minimum in den Vormittagsstunden. Die Abweichungen vom Tagesmittel betragen für Wärmestrahlung u. O<sub>2</sub>-Verbrauch  $\pm 40\%$ , für die Atemfrequenz +60 bis -40%. Die Differenz der Körpertemp. konnte sich auf 4° belaufen. Erheblich schwankten auch die Erythrocytenzahlen u. der Blutzuckerspiegel. Während des Maximums der vegetativen Funktionen zeigten Nebennierenmark u. -rinde sowie das Inselorgan im Pankreas histolog. gesteigerte Aktivität, während des Minimums jedoch Ruhe, d. h. Speicherrungszustand. Bei der Schilddrüse wurde eine 12std. Verschiebung des Rhythmus beobachtet, was mit der langen Latenzzeit für die Wrkg. des *Thyreoglobulins* erklärt wird. (Z. ges. exp. Med. 115. 229—50. 1950. Marburg, Univ., Pharmakol. Inst.)

ERXLBEN. 4555

Ferdinand Bertram, *Zur Pathogenese der Regulationskrankheiten*. Aus Tierverss. lassen sich keine klaren Vorstellungen über Regulationskrankheiten ableiten, da nur beim Menschen das Zentralnervensyst., die konstitutionell-hereditären u. die Umweltfaktoren eine entsprechend große Rolle spielen. Vf. sucht auf Grund klin. Erfahrungen die Regulationskrankheiten als Folgen einer konstitutionell-hereditären Unterwertigkeit peripherer endokriner Drüsen zu deuten, wobei das Manifestwerden der Krankheit durch Störungen im Zwischenhirn-Hypophysenvorderlappen-Syst. ausgelöst wird. Magersucht u. Fettsucht als Varianten hormonaler Störungen, die ihr Erfolgsorgan im Nebennierenrinden-Sexualdrüsen-Syst. haben, werden genauer besprochen. Des weiteren werden Dystrophia adiposogenitalis, Fettsucht vom CUSHING-Typ (unter Berücksichtigung der Beziehungen zu sexuellen u. psych. Faktoren), u. eingehend der Diabetes (mit seinen verschied. hormonellen Störungen) abgehandelt. Abschließend werden Schilddrüsenerkrankungen sowie ihre Wechselwirkungen mit Sympathicotonus u. Psyche geschildert u. für die Therapie gefordert, daß bei Regulationskrankheiten auch Ernährungs- u. Psychotherapie getrieben werden muß, während zur Beseitigung der Umweltschäden Zwischenhirnsedativa bedeutsam sind. (Dtsch. med. Wschr. 75. 97—101. 20/1.; 134—38. 27/1. 1950. Hamburg, Allg. Krankenhaus Langenhorn, Med. Klin.)

U. JAHN. 4558

Choh Hao Li, C. Kalman und Herbert M. Evans, *Die Wirkung der Hypophysektomie, des adrenocorticotropen Hormons und eines Adrenalcorticalextraktes auf die Glucoseaufnahme und die Glykogensynthese des isolierten Diaphragmas mit und ohne Insulin*. Als Versuchstiere dienten männliche Ratten von 40 Tagen, bei denen entweder 10 Tage vor dem Töten die Hypophyse entfernt wurde, oder die 24 Stdn. vor dem Vers. eine intraperitoneale Injektion von adrenocorticotropem Hormon (bzw. von handelsüblichem Extrakt) erhielten. Das Diaphragma wurde sofort nach dem Töten zur Best. der Glucose (I)-Verwertung u. des Glykogen (II)-Stoffwechsels verarbeitet. Bei n. u. hypophysektomierten Ratten waren I-Verbrauch u. II-Synth. des Diaphragmas gleich. Injektion des Hormons oder seines Extraktes war auf die I-Aufnahme ohne Wrkg., doch erfolgte in den betreffenden Diaphragmen ein Abbau von II. Die Insulin-Wrkg., d. h. die Förderung der II-Speicherung, wird in den Verss. mit Hormoninjektion genehmt. (Arch. Biochemistry 22. 357—65. Juli 1949. Berkeley, Univ. of California, Inst. of Exp. Biol.)

ERXLBEN. 4558

K. Pálf und G. v. Györy, *Geschlechtshormone und Nierenfunktion*. Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde festgestellt, daß Sublimat als Nierengift unabhängig von der injizierten Menge bei jedem Tier (Ratte) in anderer Weise wirkt, u. daß es nicht möglich ist, die subletale Gabe von Sublimat zu bestimmen u. darauf die Unters. von Heilwirkungen einer Hormonbehandlung durchzuführen. Bei Behandlung von Ratten mit weiblichem Sexualhormon ist im Nierenparenchym eine ausgeprägte Schädigung feststellbar. Auch bei Behandlung mit männlichen Geschlechtshormonen treten nach den Ergebnissen histolog. u. chem. Unters. Störungen der Nierenfunktion auf. Eine Behandlung von Nierenkrankheiten mit weiblichem Geschlechtshormon oder von Nierenerkrankungen in innermedizin. oder geburtshilflichen Fällen durch männliche Hormone erscheint demnach nicht angezeigt. (Zbl. Gynäkol. 72. 72—78. 1950. Cluj-Kolozvár, Univ., Frauenklinik.)

SCHWAIBOLD. 4559

W. Koch, *Hormonale Auslösung der Lactation bei Ziegen*. Vf. stellte fest, daß hormonale Auslg. der Lactation mit krist. Stilbenen, die bei Kühen zu Gesundheitsstörungen führt, bei Ziegen ohne Gesundheitsstörungen verläuft. Die subcutane Injektion einer Aufschwemmung von 250 mg Östrogen-Kristallen in 5 cm<sup>3</sup> W. führte zu n. Lactation mit 2—3 Liter täglicher Milchleistung. Das Präp., als „*Foragynol*“ (FORACHEMIE, München) im Handel, wird vom Vf. empfohlen. (Tierärztl. Umschau 4. 386. Dez. 1949. München, Univ., Inst. für Tierzucht.)

FRIESE. 4559



Kathleen G. R. Kelly und R. S. Roberts, *Implantation von Stilböstrol bei Hähnchen*. Bei der Nacharbeit älterer Verss., wonach die Zufuhr von Östrogenen merkbare Änderungen im Geh. des Hühnerblutes an Lipoiden, Fettsäuren, Cholesterin u. a. sowie Gewichtszunahme der Versuchstiere (Hähnchen) zur Folge haben sollte, konnte nach der 1—2maligen Implantation von *Stilböstrol* bei 12 Wochen alten Hähnchen im Durchschnitt (22—30 Tiere) gegenüber einer gleich starken Gruppe von Kontrollen kein erheblicher Unterschied im Gewicht festgestellt werden. Allerdings ist das Hodengewicht der Versuchstiere erheblich geringer, der Wohlgeschmack des Fleisches eindeutig wesentlich besser als bei den Kontrollen. Letzterem Befund wird Bedeutung im Sinne einer verbesserten Marktfähigkeit (Sonderware) beigemessen. (Veterin. Rec. 62. 44—45. 28/1. 1950. Liverpool, Messrs. J. Bibby & Sons, Ltd.-Runcorn, Evans Biol. Inst.) DANNENBAUM. 4559

Heinrich Zahler, *Über die Wirkung verschiedener Gaben von Androgen auf den Hypophysenvorderlappen der Ratte*. Die umfangreiche Arbeit mit reichem histolog. Bildmaterial bringt ausführlich die strukturellen Änderungen im Aufbau des Hypophysenvorderlappens, die sich nach Zufuhr unterschiedlicher *Androgene* (I) bzw. deren Kombination ergeben, doch werden auch andere Organe in die Betrachtung einbezogen. Danach führen große I-Gaben zum Schwund der basophilen Zellen u. zur Atrophie des gesamten Zellapp., doch bewirken höhere Dosen, offenbar durch Gegenregulation von der Nebenniere aus, wieder eine unerwartete Erholung des basophilen Anteiles. Während kleine Dosen zur Atrophie der Keimdrüsen führen, wirken höchste Dosen auf das Keimepithel fördernd u. erhaltend ein. Die acidophilen Zellen der Hypophyse scheinen ein Inkret abzugeben, das den troph. Faktor der Nebennierenrinde darstellt, von den basophilen gehen troph. Einflüsse auf beide Zellarten des Hodens aus. Die Acidophilen werden durch höhere I-Dosen gefördert, durch mäßige Zufuhren gehemmt, sie selbst scheinen für die Förderung der männlichen Keimdrüse bedeutungslos zu sein. Die Blockierung des basophilen App. erfolgt wirksamer durch mäßige tägliche Dosen als durch höhere unregelmäßige Gaben. Androgene u. Östrogene sind bzgl. ihrer Wrkg. auf die Hypophyse in der Tat Antagonisten (Versuchstiere: männliche Ratten). (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 317. 547—77. 1950. Berlin, Charité, Chirurg. Univ.-Klin.) DANNENBAUM. 4559

M. Ss. Mitzkewitsch, *Beginn der thyreotropen Wirkung der Hypophyse beim menschlichen Embryo und den Embryonen einiger Haustiere*. Durch Transplantation von ca.  $\frac{1}{3}$  oder des ganzen Hypophysenvorderlappens von menschlichen Embryonen auf die Chorionallantoishaut von Hühnerembryonen u. durch Unters. der metamorphogenen Aktivität der Schilddrüse durch Transplantation auf Kaulquappen (*Rana temporaria*) konnte festgestellt werden, daß beginnend mit dem 4. Monat sich die ersten Anzeichen einer thyreotropen Aktivität einstellen. Im Alter von 5 Monaten konnte schon eine ausgeprägte Stimulation der Schilddrüse des Hühnerembryos festgestellt werden. Die Verss. an Kaulquappen zeigten ein 1. Auftreten des thyreoiden Hormons in der Schilddrüse des menschlichen Embryos im Alter von ca. 4 Monaten. Die analogen Verss. an Schweineembryonen ergaben, daß die Hypophyse von 45—46tägigen Embryonen die ersten Anzeichen für eine thyreotrope Rk. aufweisen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 165—67. 1/1. 1950. Ssewerzow-Inst. für Tiermorphologie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KLEVER. 4560

A. A. Witkewitsch und Ss. A. Temkina, *Die Reaktion der Schilddrüse von Meerschweinchen auf Thiouracil unter verschiedenen Temperaturbedingungen*. Zur Unters. der Wrkg. tiefer Temp. auf die biol. Aktivität des thyreoid-hypophysären Komplexes bei Gaben von Thiouracil (I) wurden Meerschweinchen 20 Tage bei tiefen Temp. (4—5°) gehalten. Ein Teil der Versuchstiere erhielt vom ersten Tage ab nur I, ein anderer nach 10 Tagen zusätzlich *Thyreoidin* (II) (10 mg pro die). Bei einer weiteren Serie wurde I nach 10 Tagen vollständig durch II ersetzt. Bei der ersten Serie ergaben sich morpholog. Anzeichen einer starken Hyperplasie; das Thyreoidgewebe wurde biol. prakt. inakt. (biol. Aktivität nach Testverss. an Kaulquappen von 62,3 auf 3,8%). Die II-Zufuhr führte zu einer Beseitigung der aufgetretenen morpholog. Veränderungen, wobei jedoch die biol. Aktivität prakt. keine Steigerung erfuhr, d. h. das in den Follikeln unter dem Einfl. des zugeführten Hormons neugebildete Koll. ist nur wenig aktiv. Es zeigt sich somit, daß auch bei Meerschweinchen unter veränderten Bedingungen der gleiche Effekt wie bei anderen artabweichenden Tieren in bezug auf die Aktivität der hypophysär-thyreoiden Wechselwrkg. auftreten kann. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 161—63. 1/1. 1950. Alma-Ata, Kasachisches Med. Molotow-Inst.) KLEVER. 4562

H. Hill, *Beitrag zur Histophysiologie der Schilddrüse nach Einwirkung thyreostatischer Substanzen (Methylthiouracil)*. Aus dem histolog. Bild der Schilddrüse können Schlüsse auf deren physiol. Aktivität gezogen werden. So ergibt sich bei hypophysektomierten



Tieren das Bild einer Schilddrüsenhypofunktion wie bei hohen Thyroxingaben u. bei Dauerzufuhr von thyreotropem Hormon des Hypophysenvorderlappens. Diese Wrkg. ist nach LÖSER antithyreotropen Substanzen im Blut im Sinne einer Rückbildg. der veränderten Schilddrüse zuzuschreiben. Auch chem. Mittel, wie *Thiouracile*, wirken thyreostatisch. Vom Vf. angestellte Fütterungsverss. mit *Methylthiouracil* (I) an jungen Meerschweinchen u. wachsenden Schweinen, mit dem Ziel einer besseren Futterausnutzung u. höheren Gewichtszunahme, ergaben bei der histolog. Unters. der Schilddrüse bei Meerschweinchen Abweichungen von bisher veröffentlichten Befunden. Es wurde gefunden, daß durch I-Gaben über 3 Monate (täglich 0,05 g I) das Gewicht der Schilddrüsen sich um das 2½fache erhöht hatte, daß diese Gewichtsvermehrung aber die Tendenz eines Rückganges zeigte. Histolog. ergab sich dabei das Bild der Überfunktion der Schilddrüse, obwohl sich funktionell das typ. Bild der Schilddrüsenunterfunktion zeigte. Begründungen hierzu werden vom Vf. als Vermutungen geäußert. (Tierärztl. Umschau 4. 377—79. Dez. 1949. Hannover, Tierärztl. H., Physiol. Inst.) FREESE. 4562

**Siegfried M. Eppler**, *Über den Rezidivkropf*. Morpholog.-funktionelle Betrachtung über die nach Operation wiederkehrenden Strumen. Das Kropfrezidiv wird auf das Bestreben des Körpers zur Wiederherst. der alten hormonalen Gleichgewichtslage zurückgeführt. (Zbl. Chirurg. 75. 33—56. 1950. Innsbruck, Univ., Chirurg. Klin.) MARSSON. 4562

**Wolfgang Laves und Karl Thoma**, *Histoenzymatische Untersuchungen an den Mastzellen des Blutes*. Zur Klärung der chem. Zus. der Granulationen basophiler Leukocyten ließen Vf. Fermente mit bestimmter Substratspezifität auf Blut- u. Knochenmarksausstriche einwirken. Da die basophilen Leukocyten im menschlichen Blut sehr selten sind, wurde in Tierverss. zunächst eine entsprechende Leukocytose hervorgerufen. Durch Injektionen avirulenter Reinkulturen des Pockenvirus bei Kaninchen konnte schon am 5. Tage nach Versuchsbeginn ein Anstieg der Basophilen auf 15% erzielt werden, während sich beim Meerschweinchen durch subcutane Einspritzung 1 cm<sup>3</sup> artfremden Serums eine Zunahme der Blutmastzellen auf 11% erhalten ließ. Es zeigte sich, daß Enzyme aus *Clostridium Welchii* (FRÄNKEL-Hyaluronidase) die basophilen Granula von Mensch, Kaninchen u. Meerschweinchen zu hydrolysieren vermögen (Färbung nach MAY-GRUNWALD-GIEMSA zeigt nach Fermentbehandlung an Stelle der Granula helle Vacuolen). *Sterhodenhyaluronidase*, die nur die Hyaluronsäure angreift, beeinflußte die Granula nicht. Nur bei Verss. mit Kaninchenblut war eine Wrkg. der *Ribonuclease* zu erkennen, so daß diese Granula wahrscheinlich noch Ribonucleinsäuren enthalten. Die typ. Beeinflussung durch FRÄNKEL-Hyaluronidase spricht aber dafür, daß die basophilen Granulationen vor allem einen Polyschwefelsäureester der Hyaluronsäure nach Art einer polymeren Mucocitinschwefelsäure enthalten. Die Behandlung der menschlichen Blutaustrichpräp. ergab gleichsinnige Resultate. (Klin. Wschr. 28. 95—96. 1/2. 1950. München, Univ., Inst. für gerichtl. Med.) U. JAHN. 4572

**Erwin Schliephake**, *Das Blutcholesterin als Indicator krankhafter Vorgänge*. Bei verschied. Krankheiten wurde eine Senkung des Cholesterin (I)-Spiegels beobachtet, u. zwar entsprechend der Schwere des Leidens: bei *Ulcus ventriculi* u. *duodeni*, bei ausgedehnten Carcinomen mit Kachexie, Herzinsuffizienz, akuten Infektionskrankheiten (bes. am Anfang) u. bei Tuberkulose. Mit Besserung der Leiden geht I-Anstieg parallel. Beziehungen zwischen I- u. Senkungswerten konnten nicht festgestellt werden. Der I-Spiegel wird durch Kurzwellenbestrahlungen beeinflußt. (Med. Mschr. 3. 438—39. Juni 1949. Schweinfurt, Städt. Krankenh., Med. Klin.) NECKEL. 4572

**Willi Spielmann**, *Über die chemische Natur des Blutgruppensfaktors Rh*. Aus menschlichem Blut wurden reine, hochwirksame Haptenpräp. gewonnen. Analyse u. chem. u. physikal. Eigg. des Stoffes zeigen, daß er wahrscheinlich ein Monoaminophosphatid darstellt. Von den verschied. untersuchten Lipoiden zeigte nur *Lecithin* (I) eine starke Rh-Haptenwrkg., sowohl im Absorptions- u. Komplementfixationstest als auch bei der Rh-Antikörperabsorption im Meerschweinchen. Eine Wrkg. auf andere Isoagglutinine des Blutes erfolgte nicht. Die Versuchsergebnisse legen die Annahme nahe, daß es sich beim Rh-Hapten um ein einheitliches, ubiquitär vorkommendes Phospholipoid handelt, das mit I verwandt ist u. meistens an ihm haftet. Für die streng spezif. Rk. der Erythrocyten von verschied. Rh-Typen mit den Rh-Antiseren sind allerdings noch andere, bisher unbekannte Faktoren anzunehmen. Darst. der Haptenpräp.: 800 cm<sup>3</sup> Rh-positive Erythrocyten mit 4 Liter 95% ig. A. versetzen, 8 Tage bei 37° stehen lassen, täglich 3—4 Stdn. schütteln. Alkoh. Extrakt absaugen, nachwaschen, bei 25° im Vakuum zur Trockne. Rückstand in W. aufnehmen, erschöpfend ausäthern, Äthylätherlsg. mit n/20 HCl u. W. waschen, trocknen, auf 20 cm<sup>3</sup> einengen. Äthylätherlsg. mit 100 cm<sup>3</sup> reinem kaltem Aceton unter Schütteln versetzen, bei 4° stehen lassen, nach 24 Stdn. zentrifugieren, Bodensatz im Dunkeln bei 40—50° unter CO<sub>2</sub> trocknen: 500—600 mg. Reinigung durch 4—5malige Wiederholung der Acetonfällung: 100—150 mg. Weitere Reinigung durch Chromato-



graphieren einer konz. Haptenslg. in Cyclohexan (200 mg in 2 cm<sup>3</sup>) über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nach BROCKMANN), Beobachtung mit UV-Lampe. Elution durch Auskochen der unteren Teile der Säule mit absol. A.: 60—80 mg, hellgelbe Substanz. (Z. Naturforsch. 4b. 284—93. Okt./Nov. 1949. Frankfurt/Main, Serolog. Abt. des Paul-Ehrlich-Inst.) ERXLBEN. 4572

John D. Spillane, *Vitaminmangel und das Nervensystem*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die im Tiervers. durch Mangel an *Vitamin A u. E* sowie verschied. Komponenten des *Vitamin B-Komplexes* hervorgerufenen Störungen des Nervensystems. Diese Verss. u. klin. Beobachtungen im gemäßigten u. warmen Klima lassen erkennen, daß durch Unterernährung oder Ernährungsstörungen schwere u. dauernde Schädigungen des menschlichen Nervensyst. entstehen können. Dabei kann unter Umständen der allg. Gesundheitszustand ganz gut sein. (Practitioner 164. 143—48. Febr. 1950. Cardiff, United Hospitals.) EBERLE. 4587

N. A. Andrejewa und W. N. Bukin, *Fluorometrische Methode zur Bestimmung der Folsäure*. Die *Folsäure* (I) kann mit akt. Kohle von fluorezierenden Beimischungen gereinigt werden. Die so gereinigte, mit A. extrahierte u. mit KMnO<sub>4</sub> in essigsäurem Medium behandelte I wird fluorometr. bestimmt. Bei stark eiweißhaltigen Stoffen, wie Leber u. Hefe, muß außerdem eine fermentative Bearbeitung durchgeführt werden. Die größten Mengen von I konnten in Leber u. Hefe festgestellt werden. Aber auch Gemüse u. Obst enthalten größere Mengen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 95—98. 1/1. 1949. Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) DU MANS. 4587

G. E. Shaw, *Der Gehalt an wachstumsfördernden Stoffen für Lactobacillus lactis Dorner in handelsüblichen Leberpräparaten*. Obwohl viele störende Einflüsse, bes. die der Hemmstoffen, auf das Wachstum von *Lactobacillus lactis Dorner* ausgeschaltet werden konnten, ist es bisher nicht gelungen, eine zuverlässige Beziehung zwischen Wachstumsförderung u. antianäm. Wirksamkeit von Leberextrakten zu finden. Vf. untersuchte Handelspräpp. auf ihren Geh. an *Vitamin B<sub>12</sub>*. Dem *Thymidin* schreibt er 5% der Gesamtwirksamkeit der Extrakte zu. Durch zahlreiche Kontrollteste wurden wesentliche Unterschiede der Wirksamkeit von Extrakten gleicher Arbeitsgänge, aber verschied. Chargen, festgestellt. Am niedrigsten war die Wirksamkeit weitgehend gereinigter Präparate. Ihr Papierchromatogramm unterschied sich jedoch nicht von dem der ungereinigten. Die Anwesenheit von Hemmstoffen ist unwahrscheinlich. Vf. bezieht die Wirksamkeitsunterschiede auf das Alter der Präpp. u. differierende Verluste bei der Aufarbeitung. Vf. äußert sich über die Brauchbarkeit des „DORNER“-Testes für die Abschätzung des *Vitamin B<sub>12</sub>*-Geh. von Leberpräpp. zurückhaltend. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 701—04. Okt. 1949. Runcorn, Ches., Evans Biol. Inst.) ZÖLLNER. 4587

Geo. E. Shaw, *Leberextrakte*. Vf. widerruft die auf der British Pharmaceutical Conference gemachte Veröffentlichung (vgl. vorst. Ref.), daß krist. *Vitamin B<sub>12</sub>* dreimal so stark wirke wie ein Leberextrakt mit gleichem Geh. an *Vitamin B<sub>12</sub>*. Das vom Vf. benutzte Muster des Leberextraktes hatte nach nachträglichen Unterss. nur 1/3 des angegebenen *Vitamin B<sub>12</sub>*-Gehaltes. Infolgedessen zeigt sich kein Unterschied zwischen krist. *Vitamin B<sub>12</sub>* u. Leberextrakt mit gleichem Geh. in mikrobiol. Vers. mit *Lactobacillus lactis Dorner*. Die vom Vf. vermuteten „Inhibitoren“ im Leberextrakt scheinen also nur in unwesentlichen Mengen oder gar nicht vorzuliegen. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 64. Jan. 1950. Runcorn, Ches., Evans Biol. Inst.) SCHMERSAHL. 4587

Edgar Hennig, *Behandlung der Pleuritis exsudativa mit Vitamin D<sub>2</sub> und AT 10*. Zwei junge Männer, die an Pleuritis exsudativa erkrankt waren, wurden durch D<sub>2</sub> (täglich 100 000 I.E. ca. 20 Tage lang) u. 10—15 Tropfen A.T. 10 klin. geheilt. Andere Therapie versagte. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 5. 41—42. Jan. 1950. Halle, Univ., Med. Klin.) MEYER-DÖRING. 4587

G. W. Korting und D. K. Miowski, *Akne vulgaris als Nebenerscheinung der Vitamin-D<sub>2</sub>-Therapie*. Ein Patient mit Tuberkulose der Nasenseidewand wurde mit massiven Dosen von *Vitamin D<sub>2</sub>* behandelt. Als Folge dieser Behandlung entwickelte sich eine Akne vulgaris, die sich über die ganze Nase erstreckte. Als pathogenet. Mechanismen kommen Alteration der Endstrombahn, hormonale Einflüsse, Verschiebung im Mineralhaushalt, oder Reizbeantwortung eines bes. prädisponierten tuberkulösen Organismus auf die Behandlung in Frage, ohne daß eine klare Entscheidung getroffen werden kann. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 8. 85—91. 1/2. 1950. Skoplje, Makedonien, Univ., Dermat. Klin.) EBERLE. 4587

F. William Sunderman and Frederick Boerner, *Normal Values in Clinical Medicine*. London, Philadelphia: W. B. Saunders. 1949. (845 S.) s 70,—.

Непомук Зöllner, *Physik, Physiologie und Klinik der Plasmaproteine*. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.-Ges. 1950. (67 S. m. 10 Textabb.) 8<sup>o</sup> — Beihefte zur „Medizinischen Monatsschrift“. H 10. DM 5,80.



E<sub>6</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Henry H. Dale, *Fortschritte auf medizinisch-therapeutischem Gebiet*. Rückblick auf die Entw. der Immunologie u. der Chemotherapie, der Hormon- u. Vitaminforschung seit 1900. (Brit. med. J. 1950. I. 1—7. 7/1.) SCHLOTTMANN. 4600

F. O. Höring, *Die Abhängigkeit chemotherapeutischer Erfolge von Art und Stadium des Infektionsprozesses*. Es wird ein Überblick über die wichtigsten Infektionskrankheiten, den jeweilig zweckmäßigsten Zeitpunkt ihrer chemotherapeut. Behandlung u. deren Erfolge gegeben. Es wird betont, daß eitrige Prozesse meist gut, die Allgemeinfektionen dagegen wenig oder nicht beeinflusst werden; ferner wird an Hand der Tatsache, daß von Viren- u. Protozoenkrankheiten solche, die zu leukocytär entzündlichen Prozessen führen, wie Psittakose u. Orientbeule, auf Sulfonamide gut ansprechen, auf eine Parallelität zwischen Gewebs-Rk. u. therapeut. Wrkg. hingewiesen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 193—96. 10/2. 1950. Worms/Rh., Stadtkrankenhaus.) MARSSON. 4600

S. Cochrane Shanks, *Fünfzig Jahre Strahlenforschung*. Radiodiagnostik u. Strahlentherapie in ihrer Entw. seit Röntgens Entdeckung werden geschildert. (Brit. med. J. 1950. I. 44—48. 7/1. London, Univ. Coll. Hosp., X-ray Diagnost. Dep.) SCHLOTTMANN. 4604

J. F. Loutit, *Moderne Therapie. Radioaktive Isotope*. Es wird die Bedeutung der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Teilchen u. der  $\gamma$ - u. Röntgenstrahlen in der Medizin erörtert. Die  $\gamma$ - u. Röntgenstrahlen spielen in der Krebstherapie eine wichtige Rolle. Die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Strahlen sind weniger anwendbar, da ihre Reichweite zu gering ist. Auf die Anwendung von radioakt. Jod bei Schilddrüsenerkrankungen u. <sup>32</sup>P bei Knochenerkrankungen wird hingewiesen. Doch wird immer wieder auf die großen Gefahren u. Schwierigkeiten, die heute noch beim Arbeiten mit diesen Stoffen auftreten, aufmerksam gemacht. (Practitioner 164. 77—82. Jan. 1950. Atomic Energy Res. Establishment.) HEERDT. 4604

Heinrich A. Müllereisert, *Über Wirkungen des Ultraschalls an Ratten*. In einer ersten Versuchsserie wurden 6 weibliche Ratten zweimal wöchentlich im Abstand von 3 Tagen mit Energien von 2 u. 4 Watt/cm<sup>2</sup> Körperoberfläche in der Lumbalgegend beschallt, nachdem die Tiere an der Rückenseite vom Schwanz bis zur Hälfte des Rückens rasiert u. diese Partien mit Paraffin überstrichen worden waren. Die ersten 4 Behandlungen wurden reaktionslos vertragen, erst bei der 5. zeigte sich ein eindeutiger Effekt, wenn 3 Min. beiderseits 4 Watt/cm<sup>2</sup> appliziert wurden. Diesmal durchdrang der Ultraschall (U.) den Tierkörper. An den Hinterextremitäten kam es zu schweren Lähmungen u. nachfolgenden Nekrosen, leichtere Schäden waren reversibel. Irreparabel schienen jedoch die Blasenlähmungen zu sein, während Prüfungen des Genitaleyclus keine Störungen der Ovarialfunktion ergaben. Der U. besitzt also eine besondere Affinität zum Nervensyst. u. scheint bei den Ratten Querschnittslähmungen des Rückenmarks hervorgerufen zu haben. Verss. mit stärkeren Dosen an 3 weiteren Ratten ergaben noch deutlichere Effekte; die schwer geschädigten Tiere gingen nach 11—15 Tagen ein. Vielleicht wäre es möglich, die Innervation verschied. Organe mit Hilfe der Beschallungsmeth. festzustellen, da man damit ja einen graduellen Ausfall des Zentralnervensyst. realisieren kann. Man darf aus diesen Ergebnissen jedoch keine Schlüsse für die menschliche Therapie ziehen, da die Ratte erstens eine ganz andere Reaktionslage aufweist, u. da Energiemengen von 4 bis 5 Watt bei kleinen Tieren natürlich anders wirken als beim Menschen. (Med. Klin. 45. 197—200. 17/2. 1950. Frankfurt a. M., Univ., Frauenklinik.) U. JAHN. 4604

Hans Zaubitzer, *Über die Möglichkeit der Einschallung von Arzneimitteln*. (Vorl. Mitt.) Das Einbringen von Arzneistoffen mit Ultraschall (U.) in tiefere Gewebe ist möglich, wenn das hemmende Moment des Stratum corneum wegfällt. Vf. gelang dies durch vorheriges Aufrauhren der Haut mittels eines Stahlwollbausches. Nach Aufstreichen der Salbe, die gleichzeitig als Kontaktsubstanz wirkt, wurde mit einer Frequenz von 1000 kHz u. einer Intensität von ca. 3,5 Watt/cm<sup>2</sup> beschallt. Mit novocainhaltigen Salben kann eine gewisse Tiefenwrkg. des Anästhesieeffektes erzielt werden. Wurden Betaxin- bzw. Saccharin-salbe in den Unterarm eingeschallt, so konnte bei hoher Geschmacksempfindlichkeit u. genügender Konz. im Gewebe bzw. im Blut jeweils ein typ. Geschmack wahrgenommen werden. Mit U. applizierte Adrenalinsalbe führte neben starker Abblassung der Haut an der beschallten Stelle bei höherer Dosierung zu Herzklopfen. Zur Prüfung der Wrkg. des U. auf subcutan injizierte Arzneimittel wurde 1 cm<sup>3</sup> 2% ig. Pantocainlg. über dem Nervus peroneus verabfolgt, worauf nach 5—7 Min. Wärmegefühl u. leichte Parästhesie im Fuß wahrgenommen wurde; diese Erscheinungen gingen erst 1/2 Stde. nach Aufhören der Beschallung langsam zurück. Leerverss. ergaben, daß weder Diathermie noch Massage ähnliche Wirkungen hervorzurufen vermögen. Der örtliche Effekt der Einschallung ist bes. bedeutsam, da das Arzneimittel einer gewissen Steuerung durch die Richtung der U.-Wellen unterliegt u. daher an erkrankte Stellen gut herangebracht werden kann. Die beste Heilwrkg. scheint sich durch Kombination der örtlichen medikamentösen Behand-



lung mit Beschallung der zugehörigen Stammganglien erreichen zu lassen. (Med. Klin. 45. 196—97. 17/2. 1950. Bad Wiessee, Sanatorium Haus Dohrn.) U. JAHN. 4604

A. Schürmann, *Beitrag zur Kenntnis der Argyrosis*. Es wird über einen Fall von Argyrosis berichtet, der durch jahrelanges Verabreichen von *Adsorgan* hervorgerufen wurde. Dieses enthält zu 40% *AgCl-Kieselsäuregel*, 10% *Ag-Kohle* u. 50% aromatisierte *Füllmasse*. Ag-Ablagerungen konnten in allen Körperteilen, bes. in gut durchbluteten, nachgewiesen werden. Irgendwelche Organschäden oder funktionelle Störungen treten bei dieser therap. fast gar nicht beeinflussbaren Erkrankung nicht auf. (Med. Klin. 44. 1339—40. 21/10. 1949. Bielefeld, Städt. Krankenhaus, Inn. Abt.) HILDEGARD BAGANZ. 4606

W. E. J. Schneidrzik, *Die Ausscheidungsurographie. (Unter besonderer Berücksichtigung der schnellen Injektion des Per-Abrodil.)* Vf. untersuchte die röntgenol. Darst. des Nierenbeckens u. der Harnleiter nach Injektion von *Per-Abrodil* (I) (= 3.5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäures Diäthanolamin). Er verwendete die schnelle Injektion (20 cm<sup>3</sup> 35% ig. I in 10 Sek.), die eine kontrastreiche Füllung des Nierenbeckens schon nach 6 Min. ergab, wobei die Nebenerscheinungen gering blieben. Einen sicheren Test auf Überempfindlichkeit gegen I gibt es noch nicht, die orale Vorprobe kann ebenso gut versagen wie die Probeinjektion von 1 cm<sup>3</sup>. (Zbl. Chirurg. 74. 459—67. 1949. Bonn, Chirurg. Univ.-Klinik.) ERXLEBEN. 4608

Raymond-Hamel, *Corynanthein und Corynantheidin*. Vf. chromatographierte ein rohes *Corynanthein*(I)-Chlorhydrat, das aus *Pseudocinchona africana* isoliert war. Er erhielt neben reinem, gut krist. I eine kleine Fraktion, die ein krist. Pikrat lieferte, wie es JANOT für das *Corynantheidin* (II) beschrieben hatte. II wirkte wie I, nur in schwächerem Maße, auf das sympath. Nervensyst. als Antagonist des *Adrenalins*. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 236—38. 18/7. 1949.) ERXLEBEN. 4608

Hans Eiden, *Die Bedeutung des Adrenalins bei der Infiltrationsanästhesie*. Es werden die physiol. Folgeerscheinungen nach spontaner Erhöhung der *Adrenalin*-Konz. im Blut, wie sie bei der üblichen Applikation von *Lokalanästhetica* eintreten, besprochen, unter besonderer Berücksichtigung der in der Praxis vorkommenden Reflexe (Schweißausbruch, niedrige Pulsfrequenz, Ohnmacht usw.). Zur Ausschaltung dieser Rkk. empfiehlt Vf. die Infiltrationsmeth., wobei die Menge der Lsgg. der optimalen Aufnahmefähigkeit des Gewebes in der Zeiteinheit angepaßt wird (durchschnittlich 1 cm<sup>3</sup> in 70—90 Sek.). (Dtsch. dentist. Z. 3. 352—53. 20/8. 1949. München, Dentist. Inst.) KLESSE. 4614

Konrad Voigt, *Die Periduralanästhesie in der Urologie*. An Hand von fast 10000 Fällen wird über gute Erfahrungen bei der *Periduralanästhesie* mit *Pantocain* (2—3,3%) berichtet. Nur 1% Versager wurden festgestellt. Die Anlaufzeit der Anästhesie war jedoch noch relativ groß u. betrug im Mittel 40 Minuten. Vf. versucht durch Mitgabe von *Periston* weitere Verbesserungen. (Z. Urol. 42. 225—41. 1949. Berlin, St. Hedwigs-Krankenhaus, Urolog. Abt.) LAPP. 4614

F. G. v. Stockert, *Neuere diagnostische und therapeutische Untersuchungen mit Evipanatrium in der Psychiatrie*. Vf. berichtet über die bisherigen Vers., durch Medikamente verschiedenster Art psych. Hemmungen zu überwinden. Hierzu wurden verwendet: *Amylnitrit*, *Medinal*, *Paraldehyd*, *Somnifen*, *Cocain*, *Alkohol*, *Pentothal* u. a. Barbitursäurepräparate. Vf. selbst benutzte *Evipanatrium* (Dosierung: 2—3 cm<sup>3</sup> einer 10% ig. Lsg., intravenös) u. konnte damit eindeutige Erfolge, zum Teil auch Dauererfolge erzielen. Die Wrkg. dieses Präp. ist am größten u. der des *Eunarcos* überlegen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 166—69. 3/2. 1950. Frankfurt/Main-Niederrad.) LAPP. 4614

E. O. Longley, *Thiopentone (Pentothalnatrium) als allgemeines Anästhetikum beim Pferd*. Thiopentone erwies sich als brauchbares Mittel für die allg. Anästhesie beim Pferd. Wenn die intravenöse Injektion von ca. 100 cm<sup>3</sup> der 5% ig. Lsg. (7—14 mg/kg Körpergewicht) rasch (innerhalb von 10 Sek.) erfolgt, muß die Dosis um 50—60% herabgesetzt werden. Technik der Darreichung, Sicherheit, Charakter u. Dauer der Anästhesie werden beschrieben. Unfälle treten bei einer Serie von 26 Vers. nicht ein. Es genügt die Verwendung von einfach dest. Wasser. Abschließend werden theoret. Fragen erörtert. (Veterin. Rec. 62. 17—20. 14/1. 1950.) FREESE. 4614

Trevor H. Howell, *Schmerzbesichtigung bei rheumatischer Arthritis durch Tetraäthylammoniumbromid*. Im *Tetraäthylammoniumbromid* wurde ein Präp. gefunden, das geeignet ist, rheumat. Gelenkschmerzen für längere Zeit zu beseitigen. In der Mehrzahl der Fälle konnte nach intramuskulärer Injektion ein guter Effekt erzielt werden. Die Wrkg. setzte im allg. im Laufe 1 Stde. ein u. hielt 5—210 Tage an. (Lancet 258. 204—05. 4/2. 1950. Battersea, St. John's Hosp., u. London, Bermondsey Mission Hosp.)

HILDEGARD BAGANZ. 4614  
R. Völker und D. Krause, *Über plötzliche Todesfälle bei Chloralhydratnarkosen*. Wie bei jedem Narkosemittel, so können auch bei *Chloralhydratnarkosen* plötzliche Todesfälle durch reflektor. Vagusreizung auftreten. Die Höhe des arteriellen Blutdrucks kann dabei nicht als Maßstab für die Ungefährlichkeit des Narkoticums angesehen werden. Diese



Erfahrungen wurden an Pferden, welche klin. als völlig gesund angesehen werden konnten, gewonnen. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 57. 25—27. 15/1. 1950. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Pharmakol. Inst.) LAPP. 4614

**K. W. Schneider**, *Über die Quecksilberdiuretica*. Eigene Erfahrungen u. Zitate. Das Wirkungsbild der *Hg*-Diuretica ist nicht einheitlich. Schäden sind nur in den wenigsten Fällen auf Überdosierung zurückzuführen. Herz, Nieren u. Leber blieben auch hohen Dosen gegenüber intakt. Bei Wirkungslosigkeit eines bestimmten *Hg*-Präp. hat oft ein anderes ähnliches *Hg*-Präp. überraschenden Effekt. (Dtsch. med. Rdsch. 4. 181—85. 18/2. 1950. München, Krankenhaus Mittenwald.) LAUBSCHAT. 4617

**K. Dorn**, *Die Behandlung der ansteckenden Geschlechtskrankheit des Kaninchens (Spirochätose)*. Der Erreger der Spirochätose des Kaninchens ist dem Erreger der menschlichen Syphilis sehr ähnlich. Im Gegensatz zu diesem lebt die Spirochäte an der Infektionsstelle. Daher ist eine Lokalbehandlung möglich. Bes. geeignet sind Salben auf *Hg*-Grundlage. Außerdem kann eine schnelle Heilung durch Injektion von *Solusalvarsan* erzielt werden. (Mh. Veterinärmed. 4. 219—20. Nov. 1949. Leipzig-Lindenau (W 33), Paul-Küstner-Str.) HORST BAGANZ. 4619

**W. Schulze** und **M. Stubenrauch**, *Zur Behandlung der Kaninchenspirochätose mit einem öligen Wismutpräparat*. *Wismutpräpp.* können bei der Behandlung der sogenannten Kaninchensyphilis die *Salvarsan*medikation nicht ersetzen. Sie können, wie am Beispiel des *Wismusan oleosum* gezeigt wird, nur zur Unterstützung der *Salvarsan*-Therapie herangezogen werden, vor allem dann, wenn nicht das gewebsfreundliche *Solusalvarsan*, sondern nur das *Neosalvarsan* zur Verfügung steht. Letzteres verursacht im allg. 3% Ausfälle bei den damit behandelten Tieren. (Berliner u. Münchener tierärztl. Wschr. 1950. 13—14. Jan. Leipzig, Univ., Tierpoliklinik.) LAPP. 4619

**Theodor Grüneberg**, *Zur Frage der Syphilistherapie*. Vf. stellt die *Salvarsan* (I)-der *Penicillin* (II)-Behandlung der Syphilis gegenüber u. kommt zu der Folgerung, daß kein Grund zur Aufgabe der alten Behandlungsweise besteht. Seiner Ansicht nach kann von einer I-Resistenz keinesfalls die Rede sein. Lediglich durch Unterdosierungen u. unzweckmäßige Behandlung kann eine solche hervorgerufen werden. Obwohl II bei richtiger Anwendung die Spirochäten in sehr kurzer Zeit zum Verschwinden bringt, ist es bei Früh-syphilis der I-Bi-Behandlung unterlegen. Dagegen konnte es bei I-Unverträglichkeit gute Dienste leisten. Abschließend berichtet Vf. über verschiedenartige Behandlungsmethoden mit I-Bi-Präpp. u. *As-Oxyden*. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 65—69. 19/1. 1950. Halle, Univ., Hautklinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4619

**F. F. Ssysojew** und **W. Ja. Kalugina**, *Die Behandlung an Trachom Erkrankter mit Sulfonamiden und Kupferpräparaten und Vergleich ihrer spezifischen Wirkung*. Vf. fanden, daß die lokale Behandlung des Trachoms mit *Sulfonamiden* (I), wie *Sulfidin*, *Sulfazol*, *Sulfathiazol* (II), als 30% ig. Salbe oder Puder, eine günstige Wrkg. zeitigte, bei besserer Verträglichkeit der ersteren. Eine Reizwrkg. wurde fast allg., bes. aber bei II, festgestellt. *Kupferpräpp.*, wie *Kupferstift* u. *Kupferophthalmol*, waren im allg. den I in der Wrkg. etwas überlegen. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 28. Nr. 6. 27—29. Nov./Dez. 1949. Ishewsk, Staatl. Med. Inst., Lehrstuhl für Augenkrankheiten.) K. MAIER. 4619

**R. Ja. Kerdman**, *Erfahrung mit der Sulfidinbehandlung des Trachoms*. Vf. erzielte bei 30 Fällen mit verschied. Formen von Trachom durch intravenöse *Sulfidin*-Behandlung (0,5% ig., 10 cm<sup>3</sup> 2 mal täglich, 2 mal 25 Tage) rasche Besserung u. großenteils klin. Heilung mit nur 1 Rezidiv. Wesentliche Nebenwirkungen traten nicht auf. Erörterung des Wirkungsmechanismus der Sulfonamide. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 28. Nr. 6. 25—27. Nov./Dez. 1949. Charkow, Med. Inst., Augenklinik.) K. MAIER. 4619

**Hans Herzer**, *Sulfonamid-Inhalationen als lokale Therapie bei Erkrankungen der Atmungsorgane*. Ein Medikamentenvernebler wurde entwickelt, der geeignet ist, *Sulfonamid* (I)-Lsgg. u. a. Fl. mit Hilfe von Sauerstoffströmen zu zerstäuben. Die I-Inhalation kann bei allen entzündlichen Erkrankungen des Respirationstraktus angewandt werden. Bei Inhalationen von 20—30 Min. können 0,6 g I resorbiert werden. Bes. geeignet erscheinen *Supronalium* u. *Marbadal* in 50% ig. *Badionalösung*. (Med. Techn. 3. 226—27. Nov. 1949. Lübeck, Städt. Krankenhaus Ost, Chirurg. Abt.) HILDEGARD BAGANZ. 4619

**Georg H. Feist**, *Erfahrungen mit Sulfaguanidin in der Chirurgie*. *Sulfaguanidin* (I) wurde von den *PIESTERITZER STICKSTOFFWERKEN* als *Piasulfon* (in Form von Tabletten zu 0,5 g mit 10% Stärke-Zusatz u. als Puder mit 60% I u. 40% CaCO<sub>3</sub>) in den Handel gebracht. CaCO<sub>3</sub>, das zur Erzielung einer H-Ionenkonz. vom pH 6—6,5 zugesetzt worden war, wurde wegen seiner Nichtresorbierbarkeit durch die gleiche Menge *Harnstoff* ersetzt, wodurch eine wesentliche Verbesserung der Wrkg. erzielt wurde. Durch die langsame Resorption von I im Darm scheint es bes. zur Behandlung chirurg. Darminfektionen geeignet. — Vf. gibt einen ausführlichen Bericht über seine Erfahrungen bei enteraler u. lokaler Anwendung von I (intraperitoneal meist als Aufschwemmung in physiol. NaCl-Lsg.) In



der Mehrzahl der Fälle wurden gute Heilerfolge erzielt. Störende Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. (Zbl. Chirurg. 75. 152—58. 1950. Wittenberg, Paul-Gerhard-Stift, Chirurg. Abt.) HILDEGARD BAGANZ. 4619

J. S. K. Boyd, *Fünzig Jahre Tropenmedizin*. Die Fortschritte in der Erforschung u. Bekämpfung der Tropenkrankheiten seit der Jahrhundertwende werden kurz geschildert. (Brit. med. J. 1950. I. 37—43. 7/1. London, Wellcome Labor. of Tropical Med.) SCHLOTTMANN. 4628

Ursula Glöckner, *Injektionsbehandlung bei Bindegewebsschwäche der Bauch- und Beckenorgane*. Bei Bindegewebsschwäche u. deren Folgen, bei Hernien, Mastdarmvorfällen u. Genitalprolapsen wird Injektion des Mineralölpräp. KNOLL B 611 empfohlen; operative Behandlung wird dadurch unterstützt oder unnötig gemacht. (Zbl. Gynäkol. 72. 48—51. 1950. Sangerhausen, Städt. Krankenhaus.) MARSSON. 4628

F. Trendtel, *Operationslose Behandlung des kindlichen Mastdarmvorfalles mit B 611*. 35 Fälle von kindlichen Mastdarmprolapsen wurden durch periproktale Injektion von 0,5 bis 0,7 cm<sup>3</sup> Granugenolöl KNOLL B 611 (2—5 cm tief) geheilt. (Aerztl. Wschr. 5. 27—28. 15/1. 1950. Hamburg-Borgfelde, Kinderkrankenhaus.) MARSSON. 4628

Hugo Haar, *Flußsäureverätzung der äußeren Haut*. Die Ätzwrgk. von HF auf die äußere Haut zeigte nach anfänglich harmlosem Verlauf stark progressiven Charakter (Flächenausdehnung u. Tiefenwirkung). Nach Eindringen in die intakte Haut dürfte die HF das Zell- u. Gewebe-Ca ausfällen u. dadurch Nekrosen u. Knochenzerstörungen verursachen. Daher ist die wirksamste Therapie eine möglichst frühzeitige lokale Ca-Behandlung, z. B. CaO-Dauerpackung u. Unterspritzung der geätzten Stellen mit 10% ig. Cagluconicum. (Zbl. Chirurg. 74. 467—72. 1949. Münster, Univ., Chirurg. Klinik u. Poliklinik.) ERXLEBEN. 4650

—, *Borsäurevergiftungen*. Zusammenfassender Bericht über Vergiftungen nach innerer u. äußerlicher Anwendung von *Borsäure* u. *Na-Borat*. Als letale Dosen werden 5—6 g bei Kindern u. 15—20 g bei Erwachsenen angegeben. Abschließend wird auf die Symptome u. auf die Hauptangriffspunkte der Vergiftung hingewiesen. (Lancet 258. 216. 4/2. 1950.) HILDEGARD BAGANZ. 4650

Arthur J. Amor, *Die Toxizität von Lösungsmitteln*. Die physiol. Wirkungen der industriell benutzten Lösungsmittel für verschied. Grade der Einw. werden besprochen u. zwar für die Lösungsmittelgruppen Alkohole, Amide u. Amine, Ester, Äther, Furane. In Tabellen werden für die einzelnen Chemikalien die akuten u. chron. Vergiftungsformen, soweit bekannt, beschrieben, sowie in besonderer Tabelle die Konzentrationsverhältnisse Lösungsm./Luft bezeichnet, die bestimmte physiol. Beeinträchtigungen u. Schäden auslösen. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20. 540—44. Nov. 1949.) SEIFERT. 4650

Hélène Poussel, *Über die toxischen Wirkungen der Isomeren des Hexachlorcyclohexans*. Best. der Aktivität von drei Hexachlorcyclohexan (I)-Isomeren auf Grund ihrer Löslichkeit mit einer besonderen Meth. des Vf. („thermodynam. Schwellenwert“). Der Schwellenwirkungswert (100% Letalität) bei Wasserflöhen war für das  $\alpha$ -Isomere 0,1, für das  $\gamma$ -Isomere 0,0005, für das  $\delta$ -Isomere 0,02; bei Wasserwanzen für das  $\alpha$ -Isomere 0,5, für das  $\gamma$ -Isomere 0,0005. In einer Tabelle werden diese Werte mit den von anderen Autoren gefundenen Schwellenwerten bei anderen Organismen verglichen. Die unterschiedliche Verstärkung bzw. Abschwächung der Wrkg. bei verschied. Tieren durch verschied. Substanzen (Acenaphthen, Azobenzol, Oktachlorcyclohexan), durch Temperaturänderung u. durch Ca führt zu dem Schluß, daß die tox. Wrkg. des I nicht physikal. (Lipoidlöslichkeit), aber auch nicht durch Verdrängung von Mesoinosit erklärt werden kann, daß ihre Toxizität vielmehr mit physiol. Besonderheiten der Arthropodennerven zusammenhängt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1533—35. 9/5. 1949.) OETTEL. 4650

O. V. Gunning, *Theobrominvergiftung bei Enten nach der Fütterung mit Resten der Kakaobohne*. Mehl u. Schalen der Kakaobohne üben auf Tiere eine tox. Wrkg. aus, wenn sie in größerer Menge verfüttert werden. Pferde, Schweine u. Geflügel sind bes. empfänglich. Die tox. Wrkg. beruht auf der Anwesenheit von *Theobromin*. Da die Höhe des Theobromingeh. abhängig ist von der Behandlung der Kakaobohne, wird empfohlen, ihre Mahlprodd. nicht ohne vorhergehende Analyse an Haustiere zu verfüttern. (Brit. veterin. J. 106. 31—32. Jan. 1950.) LÜPNITZ. 4650

H. E. Wells, *Vergiftung durch Farnkraut*. Vf. schildert, wie in einem engl. Park nach Bodenverbesserung u. dreijähriger Weide ohne Ausfälle im 4. Jahr Farnkrautvergiftungen u. Todesfälle auftraten. (Agriculture [London] 56. 204—05. Aug. 1949.) DÖHRING. 4650

## F. Pharmazie. Desinfektion.

J.-J. Bloch, *Die britische Pharmakopöe 1948*. Aufzählung der wichtigeren Neuerungen der neuen brit. Pharmakopöe. (Prod. pharmac. 4. 107—11. März 1949.) L. LORENZ. 4754

M. Melichar, *Beitrag zur Herstellung von Linimentum ammoniatum PhEs I*. Diese Vorschrift ist theoret. veraltet u. techn. unrichtig. Als neuer Emulgator wird Spiritus



saponis kalini in einer Menge von 0,5% vorgeschlagen, der sich auch für Öle mit niedriger SZ. eignet. Geänderte Vorschrift: 5 g Spir. sap. kal. werden mit 215 g  $\text{NH}_3$  gemischt. Dann gibt man 130 g Ricinusöl u. 650 g Rüböl zu u. stellt durch kräftiges Schütteln die Emulsion her. (Časopis českého Lékárníctva 5. 63—66. 15/4. 1949.) STEINER. 4790

Ss. Ss. Stoklitzkaja, *Zur Frage der Anwendung von Acrylkunststoff als Plombenmaterial*. Verschied. Plombenmaterial, darunter *Phosphatzement, Silicatzement, Erkodont, Ag-* u. *Cu-Amalgam*, wurde auf seine Widerstandsfähigkeit dem Speichel, Säuren u. alkal. Fl. gegenüber im Vgl. mit einem *Acrylkunststoff (I)* geprüft. Die Zementplomben wurden vom Speichel aufgelöst. Konz. HCl löste Zemente u. griff Amalgame an. Zemente erwiesen sich auch gegenüber Alkalien als wenig widerstandsfähig. I erwies sich als das widerstandsfähigste Material, das sich weder im Speichel, noch in Säuren bzw. Alkalien lösen ließ. (Стоматология [Stomatologie] 1949. Nr. 1. 29—32. Moskau, Stomatol. Inst., Lehrst. für therapeut. Stomatol.) DU MANS. 4798

George Blaine, *Fortschritte in der Anwendung von Kunststoffen in der Chirurgie*. Die Anwendung von *Polymethacrylsäuremethylester, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyamiden, Polyäthylen* u. härtenden Kunstharzen in der Gehirneirurgie, Brustchirurgie, Chirurgie der Harnwege u. Orthopädie wird besprochen. Es wird darauf hingewiesen, daß unter extremen Bedingungen (Einbringen von Kunststoffstaub in die Bauchhöhle von Versuchstieren) von den untersuchten Kunststoffen lediglich *Polytetrafluoräthylen* keine Gewebe-Rk. auslöst. (Brit. Plast. 22. 54—60. Febr. 1950.) SCHNELL. 4798

Wilhelm Beckmann, *Ein Beitrag zur Nasenplastik mit Paladon*. Durch Tierverss. wurde die Unschädlichkeit von „Paladon“ (Polyacrylat) nachgewiesen; Herst. u. Einsetzen von Nasenplastiken aus Paladon werden beschrieben. (Med. Mschr. 3. 264—66. April 1949.) TOELDT. 4798

E. Hagemann, *Der heutige Stand des Penicillin-Problems. Das chemische Problem*. Bei der Herst. von *Penicillin (I)* strebt man heute weit mehr danach, in den Kulturen eine hohe Konz. von I-G zu errreichen als den gesamten I-Geh. zu erhöhen. Die Extraktion mit *Amylacetat (II)* aus den auf  $\text{pH}$  1,8—2 angesäuerten Kulturen, Überführen in das Ba-Salz zwecks Reinigung, Ansäuern u. Chromatographieren über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  war wegen der geringen Konz. (2—50 O.E./ $\text{cm}^3$ ) anfangs schwierig. Tiefenkultur erbrachte Konz. zwischen 200 bis 600 O.E./ $\text{cm}^3$  u. Verminderung der Verunreinigungen. Die Industrie extrahiert heute nach 2 Methoden, durch Adsorption an Aktivkohle aus neutralem oder saurem Medium u. durch Extraktion mit Lösungsmitteln. (II, Ae., Isopropylacetat,  $\text{CHCl}_3$ ) bei 0—5° u.  $\text{pH}$  2—2,5. Die rohe, wss. Lsg. der I-Salze (Ba, Na, K) wird konz., angesäuert u. extrahiert (II,  $\text{CHCl}_3$ ). Aus dem Extrakt wird mit wasserfreiem  $\text{NH}_3$  oder mit Triäthylamin das entsprechende Salz von verhältnismäßig reinem I-G gefällt (mindestens 1200 O.E./mg), das dann in das K-, Na- oder Ca-Salz übergeführt wird. So erhält man auch das weiße, krist., bei n. Temp. stabile I mit über 95% I-G, das 5 Tage langes Erhitzen auf 100° verträgt. Die Trennung der einzelnen Typen ist schwierig. I-X bleibt bei zweimaliger Extraktion einer wss. Lsg. von  $\text{pH}$  2 mit  $\text{CHCl}_3$  in der wss. Phase zurück, I-K wird in ähnlicher Weise aus einer Lsg. mit  $\text{pH}$  6 gewonnen. Die Trennung der I-Typen K, Dihydro-F, F u. G erfolgt chromatograph. über  $\text{SiO}_2$ -Gel oder durch Selektivextraktion. I-G bildet mit N-Äthylpiperidin ein Salz (F. 153°). Das I-Mol enthält einen heterocyclus 5- (Thiazolidin-) u. 4- ( $\beta$ -Lactam-) Ring u. an letzterem eine Seitenkette R, die bei den einzelnen Typen verschieden ist. Die Bruttozus. entspricht der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{SR}$ . Warme verd. Säuren hydrolysieren I zu  $\text{CO}_2$ , Penicillamin (III) u. Penillaldehyd (IV). III ist eine *d- $\alpha$ -Aminosäure*, die durch Oxydation in Penicillaminsäure übergeht. IV enthält die jeweils charakterist. I-Gruppe (R). Alkal. Hydrolyse, wahrscheinlich auch das Enzym *Penicillase*, sprengt den 4-Ring unter Bldg. von zweibas. I-Säuren. Bei 30° isomerisiert verd. Mineralsäure unter Umwandlung des  $\beta$ -Lactamringes zum Imidazolring zu zweibas. Säuren, die bei saurer Hydrolyse die gleichen Prodd. ergeben wie I. Chem. sind alle Varietäten von I starke Säuren (pk 2,8). Die krist. Formen sind thermostabiler als die amorph. Spuren Schwermetall verursachen Oxydation. In wss. Lsg. tritt (selbst bei 2°) langsame Isomerisierung ein. Der Bereich größter Stabilität liegt bei  $\text{pH}$  6. Syntheschemata für Totalsynth. sowie Methoden der Teil- u. Biosynth. durch Zugabe von „Vorstufen“ (präcurseurs) zu den Kulturen, wodurch die Bldg. bestimmter I-Arten, wie G u. X, oder auch neuer Arten begünstigt wird. Die Best. von I kann auf chem. (colorimetr., jodometr. mit Hilfe der Penicillase u. für I-G gravimetr. mit N-Äthylpiperidin) oder physikal. Wege (durch Polarimetrie oder UV-Spektrometrie) erfolgen. Für die einzelnen Methoden sind Vorschriften u. Beispiele angegeben. I-Präpp., die nach der Injektion langsamer ausgeschieden werden als die Na-, K- oder Ca-Salze, sind die „ROMANSKY-Form“, eine Anreicherung mit Öl oder Wachs sowie das „Subtosan“ u. die „P-Form ROUSSEL“, Lsgg., die mit W. oder Plasma schwer mischbar sind. Der  $\text{CH}_3$ -Ester u. bestimmte organ. I-Salze werden gleichfalls verzögert ausgeschieden. (Prod. pharmac. 4. 55—60. Febr.; 112—18. März 1949.) FREE. 4810.



John A. Garibaldi und Robert E. Feeney, *Die Erzeugung von Subtilin*. Vff. beschreiben eine Versuchsanlage zur Herst. von Subtilin (I) durch einen *Bacillus subtilis*-Stamm (Amer. Type Culture Coll. Nr. 6633) im submersen Verf. bei 35°, mit Ansätzen von 150 bis 200 Liter Kulturmedium. Die optimale Belüftung betrug 0,4—1,0 Vol./Vol. Medium/Min.; mit 0,1—0,2 Vol. eines O<sub>2</sub>-Luftgemisches (1:1) wurden ebenfalls gute Resultate erzielt. Optimale I-Bldg. ergab ein Medium mit (in g) 100 *Sucrose*, 11,7 *Citronensäure*, 4,0 *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, 5,0 *Hefeextrakt*, 4,2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 5,0 *Spargelsaftkonzentrat*, 0,4 K (als Salz), 0,05 Mg, 0,015 Mn, 0,01 Fe u. 0,01 Zn im Liter; p<sub>H</sub> 6,8—6,7 (eingestellt mit UH<sub>2</sub>). Gute Ausbeuten lieferten auch *Melasse* (20% Feststoffe) u. *Spargelsaft*, Ernte 1944. Maximale Aktivität (in mg/Liter Medium durch Vgl. mit I-Standard) wurde meist nach ca. 12 Stdn. erreicht. z. B. mit obigem Medium 1400 bzw. 1000 (mg/Liter) im Labor-bzw. Großversuch. Wichtig war die Verwendung reinen W., da durch schwankenden Mineralgehalt. (bes. von Ca) die Ausbeuten stark beeinflußt werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 432—35. Febr. 1949. Albany, Calif., US. Dep. of Agriculture.) K. MAIER. 4810

L. Zathurek, *Quantitative Bewertung einiger organischer Heilmittel und galenischer Präparate mittels Perforation*. Bei einer größeren Anzahl von Analysen ergab in den meisten Fällen eine mit dem App. von THIELEPAPE vorgenommene Perforation (kontinuierl. Extraktion) bessere Resultate als die von Arzneibüchern vorgeschriebene Extraktion im graduierten Stöpselzylinder. (Časopis českého Lékárnictva 5. 89—93. 15/5. 1949. Preßburg, Slovak. Univ., Inst. für galen. Pharmazie.) STEINER. 4880

P. S. Stross und R. E. Stueckey, *Die Bestimmung von Mersalyl*. Die Bestimmungsmethoden der Brit. Pharmacopöe 1948 für die Präpp. *Mersalyl* (*Na-Salz der Salicyl- $\gamma$ -hydroxymercuri- $\beta$ -methoxypropyl-amid-O-essigsäure*), *Phenylquecksilbernitrat* u. *Ungl. hydrarg. nitratis dilut.* beruht auf Red. zu metall. Hg am Rückflußkühler, Lösen mit HNO<sub>3</sub> u. Titration mit Ammonrhodanid. Vff. fanden, daß metall. Hg im Kühler haften bleibt. Benutzen von Glasschliffgeräten u. Nachspülen der App. sowie des Kühlers mit verd. HNO<sub>3</sub> ist deshalb ratsam. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 421. Juni 1949. London, British Drug Houses Ltd.) SCHMERSAHL. 4880

A. Blažek, R. Kalvoda und J. Zyka, *Über die oxydimetrische Bestimmung des Morphins*. An Stelle der direkten oxydimetr. Best. wird indirekte Best. mit überschüssigem 0,1nK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> empfohlen, Ein cm<sup>3</sup> hiervon entspricht 0,006261 g Morphinchlorid bzw. 0,00475 g Morphinbase. Die höchstens 5 cm<sup>3</sup> 0,1nK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entsprechende Menge wird in wenig W. gelöst, mit 2—3 Tropfen konz. Säure versetzt, ein Überschuß 0,1nK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hinzugefügt u. 10—15 Min. stehengelassen. Dann wird mit 15 cm<sup>3</sup> verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, 5 cm<sup>3</sup> 25%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. 4—5 Tropfen Diphenylaminlsg. (1 g in 100 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hinzugefügt u. sofort mit 0,1nFeSO<sub>4</sub>-Lsg. (Faktor vorher bestimmt) zurücktitriert (Mikrobürettenl). Endpunkt: Farbumschlag von violett in grün. Ähnlich wird bei der potentiometr. Titration verfahren, die eigentlich mit der Best. von Bichromat ident. ist. Die Meth. ist auch bei Ggw. von Cedein, Dionin, Papaverin, Narcein, Heroin, Mekonin, Narkotin, Laudanosin, Atropin, ouminal u. Aqua Laurocerasi anwendbar, ebenso für Morphinbest. in Injektionslsgg., Opiumtinktur, Opiumextrakt u. im rohen Opium, wobei sie vorteilhaft mit den Methoden der Arzneibücher kombiniert werden kann. (Časopis českého Lékárnictva, vědecká příloha 62. 69—73. 1949. Prag, Pharm.-chem. u. analyt.-chem. Inst.)

—, *Bericht des Unterausschusses der Konferenz für die Prüfung von Penicillin*. 1. Mitt. *Die Bestimmung von Benzylpenicillin durch Fällung mit N-Athylpiperidin*. Die Meth. von SHEEHAN, MADER u. CRAM (C. 1948. I. 132), nach der das Penicillin aus saurer Lsg. mit Amylacetat ausgezogen u. nach Acetonzusatz als N-Athylpiperidiniumsalz gefällt wird, wurde geprüft, bes. im Hinblick auf die Best. von Benzylpenicillin gegen einen Standard. Empfohlen wird eine Ausführung mit reinen, mit dem Fällungsprod. gesätt., eisgekühlten Reagentien, Zentrifugierungen u. Korrekturfaktor. Außerdem wurden Mikrochromatogramme (andere Penicilline), Infrarot-Spektralunters. u. mikrobiol. Bewertungen ausgeführt. Ein „gravimetr. Standard“ mit 95,8% Benzylpenicillin-Na wurde für Kontrollzwecke hergestellt. Der Normalfehler betrug 1,24% (Analyst 74. 79—85. Febr. 1949.) BLUMRICH. 4880

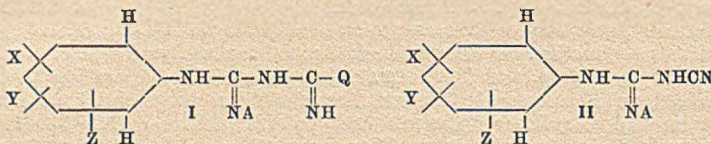
Burroughs Wellcome & Co. (USA), Inc., New York, N. Y., übert. von: William Solomon, London, England, *Komplexe organische Antimonverbindungen*. Organ. Derivv. des Sb<sup>V</sup> stellt man annähernd aus mol. Mengen von Sb-Pentahydrogeniden, bes. SbCl<sub>5</sub>, oder deren Alkoholaten u. einer wss. Lsg. von aliphat. oder hydroaromat. *Oxycarbonsäuren* oder ihren Alkali- oder Erdalkalisalzen in der Kälte her, erhitzt zur Beendigung der Rk., neutralisiert mit Alkali oder Erdalkali u. fällt das komplexe organ. Sb-Salz durch Eingießen der Lsg. in Methylalkohol (I). — 12,2 g SbCl<sub>5</sub> werden langsam in eine kalte Lsg. von 8,1 g



Gluconsäure(lacton) in 10 cm<sup>3</sup> W. (Kühlung durch Eisschmelze) gegeben. Die Lsg. wird mit 25% ig. NaOH-Lsg. (wiederholt) neutralisiert, auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stde. erwärmt, gegebenenfalls mit Tierkohle erwärmt u. filtriert, das Filtrat wird in 500 cm<sup>3</sup> I gegossen. Man erhält 18 g eines Pulvers, das trocken 31,0% Sb enthält. Weitere Beispiele mit 13,2 g SbCl<sub>5</sub>-Methylalkoholat bzw. mit Wein-, Citronen-, Chinin- u. Äpfelsäure. Das Verf. soll bes. zur leichten Herst. von *therapeut. Verbb.* dienen. (A. P. 2473735 vom 5/12. 1946, ausg. 21/6. 1949. E. Prior. 24/3. 1942.)

KONARSKY. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Francis Henry Swinden Curd, Dora Nellie Richardson und Francis Leslie Rose, Blackley, Manchester, England, *Herstellung von neuen Biguanidderivaten* der allg. Zus. I (X u. Y = H, Halogen oder Alkylreste mit 1—3 C-Atomen; Z = Cl, Br oder J; A = Alkylrest mit 1—3 C-Atomen; Q = Rest einer Stickstoffbase, z. B. von Mono- oder Dialkylaminen mit höchstens 7 C-Atomen). — Die neuen Verbb. werden hergestellt durch Rk. eines *Aryldicyandiamids* (II) mit einem



Amin der Zus. QH, worin X, Y, Z, A u. Q die vorgenannte Bedeutung haben. — 7,41 (Teile)  $\omega$ -Äthyl- $\omega'$ -p-chlorphenyldicyandiamid, 4,7 Isopropylaminhydrochlorid u. 50 Nitrobenzol werden zusammen 16 Stdn. bei 130—140° verrührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 Teilen einer 7% ig. HCl extrahiert u. die erhaltene saure Lsg. wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in W. gelöst, die Lsg. mit Kohle gereinigt, filtriert u. mit NH<sub>3</sub> alkal. gemacht. Man erhält das *N<sup>1</sup>-p-Chlorphenyl-N<sup>2</sup>-äthyl-N<sup>5</sup>-isopropylbiguanidmonohydrochlorid*, aus A. u. Essigester, F. 174—176°. — Analog entsteht aus  $\omega$ -Methyl- $\omega'$ -p-bromphenyldicyandiamid u. salzsaurem Isopropylamin *N<sup>1</sup>-p-Bromphenyl-N<sup>2</sup>-methyl-N<sup>5</sup>-isopropylbiguanidhydrochlorid*, aus A. oder Essigester, F. 182—184°. In der Patentschrift sind noch zahlreiche weitere Biguanidverbb. aufgeführt. Sie finden *chemotherapeut. Verwendung* gegen *Malaria* sowie gegen Erythrocyten u. Exoerythrocyten, bes. gegen *Plasmodium gallinaceum*. (A. P. 2475081 vom 19/6. 1947, ausg. 5/7. 1949. E. Prior. 8/10. 1945.)

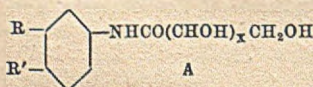
F. MÜLLER. 4807

National Drug Co., übert. von: Gustav J. Martin und Harold Urst, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung des 2-Acetoxybenzylesters der Acetylsalicylsäure als analget. Mittel* mit überlegenen wertvollen Eigg. an Stelle der sonstigen Salicylsäurepräparate. Der Ester wird hergestellt durch Rk. von *Acetylsaligenin* mit *Acetylsalicylsäurechlorid* in Ggw. von Pyridin unter Rühren bei Raumtemp. u. durch Stehenlassen über Nacht. Der Ester wird in Form eines braunen Öles gewonnen. (A. P. 2474005 vom 14/1. 1947, ausg. 21/6. 1949.) F. MÜLLER. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Igor Scriabine), Frankreich. *Herstellung von l-Ephedrin* (I) und seinen Salzen. *l-Phenylacetylcarbinol* (II) wird bei niedriger Temp. u. bei erhöhtem Druck in Ggw. von *Methylamin* (III) u. Ni-Katalysator einer raschen Hydrierung unterworfen. Hierdurch wird die Racemisierung weitgehend unterdrückt. — Z. B. werden 530 (Teile) einer Lsg. von 70 II in Butyläther bei Ggw. von 256 A. (95% ig.), 229 einer 17,5% ig. III-Lsg. in A. u. 100 RANEY-Ni 5 $\frac{1}{2}$  Stdn. hydriert. Temp.: 0°; Druck: 30 kg/cm<sup>2</sup>. Aus dem Prod. mit verd. HCl *l-Hydrochlorid*. — Weitere Beispiele. (F. P. 947986 vom 23/5. 1947, ausg. 19/7. 1949.)

DONLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: F. Bergel, A. Cohen und J. W. Haworth), *Herstellung von N-[Polyoxyalkyl]-arylaminen*. Man setzt Arylamide von Zuckersäuren der Zus. A (R u. R' = H oder ident. oder verschied. Alkylgruppen, x = 3 oder 4) mit Acylierungsmitteln zu den entsprechenden Acylderiv. u., chloriert diese zu Imidchloriden, hydriert weiter zu den entsprechenden Aminen u. spaltet die Acylgruppen wieder ab, so daß man N-[Polyoxyalkyl]-arylamine erhält, die als *Zwischenprodd.* für die Herst. von *Heilmitteln* dienen. — Z. B. stellt man zunächst aus *d-Arabonsäure* oder ihrem Methyl ester durch Kondensation mit Anilin das *d-Arabonsäureanilid*, F. 198°, her acetyliert es mit ZnCl<sub>2</sub> u. Essigsäureanhydrid zu *Tetraacetyl-d-arabonsäureanilid*, F. 161°, das mit POCl<sub>3</sub> zum *Imidchlorid*, F. 102°, chloriert u. dann zum *N-[Tetraacetyl-d-arabityl]-anilin*, F. 75—76°, red. wird. Nach Abspaltung der Acetylgruppen erhält man *N-[d-Arabityl]-anilin*, farblose Nadeln, F. 157—159°. Weiter wird *N-[d-Arabityl]-p-toluidin*, F. 179°, aus *d-Arabonsäure-p-toluidid*, F. 199—200°, über *Tetraacetyl-d-arabonsäure-p-toluidid*, F. 167—168°, das *Imidchlorid*, F. 82° u. *N-[Tetraacetyl-d-ara-*

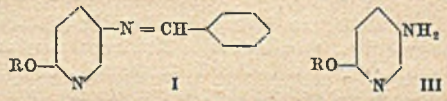




bityl]-p-toluidin, F. 72° erhalten. Analoge Verb. aus d-Ribonsäure-p-toluidid, F. 157 bis 158°, Tetraacetyl-d-ribonsäure-p-toluidid, F. 120—121°, Imidchlorid, hellgelbes Öl, N-[Tetraacetyl-d-ribityl]-p-toluidin, gelbes Öl u. N-[d-Ribityl]-p-toluidin, F. 140—141°, sowie aus d-Ribonsäure-3,4-dimethylanilid, F. 162—163°; Tetraacetyl-d-ribonsäure-3,4-dimethylanilid, F. 114—115°, das Imidchlorid, F. 62°, N-[Tetraacetyl-d-ribityl]-3,4-dimethylanilin, F. 98—99° u. N-[d-Ribityl]-3,4-dimethylanilin, F. 141—143°. (Schwed. P. 125 072 vom 20/5. 1942, ausg. 31/5. 1949. E. Prior. 20/5. 1941.) J. SCHMIDT. 4807

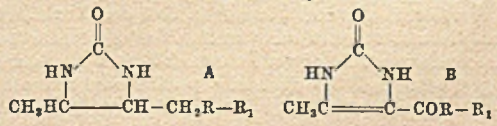
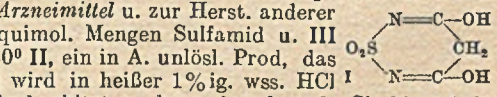
F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung von Estern des Pyridyl-3-carbinols (I) mit aliph., araliph. u. heterocycl. Säuren nach üblichen Verf., u. a. auch durch Rk. von 3-Chlormethylpyridin (II) mit Salzen der Säuren. — I erhält man aus 3-Aminomethylpyridin mit Nitriten bei tiefer Temp. u. in Ggw. von aliphat. Carbon-säuren. — 54,5 (Teile) I werden mit der dreifachen Menge 98% ig. HCOOH 6 Stdn. zum Sieden erhitzt; dann verjagt man überschüssige Säure im Vakuum, nimmt den Rückstand in Chlf. auf, behandelt mit festem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dest. bei 9 mm Hg u. erhält 3-Formyloxymethylpyridin, Kp., 108°, mit W. mischbare Flüssigkeit. — Aus I u. Essigsäureanhydrid 3-Acetoxymethylpyridin (III), Kp., 118°. — Aus I u. Propionsäure Propionsäure-β-picolylester Kp., 129°. — Weitere β-Picolylester von Buttersäure, Kp., 120°. — Phenyllessigsäure, Kp., 134°. — Diphenyllessigsäure, F. 109—110°; Hydrochlorid. — Zimtsäure, F. 50—51°. — Nicotinsäure, F. 47°; Hydrochlorid, F. 157—159°. — Aus II-Hydrochlorid (durch Behandlung von I mit PCl<sub>5</sub>) u. K-Acetat III. — Gefäßerweiternde Wirkung. (F. P. 945 663 vom 25/4. 1947, ausg. 11/5. 1949. Schwz. Prior. 4/6. 1946.) DONLE. 4807

Pyridium Corp., Yonkers, N. Y., übert. von: Harris L. Friedman, New York, und Leo D. Braithberg, Yonkers, N. Y., V. St. A., Benzylidenaminopyridinverbindungen. Verb. der Zus. I (R = Alkyl- oder Alkoxyalkylrest mit nicht mehr als 8 C-Atomen oder Arylrest), bes. 2-Butoxy-5-aminopyridin (II), werden durch Rk. äquimol. Mengen einer Verb. der Zus. III (R wie bei I) mit einem aromat. Aldehyd, wie Benzaldehyd, u. Umkristallisieren des Reaktionsprod. aus einem Alkohol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln hergestellt. Diese neuen Verb. sind beständige, trockene, pulverförmige, in W. unlösl. in pflanzlichen oder mineral. Ölen sowie den meisten Lösungsmitteln lösl. Massen u. werden als Heilmittel bei bakteriellen Erkrankungen, bes. gegen *Mycobacterium tuberculosis*, verwendet. — 3,32 cm<sup>3</sup> 2-Butoxy-5-aminopyridin werden langsam zu 2,12 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd gegeben u. die Mischung wird 15 Min. auf 40° erwärmt. Nach Abkühlen u. Zugabe von 3 cm<sup>3</sup> A. II, aus A. rechteckige Platten, F. 53,5—54,5°. — Weitere Beispiele über die Herst. folgen: 2-substituierter 5-Benzylidenaminopyridine: 2-Äthoxy-, Nadeln, F. 72—73°. — 2-Hexyloxy-, F. 150,5—151°. — 2-Octyloxy-, aus Methanol dünne Nadeln, F. 45—46°. — 2-Isomyloxy-, aus Isopropanol, F. 49—50°. — 2-Allyloxy-, aus Isopropanol, F. 62,5 bis 63°. — 2-Methyläthoxy-, aus PAe., F. 51—51,5°. — 2-Phenylloxy-, aus Methanol F. 64—65°. — 2-Tetrahydrofurfuryloxy-, aus Isopropanol, F. 94—95°. — Tabelle mit Angabe der äußersten gegen *Mycobacterium tuberculosis* noch wirksamen Verdünnungen verschied. I. (A. P. 2 472 292 vom 27/7. 1945, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 4807



Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., Del., übert. von: Henry A. Walter, Longmeadow, Mass., V. St. A., 3,5-Dioxy-4-dihydrothiadiazin-1-dioxyd (I). Äquimol. Mengen Sulfamid u. Malonsäurenitril (III) reagieren bei 15—100°, gegebenenfalls in Ggw. eines Katalysators, wie NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, unter Bldg. von 3,5-Diamino-4-dihydrothiadiazin-1-dioxyd (II), das mit einem Säurekatalysator bei n. bis Siedetemp. unter n. Druck zu I hydrolysiert wird. Verwendung als Arzneimittel u. zur Herst. anderer Arzneimittel. — Aus der alkoh. Lsg. äquimol. Mengen Sulfamid u. III erhält man durch ca. 1std. Rühren bei 30° II, ein in A. unlösl. Prod., das abfiltriert u. mit A. gewaschen wird. II wird in heißer 1% ig. wss. HCl I gelöst, die Lsg. 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt u. dann eingedampft. Sie hinterläßt eine feinpulverige M., deren Analysenwerte I entsprechen. (A. P. 2 473 042 vom 6/8. 1947, ausg. 14/6. 1949.) ASMUS. 4807

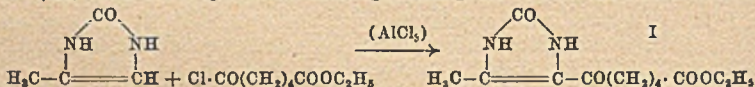
F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: R. Duschinsky), Herstellung von Imidazolidonverbindungen. Zur Herst. von Verb. der Formel A (R = Alkylrest u. R<sub>1</sub> = H oder COOR<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = H oder niedriger Alkylrest) hydriert man Kete-verb. der Formel B. Man kann auf diese Weise Verb. vom Typ des Desthiobiotins herstellen, die ca. die halbe wachstumsfördernde Wrkg. des Biotins aufweisen. — Z. B. wird 4-Methyl-5-imidazo-





lon-(2)-carbonsäureäthylester nach Lsg. in NaOH durch Erwärmen während 68 Stdn. auf 50—55° unter reichlicher Abspaltung von CO<sub>2</sub> in *Methylimidazol*on, F. nach Reinigung 202,5—204,5° (I), übergeführt. I gibt mit Adipinsäureesterchlorid in Nitrobenzol bei 60 bis 65° *4-Methyl-5-imidazol*on-(2)-*e-ketocapronsäureäthylester*, gelbliche Kristalle, F. 171,5 bis 173° (II). Hieraus durch Verseifen die freie Säure, F. 210 bis 212°. II gibt beim Hydrieren in Ggw. von Pt *4-Methyl-5-imidazol*on-(2)-*capronsäureäthylester* (III) in einer Ausbeute von 70%, F. 194—196°. Durch nochmalige Hydrierung von III erhält man *4-Methyl-5-imidazol*on-(2)-*capronsäureäthylester*, F. 54—56° (IV). IV gibt beim Verseifen *4-Methyl-5-imidazol*on-(2)-*capronsäure*, F. 160—162° (V). *Methyl*ester, F. 171,5—172° (VI). V zeigt 51% VI 38% der Wachstumsaktivität von *Biotin*. Weiter wird die Herst. von *4-Methyl-5-äthylimidazol*on-(2) aus Methylimidazolon durch Acetylierung zu *4-Methyl-5-acetylimidazol*on, F. 322° (Zers.) u. Hydrierung in 2 Stufen zu *4-Methyl-5-äthylimidazol*on-(2), F. 167 bis 171°, beschrieben. Aus I werden weiter hergestellt *4-Methyl-5-imidazol*on-(2)-*γ-ketobuttersäure*, F. 214,5—215,5° u. *4-Methyl-5-imidazol*on-(2)-*buttersäure*, F. 138,5—139,5° sowie mit Azelainsäureäthylesterchlorid *4-Methyl-5-imidazol*on-(2)-*9-ketopelargonsäureäthylester*, F. 168—169°, u. durch Hydrierung hieraus *4-Methyl-5-imidazol*on-(2)-*pelargonsäure*, F. 155—156,5°. V stellt die racem. Form von *Desthiobiotin* dar. (Schwed. P. 124 207 vom 30/4. 1945, ausg. 15/3. 1949. A. Prior. 29/4. 1944.) J. SCHMIDT. 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *4-Methylimidazol*on-(2)-*5-e-keto-n-capronsäureäthylester* (I), wichtig als *Zwischenprod.* zur Herst. von *physiolog. akt. Substanzen*, bes. *Desthiobiotin*, erhält man durch Rk. von *4-Methylimidazol*on-(2) (II) in Ggw. von Kondensationsmitteln von FRIEDEL-CRAFTS-Typ mit *Adipinsäuremonoäthylesterchlorid* (III) nach der folgend. Reaktionsgleichung. II, F. 184—192°, erhält man durch



Behandeln von *4-Methylimidazol*on-(2)-*5-carbonsäureäthylester* mit 0,93n NaOH bei 50—55° u. anschließende Neutralisation mit HCl. Versetzt man z. B. eine Suspension von 5,46 g II in 50 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol, die 11,1 g III enthält, unter Luftausschluß mit 15 g AlCl<sub>3</sub> unter Eiskühlung, so erhält man nach 5 std. Rühren bei 60—65° eine braune viscosc Fl., aus der nach Zusatz von 50 g Eis u. 100 cm<sup>3</sup> Ae. 7,67 g I, F. 171,5—173° (aus A.) erhältlich sind, der beim Verseifen mit n. NaOH u. Ansäuern die *freie Säure*, F. 210 bis 212°, liefert. (Schwz. P. 258 009 vom 1/8. 1947, ausg. 2/5. 1949. A. Prior. 30/7. 1945.)

STARGARD. 4809

Friedrich Dörtler, Repetitorium der offiziellen Drogen. Die Drogen d. D.A.B. 6 u. d. Ergänzungsbl. Stuttgart: Piscator-Verl. 1949. (VIII + 102 S.) kl. 8°. DM 6,—.

George Karsten, Lehrbuch der Pharmakognosie für Hochschulen. 7. Aufl., bearb. v. Ulrich Weber. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; Jena: Fischer. 1949. (VII + 414 S. m. 622 z. T. farb. Abb. i. Text.) gr. 8°. DM 20,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

S. Horwood Tucker, *Vorrichtung zur Verhinderung des Siedeverzugs bei der Destillation*. Das leicht aus einem Glasrohr herstellbare Gerät hat sich nicht nur bei n., sondern auch bei vermindertem Druck als brauchbar erwiesen. — Abbildung. (J. chem. Educat. 26. 546. Okt. 1949. Glasgow, Univ.) DIETL. 5038

Elena Gagliardo, *Beitrag zur Kenntnis des Indicatorionenverfahrens in der quantitativen Polarographie*. Angesichts der vielen gemäß der Gleichung v. ILKOVIČ (C. 1940. I. 835; 1942. I. 1983) experimentell zu bestimmenden Größen erreichen die absol. Methoden der polarograph. Analyse nur eine Genauigkeit von ±2%. Demgegenüber bietet unter den Vergleichsverf. die Meth. von FORCHE des Zusatzes eines Indicatorions zu der Untersuchungslsg. infolge der relativen Unabhängigkeit von verschied. Faktoren den Vorteil einer mit den anderen analyt. Verf. erreichbaren Genauigkeit. Dies wird am Beispiel der Best. von Fe, Pb u. Zn in Blenden (I) gezeigt, wenn zu deren Lsg. Cd-Ionen zugefügt werden, deren polarograph. Stufe sich zwischen die des Pb u. Zn einfügt. Der Vgl. wurde an Fe, Pb u. Cd enthaltenden Lsgg. ausgeführt, wobei sich zeigte, daß die zu bestimmten Konz. gehörigen Stufen bei verschied. Capillaren (Hg-Ausfluß- u. -Tropfgeschwindigkeit) gemäß der Gleichung von ILKOVIČ auf gleiche Werte red. werden können u. daß das Verhältnis der Stufen bei Fe u. Cd, bzw. bei Pb u. Cd außerdem auch von der Galvanometerempfindlichkeit u. Temp. bis auf eine Unsicherheit von einigen Zehntel Prozent unabhängig ist. Einschränkung wird darauf hingewiesen, daß das zu bestimmende oder das als Indicator zugesetzte Ion in abweichend zusammengesetzten Lsgg. durch Fremdstoffen beeinflusst werden kann u. gerade



im Falle der I-Analyse ergab sich eine Herabdrückung der Cd-Stufe in mit I bereiteter Lsg. gegenüber einer gleichen Lsg. ohne I-Bestandteile. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 6. 80—85. Jan. 1949. Padua, Univ., Ist. di Chim. Fisica.)

METZENER. 5063

**Hans Pinsl**, *Photometrische Schnellverfahren im Gießereilaboratorium*. Es wird eine in 60 Min. durchzuführende Betriebsanalyse zur Best. von Si, P u. Mn in Roh- u. Gußeisen auf im wesentlichen photometr. Wege aus einer Einwaage beschrieben. Dabei werden 0,5 g Substanz mit  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{HClO}_4$  zers. u. Si u. P vollständig zu  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oxydiert. Nach Abscheiden von  $\text{SiO}_2$  u. Filtern werden in abgemessenen Filtratmengen P nach abgewandeltem Ammoniummolybdat-Vanadat-Verf. u. Mn nach Oxydation mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  photometr., oder Mn mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  maßanalyt. bestimmt. Für die photometr. Best. der sonstigen Roh- u. Gußeisenbegleiter, u. zwar Cu, V, Ti, Ni, Co, Cr u. Mo werden ebenfalls genaue Vorschriften gegeben; auch wird die Best. von Cu in Eisenerzen, Abbränden, Lagermetallen, Messing u. ähnlichen Legierungen ausführlich beschrieben, u. die möglichen Störungen werden berücksichtigt. (Neue Giesserei 36. [N. F.] 2.) 380—86. Dez. 1949. Amberg.)

MEYER-WILDHAGEN. 5064

**R. Dalbert und J. Tranchant**, *Bestimmung von Feuchtigkeitsgehalten nach der Methode von Fischer*. Für die bekannte Meth. zur Best. von W. durch Titrieren mit einer Lsg. von J u.  $\text{SO}_2$  in Pyridin-Methanol werden Theorie, Bereitung der Lsg., Berechnung u. Ausführung erörtert. Die einfache Titration empfiehlt sich für Proben, die selbst langsam J verbrauchen. Die Rücktitration eines Überschusses an FISCHER-Lsg. mit Methanol von bekanntem, kleinem Geh. an W. wird als genauer empfohlen. Dem Auftreten bzw. Verschwinden der J-Färbung als Endpunkt wird eine elektrometr. Anzeige vorgezogen, wofür ein App. entwickelt wurde, der nach der Meth. des „dead stop end point“ von FOULK u. BAWDEN (1926) arbeitet (2 Pt-Elektroden, kleine Vorspannung) u. den Endpunkt (kein Strom) an einem „magischen Auge“ erkennen läßt. — Für die Best. von W. in *Treibmitteln* u. *Sprengrstoffen* (größter zulässiger Fehler  $\pm 0,02\%$  W.) wurden geeignete Lösungsmittel u. Arbeitsweisen gefunden. Es wurde auch eine große Anzahl anderer Prodd. untersucht. (Chim. et Ind. 61. 457—65. Mai 1949. Labor. Central des Poudres.)

BLUMRICH. 5074

**A. S. Johnson**, *In Industrielaboratorien gebräuchliche Methoden zur Wasserbestimmung*. Es werden folgende Methoden beschrieben: Meth., bei denen das W. durch Wärme entfernt wird. Ofentrocknen, Trocknen im Warmluftstrom (DEAN u. STARKE). Absorptionsmeth. (Vakuumtrocknung). Meth. mit Hilfe chem. Rkk. (K. FISCHER-Meth.) Verschied. Methoden: Meth. die auf Löslichkeitseig. beruhen, Best. des Erstarrungspunktes. Der Anwendungsbereich der einzelnen Methoden wird eingehend beschrieben. Die Apparaturen werden an Hand von Zeichnungen erläutert. Als universellste u. schnellste Meth. wird die von K. FISCHER angesehen, wobei bei dunkelgefärbten Proben die Endpunktbest. bei der Titration elektrometr. ermittelt wird. (Chem. and Ind. 1949. 511—14. 16/7. B. Sc., F. R. I. C.)

NOWOTNY. 5074

**Ernst Effenberger**, *Beschreibung eines einfachen Geräts zur Messung des Oxydationswertes oder dessen Faktoren und des Staubgehaltes der Luft*. Innerhalb 5 Min. läßt sich der oft rasch veränderliche Oxydationswert (Geh. an  $\text{O}_3$  u.  $\text{NO}_2$ ) von Luft bestimmen, indem man einen konstanten Luftstrom durch ein Gefäß saugt, wo er auf ein mit KJ imprägniertes Papier trifft, u. die Braunfärbung durch freigewordenes J elektrophotometr. mißt. Durch eine langwierige chem. Meth. (CAUER, C. 1936. I. 2396) werden die Galvanometerausschläge nach  $\gamma \text{ J/m}^3$  Luft geeicht. Der Staubgeh. der Luft läßt sich durch Blindwerte ohne KJ berücksichtigen u. kann für sich mit abgeänderter Vorr. u. Meth. bestimmt werden. Der  $\text{O}_3$ - bzw.  $\text{NO}_2$ -Anteil des Oxydationswertes wird aus Parallelbestimmungen mit verschied. pH der gepufferten KJ-Imprägnierlsgg. berechnet. (Meteorol. Rdsh. 2. 280—83. Sept./Okt. 1949. Mohrkirch, Kr. Schleswig.)

BLUMRICH. 5088

**W. E. Wasserberg**, *Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen und Dämpfen organischer Lösungsmittel in der Luft*. Beschreibung eines App. zur Best. des Geh. an organ. Dämpfen in der Luft nach dem Prinzip der Verbrennung der Verunreinigung am glühenden Pt-Draht u. Beobachten des Umschlages eines Indicators ( $p_{\text{H}} = 10$ ) in einem Gefäß mit genauer Menge ( $20\text{—}30 \text{ cm}^3$ )  $0,005\text{n}$  Lauge, wobei die gereinigte Luft in einem evakuierten Gefäß aufgefangen u. aus der Druckzunahme die Menge bestimmt wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1162—65. Okt. 1949. Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. FÜNER. 5088

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**Jacques Dupuis und Clément Duval**, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge*. 18. Mitt. *Bestimmung des Scandiums*. (17. vgl. C. 1949. I. 1147.) Aus den Temp.-



Gewichts-Kurven, erhalten mit der CHEVENARDSchen Thermowaage, ergibt sich, daß die Temp., bei der  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  gewichtskonstant wird, je nach dem Ausgangsmaterial, aus dem es gewonnen wird, verschied. ist. Sie beträgt: bei Hydroxyd  $542^\circ$ , bei Oxalat  $608^\circ$  u. bei bas. Tartrat  $542^\circ$ . (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 183—85. März 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) W. ALBRECHT. 5110

**Thérèse Dupuis und Clément Duval, Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge.** 19. Mitt. *Bestimmung des Praseodyms.* (18. vgl. vorst. Ref.) In der Thermowaage von CHEVENARD zeigt sich, daß das Hydroxyd  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  nicht gewichtskonstant wird, sondern oberhalb  $676^\circ$  zum  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  erhitzt werden muß. Das Sulfat gibt sein W. kontinuierlich ab u. wird als Anhydrid oberhalb  $413^\circ$  gewichtskonstant. Das Oxalat zers. sich u. liefert oberhalb  $746^\circ$  gewichtskonstantes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 186—88. März 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) W. ALBRECHT. 5110

**Thérèse Dupuis und Clément Duval, Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge.** 20. Mitt. *Bestimmung des Europiums.* (19. vgl. vorst. Ref.) In der Thermowaage von CHEVENARD wird  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  oberhalb  $650^\circ$  gewichtskonstant zum  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  entwässert. Aus Oxalat wird das Oxyd oberhalb  $695^\circ$  gewichtskonstant. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 189—90. März 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) W. ALBRECHT. 5110

**Thérèse Dupuis und Clément Duval, Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge.** 21. Mitt. *Bestimmung des Aluminiums.* (20. vgl. vorst. Ref.) Es werden 24 verschied. Fällungen von Aluminiumhydroxyden in der Thermowaage von CHAVENARD untersucht. In der Tabelle sind die Fällungsmittel, die Temp., bei der das Oxyd gewichtskonstant wird, u. die Güte der Meth. (leichte Filtrierbarkeit des Nd. u. niedere Glüh-temp.) angegeben. Außerdem wurde noch die Fällung als Chlorid, Phosphat, Natriumaluminofluorid, Oxinat, Dibromoxinat u. Cupferonat u. zwei Mineralien, Hydrargyllit u. Diaspor, der Thermogravimetrie unterworfen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 191—205. März 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) W. ALBRECHT. 5110

Fällungsmittel		Temp.	Fällungsmittel		Temp.
wss. $\text{NH}_3$		$1031^\circ$	Ammonsulfat	++	$414^\circ$
$\text{NH}_3$ -Gas	++	$475^\circ$	Ammoncarbonat	++	$409^\circ$
Urethan	+	$672^\circ$	Ammonbicarbonat	++	$514^\circ$
Urethan-Succlnat	+	$611^\circ$	Hydrazilcarbonat	++	$524^\circ$
$\text{HgClNH}_2$	+	$675^\circ$	Kallumcyanat	++	$510^\circ$
Hexamethylentetramin	++	$473^\circ$	Ammonnitrit	++	$480^\circ$
Pyridin	++	$478^\circ$	Natriumthiosulfat	+	$675^\circ$
Ammonacetat	++	$476^\circ$	Kallumjodid-jodat	+	$880^\circ$
Ammonformlat	++	$539^\circ$	Na-Hydrogensulfid	++	$412^\circ$
Ammonsucclnat	++	$509^\circ$	$\text{CO}_2$	+	$945^\circ$
Ammonbenzoat	++	$607^\circ$	$\text{Br}_2$	++	$280^\circ$
Na-Salicylat	+	$650^\circ$	Tannin	+	$898^\circ$

phat, Natriumaluminofluorid, Oxinat, Dibromoxinat u. Cupferonat u. zwei Mineralien, Hydrargyllit u. Diaspor, der Thermogravimetrie unterworfen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 191—205. März 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) W. ALBRECHT. 5110

**Thérèse Dupuis und Clément Duval, Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge.** 22. Mitt. *Bestimmung von Gallium.* (21. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit befaßt sich mit der Fällung der gravimetr. gebräuchlichen Ndd. des Ga u. ihrem Gewichtsverlust beim therm. Abbau zu  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Untersucht werden die Fällungen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  (I),  $\text{NH}_3$  (II), Harnstoff (III), Anilin (IV), Sulfid (V), Tannin (VI), Cupferon (VII), Campher (VIII) u. Dibromoxin (IX). Die Mindesttemp., die man zur Bldg. von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  benötigt, sind: Bei I  $408^\circ$ , II  $400^\circ$ , III  $475^\circ$ , IV  $546^\circ$ , V  $813^\circ$ , VI  $520^\circ$ , VII  $745^\circ$ , VIII  $478^\circ$  u. IX  $817^\circ$ . Die Fällung als Ferrocyanid u. Oxinat wird wegen unkontrollierbarer therm. Zers. verworfen, andererseits ist die Präzipitation des Ga als Hydroxyd mit  $\text{NH}_3$  nach TROMBE ausgezeichnet. Zur Trennung von Ga u. Fe wird die Fällung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  als neue u. sichere Meth. vorgeschlagen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 324—29. Mai 1949.) WEITBRECHT. 5110

**Thérèse Dupuis und Clément Duval, Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge.** 23. Mitt. *Bestimmung von Indium.* (22. vgl. vorst. Ref.) In der vorliegenden Unters. werden die Verb. des In, wie auf verschied. Weise hergestelltes Hydroxyd, Sulfid, Phosphat, Luteocobalti-Indiumchlorid, Oxinat u. Diäthylidithiocarbamat, auf ihren Gewichtsverlust bis zur Konstanz bei fortschreitender Erhitzung geprüft. Die unterste Temperaturgrenze beträgt: für  $\text{In}(\text{OH})_3$  aus  $\text{NH}_4\text{OH}$   $345^\circ$ , aus Hexamethylentetramin  $546^\circ$  u. aus Cyanat  $475^\circ$  (Auswaage jeweils  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) für  $\text{In}_2\text{S}_3$   $94—220$  bzw.  $320—544^\circ$  (Auswaage InS) bzw.  $690^\circ$  ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), für das Phosphat  $477^\circ$ , für die Verb. Luteocobalti-Indiumchlorid ( $\text{InCl}_2$ )( $\text{Co}[\text{NH}_2]_2$ )  $100—105^\circ$ , für das Oxinat  $100—285^\circ$  u. für das Diäthylidithiocarbamat  $100—210^\circ$ . Die Fällungen mit Cyanat u. Oxin werden als die besten empfohlen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 330—34. Mai 1949.) WEITBRECHT. 5110



**Clément Duval**, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge*. 24. Mitt. *Bestimmung von Uran*. (23. vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet von Unterss. über die Fällungsbedingungen von U u. dem Abbau der erhaltenen Verb. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  (I),  $\text{NH}_3$  (II), Pyridin (III), Ammoniumbenzoat (IV), Hexamethylentetramin (V) u. Tannin (VI). Ferner werden die Ndd. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (VII),  $\text{H}_2\text{F}_2$  (VIII),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (IX),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (X),  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  (XI), Cupferron (XII),  $\beta$ -Isatoxim (XIII), 8-Oxychinolin (XIV), Chinaldinsäure (XV) untersucht. Die für konstantes Gewicht gefundenen Temperaturgrenzen sind bei I 480–610° (Auswaage als  $\text{UO}_3$ ) bzw. 745–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), II 675–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), III 745–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), IV 691–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), V 745–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), VI 570–878° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), VII 811–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), VIII 811–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), IX 850–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), X 673–946° ( $\text{U}_2\text{F}_2\text{O}_{11}$ ), XI 100–180° [ $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ] bzw. 700 bis 946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), XII 800–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), XIII 408–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), XIV <157° [ $\text{HUO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_2$ ] bzw. 252–346° [ $\text{UO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_2$ ], XV 610–946° ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Als neue, ausgezeichnete Wägungsform für U werden das Oxalat u. das wasserfreie Oxinat vorgeschlagen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 335–44. Mai 1949.) WEITBRECHT. 5110

**Thérèse Dupuis und Clément Duval**, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge*. 25. Mitt. *Bestimmung von Chrom*. (24. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchen die analyt. gebräuchlichen Fällungsmethoden für Cr: mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  (I),  $\text{NH}_3$  (II), Anilin (III), Hydrozylamin (IV), Thiosemicarbazid (V),  $\text{KCNO}$  (VI),  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (VII),  $\text{KJ-KJO}_3$  (VIII),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (IX),  $\text{AgNO}_3$  (X),  $\text{HgNO}_3$  (XI),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (XII),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (XIII) u. 8-Oxychinolin (XIV). Die erhaltenen Ndd. werden mit der Thermowaage abgebaut u. die dabei stattfindenden Vorgänge analyt. gedeutet. Als untere Grenztemp. zur Best. von Cr sind gemessen worden: I 812° (Auswaage  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), II 440–475° [ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ] bzw. 845° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), III 830° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), IV 850° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), V 380–410° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) bzw. 475° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), VI 320 bis 370° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) bzw. 473° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), VII 880° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), VIII 850° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), IX 946° ( $\text{CrPO}_4$ ), X 92–812° ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), XI 82–256° ( $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ ) bzw. 671° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), XII 60° ( $\text{BaCrO}_4$ ), XIII 91–904° ( $\text{PbCrO}_4$ ), XIV 70–156° [ $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_3$ ] bzw. 500° ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Die Zers. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  ist bei 188° beendet. Auf den Zerfall des  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  bei Temp. über 812° zu  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wird hingewiesen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 345–52. Mai 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) WEITBRECHT. 5110

### b) Organische Verbindungen.

**M. F. Furter und G. Bussmann**, *Einfacher Kohlendioxydentwickler für die Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas*. Beschreibung u. Abb. eines handlichen u. einfach zu bedienenden  $\text{CO}_2$ -Entwicklers, der mit Marmor u.  $\text{HCl}$  beschickt wird, schnell ein luftfreies  $\text{CO}_2$  liefert u. lange Zeit betriebsbereit bleibt. (Helv. chim. Acta 32. 993–95. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst., Mikroanalyt. Labor.) FORCHE. 5352

**G. Bussmann**, *Beitrag zur Mikro-Dumas-Bestimmung des Stickstoffs in der Ausführungsform von Zimmermann*. Durch Undichtigkeiten in der App. bedingte Fehler bei der Mikro-N-Best. werden auch bei dem verbesserten Verf. von ZIMMERMANN (vgl. C. 1944. I. 670) nicht vermieden. Sie lassen sich aber ausschalten, wenn man jeglichen Unterdruck dadurch umgeht, daß man die Einstellung des  $\text{CO}_2$ -Stromes nicht rechts vom Verbrennungsrohr, sondern an dem zum Azotometer führenden Capillarhahn vornimmt. Das Regulieren während der Verbrennung wird vermieden, wenn man das Rohr gegen das Azotometer durch Hochstellen des Niveaugefäßes abschließt. Genaue Beschreibung der Arbeitsweise im Original. Der zu Undichtigkeiten Anlaß gebende sogenannte Schnabel ist durch einen Schliffkonus am Verbrennungsrohr ersetzt. Über einen guten  $\text{CO}_2$ -Entwickler vgl. vorst. Referat. (Helv. chim. Acta 32. 995–98. 2/5. 1949.) FORCHE. 5352

**Pierre Savary**, *Über die Jodzahl der Zimtsäure*. Um die in der Literatur vorhandenen Widersprüche zu beseitigen, die über die Best. einer der Carboxylgruppe direkt benachbarten Doppelbindung bestehen, stellte Vf. vergleichende Unterss. mit den bekannten Methoden der JZ.-Best. an Zimtsäure (I) u. Zimtsäuremethylester (II) an. Nach Diskussion der möglichen Neben-Rkk. bei den einzelnen Methoden bespricht Vf. die Ergebnisse; alle Bestimmungen wurden in der Dunkelheit bei 17–20° mit ungefähr n/5-Halogenlsg. u. trockenem  $\text{CCl}_4$  als Lösungsm. ausgeführt. Als beste Meth. für die JZ.-Best. der I u. des II erwies sich die nach KAUFMANN, die aber bei konjugierten Doppelbindungen versagt. — Im einzelnen wurden für I folgende Zahlen erhalten: Nach HANUŠ (JZ. gefunden/JZ. berechnet  $\times 100$ ) 14 nach 28 (Std.n.), 20 nach 48; WIJS: 9 nach 25; KAUFMANN: 23 nach 1, 85 nach 8, 97,9 nach 24, 99 nach 95; Bromid-Bromat: 50 nach 1,5, 103 nach 16, 101 nach 52, 102 nach 95; JONG: 104 nach 1. — Für II wurde gefunden: HANUŠ: 22 nach 23; WIJS: 80 nach 23; KAUFMANN 18 nach 1, 97 nach 24; JONG: 44 nach 1,3. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 635–36. Juli/Aug. 1949. Marseille, Fac. des Sci., Labor. de Chimie Industrielle.) ROTTER. 5360



Maurice Pesez und Maurice Herbain, *Bestimmung des Ergosterins*. Zu 4 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von Ergosterin (I) in einer Mischung von 90% Chlf. u. 10% Aceton fügt man 2 cm<sup>3</sup> reines Essigsäureanhydrid u. ca. 10 mg krist. CuSO<sub>4</sub>, taucht in Eiswasser, versetzt mit 1 cm<sup>3</sup> auf 0° abgekühltem ZnCl<sub>2</sub>-Reagens (man versetzt 50 g gepulvertes, wasserfreies ZnCl<sub>2</sub> mit 10 cm<sup>3</sup> W., hält die Lsg. in verschlossenem Gefäß 48 Stdn. im Trockenschrank bei 40°, versetzt mit einem gleichen Vol. reinem Aceton sowie 0,2 g akt. Kohle, filtert u. bewahrt das gefilterte Reagens im Dunkeln auf) kühlt die Lsg. 5 Min. unter sorgfältigem Schütteln auf 0° ab, erwärmt 15 Min. auf 20°, worauf sich die Lsg. über rosa u. violett schließlich blaugrün färbt, versetzt mit 1 cm<sup>3</sup> Aceton u. bestimmt den I-Geh. in einem auf 200—1000 γ I geeichten Elektrophotometer. Das Verf. kann zur Unters. von *Hefe* angewandt werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 760—61. Sept./Okt. 1949. Services scient. Roussel-Uclaf.) WESLY. 5400

#### d) Medizinische u. toxikologische Analyse.

Ferdinand Frimberger, *Eine Modifikation des Weltmannschen Koagulationsbandes*. Es wird eine Modifikation des WELTMANNschen Serumkoagulationsbandes angegeben, die durch Symmetrie des method. Aufbaues, Verwendung von mol. CaCl<sub>2</sub>-Stammisgg. u. Angleichung der Konzentrationsstufen an die prakt. Erfordernisse gek. ist. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1023—24. 26/8. 1949. Kempten, Städt. Spital, Med. Abt.) MARSSON. 5728

Franz Helwig, *Zur Frage der quantitativen Trennung und Bestimmung der Isomeren des Koproporphyrins I und III nach Watson*. In 3 Versuchsserien wurde das von WATSON (C. 1943. I. 762) angegebene Verf. der chromatograph. Isomerenentrennung von *Koproporphyrin-I*- u. *-III-tetramethylestern* durch quantitative Adsorption an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BROCKMANN) für die Zwecke klin. u. biochem. Bestimmungen geprüft. Das reine I-Isomere wurde aus seiner Lsg. 100%ig adsorbiert. Verss. mit mehr oder weniger verunreinigten Porphyrinlsgg., wie sie den physiol. Bedingungen in Harn u. Kot entsprechen, führten nicht mehr zu quantitativer Adsorption des I-Isomeren. Da reine Koproporphyrin-III-ester nicht zur Verfügung standen, wurde bei einer Ratte durch Injektion von 0,5 cm<sup>3</sup> einer 1% ig. Pb-Acetatls. eine tox. Porphyrinurie erzeugt, die zur Ausscheidung des III-Koproporphyrins im Harn führt. Dieses wurde nach Veresterung chromatograph. untersucht, aber selbst nach einem besonderen Reinigungsverf. wurde quantitative Adsorption nicht erreicht. Allerdings ist es möglich, daß durch Bleivergiftung noch Porphyrine anderen Typs gebildet werden. Dennoch darf die von WATSON angegebene Meth. in der klin. biochem. Praxis nicht kritiklos angewandt werden, um irrtümliche Rückschlüsse über das Verteilungsverhältnis der beiden natürlichen Isomeren des Koprotyps zu vermeiden. (Z. ges. inner. Med. Grenzgebiete 4. 415—17. Juli 1949. Berlin, Univ., Med. Klin.) U. JAHN. 5734

Carnegie-Illinois Steel Corp., New Jersey, übert. von: Walter C. Maurer, McKeesport Pa., V. St. A., *Bestimmung des Titanacidgehaltes in rostfreiem Stahl* durch Lösen des Stahles in verd. HCl von ca. 9%. Dabei bleibt Ti-Carbid ungelöst in fester Form zurück. Dieses wird abfiltriert u. mit Perchlorsäure u. HNO<sub>3</sub> oxydiert unter Bldg. von *Ti-Perchlorat*. Das Perchlorat wird in W. gelöst u. durch Vgl. mit einer Standardls. von Ti-Perchlorat wird auf colorimetr. Wege der Ti-Geh. festgestellt. (A. P. 2 477 072 vom 22/1. 1945, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 5281

Syntron Co., Homer City, Pa., Del., übert. von: Glenn Green, Lakeville, O., V. St. A., *Auflockerung von Bakterienanhäufungen in Suspensionen*. Bei der Herst. von Bakterienkulturen oder der mkr. Unters. von *Milch* u. *W.* zwecks Zählung der darin enthaltenen Bakterien ist es notwendig, Klümpchen oder zusammenhängende Gruppen von Bakterien in die einzelnen Individuen aufzulockern. In vollkommener Weise als nach der bisher angewandten Schüttelmeth. kann dies erreicht werden, wenn die Bakterien suspension in einer geeigneten App. ca. 5 Min. 3600—7200/Min. gleichmäßigen Vibration mit einer Amplitude von ca. 1/32 inch ausgesetzt wird. Durch Änderung der Amplitude kann der Grad der Auflockerung variiert werden. — In einer nach dem bisherigen bzw. dem neuen Verf. durchgeführten Unters. von ungerinigtem *W.* wurden (Durchschnitt aus 12 Proben) 141 bzw. 237 Keime gezählt. — Beschreibung u. Tafel, Abb. der Vibrationsapparatur. (A. P. 2 472 419 vom 28/9. 1945, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 5779

R. Delaby et J.-A. Gautier, *Analyse qualitative minérale à l'aide des stillréactions*. 2e édit. revue. Paris: Masson et Cie. 1950. (230 S.) fr. 820.—

Julian Kiselstein, *Über die Grundlagen der histologischen Untersuchungstechnik mit acidimetrisch abgestuften Farblösungen und ihre praktische Bedeutung*. (15 gez. Bl.) 4° (Maschinenschr.). München, Med. F., Diss. v. 30/6. 1948.



## H. Angewandte Chemie.

## I. Allgemeine chemische Technologie.

**O. Fuchs**, *Einführung in die Grundzüge der Verfahrenstechnik im Anschluß an den Unterricht in physikalischer Chemie*. Behandelt werden folgende Themen: Begriff u. Gegenstand der Verfahrenstechnik. Lücken in den Lehrbüchern über physikal. Chemie. Notwendigkeit einer engeren Verb. zwischen physikal. Chemie u. Verfahrenstechnik. Rückwrgk. auf die physikal. Chemie. Literatur. (Chemie-Ing. Techn. 21. 421—24. Nov. 1949. Konstanz.) P. ECKERT. 5800

**W. L. Chen und H. B. Charmbury**, *Die Feststellung von stauberzeugenden Gebieten. Verwendungsmöglichkeiten des Midget-Impingers*. Vff. teilen an Hand einer Übersichtskarte Ergebnisse über die Feststellung des Staubgeh. der Luft in einer kleinen Industriestadt in Pennsylvanien mit. Für die Feststellung der Werte wurde der MIDGET-IMPINGER-App. benutzt, hinsichtlich dessen Konstruktion u. Arbeitsweise auf Literatur aus den Jahren 1937/39 hingewiesen wird. Die Ergebnisse haben nur relative Bedeutung, gestatten jedoch die einwandfreie örtliche Feststellung von Luftverstaubungsquellen. Besondere Vorteile der Meth. sind, daß das Gerät einfach u. leicht ist, daß für die Luftprobenahme keine bes. geschulten Fachkräfte gebraucht werden u. daß ziemlich ausgedehnte Unters. in wenigen Std. ausgeführt werden können. (Ind. Engng. Chem. 41. 2400—02. Nov. 1949. State Coll., Pa.) GERHARD GÜNTHER. 5846

**Thomas Baron, E. R. Gerhard und H. F. Johnstone**, *Ausbreitung von Aerosol-Teilchen, die von Schornsteinen stammen*. Auf G und der von SUTTON (Quart. J. Roy. meteorol. Soc. 73. [1947.] 257. 426) vorgeschlagenen statist. Verf. entwickelten Vff. eine Meth. für die näherungsweise Berechnung des Absitzens von Aerosolteilchen in der Umgebung einer punktförmigen luftverunreinigenden Anlage. Die Ergebnisse entsprechender experimenteller Unters. werden in Form von Diagrammen wiedergegeben. Hierbei wird die abgesetzte Staubmenge als Funktion der Entfernung von der Staubquelle, der Höhe der Staubquelle über O-Niveau, des Durchmessers der Staubteilchen u. der atmosphär. Bedingungen dargestellt. (Ind. Engng. Chem. 41. 2403—08. Nov. 1949. Urbana, Ill., Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5846

**Moyer D. Thomas, George R. Hill und John N. Abersold**, *Ausbreitung der Gase von großen Schornsteinen*. Vff. maßen in der Umgebung von 4 großen u. 2 kleinen SO<sub>2</sub>-emittierenden Schornsteinen die Konz. von SO<sub>2</sub> in Bodennähe. Die Daten stimmen gut mit theoret. (nach BOSANQUET u. PEARSON bzw. SUTTON) zu erwartenden Werten überein. Es zeigte sich, daß die Höhe der maximalen Konz. in Bodennähe umgekehrt proportional dem Quadrat der Schornsteinhöhe ist. Eine Erhöhung der Temp. der Gase am Schornsteinausgang resultiert in einer Erhöhung der „effektiven Schornsteinhöhe“ u. verbessert die Verteilung der Gase. (Ind. Engng. Chem. 41. 2409—17. Nov. 1949. Salt Lake City, Utah, American. Smelting and Refining Co.) GERHARD GÜNTHER. 5846

**H. F. Johnstone und M. H. Roberts**, *Das Absetzen von Aerosol-Teilchen aus bewegten Gasströmen*. Vff. berechneten die Wirksamkeit der Abscheidung von Aerosolpartikeln aus einem Gasstrom mit Hilfe von Sprühtropfen, die sich infolge von Zentrifugalkraftwrgk. quer zum Gasstrom bewegen, nach der Theorie von W. SELL (Forschungsheft 1931. 347). Danach werden die Gebiete der Durchmesser abgeschätzt, bei denen direkte Stoßwrgk. bzw. Diffusionswrgk. maßgebend ist. Abschließend wird die Entw. des VENTURI-Wäschers beschrieben u. die Wirksamkeit dieser App. in Abhängigkeit von verschied. Bedingungen betrachtet. (Ind. Engng. Chem. 41. 2417—23. Nov. 1949. Urbana, Ill., Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5846

**William P. Jones**, *Die Entwicklung des Venturi-Wäschers*. Beschreibung des Aufbaues u. der Arbeitsweise des VENTURI-Wäschers für die nasse Gasentstaubung an Hand von Abbildungen von halbertechn. u. techn. Apparaturen. Bes. eingehend wird hierbei die Abscheidung von „Submikronstaub“ (Durchmesser < 1 μ) oder -nebeln, z. B. von Eisenoxyd- oder Zinkoxydstaub oder von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Nebelnen besprochen, wobei Wirksamkeiten bis zu 99,8% erreicht werden können. (Ind. Engng. Chem. 41. 2424—27. Nov. 1949. New York, N. Y., Chem. Construct. Corp.) GERHARD GÜNTHER. 5846

**Walter A. Schmidt**, *Elektrische Niederschlagung und mechanische Staubabscheidung*. Nach Besprechung der Grundlagen des COTTRELL-Prozesses der elektr. Entstaubung von Gasströmen wird die Bedeutung des „Staubwiderstandes“ (dust resistivity) u. seine Abhängigkeit von Temp., Feuchtigkeit u. chem. Zus. näher betrachtet. Ferner wird die Wichtigkeit guter Gasverteilung erörtert u. gezeigt, daß diese durch Einbau geeigneter Strukturen erreicht werden kann. — Des weiteren wird das mechan. Verf. der Zentrifugaltstaubabscheidung sowie seine spezif. Wirksamkeit (selektive Abscheidung der größeren



Teilchen) besprochen. Auf Grund neuerer Arbeiten über die Wirksamkeit der Zyklon-Staubabscheider wird geschlossen, daß die bisherigen Theorien dieses Verf. noch nicht allen Erscheinungen gerecht werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 2428—34. Nov. 1949. Los Angeles, Calif., Western Precipitation Corp.) GERHARD GÜNTHER. 5846

R. T. Pring, J. F. Knudsen und Richard Dennis, *Planung der Absaugventilation für die Beförderung fester Materialien*. Betrachtungen zur Theorie der Absaugung feinverteilter Feststoffe sowie Erörterungen über Konstruktionseinzelheiten zur Erhöhung der Wirksamkeit der dafür verwendeten Apparaturen. (Ind. Engng. Chem. 41. 2442—50. Nov. 1949. Garfield, Utah, Kennecot Copper Corp.) GERHARD GÜNTHER. 5846

Paul L. Magill, *Das „Smog“-Problem von Los Angeles*. Im Gegensatz zu anderen Großstädten der Welt tritt in Los Angeles des öfteren ein nebelartiger Witterungszustand auf, der bes. dadurch unangenehm ist, daß er neben Verringerung der Klarsichtigkeit auch noch eine physiol. Beeinträchtigung des Auges mit sich bringt. Dieser Zustand wird in Los Angeles „smog“ (zusammenggezogen aus smoke u. fog) genannt. Nach Beschreibung der Entw. des Smog-Problems berichtet Vf. über Verss., auf Grund statist. Materials Smog-Tage vorauszusagen. Dies ist bis zu einem gewissen Grade gelungen. Des weiteren wird über Verss. berichtet, den augenschädigenden Stoff in der Atmosphäre festzustellen. Bisher konnte noch nicht ein bestimmter Stoff für die physiol. Erscheinungen verantwortlich gemacht werden. Vf. ist der Meinung, daß die physiol. Effekte Synergismen der Wrkg. von n. Stäuben u. anderen Stoffen, wie z. B. Önebeln, sind. Weitere Unterss. sind vorgesehen. (Ind. Engng. Chem. 41. 2476—86. Nov. 1949. Stanford, Calif., Stanford Res. Inst.) GERHARD GÜNTHER. 5846

Louis C. McCabe, Paul P. Mader, H. E. McMahon, W. J. Hamming und A. L. Chaney, *Industrielle Staube und Rauche im Gebiet von Los Angeles*. Im Zusammenhang mit gewissen meteorolog. Erscheinungen im Gebiet von Los Angeles (vgl. vorst. Ref.) wurden Studien über die in diesem Gebiet vorhandenen Aerosole ausgeführt. Die hierbei verwendeten Apparate u. mikrochem. u. mkr. Methoden werden eingehend beschrieben. Durch Vgl. mit Testproben konnte sowohl Sulfat (vermutlich als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Tröpfchen) als auch eine Reihe charakterist. Metallstaube in der Luft festgestellt werden, von denen zahlreiche elektronenmkr. Aufnahmen gezeigt werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 2486—93. Nov. 1949. Los Angeles, Calif., Los Angeles County Air Pollution Control District u. Glendale, Calif., Chaney Labor.) GERHARD GÜNTHER. 5846

Imperial Chemical Industries Ltd. und Olaf-George Dixon, England, *Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit Flüssigkeiten*. Man bedient sich — in einer Destillationskolonne — einer oder mehrerer Gewebefolien (aus Metalldraht, Glas-, Schlackenwolle, Kunsthartzfasern u. dgl.), die von der Fl. berieselt werden können u. zusammen mit einer oder mehreren Sperrvorrichtungen so angeordnet sind, daß sie einen oder mehrere gewundene Gänge für das Gas oder den Dampf bilden. Die Kettefäden sollen senkrecht verlaufen; die Sperrvorrichtungen (Hindernisse) können in geeigneten Abständen an den Folienflächen senkrecht, d. h. horizontal, angebracht sein. — Weitere Einzelheiten s. Beschreibung u. Zeichnungen. (F. P. 942 485 vom 26/2. 1947, ausg. 9/2. 1949. E. Prior. 28/2. 1946.)

DONLE. 5865

Buckeye Laboratories Corp., Charles John Egger und Robert Harland Webster, V. St. A., *Trennung von Flüssigkeiten mit verschiedenen Siedepunkten*. Das Ausgangsmaterial wird einem Druck unterworfen u. in einer unter Vakuum stehenden u. geheizten Kammer zerstäubt. Die Temp. wird dabei so gewählt, daß Bestandteile, die abgetrennt werden sollen, verdampfen. Sie werden auf einem anderen Weg als die verbleibende Fl. aus der Zerstäubungskammer abgezogen. Weitere Einzelheiten; Vorrichtungen. — Anwendung bei der Reinigung gebrauchter Öle, bei der Eindampfung von Fruchtsäften u. Milch usw. (F. P. 943 018 vom 11/3. 1947, ausg. 24/2. 1949. A. Prior. 27/4. 1946.) DONLE. 5865

Attapulgus Clay Co., Philadelphia, Pa., übert. von: William S. W. McCarter, Bala-Cynwyd, Pa., V. St. A., *Entfeuchtungsmittel für Gase und Flüssigkeiten*. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> usw., Olefingase, Bzl., halogenierte KW-stoffe, Alkohole u. a. lassen sich von ihrem Wassergeh. durch Behandlung mit in W. unlösl. Silicaten (I) von Mg, Ca, Al, Ba, Be, Zr in 4—20-Maschensiebgröße u. mit einem Verhältnis Metalloxyd: SiO<sub>2</sub> = 1:1 bis 1:4 befreien. Die Herst. der I erfolgt in wss. Lsg. von Alkalisilicat u. lösl. Metallsulfat oder -chlorid im Überschuß in Siedehitze in bis 15 Stdn. u. Konz. von 1% bis zur Sättigung. Das gefällte I wird ausgewaschen u. bei 220—600, bes. 275—400° F getrocknet u. aktiviert. Das I läßt sich auch durch Schmelzen von Fullererde oder Bentonit mit Alkalicarbonat oder durch Behandlung dieser Stoffe mit NaOH-Lsg. herstellen. — Es werden z. B. 237 (Gewichtsteile) MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O in 3000 W. u. 340 Wasserglas (Na<sub>2</sub>O·2 SiO<sub>2</sub>) in 1500 W. gelöst u. 2 Stdn. zusammen gekocht. Der entstehende Nd. wird gewaschen, abfiltriert u. auf 10—30-Maschensiebgröße zerkleinert. Nach 4 std. Aktivieren bei 400° F entnimmt er



24,1% seines Gewichts W. aus Luft von 80° F u. 75% Feuchtigkeit. — Weitere Beispiele (A. P. 2 467 215 vom 22/7. 1943, ausg. 12/4. 1949.) B. SCHMIDT. 5871

George Angus & Co., Ltd., Newcastle-on-Tyne, Großbritannien (Erfinder: G. A. Sowerby und W. S. Short), *Herstellung von Treibriemen*. Man wirkt den Treibriemen aus gummiertem Garn u. behandelt ihn anschließend mit Druck u. Wärme, wobei er soweit gestreckt wird, daß die endliche Streckgrenze ca. 3—17% beträgt. Schließlich wird er mit Seife oder Graphit geschmiert. (Schwed. P. 124 107 vom 20/11. 1945, ausg. 22/2. 1949.) J. SCHMIDT. 5875

Georges-Auguste Fayol, Frankreich, *Herstellung von Bremsbelägen*. Ein Gewebe aus Cocosfaser wird durch Behandlung mit einem Bad imprägniert, das ein plastifiziertes, durch ein Lösungsm. auf Sirupkonsistenz gebrachtes Kunstharz u. mineral. reibungserzeugende Stoffe enthält. — Z. B. behandelt man das Harz (450 g) mit Methanol u. homogenisiert die Fl. mit 250 g gepulvertem BaSO<sub>4</sub>, 125 g Talk u. 125 g Bimsstein. Die Imprägnierung erfolgt im Autoklaven, in dem man abwechselnd Vakuum u. Druck einstellt, während 12 Stdn.; dann läßt man die Stücke abtropfen, verjagt das Lösungsm. u. erhitzt die Ware allmählich im Ofen auf 80—120°. — Für Eisenbahnbremsbeläge ersetzt man das Harz durch ca. die gleiche M. an Na- oder K-Silicat, das mit Talk in der Kälte bindet. Auch vulkan. Gesteine, wie Basalt, lassen sich mitunter verwenden. (F. P. 946 872 vom 7/5. 1947, ausg. 10/6. 1949.) DONLE. 5875

Imperial Chemical Industries Ltd. und Peter William Reynolds, England, *Herstellung poröser Co-Al-Katalysatoren*. Man behandelt Stücke einer Legierung, die die beiden Metalle in einem Gewichtsverhältnis von 15:85 bis 55:45 enthält, mit einer wss. Lsg. von NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bis 0,5—70%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 50% Al herausgelöst sind. Die Stückgröße der Legierung soll ca. 3,1—6,3 mm betragen. Andere Metalle können in kleinen Mengen vorhanden sein. — Die alkal. Behandlung der Legierungen soll unter solchen Bedingungen erfolgen, daß höchstens eine geringe Menge Al(OH)<sub>3</sub> entstehen kann. Die Konz. von NaOH liegt zwischen 0,01 u. 30 Gewichts-%, bes. bei 0,1—2 Gewichts-%, u. die Behandlungstemp. zwischen 15° u. dem Kp. der Lösung. — Man eliminiert z. B. zunächst 10% Al, verwendet den Katalysator u. reaktiviert ihn für erneuten Gebrauch dadurch, daß man noch einmal 5% Al herauslöst. Diese Maßnahme kann wiederholt werden, bis insgesamt 50 oder mehr % Al entfernt sind. — Beispiele für die Herst. von Katalysatoren u. ihre Verwendung bei der *Hydrierung von Äthylen zu Athan bzw. von Aceton zu Isopropanol*. (F. P. 946 990 vom 21/5. 1947, ausg. 20/6. 1949. E. Prior. 29/5. 1946.) DONLE. 5897

Reinhold Grau, *Kleines chemisch-technisches Lexikon*. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.-Ges. 1949. (217 S.) 8°. DM 14,—.

### III. Elektrotechnik.

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Earl L. Schulman und Robert D. Jerabek, Wilkingsburg, Pa., V. St. A., *Elektrisch isolierendes Material*. Bei der an sich bekannten Herst. von Isolierplatten aus Glimmersplittern soll als Bindemittel an Stelle des üblichen Schellacks ein Gemisch aus 100 (Teilen) eines bes. hergestellten Nadelholzpechs u. 60—100 Ricinusöl (I), in einem geeigneten Lösungsm. gelöst, verwendet werden. Zur Herst. des Nadelholzpechs werden Nadelholzspäne mit einem kräftigen Lösungsm. (z. B. Bzl.) extrahiert. Vom Extrakt werden das Lösungsm. u. danach durch spezif. Lösungsmittel u. fraktionierte Dest. Terpentin, Harz, Holz(teer)öl usw. abgetrennt, bis als Rückstand eine harte, spröde, komplexe organ. Substanz verbleibt. Diese ist wegen ihrer Sprödigkeit u. geringen Klebkraft Glimmer gegenüber als Bindemittel allein nicht verwendbar, wohl aber im Gemisch mit I u. gegebenenfalls etwas Nadelholzteer. Eine 34—36%ig. Lsg. einer solchen Mischung in einer organ. Fl. (z. B. Methylalkohol, A., Aceton, denaturierter A.) ist gut geeignet. — Beispiel, Abbildungen. (A. P. 2 462 228 vom 24/5. 1944, ausg. 22/2. 1949.) R. SCHREINER. 5977

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, Edwin H. Brink, Nicholas F. Arone und Ludwig S. Wabb, V. St. A., *Herstellung von mineralischen, hitzehärtbaren Formprodukten*. Man mischt Asbestfasern (Chrysotil) mit konz. Orthophosphorsäure u. formt das Gemisch unter Druck u. Hitze. — Z. B. verarbeitet man 100 (Teile) kurzfasrigen Asbest mit 50 Orthophosphorsäure (85%ig.) 10 Min. in einer Mischvorr., gibt die M. in eine Form, hält sie dort 3—10 Min. bei ca. 140° u. 210—420 kg/cm<sup>2</sup> u. entfernt sie in noch warmem Zustand aus der Form. Dichte, feste Prodd. von steinartigem Aussehen u. hohem dielektr. Widerstand (500—1000 V/mm Dicke), die bes. als lichtbogenfestes *Isoliermaterial* verwendet werden. — An Stelle von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kann man ihre Methyl- u. Äthylester, Pyrophosphorsäureäthylester, saure Salze, wie Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (I) oder Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> verwenden. I eignet



sich bes. für die Herst. von ferromagnet. Isoliermitteln. Man mischt in diesem Falle Asbest, magnet. Fe-Oxyd u. eine Lsg. von I u. formt die Masse. Temperaturbeständige Füllmittel, z. B. ein Gemenge aus Zr-Silicat u. ZrO<sub>2</sub>, können zugesetzt werden. Es lassen sich Unterbrecher für Wechselstrom von 10000 Amp. u. 6000 V herstellen. — Bevorzugte Zus. des Asbestes: 33,3% MgO, 40,92% SiO<sub>2</sub>, 8,7% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,18% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,3% H<sub>2</sub>O. — Vorr., Zeichnungen. (F. P. 942 906 vom 19/11. 1946, ausg. 22/2. 1949. A. Prior. 18/12. 1941, 29/5. 1942 u. 20/10. 1943.) DONLE. 5977

International Standard Electric Corp., V. St. A., bzw. Standard Telephones & Cables Ltd. und Stanley George Foord, England, *Austragen fester Polyäthylene (Polythene) auf Metallfolien, besonders als Dielektrika bei der Fabrikation elektrischer Kondensatoren.* Man überzieht das Metall, das vorher entfettet werden soll, mit einer warmen Lsg. von Polythen, z. B. in Xylol, u. verdampft das Lösungsm. sofort bei einer Temp., die über dem F. des Polythens liegt. — Beispiel u. Vorr. für die Herst. eines doppelseitig mit dünnen Polythenfilmen überzogenen Metallbandes. (F. P. 942 430 vom 4/12. 1945, ausg. 8/2. 1949. E. Prior. 5/12. 1944.) DONLE. 5977

International General Electric Co., Inc., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: E. G. Rochow), *Herstellung von einem Methylarylsiloxan.* Man unterwirft Methylarylhalogensilan, bes. Methylphenyldichlorsilan, einer Hydrolyse u. entwässert das Hydrolysenprodukt. Das Ausgangsmaterial soll vorzugsweise je Si-Atom mehr als 2 Methyl- u. Arylgruppen, als Summe genommen, enthalten. Hierbei können auch Gemische von Verbb., in denen dieses Verhältnis verschieden ist, der Hydrolyse unterworfen werden. Bei der Entwässerung tritt eine teilweise Polymerisation ein, so daß harzartige Prodd. erhalten, die als *Isolierstoffe* für elektr. Leiter verwendet werden. Sie zeichnen sich durch bes. gute Wärmebeständigkeit aus, so daß sie bei sehr hohen Temp., gegebenenfalls zusammen mit Füllstoffen, wie Asbest, Glimmer, Glasfasern oder dgl. auf die elektr. Leiter aufgebracht werden können. (Schwed. P. 125 413 vom 28/4. 1941, ausg. 5/7. 1949. A. Prior. 27/4. 1940.) J. SCHMIDT. 5977

Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A. (Erfinder: E. L. Warrick), *Herstellung von Überzügen, besonders auf elektrischen Leitern.* Auf dünne elektr. Leiter, z. B. dünne Cu-Cd-Plättchen, trägt man eine M. aus organ. *Siliconen* ohne Lösungsm., Füllstoffen u. einem Acetylperoxyd, wie Benzoylperoxyd, Benzoylacetylperoxyd, Dinaphthoylperoxyd, Benzoyllaurylperoxyd, in einer Schichtdicke von 0,0025—0,175 mm auf, erhitzt in 2 Min. auf 180—400° u. hält bei der Temp., bis die Silicone erhärtet sind. Die Silicone sollen im wesentlichen einwertige KW-stoffreste enthalten u. mindestens 60% Stoffe enthalten, die der Struktureinheit R<sub>2</sub>SiO (R = Alkylradikal mit 1—5 C-Atomen) entsprechen. Bes. wird polymeres *Dimethylsiloxan* verwendet. Als Füllstoff kommen in 1. Linie TiO<sub>2</sub>, daneben Tone, Silicate, ZnS, Ba-Titanat, Fe-Oxyd, Graphit, Lithopone, MgO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Betracht. Man erhält nichtklebende gut isolierende Überzüge. (Schwed. P. 125 490 vom 22/6. 1946, ausg. 12/7. 1949. A. Prior. 25/7. 1945.) J. SCHMIDT. 5977

Cie. des Lampes, Frankreich, und Herman C. Froelich, V. St. A., *Herstellung lumineszierender Massen für Tageslichtlampen.* Der Grundstoff ist *Ca-Silicat*, das durch Pb u. bes. Mn aktiviert wird. Man mischt z. B. 50 g CaCO<sub>3</sub>, 38,8 g SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 1,6 g PbO u. 2,4 g MnCO<sub>3</sub> u. calciniert die M. zwischen 1000 u. 1250°, bes. bei 1150°, ca. 2—3 Stunden. Die Prodd. werden durch Strahlung von 2537 Å angeregt u. liefern dann ihrerseits eine Strahlung, deren Energiemaxima sich im roten u. UV-Wellenbereich befinden. Im Gegensatz zu den bekannten Zn-Be-Silicatpräpp., deren Fluorescenz bei ca. 250° erlischt, bleiben die neuen Prodd. auch bei 500° noch wirksam. — Die Calcinierung wird in Ggw. von Wasserdampf oder entsprechenden Gasen, die eine zu starke Red. oder Oxydation der Bestandteile verhindern, vorgenommen. — Die Schmelze wird nach dem Erkalten zermahlen u. — gegebenenfalls zusammen mit Mg-Wolframat — als Pulver mit einem organ. Bindemittel auf die Wände der Quecksilberlampen aufgetragen. — Kurven-Ausführungsformen u. Rezepte. (F. P. 946 325 vom 8/5. 1947, ausg. 31/5. 1949. A. Prior. 29/5. 1943.) DONLE. 5989

Cie. des Lampes, Frankreich, und Gorton R. Fonda, V. St. A., *Herstellung fluoreszierender Produkte*, die aus in geeigneter Weise aktiviertem Zn- oder Cd-Silicat bestehen, u. 0,2—1% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten. Sie bewahren nach der Anregung für einen bestimmten Zeitraum eine gewisse Phosphorescenz; dieser „remanente“ Betrag kann durch die Menge As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiziert werden. Die Prodd. eignen sich bes. für Elektronenapp., die der Entfernung- u. Richtungspeilung dienen. — Man mischt z. B. gereinigte Lsgg. von Zn- oder Cd-Nitrat sowie Mn-Nitrat mit einer Lsg. von Kieselsäureäthylester u. verdampft das Gemisch, bis ein trockenes Pulver entsteht. Nun fügt man As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als wss. Lsg. zu, verdampft das Lösungsm. u. erhitzt 15 Stdn. auf 1100°. (F. P. 946 326 vom 8/5. 1947, ausg. 31/5. 1949. A. Prior. 26/12. 1942.) DONLE. 5989



**Cie. des Lampes, Frankreich, und Herman C. Froelich, V. St. A., Herstellung von Leuchtmassen**, die bes. durch UV-Licht von 3000—3800 Å, auch von 2537 Å (Resonanzstrahlung von Hg) angeregt werden u. vor allem in Überzugsmassen für Gegenstände, die bei völliger Dunkelheit wahrgenommen werden sollen, verwendet werden. Sie haben keine Blaukomponente, enthalten als Grundsubstanz ein *Zirkonat* der 2. Gruppe des period. Syst., z. B. von Sr, u. als Aktivator *Bi*. —  $\text{SrZrO}_3$  wird am besten so gewonnen, daß einer der Reaktionspartner sich in statu nascendi befindet: a)  $\text{ZrO}_2 + \text{SrSO}_4 \rightarrow \text{SrZrO}_3 + \text{SO}_2$  bzw. b)  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{SrZrO}_3 + 3 \text{SO}_2$ . —  $\text{SO}_2$  zers. sich bei den hohen Temp. des Ofens:  $2 \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{SO} + \text{O}_2$ , so daß  $\text{SO}_2$  u.  $\text{SO}$  nebeneinander auftreten. — Die Rk. läuft noch besser ab, wenn ein Überschuß an  $\text{ZrO}_2$  verwendet u. ein Flußmittel, wie  $\text{AlF}_3$  oder  $\text{PbO}$ , zugesetzt wird. — Das Aktivierungsmittel wird in Mengen von ca.  $\frac{1}{2}\%$  benötigt u. als Lsg. von  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  eingesetzt. — Z. B. teigt man ein Gemisch aus 1,3 (Mol.)  $\text{ZrO}_2$ , 1  $\text{SrSO}_4$  u. ca. 0,05—0,1  $\text{PbO}$  oder  $\text{PbSO}_4$  mit der  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. an, verdampft das W. in der Wärme, pulvert die M. u. sibt sie. Dann calciniert man im Muffelofen ca. 2 Stdn. auf 1200—1300°, bis die  $\text{SO}_2$ -Entw. aufhört, „löscht“ das Prod. schnell in W. von 10—20°, trocknet, zermahlt u. sibt es. Das Auftragen auf Gegenstände, auch Lampen, erfolgt mittels eines organ. Bindemittels. — Mit einer Strahlung von 3650 Å angeregt, erzeugt das Prod. eine kanariengelbe Fluoreszenz, die fast frei von Blau ist. (F. P. 946 328 vom 8/5. 1947, ausg. 31/5. 1949. A. Prior. 18/12. 1942.) DONLE. 5989

**Cie. des Lampes, Frankreich, und Herman C. Froelich, V. St. A., Herstellung lumineszierender Produkte für Fluoreszenzlampen (Quecksilberdampflampen)**. Die Prodd. setzen sich aus *Zn-Silicat* u. *Be-Silicat* zusammen, sind durch Mn aktiviert u. können außerdem einen Überschuß an BeO (oder entsprechend MgO bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) enthalten; dieser erzeugt die charakterist., rötliche Fluoreszenzfarbe. Das Verhältnis von  $(\text{ZnO} + \text{BeO}) : \text{SiO}_2$  liegt zwischen 1,8 u. 1,9, u. dasjenige von  $\text{ZnO} : \text{SiO}_2$  bei ca. 1,7. Dieses kann man, wenn man die Menge Mn u. damit die Farbe variieren will, vermindern, z. B. auf 1,68 oder sogar 1,6 (dunklere Farbe); die Erhöhung auf 1,72 bzw. 1,8 wirkt im umgekehrten Sinne. — Generell liegt ein komplexes Gemisch von  $\text{SiO}_2$  mit ZnO, BeO u. MnO vor, in dem der Hauptbestandteil Zn-Orthosilicat (I) ist, u. zwar neben Be-Silicat u. einer Mn-Verb., die beide in I gelöst sind u. die Rolle farbegebender Faktoren spielen. Die Prodd. können mit Mg-Wolframat vermischt werden. — Z. B. werden 65 (g) ZnO, 3,5 BeO, eine für die Entw. von 3,75 MnO nötige Menge  $\text{MnCO}_3$  u. eine für die Entw. von 27,75  $\text{SiO}_2$  nötige Menge  $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  in fein verteiltem Zustand gemischt, das Gemisch wird gründlich gemahlen, gesiebt, im Muffelofen an der Luft 2 Stdn. auf 1220—1260° calciniert, nach dem Abkühlen gesiebt oder gemahlen, dann mit Hilfe eines organ. Bindemittels auf die Röhrenwände aufgetragen. — Kurven; weiteres Beispiel. (F. P. 946 329 vom 8/5. 1947, ausg. 31/5. 1949. A. Prior. 25/2. 1943.) DONLE. 5989

A. C. Peacock, A symposium on electronics in research and industry. London: Chapman & Hall. 1949. (199 S. m. Abb.) s. 16.—  
 Alfred Schulze, Metallische Werkstoffe der Elektrotechnik. Berlin: Metall-Verl. 1950. (X + 403 S. m. Abb.) 8°. DM 24.—

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Herbert Beger, Bakterielle Schleim- und Gallertbildungen in Trinkwasseranlagen**. Schleim- u. Gallertbildungen in Trinkwasseranlagen können sehr verschied. bakterieller Herkunft sein. Gegenüber den Sichelhäuten der Abwasserleitungen fehlt pilzliche Beteiligung. Entsprechend der biogenen Entstehung von Thermalwasserbelägen erscheint bei der Bldg. kieselensäurehaltiger Beläge die Mitwrkg. von Bakterien wahrscheinlich. Abgesehen von den bekannteren Eisen- u. Manganbakterien führt Massenentw. von Fadenbakterien zur Ausldg. feinflaumiger, von Kapselbakterien zu klumpiger Schleimldg.; als besonderer Typus sind Gebilde von *Bacterium xylinum* bzw. *Zoogloea filipendula* gekennzeichnet. Die genauen Ursachen der Bldg. sind bisher unsicher (Gesundheitsing. 70. 373—77. Nov. 1949. Berlin-Dahlem, Robert-Koch-Inst. für Hygiene u. Infektionskrankheiten, Abt. für Wasser- u. Lufthygiene.) MANZ. 6012

—, **Wasser-Enthärtung**. Auszug des Gutachtens des CENTRAL ADVISORY WATER COMMITTEE zur Frage der Trinkwasserenthärtung. 45% der Bevölkerung Englands u. Wales werden mit hartem W. versorgt. Die Härte hat keine gesundheitliche Bedeutung, die Frage der Enthärtung ist ausschließlich von wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu entscheiden. Bei mittlerer Härte beträgt der Seifenverlust etwa 4 kg je Kopf u. Jahr, daneben ist noch der Mehrverschleiß der waschbaren Kleidungsstücke infolge der Kalkseifenldg. zu berücksichtigen. Die Wassersteinldg. bedingt einen Mehrverbrauch an Brennstoff, jedoch fallen weit erheblichere Kosten bei der zeitweiligen Reinigung der Heißwasserapparate an. Die Wasserenthärtung im Haushalt erfordert mangels Meßeinrichtungen einen erhöhten Salz- u. Spülwasserverbrauch, ist also teurer als die zentral



im Wasserwerk durchgeführte Enthärtung. Infolge des höheren Salzpreises stellt sich die Austauschenthärtung teurer als die Kalkung. Eine Norm für die wünschenswerte Härte des Trinkwassers läßt sich nicht festlegen. (Water and Water Engng. 53. 19—22. Jan. 1950.)

MANZ. 6012

**Ju. Ss. Rubinow**, *Wasservorbereitung und die Verhältnisse bei Kesselspeisewasser*.

Vf. beschreibt die Methoden der Wasserreinigung mittels Permutit-Filter. Es werden Vorschläge zur Verbesserung des Reinigungseffektes gemacht durch Aufstellung von zweckentsprechenden Geräten. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 23. Nr. 12. 11—15. Dez. 1949.)

ECKER. 6024

**A. L. Abbott**, *Neue Entwicklungen der industriellen Verarbeitung*. Überblick über Fortschritte der Wiedergewinnung u. Verarbeitung von Abfällen u. Abwässern durch Umstellung von Flockungsverf., Anwendung des Ionenaustausches usw. sowie das Verh. synthet. Reinigungsmittel als Grundlage für die Fortentw. der Abwasserreinigung. (South African ind. Chemist 3. 196—200. Okt. 1949.)

MANZ. 6036

**W. Gandenberger**, *Fortschritte der Wasseraufbereitungstechnik in den Vereinigten Staaten von Amerika*. Hinweise auf Besonderheiten der amerikan. Wasserreinigungstechnik, bes. die Schlammkontaktverf. (Accelerator- u. Precipitator-Konstruktion). Schnellfiltertechnik unter Verwendung gröberer Kornes, die Entw. von Anlagen zur Verarbeitung von Kalkschlamm auf Brantkalk für kleinere Mengen (Fluo-Solids-Kalkbrenner mit Raymond-Schnelltrockner). (Z. Ver. dtsh. Ing. 92. 94—95. 1/2. 1950)

MANZ. 6042

**N. D. R. Schaafsma**, *Das Absitzen als Teil der Wasserreinigung*. Die bei der Wasserreinigung anfallenden stark hydratisierten Flocken, die hauptsächlich aus  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  u.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bestehen, gehorchen während des Absitzens bestimmten Gesetzen, für die an Hand zahlreicher Versuche Formeln entwickelt werden, bes. über Beziehungen zwischen der Absatzgeschwindigkeit u. der Konz. des eingedickten Schlammes. Die Grenzen der Gültigkeit dieser Gesetze werden untersucht u. dabei festgestellt, daß die gefundenen Beziehungen sachlich mit den früher von HAZEN (J. Amer. Eng. Soc. 1889. 477) u. von KALINSKE (J. Amer. Wa. er Wrks Assoc. 40. [1948.] 113) aufgestellten übereinstimmen. Die Eigg. u. Bewegungen der einzelnen Schichten im Absatzvers. werden beschrieben u. die Ergebnisse in Zahlentafeln u. Schaubildern mitgeteilt. (Ingenieur [s-Gravnhage] 62. G 1—5. 27/1. 1950.)

PICKER. 6042

**Karl Imhoff**, *Die Gould-Stufenlüftung bei der Abwasserrreinigung mit belebtem Schlamm*.

Bei abgestufter Zuführung des Abwassers zum Belüftungsbecken nach GOULD kann die Anlage bei voller biolog. Reinigung besser wechselnden Belastungen angepaßt werden u. die Abmessungen des Beckens um ein Viertel heruntersetzt werden. Das Verf. kann auch als „hochbelastetes Belebungsverf.“ bei etwa halbem Luftbedarf u. 2std. Lüftungszeit mit 75% Abnahme des BSB als biolog. Teilreinigung angewandt werden, wobei das Belüftungsbecken auf ein Drittel verkleinert u. Vorbecken entbehrt werden können. Jedoch sind Zwischenstufen zwischen schwachbelasteter Belegung mit 3—5 Tagen Schlammalter u. dem hochbelasteten Verf. mit einem Zehntel dieses Schlammalters nicht möglich. (Gesundheitsing. 70. 393—95. Dez. 1949. Essen.)

MANZ. 6042

**W. Husmann**, *Abwässer aus Marinadenfabriken*. Abwässer von Marinadenfabriken enthalten viel Essigsäure, Salz u. erhebliche Mengen gelöster organ. Stoffe. Neutralisation mit mäßigen Mengen Kalkmilch ergibt eine schnell absetzende Flockung; mit größeren Mengen Kalk werden mehr organ. Stoffe, aber unter Bldg. eines sehr voluminösen, wasserreichen Schlammes ausgeschieden; zur Abklärung sind wechselweise betriebene Erdbecken für mehrtägigen Aufenthalt geeignet. Weitergehende biol. Reinigung setzt ausreichende Verdünnung mit Fremdwasser oder durch Rücknahme voraus. (Gesundheitsing. 70. 301—02. Sept. 1949. Essen, Emscher Genossenschaft u. Lippeverband.)

MANZ. 6042

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: **James R. Dudley**, Cos Cob, Conn., V. St. A., *Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis*. Die zu reinigende Fl. (bes. W.) wird zum Entfernen störender Anionen durch ein Bett aus granuliertem, wasserunlös. Kunstharz geschickt. Dessen Herst.: Ein wss. Lösungsgemisch eines *Polyalkylenpolyamins* (bes. Polyäthylenpolyamin) mit einer prim. Aminogruppe u. eines substituierten *1.3.5-Triazins*, das mindestens 2 mit Aminen reagierende (z. B.  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{O-alkyl}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  u. bes.  $-\text{S-alkyl}$ -) Gruppen enthält, wird zur Trockne eingedampft, durch Erhitzen gehärtet u. granuliert. Bes. empfohlen werden als Ausgangsgemische *Tetraäthylenpentamin* (I) mit *Trihiocyanursäure* (II) oder *Melamin* (III) oder *Dithioammeldid* (IV). Beim Eindampfen von I + II entweicht  $\text{H}_2\text{S}$ , von I + III  $\text{NH}_3$  u. von I + IV  $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ . (A. P. 2 467 523 vom 29/12. 1945, ausg. 19/4. 1949.)

SCHREINER. 6025

**Permutit Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Frederick C. Nachod**, Haddonfield, N. J., und **William Wood**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Kationenaustauscher auf Kunstharzbasis*.



Werden gewisse organ. 5-Ringverb. (z. B. Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Furfural) oder deren niedere Polymere (Di- oder Trimere) mit Verb., die einen 6-(Bzl.) u. einen 5-Ring enthalten (z. B. Inden oder Cumaron) gleichzeitig oder anschließend sulfoniert u. in geeigneten Mengenverhältnissen copolymerisiert, so erhält man chem. u. mechan. stabile, unlösl. Kunstharze mit hohem Kationenaustauschvermögen (z. B. H gegen Na gegen Ca u. Mg.), die sich bes. für die W.-Reinigung eignen. Beispiel: 1 (Mol) Inden u. 1 Dicyclopentadien werden mit 120 g 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermischt. Das entstandene Gel wird zerkleinert, bei 80—100° getrocknet u. mit dem 3fachen Gewicht an 20%ig. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Man erhält ein hartes, granuliertes Kunstharz mit hohem Kationenaustauschvermögen. (A. P. 2 469 472 vom 15/3. 1944, ausg. 10/5. 1949.) SCHREINER. 6025

## V. Anorganische Industrie.

**Pennsylvania Salt Manufacturing Co., William K. Earnest und Errol H. Karr, V. St. A.,** *Elektrolytische Erzeugung von Chloraten, besonders Alkalichloraten* aus wss., sauren Lsgg. der entsprechenden Chloride. Man sieht für die mit Cl<sub>2</sub> behandelten sauren Lsgg. eine „Reifungs“-Periode von mindestens 5 Min. vor, ehe man sie in die Elektrolysezellen einführt. Zur Stabilisierung des p<sub>H</sub>-Wertes bedient man sich einer geringen Menge Alkalibichromat. Vorzugsweise wird die Elektrolyseerlösung kontinuierlich der Elektrolysezone zugeführt u. wieder entnommen u. dann jeweils 5 Min. mit gasförmigem Cl<sub>2</sub> behandelt. — Beispiel für die Herst. von NaClO<sub>3</sub>. — Schema. (F. P. 947 497 vom 3/6. 1947, ausg. 4/7. 1949. A. Prior. 12/8. 1946.) DONLE. 6095

**Pennsylvania Salt Manufacturing Co. und Arthur E. Gibbs, V. St. A.,** *Elektrolytische Gewinnung von Chloraten, besonders Alkalichloraten*, aus wss., sauren Lsgg. der entsprechenden Chloride. Der für die Elektrolyse erforderliche Aciditätsgrad wird durch Behandlung mit Cl<sub>2</sub> erreicht, die vor der Einleitung des Elektrolyten in die Elektrolysezone vorgenommen werden soll. — Kontinuierliches Verf. unter Verwendung einer kleinen Menge Bichromat als Puffersubstanz. — Beispiel für die Herst. von NaClO<sub>3</sub>. (F. P. 947 498 vom 3/6. 1947, ausg. 4/7. 1949. A. Prior. 5/6. 1946.) DONLE. 6095

**Pennsylvania Salt Manufacturing Co., Philadelphia, Pa.,** übert. von: **Jerome W. Sprauer, Roslyn, Pa., V. St. A.,** *Herstellung von neutralem Calciumhypochlorit* durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in eine wss. Ca(OH)<sub>2</sub>-Suspension. Um gut filtrier- u. waschbare Kristalle einheitlicher Form u. Größe (tetragonal, Länge 5—25, durchschnittlich 15 μ) zu erhalten, soll bei unter 30 (10—25)° in eine 20—33%ig. Ca(OH)<sub>2</sub>-Suspension das Cl<sub>2</sub> (spätestens vom Zeitpunkt der Sättigung der Lsg. an Ca(OCl)<sub>2</sub>·2,5 H<sub>2</sub>O an) in Mengen von pro Min. 1—2% der zur vollständigen Chlorierung des Ca(OH)<sub>2</sub> erforderlichen Menge eingeleitet werden, so daß die gesamte Chlorierung in ca. 50—100 (von der Sättigung an in ca. 30 bis 60) Min. beendet ist. Während des Ausfällens ist die Ggw. etwaiger SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen möglichst zu unterdrücken, z. B. durch Zugabe der zur Fällung als BaSO<sub>4</sub> erforderlichen Menge (u. eines kleinen Überschusses) BaCl<sub>2</sub>. Ebenso soll der CaCl<sub>2</sub>-Geh. der Suspension während des Fällens weniger als 35 Gewichtsteile CaCl<sub>2</sub> auf 100 Teile W. betragen. — Beispiel: Eine wss., 26,5%ig. Ca(OH)<sub>2</sub>-Suspension wird bis zu ca. 69% chloriert, mit einem geringen Überschuß an BaCl<sub>2</sub> zur Ausfällung von BaSO<sub>4</sub> versetzt u. auf 13° abgekühlt. Dann wird mit pro Min. 1,5% der zur Gesamtchlorierung erforderlichen Cl<sub>2</sub>-Menge weiter chloriert bis zu 95%, u. zwar unter dauernder Kühlung, so daß die Endtemp. 24° beträgt. Während dieser 2. Chlorierung fallen gut ausgebildete Ca(OCl)<sub>2</sub>·2,5 H<sub>2</sub>O-Kristalle (neben einem nur sehr geringen Anteil an Feinem) aus. (A. P. 2 469 901 vom 24/11. 1945, ausg. 10/5. 1949.) SCHREINER. 6131

**Lake Chemical Co., Calumet, Mich.,** übert. von: **Percy J. Rowe, Hubbell, Mich., V. St. A.,** *Herstellung von CuOH und Cu<sub>2</sub>O*. Wss.-ammoniakal. Cu-Carbonatlsgg., die im Liter 30—70 (40) g CO<sub>2</sub>, 35—75 (60) g NH<sub>3</sub> u. 20 g-Sättigung Cu (vorzugsweise 35—40 g, davon ca. 85% als Cu<sup>+</sup> u. ca. 15% als Cu<sup>2+</sup>) enthalten, werden mit NaOH oder KOH geeigneter Konz. u. Menge versetzt, so daß alles Cu<sup>+</sup> als CuOH ausfällt, während alles Cu<sup>2+</sup> in Lsg. bleibt. Der Nd. wird abgetrennt u. kann gewünschtenfalls in üblicher Weise zu Cu<sub>2</sub>O verarbeitet werden. Die zum Fällen zu benutzende Alkalihydroxydlsg. ist so zu bemessen, daß auf 1 Mol CO<sub>2</sub> 0,8—1,5 Mol Alkalihydroxyd bzw. auf 1 lb. Cu<sub>2</sub>O 1—2 lbs. NaOH (oder eine äquivalente Menge KOH) kommen. (A. P. 2 474 497 vom 16/2. 1946, ausg. 28/6. 1949.) SCHREINER. 6141

**Lake Chemical Co., Calumet, Mich.,** übert. von: **Lawrence K. Klein, Hubbell, Mich., V. St. A.,** *Gewinnung von Cu<sub>2</sub>O aus Cu<sub>2</sub>O-CuO-Gemischen*. Metall. Cu wird in bekannter Weise mit einer Cupriammoniumcarbonatlsg., die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Überschuß enthält [z. B. 10—60 (30—40) (g) Cu (davon 90—100% als Cu<sup>+</sup>), 30—100 (60) NH<sub>3</sub>, 20—60 (40) CO<sub>2</sub> im Liter], behandelt, so daß eine Lsg. entsteht, deren Cu-Geh. mindestens zu 70%



als Cu. (der Rest als Cu<sup>++</sup>) vorliegt. Diese Lsg. wird eingedampft, um NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> abzutreiben. Der filtrierte u. (um Oxydation zu vermeiden) sofort getrocknete Rückstand besteht zu 70—92% aus Cu<sub>2</sub>O u. 30—80% aus CuO. Zur Trennung dieses Oxydgemisches wird es mit dem 1,2—3fachen der zum Umsetzen mit dem vorliegenden CuO theoret. erforderlichen Menge einer wss. (5—50 Mol W. je Mol wasserfreie Säure, bei Essigsäure z. B. eine 10—20 Gew.-%ig. Lsg.) Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Oxal-, Wein- oder Milchsäurelsg. bei Temp. zwischen 70° u. dem Kp. der Lsg. behandelt, bis alles CuO, aber prakt. noch kein Cu<sub>2</sub>O gelöst ist. Der aus reinem Cu<sub>2</sub>O bestehende Rückstand wird (bei Temp., bei denen noch kein Cupriacetat aus der Lsg. ausfällt) abfiltriert u. sofort (um Oxydation zu vermeiden) getrocknet, während aus dem Filtrat durch Eindampfen u./oder Abkühlen krist. Cupriacetat gewonnen wird. (A. P. 2 474 533 vom 26/2. 1947, ausg. 28/6. 1949.)

SCHREINER. 6141

**Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhall, Schweiz, Reinigung von flüssigen Metallchloriden von Metallen der 4. Gruppe des Period. Syst. durch Behandlung mit kleinen Mengen solcher organ. Stoffe, die durch die Chloride verkohlet werden.** Die Abtrennung der gereinigten Metallchloride von den die Verunreinigungen enthaltenden Verkohlungsprodd. erfolgt durch Filtration oder Destillation. — 500 g SnCl<sub>4</sub> mit 2,5% V-Chlorid-Verunreinigungen werden mit 5 g Dieselöl 2 Std. gekocht u. dann destilliert. Das Destillat enthält < 0,01% V. — In eine 600 cm<sup>3</sup> fassende Destillierblase werden im kontinuierlichen Betrieb 900 g TiCl<sub>4</sub>, mit Zylinderöl im Verhältnis 200 : 1 gemischt, pro Stde. eingespeist; dabei wird durch Dest. ein TiCl<sub>3</sub> gewonnen mit < 0,01% V u. 0,005% Cr gegenüber 1% V-Chlorid u. 0,3% CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Ausgangsprodukt. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 262 267 vom 26/7. 1947, ausg. 16/9. 1949.)

REICHEL. 6141

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Otto Krause und Max Schiedeck, Zur Kenntnis der keramischen Brennvorgänge 24. Mitt. Steinzeugtöne. Der Einfluß der Brennbedingungen auf die Sinterungsvorgänge** Zwecks Unters. des Einfl. von Brenntemp., Brenndauer u. Ofenatmosphäre wurden fünf verschied. Steinzeugtöne bei Temp. von 900—1400° u. Brennzeiten von 19—1900 Min. in Abstufungen gebrannt u. in einer Versuchsreihe die Ofenatmosphäre von stark reduzierend bis stark oxydierend geändert. Der Fortschritt der Sinterung wurde durch Messung der linearen u. Volumenschwindung mittels Schublehrenmessung von Durchmesser u. Höhe vorgeschliffener Probekörper vor u. nach dem Brand sowie durch Messung der Änderung des Porenraums mittels Wasseraufnahme, Raumgewicht u. spezif. Gewicht festgestellt. Die Sinterungsvorgänge beruhen auf den gleiche Ursachen wie die Strukturänderungen, nämlich auf der Bldg. der schmelzflüssigen Phase u. deren Einw. auf die Restbestandteile der Masse. Die Änderung der Schwindung u. der Porosität ist in bestimmten Temperaturbereichen dem Flußmittelgeh. proportional. Die Ofenatmosphäre hat beträchtlichen Einfl. auf den Fortschritt der Sinterung. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 82. 63—67. 20/11. 1949.)

STEINER. 6216

**Max Hauser, Keramik — Siliciumkeramik — Metallkeramik. Herstellung metallischer Formkörper nach keramischer Arbeitsweise. Metallisch-keramische Materialien.** Die Bedeutung der keram. Massen wird eingeschränkt durch die geringe Zugfestigkeit u. Temperaturwechselbeständigkeit. Einen wesentlichen Fortschritt erzielte man durch Beimischung von Silicium bis zu 70% zu den plast. silicathydrathaltigen Substanzen. Fügt man ähnlich Schwermetalle z. B. Eisen zu, so treten Schwierigkeiten durch die starke Oxydation dieser Pulver auf. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man im Sinne des Gleichgewichtes Oxydation-Reduktion bei Erwärmung in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gasgemischen bei mittleren Temp. zunächst die Oxydation beim Trocknen der Massen ablaufen läßt und dann unter H<sub>2</sub> wieder reduziert. Man kann dann auch billigere Metalloxyde einsetzen. Bei diesen Erzeugnissen kann der Metallgehalt sehr hoch sein (90%), ohne daß die plast. Formbarkeit verloren geht. Gegenüber den Erzeugnissen der Pulvermetallurgie, wo trockene Formgebung unter starken Drücken vorgenommen wird, sind wirtschaftliche Vorteile vorhanden. Außerdem sind nur auf diesem Wege größere Gegenstände herstellbar. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 41—47. 52. 1950. Zürich, ETH.)

FAHLENBRACH. 6216

— **Japanische Anschauungen über die Formel und das Zustandsdiagramm von Zement.** Die Zementformel, welche mit allg. Gültigkeit die größte Menge Kalk angibt, die sich mit den sauren Oxyden verbinden kann, CaO = s · SiO<sub>2</sub> + a · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + f · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + m · MgO + n · SO<sub>2</sub> wird hinsichtlich der Koeffizienten darin nach den Ergebnissen von 11 Forschern angegeben. Die Qualitäten dieser Kombinationen werden besprochen. Abschließend werden einige Punkte u. die Kalk-Sättigungslinie im Zustandsdiagramm der ersten 4 Oxyde diskutiert. (Cement Lime Manufact. 23. 13—17. Jan. 1950.)

SEIDEL. 6222



—, *Die Schaum-Schwimmaufbereitung in der Zementindustrie.* Wenn die nach den üblichen Verff. gewonnenen Rohstoffe für die Herst. von Qualitäts-Portlandzement ungeeignet sind, können sie zweckmäßig durch verschied. Flotationsprozesse verfeinert werden. Auf gleichem Wege gelingt eine Auslese des Materials für die Bereitung von hitze- u. sulfatbeständigen Material. Erwähnt sei u. a., daß *Calcit* durch höhere Fettsäuren an die Oberflächen der Bäder gehoben wird, während Quarz u. dgl. nach unten sinkt. Die aus finnischem Vorkommen derart gewonnenen Abfälle an *Wollastonit* werden von der Glasindustrie verwertet. Weiterhin wird eine Zusammenstellung der bereits für die Zementaufbereitung bewährten Flotationsreagenzien gebracht, eingeteilt in Schäumer, Sammler oder Heber (Collecting reagents or promoters), Verteiler (Dispersers) und Füllungsmittel (Depressors), sowie deren besonderen Anwendungszwecke. — Abschließend werden die chem. u. mechan. Theorie der Flotation diskutiert. (Cement Lime Manufact. 23. 1—4. Jan. 1950.)

SEIDEL. 6222

—, *Zusammenstellung und Überwachung der rohen Klinker-Mischungen.* Beschreibung der verschied. mechan. Verff. für die Bereitung der gewünschten Kompositionen u. der Überwachung dieser mittels moderner analyt. Methoden. (Cement Lime Manufact. 23. 9—12. Jan. 1950.)

SEIDEL. 6222

—, *Methoden zur Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes von Zement.* Man wiegt 1 g Zement ein, fügt 25 cm<sup>3</sup> W. hinzu u. zers. durch tropfenweise Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> konz. HCl unter Schütteln. Bei anschließendem raschen Erhitzen bis dicht an den Kp. wird reiner Zement eine klare Lsg. ergeben, die von gelb nach orange übergeht. Filtrieren, 5 mal mit sd. W. auswaschen. Um einen Anteil von niedergeschlagenem SiO<sub>2</sub> wieder zu lösen, wird 4—5 mal mit je 100 cm<sup>3</sup> einer kalten, 2%ig. NaOH, 2 mal mit sd. W., 2 mal mit 0,7%ig. HCl u. 5 mal mit sd. W. gewaschen. Filter getrocknet, verascht u. gewogen. — Bei vergleichender Analyse von 12 Sorten gebrannter Portland-Zemente nach dieser neuen (rumän.) u. der älteren deutschen Meth. zeigten sich Unterschiede von nur einigen Hundertstel %, die innerhalb der Fehlergrenze liegen. (Cement Lime Manufact. 23. 18—19. Jan. 1950.)

SEIDEL. 6252

Reynolds Metals Co., Richmond, Va., übert. von: Arthur F. Johnson, Cambridge, Mass., V. St. A., *Feuerfestes Erzeugnis*, bestehend aus einer Mischung von 60—85 (%) AlN u. 10—20 eines Bindemittels, z. B. CaF<sub>2</sub> oder Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Rest aus bis 5 Kohle u. Al-haltigem Material, wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> u. Al. Zur Herst. wird ein Gemenge von Al-Pulver 10—20 Kohle u. dem Bindemittel auf ca. 1000° in einer N<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre unter Umwandlung des Al erhitzt, bis die M. 60—85 AlN enthält. Gegebenenfalls kann auch das AlN gesondert hergestellt, dann mit dem Bindemittel gemischt u. gebrannt werden. Das Material eignet sich zur Herst. von Tiegeln, Öfen, Gießpfannen u. anderen Gefäßen für Salzschmelzen u. zur Behandlung u. Erzeugung von Al. (A. P. 2 480 473 vom 10/12. 1945, ausg. 30/8. 1949.)

REINHART. 6219

Reynolds Metals Co., Richmond, Va., übert. von: Arthur F. Johnson, Cambridge, Mass., V. St. A., *Feuerfestes Erzeugnis* bestehend aus ca. 15—50 (%) AlN u. 50—85 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es wird durch Zusammenschmelzen der Bestandteile bei etwa 2000—2300° erzeugt u. die Schmelze in Formen gegossen. Durch Zusatz von Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> in Mengen bis 20% kann die Schmelztemp. erniedrigt werden. Die gegossenen Körper werden zur Verhinderung der Entstehung von Spannungen getempert, sie eignen sich bes. als Schmelzgefäße bei der Gewinnung des Al durch Elektrolyse. (A. P. 2 480 475 vom 12/3. 1946, ausg. 30/8. 1949.)

REINHART. 6219

Ateliers de Constructions Mécaniques de Vevey, S. A., Vevey, Schweiz, *Zementherstellung.* Den Zementrohstoffen wird soviel W. zugesetzt, daß der Wassergeh. des entstehenden Schlammes über 43% beträgt. Hierauf wird ein Teil des W. durch Zentrifugieren wieder entfernt u. die M. gebrannt. — Zeichnungen. (Schwz. P. 260 042 vom 8/8. 1945, ausg. 1/7. 1949.)

HANS HOFFMANN. 6223

Lz Elsworth Greene, Unkegon, Mich., V. St. A., *Feuerfester Kittmörtel* aus 10 (Gewichtsteilen) gemahlenem feuerfestem Ton, 1 Rückstand der HNO<sub>3</sub>-Bereitung aus Chilisalpeter, 1 Salz, 1 gemahlenen Kies- oder Sandstrahlgebläsesand u. 1 eisenhaltigem Füllmaterial (< 1/20 Gewichtsmenge der Summe der Gewichtsteile der anderen festen Bestandteile). Die Menge des Wasserzusatzes richtet sich nach der gewünschten Dicke des Mörtelbreies. Eine Vermischung des Kittmörtels ist nicht erforderlich, da die Rk. zwischen HNO<sub>3</sub>-Rückstand, eisenhaltigen Füllstoffen u. W. die Mischung ähnlich in Bewegung bzw. zum Wallen bringt, wie es Hefe in der Maische tut. Dieser Kittmörtel ist widerstandsfähig gegen Oxydation, bildet eine feuerfeste Verkittung zwischen Ziegeln u. ist in seiner Herst. sehr wirtschaftlich. (A. P. 2 472 206 vom 28/2. 1948, ausg. 7/6. 1949.)

BEWERSDORF. 6227



Hermann Bollenbach, Keramische Rechentafeln zum Gebrauch in den Laboratorien der Ton-, Glas- und Email-Industrie. 3.—4. Aufl. Halle/S.: Knapp. 1950. (112 S. m. Reg.) 8°. DM 6,20.

Otto Graf, Die Eigenschaften des Betons. Versuchsergebnisse u. Erfahrungen zur Herstellung u. Beurteilung des Betons. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1950. (XII + 318 S. m. 359 Abb. u. 63 Zahlentaf.) 4°. DM 36,—.

## VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

W. U. Behrens, *Über die Begriffe Pflanzennährstoff und Düngemittel*. Aus der Begriffsbest. eines chem. Wachstumsfaktors u. den inneren Ursachen der Vegetationsbeeinflussung ergibt sich eine neue, von der früheren abweichende, Einteilung in Pflanzennährstoffe, Stoffwechsel- u. Substratbeeinflusser. — Beispiele u. Erläuterungen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 46. 138—42. 1/7. 1949. Brunsbüttelkoog, Agrikulturrechem. Abt. d. Kali-Chemie A.G.) FAHRENHOLZ. 6270

S. Goy, *Agrikulturrechemie und Landwirtschaft*. Würdigung der bisherigen Leistungen der Agrikulturrechemie u. der Bodenkunde sowie Hinweis auf noch offenstehende Fragen auf dem Gebiete der Mobilisierung der Bodenphosphorsäure, der Kolloidchemie u. hinsichtlich der Rolle der Spurenelemente. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 45. 89—96. 1/7. 1949. Leipzig-Möckern, Landes-Vers.-Station.) JACOB. 6300

E. Welte, *Humus und Klima*. Den klimat. Bodentypen entsprechen charakterist. Humustypen, für welche die Beziehung gilt: organ. Ausgangsstoffe—mineralisierte Anteile = Humus. Der horizontalen Verteilungsfunktion der Humusmenge kann eine vertikale Verteilung gegenübergestellt werden; die gesamte Humusmenge ist dann das Flächenintegral der einzelnen Schichtelemente für die gesamte humusführende Bodentiefe. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 46. 244—78. 1/7. 1949.) JACOB. 6300

G. Ruschmann und L. Pozdena, *Bedeutung der Krumentiefe*. Vff. berichten über die Ergebnisse mehrjähriger Verss. mit organ. u. mineral. Düngern, die auf 2 humusarmen Böden (Sandboden u. lehmiger Sandboden) in verschied. Tiefe angewandt wurden. Die Eigg. der Krume wurden bes. durch organ. Düngung verbessert. Physikal. u. chem. Veränderungen kamen im Nährstoff- u. C-Geh., Wärmehaushalt, Oberflächen-Rkk., physiol. Feuchtigkeit u. CO<sub>2</sub>-Produktion des Bodens zum Ausdruck. Biol. ergab die Düngung mit Moorerde eine deutlich erhöhte Bodentätigkeit ohne nennenswerten Unterschied zwischen den Krumentiefen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 46. 61—87. 1/7. 1949. Ehem. Inst. für Bodenkunde u. Pflanzenernährung, Landsberg/Warthe.) FAHRENHOLZ. 6304

F. J. Young, *Kobaltsulfat — seine Wirkung bei einer Schafherde*. Bei nicht seuchenartigem Schafsterben ist eine Unters. des Weidelandes auf Co dringend erforderlich. Bei Co-Mangel gibt man eine Beidüngung von 2 lbs CoSO<sub>4</sub>/1 acre. (Scott. J. Agric. 29. 35 bis 38. Sommer 1949. Congerth, Kirkgunzlon.) GRIMME. 6304

K. N. Lal, S. N. S. Srivastava und H. S. Pathak, *Untersuchungen über Wachstumsphysiologie. Einfluß der Gabezeit von Stickstoff auf den Ertrag und die Saftqualität von Zuckerrohr*. Die Verss. ergaben, daß geteilte N-Gaben der Entwicklung der Zuckerrohrpflanzen sehr dienlich sind. Wachstum, Längenentwicklung u. Saftqualität werden positiv beeinflusst. (Trop. Agric. 26. 51—53. Jan./Juni 1949. Benares, Hindu Univ.) GRIMME. 6308

G. D. Kraemer, *Gesarol zum Schutz von Insektensammlungen*. (Anz. Schädlingskunde 22. 190. Dez. 1949.) NOUVEL. 6312

Ortwin Sandler, *Aktuelle Fragen zur Kartoffelkäferbekämpfung*. Vf. bringt Vorschläge zum Neuaufbau eines wirksamen Kartoffelkäfer-Abwehrdienstes, berichtet über Anlegen von Fangstreifen u. über Zeitpunkt der chem. Totalbehandlung. Vf. hält die Zeit, in der sich die meisten Kartoffelkäferlarven im L<sub>2</sub>-Stadium befinden, für am günstigsten u. 3 Totalbehandlungen in Abständen von etwa 14 Tagen für ausreichend. Da Kartoffelkäfer Ende Juli/Anfang August Fraß einstellen, ist zu dieser Zeit die Anwendung von staubförmigen Kontaktgiften (DDT- oder Hexa-Mittel einzeln oder kombiniert) günstiger u. einfacher als Spritzen des Fraßgiftes Kalkarsen. Von letzterem genügen statt 800 Liter 600 Liter Brühmenge CL 300/ha. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst 3. 50—53. März-April 1949. Erfurt, Thür. Pflanzenschutzamt.) DÖRRING. 6312

T. Small, *Kartoffelkäfer in Jersey 1948*. Der Befall mit Kartoffelkäfern war wegen der drast. Abwehrmaßnahmen sehr gering. Am besten bewährte sich zweimaliges Bestäuben mit 5%ig. DDT. (Agriculture [London] 56. 115—16. Juni 1949. Jersey, States Mycologist.) GRIMME. 6312

H. W. Thompson, *Der Kartoffelwurzelalawurm (Heterodera rostochiensis Woll.) im Vereinigten Königreich*. Zur Bekämpfung des Schädlings kommt vor allem Bodenbehand-



lung mit Calciumcyanid vor dem Auslegen in Frage. (Emp. J. exp. Agric. 17. 60—71. Jan. 1949.) GRIMME. 6312

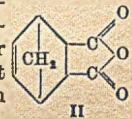
Hermann Peters, *Tierische Schädlinge im Schlachthof- und Molkebetrieb*. Wissenschaftliche Grundlagen u. prakt. Aufgaben. Bekämpfung von Insekten u. Nagern. (Wiss. Prax. Schlachthofwes., Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg. Konservier. 1. 31—32. Febr. 1949.) v. KRUEGER. 6312

Sven Gunnar Nordengren, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von phosphorsäurehaltigen Düngemitteln*. Man vermischt ein phosphorsäurehaltiges Material u. eine Mineralsäure rasch in einem Mischbehälter, führt das Gemisch dann in einen Verfestigungsraum u. entfernt die M. aus diesem, wenn sie fest geworden ist. Nachdem sie in einer besonderen Kammer gereift ist, kann sie kontinuierlich einer Mahlvorr. zugeleitet werden. Die Mischung soll einige Sek., die Verfestigung nicht mehr als 20 Min. u. die Reifung 1—3 Stdn. dauern. — Während der Verfestigung wird die M. langsam zum Ausgang des Behälters befördert, wobei Rühr- oder Knetwrkg. vermieden werden soll. Man verwendet rotierende Schaufeln aus Gußeisen. — Der Boden der Reifungskammer besteht aus einem Förderband. — Kontinuierlicher u. vollautomat. Betrieb. — Zeichnung. (F. P. 946 988 vom 21/5. 1947, ausg. 20/6. 1949. E. Prior. 29/5. 1946.) DONLE. 6283

Donato Casavola, Italien, *Industrielle Bereitung von Humus-Calciumphosphat*. Man trocknet u. pulvert an Huminsäure reichen Torf oder Lignit u. behandelt ihn dann mit  $H_2SO_4$  (4—7%). Nachdem man die M. angeteigt hat, läßt man sie 2—3 Tage stehen, vermischt sie mit pulverförmigem  $Ca(OH)_2$  u. gibt zu der schwach alkal. M. (huminsäurem Ca) 40—50% Mono-Ca-Superphosphat (ca. 20%  $P_2O_5$ ). Der Torf oder Lignit kann auch ohne vorhergehende Behandlung mit  $H_2SO_4$  Mono-Ca-Superphosphaten bei ihrer Herst. in der letzten Phase der Einw. von  $H_2SO_4$  auf natürliche Phosphate zugefügt werden, usw. — *Düngemittel*. (F. P. 945 961 vom 29/4. 1947, ausg. 19/5. 1949. It. Prior. 13/3. 1947.) DONLE. 6283

McKesson & Robbins, Inc., Bridgeport, Conn., übert. von: Allan L. Omohundro, Wilton, Franz M. Neumeier, Fairfield, Conn., und Benjamin R. Zeitlin, Bronx, N. Y., V. St. A., *Insektenabweisendes Mittel*. Es ist ein festes Gel aus alkoh. Seife u. enthält als wirksamen Bestandteil 20—50, bes. 30 Gew.-% Dimethyl-o-phthalat u. 2-Äthyl-1,3-hexandiol sowie gegebenenfalls Dimethylcarbobutoxyhydroxyron, Phenylcyclohexanol u. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol (wobei die Menge jeder dieser Verb. innerhalb des Prozentbereiches des wirksamen Bestandteiles von 0—100% variiert), ferner 9 bis etwa 30, bes. 30% eines etwa 91%ig. Alkoholes als Lösungsm. für den wirksamen Bestandteil, ca. 20% Seife, z. B. Na-Stearat, zur Verfestigung u. etwa 3—4% W. (außer dem im Alkohol enthaltenen) zum Durchscheinendmachen der M. sowie gegebenenfalls etwa 12% Glycerin. Das Mittel (gegebenenfalls parfümiert u. gefärbt) ist durchscheinend, in den üblichen Temperaturgrenzen beständig, nicht brüchig, läuft nicht aus u. läßt sich leicht auf die Hautfläche auftragen; es wirkt zuverlässig gegen Insekten, wie Moskitos, Flöhe, Fliegen oder Mücken. — 3 Beispiele. (A. P. 2 465 470 vom 11/1. 1947, ausg. 29/3. 1949.) RAETZ. 6313

Frank J. Sowa, Cranford, N. J., und Arthur Schwerdle, New York, N. Y., V. St. A., *Insektenabweisendes und -tötendes Mittel*, bestehend aus einem Gemisch des Dimethylesters der Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (I) u. einer Substanz, die auf Insekten durch Kontaktparalyse u. Nervenlähmung einwirkt, z. B. Phthalsäuredimethylester, 1,1-Dimethyl-1,2-dihydro-5-carbobutoxy- $\gamma$ -pyron, p,p'-Dichlordiphenyltrichloräthan. Das Gemisch wird zweckmäßig in Gemeinschaft mit einer festen, fl. oder gasförmigen Trägersubstanz angewandt. — I wird hergestellt aus 980 (g) Maleinsäureanhydrid u. Cyclopentadien in benzol. Lsg. durch Erhitzen unter Rückfluß. Dabei entsteht zunächst das I-Anhydrid (II), F. 164°, das mit  $CH_3OH$  in Ggw. von  $H_2SO_4$  I-Dimethylester liefert. (A. P. 2 471 790 vom 26/4. 1945, ausg. 31/5. 1949.) F. MÜLLER. 6312



F. Stellwaag, Schädlingbekämpfung im Weinbau. 2., erw. Aufl. Stuttgart, z. Z. Ludwigsburg: Ulmer. 1949. (112 S. m. 74 Abb.) 8° = Grundlagen u. Fortschritte im Garten- u. Weinbau. H. 24. DM 3 85.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

J. B. Caine, *Richtig gesetzte Steiger*. Wesentlich sind richtige Lage u. ausreichende Dimensionierung. Es werden Methoden behandelt, um außer Makrolunkern vor allem bei Legierungen mit Entstarrungsintervall dispers um die Mittellinie auftretende Mikrolunker zu vermeiden. Es wird eine rechnerische Beziehung zur Ermittlung der Dimensionierung von Steigern aufgestellt. — Schrifttum. (Amer. Foundryman 15. Nr. 3. 46—55. März 1949. Lockland, Ohio; Sawbrook, Steel Castings Co.) KRÄMER. 6382



E. D. Boyle, *Warmhalten der Steiger durch Kieselgur*. 1700 g Kieselgur, 340 g Bentonit, 160 g Phenolharz verdünnt mit 240 g A. u. 2 Liter W. werden im Mischer durchgearbeitet. Aus der M. werden Kappen für Saugmasseln, Manschetten für Steiger, Kragenkerne usw. aufgestampft, 30–60 Min. im Ofen getrocknet u. dann in die Form an Stellen eingelegt, an denen das Metall fl. gehalten werden soll. Manschetten u. Kragenkerne werden vielfach von gestampften Rohren auf Länge abgesägt. Zum Teil ist eine mehrmalige Verwendung möglich. Sind die Körper beschädigt, werden sie gemahlen u. auf warmzuhaltende Steiger aufgestreut. Die Verwendung als Formstoff wird angedeutet. Wrkg. u. Verwendung wird an zahlreichen Beispielen ausführlich erläutert. — Schrifttum. (Amer. Foundryman 15. Nr. 2. 45–50. Febr. 1949. Puget Sound Naval Shipyard.)

KRÄMER. 6382

Hugo Brielmaier, *Fliegwerkstoffe und DIN-Normen*. Übersicht über die am häufigsten vorkommenden Fliegwerkstoffe (Flw.). Erörtert werden *Stähle* u. *Gußeisen* (Flw. 1000–1999), andere *Schwermetalle* (Flw. 2000–2999) u. *Leichtmetalle* (Flw. 3000–3999). Die Flw. werden mit den entsprechenden DIN-Werkstoffen verglichen oder es werden, falls ein entsprechender DIN-Werkstoff nicht vorhanden ist, die wichtigsten Legierungsbestandteile u. der Hauptverwendungszweck angegeben. (Technik 4. 471–75. Okt. 1949. Göppingen/Württ.)

HABEL. 6388

—, *Die Herstellung des Elektrostahls in Großbritannien*. Umfassender Bericht. Die Konstruktionsmerkmale von 30 engl. Lichtbogenöfen (Gesamtzahl 185) werden in einer Tabelle mitgeteilt. Der Betrieb eines Lichtbogenofens wird mit dem eines Induktionsofens verglichen. Die Bedeutung des Zellbogenofens für Gießereien wird erörtert. Es wird insbesondere auf die Verwendung von O<sub>2</sub> hingewiesen, der zum Entkohlen bei Baustählen bzw. bei hochchromhaltigen korrosionsbeständigen Stählen dient. (J. Iron Steel Inst. 162. 57–78. Mai 1949.)

RÜDIGER. 6408

F. Rapatz, *Übersicht über die Anforderungen an warmfeste Metalle und die heute möglichen Lösungen*. Nach Erörterung der Anforderungen an warmfeste Werkstoffe, des Begriffs u. der Bewertung der Warmfestigkeit, Dauerstandfestigkeit u. Dauerhaltbarkeit u. des Einfl. von Legierungszusätzen u. des Gefügebauaufbaues auf die Warmfestigkeitseigg. von Bau- u. Werkzeugstählen werden besprochen das Verh. u. die Beurteilung warmerfester *Stähle* unter Wechselbeanspruchung, die Warmarbeit, Prüfung u. Bewertung warmerfester Schnellschnittstähle u. die Warmfestigkeit, das Wärmeleitvermögen u. die Wärmeausdehnung der gebräuchlichen *Metalle*, *Legierungen* u. *Stähle*. Ferner wird eingegangen auf die Zunderbeständigkeit u. die Korrosionsbeständigkeit der *Sonderstähle* gegen Gase, die Verbindbarkeit warmerfester Stoffe sowie auf galvan. *Überzüge* u. Diffusionsbehandlungen zur Erzielung hitzebeständiger *Überzüge*. (Arch. Metallkunde 3. 387–93. Nov. 1949.)

HABEL. 6408

M. Je. Blanter, *Verfahren zur Bestimmung der kritischen Härtungsgeschwindigkeit*. Ausgearbeitet wird ein einfaches Verf. der experimentellen Best. der krit. Härtungsgeschwindigkeit auf Grund der Ergebnisse einer Stirnflächenprobe auf Durchhärtungsfähigkeit. Die Veränderung der Härte in Abhängigkeit von der Entfernung zur Probenstirnfläche wird graph. aufzeichnet u. der Abstand bis zum Ende der Martensitzone auf Grund des bekannten Wertes von der Entfernung bis zur polymartensit. Zone bestimmt. Aus den Kurven geht hervor, daß Mo am intensivsten die krit. Härtungsgeschwindigkeit erniedrigt, u. zwar von 150 auf 4,2 Grad/Sek. bei einer Erhöhung des Mo-Geh. von 0,01 auf 0,74% in einem Stahl mit 0,4 (%) C, 0,6 Mo u. 3,5 Ni. Nach Mo folgen weiter C, Si, Mn u. Ni. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1077–79. Sept. 1949. Moskau. Luftfahrt-Inst.)

HOCHSTEIN. 4610

I. F. Afonski, *Diagramm zur Bestimmung der Durchhärtungsfähigkeit von Stahl auf Grund der kritischen Härtungsgeschwindigkeit*. Es wird ein Verf. zur Best. der Durchhärtungstiefe von Stahlzylindern bei ihrer Abkühlung in W., Mineralöl u. ruhiger Luft vorgeschlagen. Auf Grund von Untersuchungsunterlagen u. Literaturangaben werden Kurven aufgestellt, die die Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit der Probenmitte von ihrem Durchmesser bei Abkühlung in W., Öl u. ruhiger Luft erkennen lassen. Außerdem lassen sich aus den Kurven der krit. Querschnitt der Proben u. die Größe der krit. Härtungsgeschwindigkeit bestimmen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1074 bis 1077. Sept. 1949. Sibir. Holztechn. Inst.)

HOCHSTEIN. 6410

W. E. Bardgett und F. Gartside, *Der Einfluß eines unterschiedlichen Siliciumgehaltes auf die Eigenschaften von Silicium-Mangan-Federstahl*. Mn-Si-Federstähle mit 0,55 bis 0,60 (%) C, 0,85–1,0 Mn und verschied. Si-Gehh. von 0,50–2,64 werden untersucht. In einer Ofenatmosphäre von 1000° wirkt ein hoher Si-Geh. der Randentkohlung entgegen. Die Härteemp. bei Härtung in Öl liegt bei 850–875°, mit höheren Si-Gehh. steigt die Härte etwas an. Stähle mit hohem Si-Geh. verlangen für die gleiche Festigkeit



eine höhere Anlaßtemperatur. Die Ermüdungsfestigkeit u. Kerbempfindlichkeit waren bei niedrigen S-Gehh. schlechter. Die besten Werte werden bei 1,5—2,0 Si erhalten. (Metallurgia [Manchester] 39. 171—77. Febr. 1949. Versuchs- u. Forschungsanstalt, United Steel Companies Ltd.) STEIN. 6410

**H. Bröking, Britische Kupfersorten und -legierungen.** Überblick. (Metall 3. 254—56. Aug. 1949. Berlin.) HABEL. 6432

**Friedrich Vogel, Die Grundlagen der wirtschaftlichen Verarbeitung von Rotschlamm.** Beim Aufschluß von Nauxit führt die Silicatbildung noch zu einem zu großen Verlust an Aufschlußmitteln u. an  $Al_2O_3$ , die beide in den Rotschlamm gehen. Die Gewinnung von  $TiO_2$  aus dem Schlamm bzw. seine Verarbeitung wird erst dann wirtschaftlich, wenn es gelingt, die Silicatbildung zu verhindern oder mindestens zu verzögern, so daß ein an  $Na_2O$  u.  $Al_2O_3$  armer Schlamm erhalten wird. Da ein derartiger Schlamm heute noch nicht erzielt werden kann, muß die prakt. Rückgewinnung von  $Na_2O$  u.  $Al_2O_3$  nach folgendem Arbeitsschema vorgenommen werden: Sulfidierung des Schlammes mittels Alkalisulfid unter Druck bei erhöhter Temp.; Filtrieren des ungelösten Rückstandes; Füllen von  $SiO_2$  mit Kalk; Filtrieren von  $SiO_2$  u. Auswaschen; Lösen von FeS mit verd. HCl aus dem vorgenannten Rückstand; Gewinnung von Fe auf elektrolyt. Wege u. Regenerieren von HCl; Trocknen des nach Extraktion mit HCl verbliebenen  $TiO_2$ -Konzentrates. (Metall 3. 223—25. Juli; 260—62. Aug. 1949. Freiberg/Sa.) MEYER-WILDHAGEN. 6442

**Doris Kuhlmann, Georg Masing und Joseph Raffelsieper, Zur Theorie der Erholung.** Vff. nehmen an, daß eine plast. Deformation von Versetzungen hervorgerufen wird, die an einer begrenzten Anzahl von Zentren gebildet werden, u. daß die Erholung durch die Auflösung der Versetzungen nach der Entlastung zustande kommt. (Z. Metallkunde 40. 241—46. Juli 1949. Göttingen, Inst. für allg. Metallkunde.) HABEL. 6480

**Gotthold Becker, Fritz Harders und Heinz Kornfeld, Ermittlung der Oberflächenspannung geschmolzener Metalle aus der Form ruhender Tropfen.** Nach dem Verf. des ruhenden Tropfens wurden die Oberflächenspannungen von geschmolzenem *Roheisen* bei 1100—1200° im Hochvakuum, von *Elektrolytkupfer* bei 1150—1450° u. von *Carbonyl-eisen* bei 1510—1700° unter Argon ermittelt. Die Bestimmungsart erweist sich als geeignet u. führt zu Werten, die mit denen des bisher angewendeten Verf. des größten Blasen-drucks vergleichbar sind. Die gefundenen Temperaturabhängigkeiten der Oberflächenspannungen decken sich bei *Roheisen* mit früheren bekannten Angaben; die Abhängigkeit bei *Cu* wurde als wesentlich geringer ermittelt, u. zwar in der gleichen Größenordnung wie bei anderen reinen Metallen u. Legierungen. Die Oberflächenspannung von *Carbonyleisen* liegt bei etwa 1370 dyn/cm mit einer Streuung der Einzelwerte um etwa  $\pm 5\%$ . Eine Temperaturabhängigkeit im Bereich von 1510—1700° wurde nicht beobachtet. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 363—67. Nov./Dez. 1949. Dortmund-Hörde, Hüttenwerk Hörde, AG.) HABEL. 6480

**A. H. Sully, Neues Kriechfestigkeitsprüfverfahren.** Berichtet wird über eine neue Meth. u. ein neues Gerät zur Unters. der Druckfestigkeit hochschm. Legierungen, bes. von Ni-Cr-Legierungen, unter Verwendung kleiner Prüfkörper. Man kann bei Beanspruchungen bis zu 10 t/in<sup>2</sup> (14 kg/mm<sup>2</sup>) u. Tempp. bis zu 1000° arbeiten. Nach dem Verf. wird auch die Kriechfestigkeit von durch Schmelzen erhaltenem  $SiO_2$  u. gesintertem  $Al_2O_3$  untersucht. (Metal Ind. [London] 75. 491—92. 9/12. 1949.) GEISSLER. 6480

**D. W. Pashley, Oberflächenform von Metallkristallen.** Durch die Best. der Beugung von Elektronenstrahlen an der Oberfläche von Metallkristallen kann die Ausbildung (z. B. die Rauheit) der Oberfläche ermittelt werden. An ungeätzttem u. geätzttem Bleiglanz u. an mit  $HNO_3$  geätzttem Ag-Kristall wird das Verf. näher erläutert. (Metal Ind. [London] 75. 557—60. 30/12. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6480

**Heinrich L. Hilbert, Fließpressen — Schriftumsangaben.** Für das Fließpressen oder Kaltspritzen eignen sich *Leichtmetalle*, bes. Rein-Al, Al-Mg-, Al-Mg-Si- u. Al-Cu-Mg-Legierungen, u. auch *Stahl* in Siemens-Martin-Qualität mit bis zu 0,2% C. (Werkstatt u. Betrieb 82. 377—79. Okt. 1949. Berlin.) HABEL. 6490

**Günter Denkhau, Über Veränderungen des Werkstoffs bei Dauerbeanspruchung von gedrückten und ungedrückten Gewinden aus Stahl.** Durch örtliche oder im ganzen Werkstück hervorgerufene plast. Verformung kann die Ribbildung, von der ein Dauerbruch ausgeht u. die an der Oberfläche an der Stelle der größten Spannungsspitze eintritt, vermindert oder verhindert werden. — Ausführliche Schriftumsangabe. (Werkstatt u. Betrieb 82. 355—63. Okt. 1949. Karlsruhe.) HABEL. 6490

**G. Oehler, Tiefziehfehler, ihre Ursache und ihre Beseitigung.** Überblick. Die wichtigsten Fehler werden an Hand von Abbildungen erläutert; es werden die äußeren Merkmale der Fehlererscheinungen, die Fehlerursachen u. die entsprechenden Maßnahmen zur Fehler-



verhütung angegeben. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 230—35. 12/5. 1949. Hannover.)  
HABELL. 6490

Helmut Krainer und Bruno Tarmann, *Die Erstarrung des Stahles beim Stranggießen*. (Stahl u. Eisen 69. 813—19. 10/11. 1949. Kapfenberg, Gebr. Böhler & Co., AG.)

HABELL. 6490

H. W. Greenwood, *Hart- und Weichlöten*. Das Lotmaterial, wie Cu, Bronze, Pb-Sn-Legierungen mit 63% Sn Rest Pb, Ag- oder Zn-Legierungen, Messing mit 50 (%) Cu, Rest Zn oder 66 Cu Rest Zn oder Fe-Legierungen mit Ni, Co u. W oder Mo wird in Pulverform verwendet. Das Pulver wird mit Cellulose oder mit einem flüchtigen Lösungsm., das keinen Rückstand hinterläßt, zu einer Paste verarbeitet, auf die zu lösenden Teile aufgebracht. Cu kann auch aufgespritzt werden. Gelötet wird in inerte Atmosphäre. (Metal Ind. [London] 75. 191—92. 2/9. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 6504

Ralph Melaney, J. H. Doak und Stanton T. Olinger, *Die Praxis des Hartlöten*. Das Löten von Metallen mit Cu, Cu-Legierungen u. Ag-Legierungen wird besprochen. Bes. wird das Hartlöten von Legierungen, Anwendung, Vorbereitung, Erhitzung, Flußmittel u. Reinigung erläutert. (Steel 124. 56—59, 90—91. 10/1. 1949.)

G. RICHTER. 6504

Friedrich Erdmann-Jesnitzer, *Beitrag zur Hartlötung von Baustahl mit Kupfer-Phosphorlot*. Aus Schlißbildern u. Mikrohärtmessungen an einer Lötstelle an C-Stahl St. 37.11 mit einer Cu-P-Legierung mit 6% P als Lot ergab sich, daß P aus dem Lot unter Bldg. einer harten Zwischenschicht aus Fe<sub>3</sub>P-Kristallen in den Stahl hineinwandert. Auch eine weitere Diffusionszone zeigte erhöhte Härte der  $\alpha$ -Kristalle infolge eindiffundierten P. Innerhalb dieser Zone war das Perlitgefüge nicht verändert. Die Diffusion des P ging transkristallin vor sich. Ein Einfl. der Korngrenzen auf die Diffusionsgeschwindigkeit war nicht zu erkennen. — Im übrigen war die Lötung einwandfrei gelungen. (Metall 3. 186—87. Juni 1949. Freiberg/Sa.)

GEISSLER. 6504

G. L. I. Bailey und H. C. Watkins, *Lote mit Harzkern*. Berichtet wird über Punkt-schweißvers. zur Ermittlung des Haftens von Lot an 0,005 in. (etwa 0,12 mm) starken Cu-Blechen mit oxyd. bzw. kathod. in alkal. Lsg. u. Aceton gereinigter Oberfläche unter Verwendung von gewöhnlichem Lotdraht bzw. von Lotdraht mit Harzkern, wobei die Lotlegierungen 20, 40, 50 u. 60% Sn enthalten. Ferner wird die Wrkg. aktivierter Harz-Alkohol-Flußmittellsgg. auf das Benetzen der Cu-Block-Proben durch das Lot erörtert. Die Harzlgg. sind mit Lsgg. von salzsaurem Anilin, o-Toluidin u. Hydrazin versetzt. Aus den Unters. geht im wesentlichen hervor, daß gewöhnliches Lot schlechter auf dem Cu-Blech haftet als Lot mit Harzkern, daß ferner bei Ggw. von aktivierten Flußmittellsgg. sowohl bei gereinigter Cu-Oberfläche als auch bei oxyd. Oberfläche ein besseres Halten festzustellen ist u. daß unter den aktivierenden Mitteln das Hydrazin die beste Wrkg. ausübt. Bei mit Cd bzw. Zn plattiertem Stahl haftet das Lot besser an dem mit Cd plattierten Stahlproben. (Metal Ind. [London] 75. 551—54. 30/12. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 6504

K. Krekeler, *Neue Schweißverfahren für die Fertigung*. Überblick über das Verschweißen thermoplast. Kunststoffe, das Flammenpolieren von Kunststoffen, die Schweißverff. bei der Herst. von Schnelldrehstahlwerkzeugen, das Einlegeschweißverf., ELIN-HAFERGUT-Verf., Metallspritzen u. das Beton- u. Schmelzbohren. (Schweißen u. Schneiden 1. 189—93. Nov. 1949. Aachen.)

HABELL. 6506

W. Hummitzsch und A. Schmidt, *Das selbsttätige Schweißen von rost- und säurebeständigen Blechen*. Besprochen wird das ELIN-HAFERGUT-Verf. unter Verwendung der BÖHLER-Elektrode „Fox SAS 4“ mit einem Kerndraht aus einem rost- u. säurebeständigem Stahl mit ca. 0,1 (%) C, 19 Cr, 9 Ni, 2,5 Mo u. 0,8 Nb. (Werkstoff u. Betrieb 82. 318—20. Sept. 1949. Kapfenberg.)

HABELL. 6506

—, *Schweißen plattierter Stahlbleche*. An verzinneten bzw. mit Sn-Zn-Legierungen überzogenen Blechen lassen sich brauchbare Punktschweißungen herstellen, sofern man die Schweißmaschine richtig einstellt u. die Elektroden sorgfältig überwacht. Bei den mit reinem Sn überzogenen Blechen ist die Elektrodenlebensdauer weit geringer als bei den mit Sn-Zn-Legierungen überzogenen. Auch scheint der Zn-Geh. die Schweißbarkeit der Bleche zu verbessern. (Metal Ind. [London] 75. 353. 21/10. 1949.)

GEISSLER. 6506

L. Wolff, *Das Lichtbogenschweißen mit Argon als Schutzgas (Argonarc-Verfahren)*. Kurzer Überblick über die Entw. u. Durchführung des Verfahrens. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 399. 15/8. 1949. Höllriegelskreuth b. München.)

HABELL. 6506

W. K. B. Marshall, *Lichtbogenschweißen mit Argon*. Überblick über die Grundlagen, Anwendungen u. Entwicklung. Erörtert wird das Schweißen von weichem Stahl, rost-sicherem Stahl, Al u. Al-Legierungen, Mg u. Mg-Legierungen, Cu u. Cu-Legierungen



sowie Ni u. Ni-Legierungen. (Sheet Metal Ind. 26. 2427—32. 2434. 2436. 2438. 2440. Nov. 1949. British Welding Research Assoc.) **HABEL. 6506**

**Friedrich Bischof**, *Über die Stickstoffaufnahme beim Lichtbogenschweißen*. Die früheren Unters. (vgl. C. 1948. II. 1447) über die H<sub>2</sub>-Aufnahme bei Schweißungen mit Mn-, Cr- u. Ni-legierter Zusatzwerkstoffe bei Nacktdrahtschweißungen werden erweitert durch Verss. mit Drähten mit saurer u. bas. Umhüllung. Die früheren Eigg. werden im allg. bestätigt. Hinweis auf Gefüge. — Literatur. (Technik [Schweißtechnik] 4. 229—34. Mai 1949. Dortmund.) **G. RICHTER. 6506**

**A. Ss. Gelman und Ss. Ss. Asstaffew**, *Punktschweißung des Stahles SsChL-2 mit elektrischer Wärmebehandlung*. Durch eine elektr. Temperaturnachbehandlung nach der Punktschweißung eines Stahles mit 0,11—0,22 (%) C, 0,3—0,5 Si, 0,5—0,8 Mn, bis 0,045 S, bis 0,04 P, 0,4—0,8 Cr, 0,3—0,7 Ni u. 0,3—0,5 Cu werden die mechan. Eigg. der Schweißpunkte stark erhöht. Die günstigste Warmbehandlung (Normalisierung mit Erwärmung im Ofen) wird für verschied. Blechstärken ermittelt u. es wird festgestellt, daß das Gefüge verbessert, die Härte vermindert u. die Plastizität ohne Beeinträchtigung der Stahlfestigkeit erhöht wird. Die Wrkg. der elektr. Warmnachbehandlung wächst mit der Verringerung der Dicke der zu verschweißenden Gegenstände u. mit der Erhöhung der Empfindlichkeit des Stahles für die Härtung. (Автомное Дело [Autogene Ind.] 1949. Nr. 11. 7—14. Nov. 1949.) **HOCHSTEIN. 6506**

**Max Hempel und Hermann Möller**, *Die Auswirkung von Schweißfehlern in Proben aus Stahl St 37 auf deren Zugschwellfestigkeit*. In Übereinstimmung mit Ergebnissen früherer Unters. über den Einfl. grober Schweißfehler wurde gefunden, daß auch bei kleinen Fehlern (kleinen Poren u. Schlackeneinschlüssen) der Schwellfestigkeitswert von der Art, Zahl u. Größe der Fehler abhängig ist. Ferner wird eine Abhängigkeit der Schwellfestigkeit von der Lage der Fehlstellen zueinander u. zur Krafttrichtung festgestellt. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 375—83. Nov./Dez. 1949. Max Planck-Inst. für Eisenforschung.) **HABEL. 6506**

**M. Komers**, *Aus der Praxis der Großrohrschweißung*. Beschreibung der Schweißverff., nach denen heute hauptsächlich Rohre von Durchmessern über 318 mm hergestellt werden: Wassergasschweißung, Autogenschweißung, elektr. Lichtbogenschweißung von Hand bzw. Automatschweißung. Ferner wird erörtert die Bedeutung des *Ellira*-Verf. für die Großrohrerzeugung u. ein Überblick gegeben über die in USA gebräuchlichen Widerstandsschweißverfahren. (Schweißen u. Schneiden 1. 53—60. April 1949. Mülheim [Ruhr].) **HABEL. 6506**

**Fr. Berger**, *Das Schweißen beim Bau von Personenwagen*. Überblick. (Technik 4, 377—83. Aug. 1949. Ammendorf.) **HABEL. 6506**

**S. Wernick und R. Pinner**, *Oberflächenbehandlung und Überzüge auf Leichtmetallen*. 4. u. 5. Mitt. Überblick über chem. u. elektrolyt. Reinigung von Al-Oberflächen mit alkal. Lsgg. (Netzmittel, Emulgieren, Verseifen, Zus. der Bäder), Reinigung vor u. nach dem Schweißen. Ferner wird ausführlich über das MBV- u. das EW-Verf. berichtet. — Ausführliche Literaturübersicht. (Sheet Metal Ind. 26. 1953—59. Sept. 1949; 27. 71 bis 81. Jan. 1950.) **MARKHOFF. 6512**

**Edmund R. Thews**, *Anoden*. Es wird ein Überblick über die Faktoren gegeben, die die Löslichkeit der in galvan. Bädern verwendeten Anoden beeinflussen, wie Form der Anoden, Art der Oberfläche, ihre mechan.-physikal. Zustand, ihre Herstellungsart (Guß-, Netzanoden). Bes. wird das Verh. von Gußanoden behandelt. (Metalloberfläche 4. Ausg. B. 2. 25—28. Febr. 1950. Berlin.) **MARKHOFF. 6514**

**L. W. Haase**, *Grundsätzliche Fragen der Bedeutung des Sauerstoffs für die Wasseraufbereitung und den Korrosionsschutz*. Zwischen Wasseraufbereitung und Verhütung von Korrosion bestehen enge Beziehungen. Neben der Entfernung störender Bestandteile wie Schwermetallverb. u. überschüssiger CO<sub>2</sub> ist es bes. wichtig, daß genügende Mengen an gelöstem O im W. vorhanden sind. Sobald der Geh. an O den Wert von 5 mg/Liter unterschreitet, kann auch bei günstigen Kalk-CO<sub>2</sub>-Verhältnissen die Korrosion nicht verhindert werden, da dann die Bldg. einer natürlichen Schutzschicht unmöglich wird. Wichtig ist auch die Beseitigung organ. Stoffe, die die Ursache für die Verminderung des O-Geh. im W. bilden. Vf. gibt einen Überblick über die physikal. u. chem. Kennzeichen von echtem u. künstlichem Grundwasser u. Oberflächenwasser sowie über die Wasseraufbereitung. (Werkstoffe u. Korros. 1. 4—9. Jan. 1950.) **MARKHOFF. 6538**

**G. Schikorr**, *Über den Angriff von heißem Imprägnieröl auf Stahlblech und seine Verhütung*. Korrosionsverss. mit Konservendosenblech in unbewegtem u. fließendem Imprägnieröl ergaben: Imprägnieröl kann Eisen in sehr erheblichem Maße angreifen. Der Angriff nimmt mit steigender Temp. zu u. beträgt bei 240° etwa 200 g/m<sup>2</sup> je Tag. Er ist auf die sauren Bestandteile des Imprägnieröls zurückzuführen u. kann durch Zugabe von



etwa 1% CaO prakt. vollständig verhindert werden. (Werkstoffe u. Korros. 1, 2—3, Jan. 1950.) HABEL. 6538

**Eric Mining Co.**, übert. von: **Fred D. DeVaney**, Hibbing, Minn., V. St. A., *Kationische Schaumflotation von oxydischen Eisenerzen* mit kieseliger Gangart, z. B. von *Takonit* (einem quarzigen Fe-Erz des Mesabidistriktes). Der wss. alkal. Erztrübe ( $p_H$  mindestens 8) werden außer einem stark wasserdispersiblen kationakt. Sammler (z. B. 0,4 lbs einer Mischung aus prim. *aliphat. Aminen* je t Roherz) sowie einem Schäumer (z. B. 0,104 lbs je t Roherz) 0,2—3,0, bes. 0,4—2,0 lbs/t einer wss. Lsg. eines modifizierten (säurebehandelten) *Stärke*-Prod. zugesetzt, das eine Kaltwasserlöslichkeit von 5—80%, einen Ferricyanid-Red.-Wert von 20—250 u. bis zu 2% wasserlösl. Zuckergeh. besitzt. — Als drückendes Reagens für den Fe-Anteil des Erzes bewirkt der Stärkezusatz eine schärfere Trennung desselben von den aufschwimmenden kieseligen Bestandteilen u. damit eine Verbesserung der Konzentrate u. des Ausbringens. (A. P. 2 483 890 vom 25/3. 1946, ausg. 4/10. 1949.) WÜRZ. 6363

**Edward S. Adams**, Phoenix, Ariz., V. St. A., *Kernsandmischung und Kernherstellung*. Zum Herstellen von Al-Gußstücken wird eine Kernsandmischung verwendet, die aus 90—95% gesiebttem, lockerem Perlit u. 10—5% des folgenden Binders besteht; 11 (Teile) pulverisiertes Naturharz, 40 synthet. Harnstoff-Formaldehyd-Harz u. 49 Ton. Nach einer Vormischung in trockenem Zustand, wird mit Wasserzusatz fertiggemischt. Die Kerne sind bei 600° F (316° C)  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  Stdn. zu backen. Nach dem Guß lassen sich die Kerne leicht entfernen. (A. P. 2 487 207 vom 8/4. 1946, ausg. 8/11. 1949.) BÜLTMANN. 6383

**Valentin Aage Møller & Co.**, Kopenhagen, Dänemark (Erfinder: **J. C. A. Croning**), *Herstellung von Gußformen oder Gußkernen*. Man verwendet als Formmasse Sand u. als Bindemittel für den Sand Kunstharze. Damit diese hinreichend weich werden, müssen sie erwärmt werden. — Da oft eine Erwärmung der Modelle schwierig ist oder zu Schädigungen der Modelle führt, wird die erforderliche Wärme erst unmittelbar vor dem Einfüllen der Formmasse zugeführt. Hierzu kann man die Formmasse mit warmer Druckluft aus einem Mundstück zuführen oder zum Anmachen der Formmasse einen entsprechend vorgewärmten Sand verwenden. (Schwed. P. 123 876 vom 9/6. 1947, ausg. 25/1. 1949. E. Prior. 6/8. 1940.) J. SCHMIDT. 6383

**K. and L. Steelfounders & Engineers Ltd.**, Letchworth, Hertford, England, *Herstellung von Metallgußstücken in Gißformen*. Die Formen erhalten einen Einfüllkopf, in den vor dem Gießen eine Substanz, z. B. Leinöl, eingebracht wird, die ein Gas entwickelt, wenn sich der Einfüllkopf mit Metall gefüllt u. sich durch Abkühlung eine dichte Hülle aus erhärtetem Metall gebildet hat. Der Gasdruck ergibt dichte Gußstücke. Das Verf. ist anwendbar für Block- u. Formguß. (Schwz. PP. 255 158 vom 8/3. 1946, ausg. 17/1. 1949. E. Prior. 9/3. 1945 u. 256 027 vom 12/6. 1946, ausg. 16/2. 1949. E. Prior. 21/6. 1945.) BÜLTMANN. 6383

**Wieland-Werke Akt.-Ges.**, Ulm Donau, *Stetiges Gießen von Metallsträngen*. Die Gießgeschwindigkeit u. die Kühlung werden so aufeinander abgestimmt, daß das Gießgut noch innerhalb der Form jedoch vor dem Austritt aus derselben über den ganzen Querschnitt erstarrt. Sofort nach dem Austritt aus der Form erfolgt eine direkte Kühlung. Auf diese Weise gelingt es, wärmeriß- u. seigerungsempfindliche Aluminium-Legierungen mit z. B. 3,2 (%) Cu, 1,7 Mg, 0,7 Mn, 0,3 Si, Rest Al ohne Fehler zu vergießen. (Schwz. P. 255 760 vom 21/7. 1943, ausg. 1/2. 1949.) BÜLTMANN. 6383

**Davide Primavesi**, Lugano, Schweiz, *Herstellung von Metallen*. Eine Mischung aus einer reduzierbaren Metallverb. mit einem Reduktionsmittel wird zu einer Elektrode verformt u. diese als Anode in einem Elektrolysierstromkreis geschaltet. Dabei wird sie in einem als Elektrolyt dienendem Salzbad so hoch erhitzt, daß Red. in der Anode eintritt, wobei dann das gebildete Metall an der Kathode ausgeschieden wird. Als reduzierbare Metallverb. können Erze, Oxyde, Sulfide u. Carbonate von Fe oder NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> oder Gemische benutzt werden. Als Reduktionsmittel werden Kohlenstoff oder Graphit, für TiO<sub>2</sub> u. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch Al u. als Bindemittel Teer oder auch z. B. Metallspäne verwendet. Der Elektrolyt besteht aus Halogeniden, Cyaniden, Boraten oder Phosphaten eines oder mehrerer Alkali- oder Erdalkalimetalle gegebenenfalls unter Zusatz von MgCl<sub>2</sub> u. FeCl<sub>3</sub>. Bei Verwendung von Fe-Schlick u. Graphit sowie einem Salzbad aus 44% NaCl u. 56% KCl wird mit 20 Amp. u. 1,3—1,7 V bei 600—900° Fe mit einem Geh. von 0,9—1,2% C bei einer Stromausbeute von 92,5% erhalten; bei Abscheidung von Ni ist die Stromausbeute 97,5%. Werden gemischte reduzierbare Metallverb. verwendet, können auch Legierungen erzeugt werden. Das Metall kann je nach Abscheidungstemp. als Pulver oder auch geschmolzen abgeschieden werden. (Schwz. P. 261 436 vom 14/12. 1946, ausg. 16/8. 1949, Schwed. Prior. 18/12. 1945.) MEYER-WILDHAGEN. 6389



**E. H. E. Johansson**, Stockholm, Schweden, *Herstellung von Metallschwamm oder -pulver durch elektrolytische Reduktion von Metallverbindungen*. Man führt die Red. in der Weise aus, daß man die Metallverb. in Form von Sinterkörpern um die Kathoden herum anbringt. Die Red. der Metallverb., bes. Metalloxyde, wird in einer alkal. Schmelze, die auch noch Halogensalze oder Carbonate enthalten kann, durchgeführt. Z. B. stellt man *Fe-Schwamm* aus einem Sinterkörper aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in einer Schmelze aus  $\text{NaOH}$  her. Das Verf. ist weiter bes. vorteilhaft für die Herst. von Metallpulvern, da sich die Oxyde leichter pulverisieren lassen u. dann nur soweit gesintert oder unter Zusatz von Bindemitteln verformt werden, daß hantierbare Formkörper erhalten werden. (Schwed. P. 125 776 vom 13/12. 1945, ausg. 9/8. 1949.) J. SCHMIDT. 6475

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übers. von: **Edward C. Truesdale**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Überziehen von Eisenpulver mit Kupfer*. Zwecks Erzielung eines vollkommen zusammenhängenden Überzuges von Cu auf Fe-Partikeln, wird einem Gemisch aus Fe-Pulver u. fein verteilten Cu-Oxyden ca. 1%  $\text{CuCl}_2$  zugesetzt, bei 450—550° in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre 1—2 Stdn. erhitzt u. in inerte Atmosphäre ( $\text{H}_2$ ) abgekühlt. Statt  $\text{CuCl}_2$ , das leicht flüchtig u. hygroskop. ist, kann  $\text{CuCl}$  verwendet werden. (A. P. 2 483 075 vom 15/12. 1944, ausg. 27/9. 1949.) GÖTZE. 6475

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland (Erfinder: **F. C. Romeyn**, **J. L. Snoek** und **P. W. Haayman**), *Herstellung von gesinterten Magnetsmassen*. Die Magnetpulver aus manganhaltigem Ferrit werden gesintert u. langsam in einer Atmosphäre abgekühlt, deren  $\text{O}_2$ -Partialdruck mit sinkender Temp. abnimmt. Vorzugsweise verwendet man als Kühlgas überhitzten Wasserdampf, der bei der Sintertemp. von etwa 1200° teilweise in  $\text{O}_2$  u.  $\text{H}_2$  aufgespalten ist. Die Sinterung soll so durchgeführt werden, daß die fertigen Massen mindestens 10% Porenvol. aufweisen. Hierdurch wird eine Schädigung der Permeabilität durch  $\text{O}_2$  beim Abkühlen verhindert. (Schwed. P. 125 552 vom 19/3. 1947, ausg. 19/7. 1949, Holl. Prior. 22/3. 1946.) J. SCHMIDT. 6475

**George Joseph Trapp**, Leamington Spa, England, *Wiedergewinnung von Hartmetallcarbiden aus Abfällen*. Das Sintermaterial, z. B. Wolframcarbid mit Bindemitteln (Co), wird über den F. des Bindemetalls auf mindestens 1800° in nicht oxydierender, vorzugsweise reduzierender, Atmosphäre erhitzt. Hierbei schwitzt ein Teil des Bindemetalls aus u. das Material wird porös. Nach dem Abkühlen wird der Rest des Bindemetalls in der Wärme mit Säure ausgelaugt. Das zurückbleibende Metallcarbid, das sich durch große Reinheit auszeichnet, wird darauf mechan. zerkleinert. (A. P. 2 485 175 vom 3/6. 1946, ausg. 18/10. 1949, E. Prior. 7/6. 1945.) GÖTZE. 677

**Reynolds Metals Co.**, übers. von: **Richard S. Reynolds**, Richmond, Va., V. St. A., *Aluminiumplattierung auf Stahl*. Vor dem Aufwalzen des Al wird das Stahlblech elektrolyt. mit einer Fe-Schicht überzogen, getrocknet, auf 426—482° erhitzt u. dann gewalzt. — Zeichnung. (A. P. 2 484 118 vom 22/9. 1944, ausg. 11/10. 1949.) MARKHOFF 6517

**Standard Oil Development Co.**, Del., übers. von: **Thomas S. Chambers**, Newark, und **Ober C. Slotterbeck**, Rahway, N. J., V. St. A., *Elektrolytische Erzeugung eines dünnen Bleiüberzuges auf Kupferkathoden für die elektrolytische Reduktion von Ketonen*. Die elektrolytische Abscheidung erfolgt aus einer Lsg., die 100 (g/Liter)  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$  u. 1—20  $\text{Cu}[\text{NO}_3]_2$  enthält. Stromdichte 1 Amp/dm<sup>2</sup>. Die Cu-Kathode wird zuerst in derselben Lsg. kurzzeitig anod. behandelt. Die so hergestellten Kathoden ergeben hohe Ausbeuten an Glykol bei der elektrolyt. Red. von Ketonen. (A. P. 2 485 258 vom 3/1. 1944, ausg. 18/10. 1949.) MARKHOFF. 6517

**Republic Steel Corp.**, Cleveland, übers. von: **Irving P. Witthouse**, South Euclid, O., V. St. A., *Nachbehandlung elektrolytischer Bleiüberzüge*. Die mit Pb überzogenen Gegenstände werden in ein Mineralöl getaucht u. mit Rollen, die mit Stoff überzogen sind, poliert. Hierdurch werden die Poren im Überzug geschlossen. (A. P. 2 484 540 vom 3/10. 1945, ausg. 11/10. 1949.) MARKHOFF. 6517

**General Motors Corp.**, Detroit, Mich., übers. von: **Frank R. Keller**, Coraopolis, Pa., V. St. A., *Herstellung glänzender oder halbgänzender galvanischer Kupferüberzüge in einem Bad*, das im Liter 50—250 (g)  $\text{CuSO}_4$ , 5—100  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,002—5 Thioharnstoff u. 0,1—2 Melasse enthält. Der Melassezusatz läßt größere Toleranzen für den Thioharnstoffzusatz zu. Außerdem kann man Stromdichte u. Behandlungstemp. erhöhen. Durch kräftiges Rühren (Luft einblasen) erreicht man eine Erhöhung der Metallabscheidung u. Vergleichmäßigung des Überzugs. (A. P. 2 462 870 vom 9/7. 1942, ausg. 1/3. 1949.) GEISSLER. 6517

**Erich Sudasch**, Schweißtechnik. Ein Handb. München: Hanser. 1950. (XIV + 543 S.) gr. 8°. DM 25,—. —, Taschenbuch der Gießerei-Praxis. Berlin: Fachverl. Schiele & Schön. 1949. (356 S. m. Abb.) kl. 8°. DM 4,—.



## IX. Organische Industrie.

**Rudolf Freitag**, *Gasöl als Basis neuer Lösungsmittel*. Aus dem Propylen der  $C_3$ -Fraktion des Gasöls sind durch chem. Rkk. (Anlagerung bzw. Abspaltung vom W. bzw.  $H_2$ ) folgende Lösungsmittel erhältlich: Isopropylalkohol, Isopropyläther, Aceton, Diacetonalkohol, Mesityloxyd u. Methylisobutylketon. Das Butylen der  $C_4$ -Fraktion des Gasöls liefert in analoger Weise sek. Butylalkohol u. Methyläthylketon. (Farbe u. Lack 56. 26. Jan. 1950.)

NOUVEL 6600

**Rudolf Freitag**, *Gasöl als Grundstoff neuer Lösungsmittel*. Inhaltlich ident. mit vorst. Referat. (Z. Ver. deutsch. Ing. 92. 75. 21/1. 1950.)

NOUVEL 6600

**Secretary of Agriculture**, übert. von: Elmer E. Fleek, Silver Spring, Md., und Herbert L. J. Haller, Washington, D. C., V. St. A., *Wiedergewinnung des Halogenwasserstoffs neben reinem Dehalogenierungsprodukt bei der Dehalogenierung von Alkylhalogeniden oder in Seitenketten halogenierter araliphatischer Kohlenwasserstoffe*. Die neue Meth. arbeitet mit wasserfreiem  $FeCl_3$  (I), erhältlich durch Überleiten eines  $Cl_2$ -Stromes über Eisenteile oder -pulver unter Erwärmen, bis Funken auftreten, u. Beseitigung des  $Cl_2$ -Überschusses nach Abkühlung im trocknen Luftstrom. Neben I können  $AlCl_3$ , Eisenfeilspäne,  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ , Rost, „Pyrax ABB“ (Muster I u. II), „Talk N.S.P.“, Fullererde, Bentonit, Kaolin, „Carbox E“, Norit,  $CuCl_2$  mit verwendet werden. Hat die dehalogenierte, ungesätt. Verbind. hohen Kp., wird der Halogenwasserstoff als Gas abgetrieben, anderenfalls mit einem geeigneten Lösungsm. aufgenommen u. aus diesem abgetrieben. Als inerte Lösungsmittel werden genannt: Nitrobenzol, Chlorbenzol, Cyclohexanon. Katalysatormenge u. Reaktionstemp. richten sich nach der Natur des Ausgangsstoffs, die Temp. soll so niedrig wie möglich sein. — 0,05% I, bezogen auf Dichlordiphenyltrichloräthan (II), spalten aus diesem bei 115–120° in 15 Min. 1 Mol HCl ab, bei Zusatz von 5% ist die Abspaltung bereits mit dem Schmelzen von II beendet, der Umsatz zu *p*-Dichlordiphenyldichloräthylen ist quantitativ. Ebenso vollständig ist u. a. der Umsatz von 2,2-Diphenyl-1,1,1-trichloräthan in Ggw. von 0,1% I zu 2,2-Diphenyl-1,1-dichloräthylen. (A. P. 2 467 123 vom 18/5. 1944, ausg. 12/4. 1949.)

GANZLIN. 6571

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, *Herstellung von 1.1.2-Trichloräthan* (I) durch Chlorierung von 1,2-Dichloräthan in Dampfphase. Man gewinnt I in fast 100%ig. Ausbeute neben nur geringen Mengen an höheren Chlorierungsprodd., wenn man die Chlorierung in einem Teil einer Rektifizierungsanlage vornimmt u. dafür sorgt, daß der Geh. in der Reaktionszone befindlichen Dämpfe an I weniger als ca. 15 u. z. B. 8–12 Mol-% beträgt. Dies erreicht man dadurch, daß man einen beträchtlichen Rückfluß einhält u. das Niveau der Reaktionszone dem Geh. an I anpaßt. — Beispiel. (F. P. 946 040 vom 2/5. 1947, ausg. 20/5. 1949. Holl. Prior. 6/5. 1946.)

DONLE 510

**Phillips Petroleum Co.**, Del, übert. von: Philip M. Arnold, Bartlesville, Okla., *Gewinnung von Äthylen aus äthylenhaltigen Gasgemischen*, die außerdem  $H_2$ ,  $CH_4$  u. gewöhnlich  $C_2H_6$  sowie  $C_3$ -KW-stoffe enthalten, in mindestens 95%ig. Reinheit. Die auf  $-130^\circ F$  gekühlte Mischung wird bei  $-120^\circ$  bis  $-130^\circ F$  u. 700–900 lbs/sqin. Druck (wodurch  $C_2H_4$  verflüssigt wird) fraktioniert destilliert. Durch indirekte Kühlung mit expandiertem  $CH_4$  wird vermieden, daß nennenswerte Mengen  $C_2H_4$  in das aus mindestens 85 Mol-%  $H_2$ , etwas  $CH_4$  u.  $C_2H_4$  bestehende Destillat übergehen. Dieses Destillat wird zur Erfassung des übergegangenen  $C_2H_4$  wieder auf ca. 800 lbs/sqin. Druck komprimiert u. mit dem zu zerlegenden frischen Gasgemisch vereinigt. Der fl. Rückstand wird zur Entfernung (bis auf < 0,5 Mol-%) des restlichen  $H_2$  bei  $-130^\circ$  bis  $-150^\circ F$  auf 250–350 lbs/sqin. Druck entspannt u. dann durch fraktionierte Dest. bei  $-55^\circ F$  (Temp. im oberen Teil der Kolonne  $-85^\circ F$ ) u. 550–650 lbs/sqin. Druck vom  $CH_4$  getrennt. (Das über 85 Mol-% der ursprünglich vorhandenen Menge  $CH_4$  enthaltende Destillat wird gewöhnlich durch Kühlung mit  $C_2H_4$  kondensiert u. zum Kühlen bei der Abdest. des  $CH_4$  u. der 1. Fraktionierung verwendet.) Aus dem vom  $CH_4$  befreiten Rückstand wird durch fraktionierte Dest. bei einer Temp. der in die Kolonne eintretenden Mischung von  $6^\circ F$  (im unteren Teil der Kolonne  $65^\circ$  u. im oberen  $-16^\circ F$ )  $C_2H_4$  von schwereren Bestandteilen in einer Reinheit von mindestens 95% abdestilliert. — 1 Beispiel; 1 Schema. (A. P. 2 471 602 vom 1/5. 1944, ausg. 31/5. 1949.)

ASMUS. 520

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: Harry Gilbert, Akron, O., V. St. A., *Stabilisieren von monomerem 1,1-Dicyanäthylen* durch Zusatz von Oxyden oder Sulfiden des Phosphors, bcs.  $P_2O_5$  u.  $P_2S_5$ . Davon werden 0,01–5,0% zugegeben. (A. P. 2 467 378 vom 19/9. 1947, ausg. 19/4. 1949.)

F. MÜLLER. 520

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: William F. Gresham, Wilmington, Del. V. St. A., *Herstellung von 1,2-Dialkoxyäthylenen*. 1,1,2-Trialkoxyäthane werden in Ggw.



eines Katalysators auf 300—450° erhitzt. — 1,1,2-Trimethoxyäthan wird in Dampf-form bei ca. 350° mit der Raumgeschwindigkeit 200 über einen Bariumhydroxyd-Silicagel-Katalysator geleitet. Es wird kondensiert u. dann fraktioniert dest., die Hauptfraktion geht bei 93—103° über. Sie enthält 1,2-Dimethoxyäthylen (Kp. 102°); Ausbeute: ca. 80%. Aus 1,2,2-Triäthoxyäthan analog 1,2-Diäthoxyäthylen. — Die Prodd. werden bei der Herst. von Glycerin, ungesätt. Estern, Kunstharzen usw. verwendet. (A. P. 2 479 068 vom 5/6. 1947, ausg. 16/8. 1949.)

BRÜSAMLE. 520

Attapulguis Clay Co., Philadelphia, Pa., übert. von: William S. W. McCarter, Bala-Cynwyd, Pa., V. St. A., *Entwässern von Alkoholen*. Wasserfreie u. absol. Alkohole, bes. A., erhält man durch Kontakt der wss. Alkohollsg. bei einer Temp. über dem Gefrierpunkt, aber unter 100° F mit einem tonartigen bei 400—1200° F aktivierten Adsorbens, bes. mit einem bei 600—1200° F erhitztem Bauxit, einer bei 450—900° F erhitzten Fullererde oder einem bei 400—900° F erhitztem säureaktiviertem Bentonit, bei einer Durchflußgeschwindigkeit von nicht mehr als 0,2 Vol. Alkohol/Vol. des Adsorbens/Stde., bes. nicht mehr als 0,1 Vol./Vol. Adsorbens/Stde. Bes. eignen sich außer A. für diese Behandlung die niederen Alkohole, wie Methyl-, Propyl-, Isopropyl-, u. Butylalkohole. — Man erhält so z. B. aus 95%ig. A. beim Durchfluß von 0,2 Vol. bei 70—80° F durch „Filtrol“ (ein säureaktivierter Bentonit) 99—99,5%ig. Äthylalkohol. Die Adsorbentien können, nachdem sie erschöpft sind, wieder durch Wasserdampf u. nachfolgender Behandlung bei 700—1200° F regeneriert werden. (A. P. 2 472 912 vom 22/12. 1945, ausg. 14/6. 1949.)

KONARSKY. 550

Distillers Co. Ltd. (Erfinder: George Hilton Twigg), England, *Entwässern von Alkoholen und Ketonen*, bes. von fl. Verbb. dieser Art, die mit W. nur teilweise mischbar sind u. bei der Dest. mit W. azeotrop. Gemische bilden, also Butanolen, Amylalkoholen, Methyläthylketon u. dgl. Man fügt zu dem Alkohol oder Keton in wss. Lsg. einen alkyl-substituierten, fl., mit dem Alkohol oder Keton mischbaren arom. KW-stoff (wie Xylol, Äthyl-, Trimethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Diäthylbenzol), dessen Kp. mindestens um 40° höher als der des Alkohols oder Ketons ist, in mindestens solcher Menge, daß das Gemisch in 2 Phasen, von denen die eine die größere Menge W. enthält, zerlegt wird. Aus der anderen Phase erhält man durch Dest. 2 Fraktionen: eine das azeotrop. Gemisch aus Alkohol oder Keton u. W. umfassende u. eine höhersd., bes. den Alkohol oder das Keton in wasserfreiem u. reinem Zustand enthaltende, u. einen aus dem arom. KW-stoff bestehenden Rückstand. Man braucht im allg. 50—300 Vol.-% KW-stoff, bezogen auf die in der wss. Lsg. vorhandene Menge Alkohol oder Keton. — Beispiele. (F. P. 946 238 vom 28/3. 1947, ausg. 27/5. 1949. E. Prior. 20/3. 1946.)

DONLE. 550

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Frederick C. Frank, Barnsboro, N. J., V. St. A., *Herstellung von Monoestern der Thiodiessigsäure* aus einem Trialkylamin, dessen Alkylrest höchstens 5 C-Atome enthält, z. B. Triäthylamin, mit Thioglykolsäure in benzol. Lsg., wobei sich zunächst ein Trialkylammoniumsalz der Thioglykolsäure bildet. Dieses wird mit einem Halogenessigsäureester der allg. Formel X·CH<sub>2</sub>·COOR umgesetzt (R = Alkylrest mit 2—8 C-Atomen, X = Halogen). Dabei erhält man z. B. das Mono-2-äthylhexylthiodiacetat. (A. P. 2 467 303 vom 11/3. 1948, ausg. 12/4. 1949.)

F. MÜLLER. 600

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Rupert C. Morris, Berkeley, Edward C. Shokal, Oakland, und John L. Van Winkle, San Lorenzo, Calif., V. St. A., *Ester von Sulfolan- bzw. Sulfolenhalogenhydrinen* erhält man aus 4-Chlor-3-sulfolanol, 5-Chlor-2-sulfolen-4-ol, 2-Chlor-3,4- bzw. 4-Chlor-2,3- bzw. 3-Chlor-2,4-sulfolandiol, 4-Chlor-2-sulfolen-5-ol, 3-Chlor-2-sulfolen-4,5-diol, oder KW-stoff-substituierten Verbb. wie 4-Chlor-3-methyl-sulfolanol, 2-Chlor-2-äthyl-3-sulfolanol, 3-Chlor-3-methyl-2-sulfolanol, 4-Chlor-2-methyl-3-äthyl-3-sulfolanol, 4-Chlor-2-chlormethyl-3-sulfolanol, 4-Chlor-3-methyl-2-sulfolen-5-ol, 2-Chlor-2-methyl-3,4-sulfolandiol, 4-Chlor-2,4-dimethyl-3-sulfolanol, durch Umsetzen mit den Anhydriden von Mono- oder Polycarbonsäuren, die bis zu 20 C-Atome enthalten können. Es ist zweckmäßig, Mineralsäuren als Katalysatoren zuzusetzen u. das frei werdende W. während der Rk. laufend durch Dest. zu entfernen. Man kann zu den gewünschten Estern auch durch Umsetzen von Dihalogen-sulfonen wie 3,4-Dichlor-2-sulfolen durch Kochen mit wss. Lsgg. entsprechender Carbonsäuresalze gelangen. — 4-Chlor-sulfolan-3-ol (erhältlich aus 3-Sulfolen u. Cl in wss. Lsg.) u. Essigsäureanhydrid (I) ergeben in guter Ausbeute 4-Chlor-3-sulfolanylacetat vom F. 111—113° als sehr stabile Verb.; 3-Chlor-2-sulfolen-4-ol u. I ergeben 4-(3-Chlor-2-sulfolenyl)-acetat; 2,4-Dimethyl-3-chlorsulfolan-4-ol (Öl vom Kp., 160—163° aus 2,4-Dimethyl-3-sulfolan u. Cl in wss. Lsg.) u. Propionsäureanhydrid das 2,4-Dimethyl-3-chlor-4-sulfolanylpropionat. Es werden noch zahlreiche weitere Ester ohne Angabe physikal. Konstanten aufgeführt, u. a. 4-Chlor-3-sulfolanyl-2-äthylhexylat u. -capronat, 2-Chlor-3-sulfolanyleoleat, 2-Brom-3-sulfolanyl-naphthenat u. 3-Chlor-sulfolan-2-acetat-4-naphthenat. — Die neuen Verbb. können



als Zwischenprodd. Verwendung finden, Ester der höhermol. Carbonsäuren mit 10—20 C-Atomen haben hohe FF. u. sind zur Herst. von Lacken u. Firnissen geeignet, wegen ihrer wachsartigen Beschaffenheit auch zur Herst. von Bohnermassen, ungesätt. Ester, z. B. *4-Chlor-3-sulfolanylacrylat*, lassen sich in Ggw. von Benzoylperoxyd zu klaren, wasserhellen Harzen von hoher Beständigkeit gegen physikal. u. chem. Einflüsse polymerisieren. (A. P. 2 460 233 vom 22/10. 1945, ausg. 25/1. 1949.) GANZLIN. 600

**Godfrey L. Cabot, Inc.**, Boston, übert. von: **Raymond P. Rossmann**, North Scituate, Mass., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Formaldehyd aus Methan oder methanhaltigen Naturgasen durch Zusatz von Luft u. Stickoxyden u. Hindurchleiten des Gemisches durch einen vertikalen Ofen mit zylindr. Wandungen aus einer Stahllegierung, an die sich die zylindr. Wandungen aus SiO<sub>2</sub> anschließen. Das Gasgemisch wird zunächst durch die Metallrohre bei einer Temp. unter 1100° F u. bei Atmosphärendruck geleitet u. anschließend durch die SiO<sub>2</sub>-Rohre bei Temp. über 1100° F. In den SiO<sub>2</sub>-Rohren wird die Oxydation des gebildeten CH<sub>2</sub>O weitgehend vermieden. Nach diesem Verf. kommt man mit einer wesentlich geringeren Menge Luft u. NO<sub>2</sub> aus als bisher allg. notwendig war.* — Zeichnungen. (A. P. 2 467 993 vom 10/11. 1943, ausg. 19/4. 1949.) F. MÜLLER. 600

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Paris, übert. von: **Maximilien Grunfeld** und **Marc Edmond Batigne**, Lyon, Frankreich, *Herstellung von Pimelinsäureestern aus Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-estern durch Erhitzen mit aliphat. oder araliphat. Alkoholen mit höchstens 8 C-Atomen auf 100—180° in einem alkal. (Alkalialkoholat., kaust. Alkali oder Alkalicarbonat enthaltenden) Medium.* — Bei Verwendung von N-Äthylat u. A. entsteht bei 140° unter Druck der *Pimelinsäurediäthylester*. — Analog mit Amylalkohol u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 130—147° unter Abdest. des aus dem Cyclohexanon-1-carbonsäure-2-äthylester frei werdenden A., der *Pimelinsäurediamylester*. (A. P. 2 466 588 vom 15/6. 1946, ausg. 5/4. 1949. F. Prior. 11/1. 1943.) F. MÜLLER. 820

**Monsanto Chemical Co.**, St. Louis, Mo., übert. von: **Edward S. Blake**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Herstellung von Oxalkylthiobernsteinsäureestern* der allg. Formel I (R u. R' = H, Alkyl-, Aralkyl- oder Aryleste, R'' = Alkylengruppe) durch HO-R''-S-C-COOR  

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{HO-R''-S-C-COOR} \\ | \\ \text{I} \quad \text{HC-COOR'} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
 Rk. eines Oxalkylmercaptans, das in: Alkylrest 2—4 C-Atome enthält, mit einem Maleinsäuredialkylester in Ggw. eines bas. Kondensationsmittels, z. B. CH<sub>3</sub>ONa oder Diäthylamin. — Aus Dibutylmaleat u. Mercaptoäthanol in CH<sub>3</sub>ONa-Ggw. entsteht der *Oxyäthylthiobernsteinsäuredibutylester*, Kp.<sub>1</sub> 140°. (A. P. 2 477 327 vom 18/4. 1947, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 820

**Yves Maubec**, Frankreich, *Herstellung von Harnstoff*. Man setzt wasserfreies NH<sub>3</sub> u. wasserfreies CO<sub>2</sub>, die zuvor auf gewünschte Temp. gekühlt wurden, um, indem man sie in stöchiometr. Mengen mischt. (F. P. 946 730 vom 9/5. 1947, ausg. 13/6. 1949.) DONLE. 880

**Standard Oil Development Co.**, Del., übert. von: **Ernest O. Ohsol**, Cranford, und **John A. Patterson**, Westfield, N. J., V. St. A., *Trennung von Äthylbenzol und Styrol durch Destillation* aus dem Umwandlungsgemisch der Dehydrierung von Äthylbenzol (I) zu Styrol (II). Durch fraktionierte Dest. wird zunächst der wesentliche Teil des I als Vorfraction von II abgetrennt. II enthält noch Spuren von I. In dieses Gemisch wird eine Fl. gegeben, die mit dem restlichen I beim Dest. ein azeotropes Gemisch bildet, z. B. n-Propyl, Isopropylalkohol oder Äthylbromid. In der Destillationsblase bleibt reines II zurück. — Zeichnung. (A. P. 2 467 152 vom 25/11. 1944, ausg. 12/4. 1949.) F. MÜLLER. 1010

**Koppers Co., Inc.**, Del., übert. von: **William L. Glowacki**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Trennung von o-Xylol aus den isomeren Gemischen durch fraktionierte Dest. in einer Kolonne mit 35 Böden bei einem Rückflußverhältnis von 13:1, das allmählich auf 20:1 erhöht wird. Man erhält dabei eine Fraktion, deren Gefrierpunkt nahe dem des reinen o-Xylols (I) liegt u. die etwa 90% reines I enthält.* — Zeichnung. (A. P. 2 466 699 vom 21/11. 1942, ausg. 12/4. 1949.) F. MÜLLER. 1010

**Socony-Vacuum Oil Co. Inc.**, New York, übert. von: **William I. Denton**, Woodbury, und **Richard B. Bishop**, Haddonfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Nitrilen mit mindestens 2 C-Atomen*. Man setzt cycloolefin. KW-stoffe, bes. Cyclohexen (I), Methyl-, Dimethyl- oder Trimethylcyclohexen oder Methyltetralin, mit überschüssigem NH<sub>3</sub> in der Gasphase bei 925—1075° F über Katalysatoren aus Mo-Oxyden (Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), auch aus WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, die auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> niedergeschlagen sein können, bei Kontaktzeiten von 0,01 Sek. bis 20 Min. und bei n. red. oder erhöhtem Druck kontinuierlich oder intermittierend um. Man erhält unter H<sub>2</sub>-Abspaltung aliphat. u. aromat. Nitrile. Leitet man z. B. über einen Katalysator aus 10 (Gewichtsteilen) MoO<sub>3</sub> u. 90 aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,



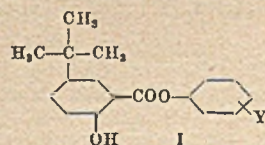
der 45 Min. bei 900° F mit NH<sub>3</sub> vorbehandelt wurde, ein Gemisch aus NH<sub>3</sub> u. I im Molverhältnis 2 : 1 bei 980° F (Kontaktzeit 2,3 Sek.), so erhält man 2,5 Gew.-% *Acetonitril* (II) (ber. auf I). Analog entsteht aus NH<sub>3</sub> u. Methylcyclohexen (III) Molverhältnis 2 : 1 über dem gleichen Katalysator bei 1000° F u. einer Kontaktzeit von 2,5 Sek. II (1,2 Gew.-%, ber. auf III) u. *Benzonitril* (V) (1 Gew.-%, ber. auf III);. — Dieselben Ausgangsverbb. kann man unter den gleichen Reaktionsbedingungen nach A. P. 2 463 457 auch in Nitrile überführen, wenn man als Katalysatoren V-Oxyde (VO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub> oder V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gegebenenfalls auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> niedergeschlagen, verwendet. So erhält man z. B. beim Überleiten eines Gemischs aus NH<sub>3</sub> u. III im Molverhältnis 2 : 1 über einen Katalysator aus 10 (Teilen) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 90 aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IV) (erhältlich durch Imprägnieren von IV mit einer wss. NH<sub>4</sub>-Vanadat-Lsg. u. Entwässern) bei 1050° F u. einer Kontaktzeit von 2,5 Sek. 0,5 (Gew.-%) II u. I V (beides ber. auf III) (A. P. 2 463 456 u. 2 463 457, beide vom: 1/9. 1948, ausg. 1/3. 1949.)

STARGARD. 1110

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.**, New York, übert. von: **Milton M. Marisic**, Northfield, Ill., **William I. Denton**, Woodbury, und **Richard B. Bishop**, Haddonfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Nitrilen mit mindestens 2 C-Atomen*. Man setzt cycloolefin. KW-stoffe, bes. Methyl-, Dimethyl- oder Trimethylcyclohexene, auch Tetralin, mit überschüssigem NH<sub>3</sub> in Dampfphase bei 925—1075° F über MoO<sub>3</sub>-, WO<sub>3</sub>- oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-haltigen Katalysatoren um, die durch 2—10std. therm. Zers. von entsprechenden Heteropolyverbb. bei 300—950° F hergestellt sind u. auf Trägerstoffen niedergeschlagen sein können. Als Ausgangsverbb. zur Herst. derartiger Katalysatoren kommen in Frage: H<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>·(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]·xH<sub>2</sub>O; H<sub>4</sub>[SiO<sub>4</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]·xH<sub>2</sub>O; H<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>·(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]·xH<sub>2</sub>O; (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[SiO<sub>4</sub>·(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]·xH<sub>2</sub>O; N<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]·xH<sub>2</sub>O. Zur Herst. derartiger Katalysatoren kann man z. B. ein Gemisch von 200 cm<sup>3</sup> 36%ig. HCl u. 600 cm<sup>3</sup> einer Lsg., die 400 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O enthält, bei 170° F mit 400 cm<sup>3</sup> einer Lsg., die 98,6 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12 H<sub>2</sub>O enthält, u. anschließend mit 422 cm<sup>3</sup> 38%ig. HCl unter Rühren versetzen, die gelbe Lsg. nach Abkühlen auf 70—75° F mit Ae. extrahieren, den Ätherphosphormolybdänsäurekomplex mit dest. W. verdünnen u. auf 500 cm<sup>3</sup> aktiviertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gießen (Granalien von 8—14 Maschensiebgroße), dann Ae. u. W. abdampfen u. das imprägnierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 Stdn. bei 840° F calcinieren. Leitet man über einen so hergestellten Katalysator, der 45 Min. mit NH<sub>3</sub> bei 900° F konditioniert wurde, bei 1000° F ein Gemisch aus NH<sub>3</sub> u. Methylcyclohexen (I) im Molverhältnis 2 : 1 (Kontaktzeit 2,8 Sek.) unter n. Druck, so erhält man *Benzonitril* in einer Ausbeute von 2,5 Gew.-% u. *Acetonitril* in einer Ausbeute von 2,5 Gew.-% (beides berechnet auf I). (A. P. 2 463 466 vom 29/9. 1948, ausg. 1/3. 1949.)

STARGARD. 1110

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Edgar C. Britton** und **Ezra Monroe**, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von Estern der 5-tert.-Butylsalicylsäure* (II) der allg. Formel I, Y = tert. Alkyl-, Aryl- oder Halogenrest. — 98,5 (g) II, F. 154°, u. 75 4-tert.-Butylphenol werden in einem Ölbad auf 110° erhitzt, mit 42 POCl<sub>3</sub> langsam versetzt, 2 Stdn. bei 110—125° verrührt u. in W. gegossen. Der gebildete II-4-tert.-Butylphenylester (26 g) F. 155° wird mit Bzl. extrahiert. — Analog werden der 4-tert.-Amylphenyl- u. 4-Chlorphenylester hergestellt. — Die Ester dienen als innere Antiseptica, als Weichmachungsmittel für Vinylpolymere u. Cellulosederivatmassen u. als Lösungsm. für Cellulosederivate. (A. P. 2 464 172 vom 23/8. 1947, ausg. 8/3. 1949.)



F. MÜLLER. 1140

**Allied Chemical & Dye Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Richard B. Greene**, Cheltenham Township, Pa., V. St. A., *Herstellung von konzentriertem Styrol* (I). KW-stoffe mit geringem I-Geh., die außer I noch mindestens einen anderen KW-stoff, etwa o-Xylol, enthalten, können nach Zusatz von Methyl- bzw. Äthylacetat oder Methylglykolat als azeotropes Gemisch fraktioniert dest. u. dadurch an I wesentlich angereichert werden. — 200 (Volumenteile) einer KW-stoff-Fraktion von 50% I-Geh., Kp. 138—146°, werden mit 300 Methylacetat vermischt u. der fraktionierten Dest. bei einem Druck von 26 mm Hg unterworfen. Zwischen 44 u. 52° gehen 5 Fraktionen über, von denen die letzte 95% I enthält. — Enthält eine KW-Fraktion außer I noch Phenylacetylen, so dest. man ersteres wieder wie oben als azeotropes Gemisch ab; das Phenylacetylen hinterbleibt im Destillationsrückstand. — Skizze. (A. P. 2 480 919 vom 13/3. 1946, ausg. 6/9. 1949.)

BRÖSAMLE. 1410

**Radio Corp. of America**, Del, übert. von: **Fritz Rosenthal**, Crescent Park, Bellmawr, N. Y., V. St. A., *Herstellung von 4,4'-Divinylbiphenyl* durch Dest. von Di-(α-oxyäthyl)-biphenyl in Ggw. eines Entwässerungsmittels, wie ZnCl<sub>2</sub>, wasserfreier KOH, Th- oder W-Oxyd, u. eines Polymerisationsverhinderers, wie Hydrochinon, Schwefel, Benzochinon, Kresol oder Pyrogallol. Die Dest. findet bes. in einer inerten Atmosphäre, z. B. von N<sub>2</sub>,



Argon oder Helium, u. unter vermindertem Druck statt. Temp. 285°. Destillationsdauer 10 Minuten. — Schemat. Zeichnung. (A. P. 2 465 486 vom 24/11. 1945, ausg. 29/3. 1949.)  
F. MÜLLER. 2210

Allied Chemical Dye & Corp., New York, N. Y., übert. von Richard S. Wilder, Roslyn, Pa., V. St. A., *Herstellung von Carboxypolyanthrachinonaminen*. Zur Darst. von 2-Carboxy-1,2'-dianthrachinonamin läßt man 2-Aminoanthrachinon mit 1-Chlor-2-carboxyanthrachinon bei einer Temp. zwischen 140 u. 210° nach FRIEDEL-CRAFTS in Ggw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> reagieren; man kann auch 1-Amino-2-carboxyanthrachinon mit 2-Chloranthrachinon unter den gleichen Bedingungen umsetzen. — Als Ausgangsstoffe werden weiter genannt: 1-Chlor-, 2-Chlor-, 1,5-Dichlor-, 1,8-Dichlor-, 2-Chlor-3-carboxy-, 1,5-Diamino-, 1,8-Diamino-, 2,6-Diamino-, 2-Amino-3-carboxyanthrachinon. (A. P. 2 478 959 vom 24/12. 1946, ausg. 16/8. 1949.)  
BRÖSAMLE. 2800

Jan M. Heilbron und Ewart R. H. Jones, London, England, *Herstellung von 2,5-Dimethylfuran (I) und Acetonylacetone (II). Hex-3-en-5-in-2-ol (III)* (durch Isomerisation aus Propenyläthynylcarbinol in der Wärme in Ggw. einer verd. Säure) wird, gegebenenfalls in einem niedermol. aliph. Alkohol gelöst, in Ggw. eines anorgan. Hg-Salzes als Katalysator mit einer verd. Säure, bes. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1—10% ig.), bzw. von HgO-BF<sub>3</sub> als Katalysator in einem wasserfreien Reaktionsgemisch, auf 50—100° erhitzt u. das gebildete I entweder sofort nach seiner Entstehung durch einen das Reaktionsgemisch ständig durchfließenden Dampfstrom abdest. oder durch weiteres Erhitzen mit der verd. Säure, bes. in indifferenten Atmosphären, zu II hydratisiert. — Eine Mischung aus 107 g III, 2 HgSO<sub>4</sub> u. 400 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 Vol.-%) wird in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre unter kräftigem Rühren 4½ Stdn. auf einem Dampfbad erwärmt. Nach dem Sättigen der Reaktionsmischung mit Salz erhält man aus derselben durch Extraktion mit Ae. 72 g II. — Man bläst solange Dampf durch eine Mischung aus 104 g III, 2 HgSO<sub>4</sub> u. 400 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 Vol.-%) wie das aufgefangene Destillat 2 Schichten bildet u. erhält aus der oberen Schicht des Destillats durch Trocknen mit CaCl<sub>2</sub> u. Dest. 46 g I. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 470 070 vom 25/1. 1947, ausg. 10/5. 1949, E. Prior. 28/1. 1946.)  
ASMUS. 3050

Imperial Chemical Industries Ltd. und John George MacKay Bremner, England, *Herstellung von Äthylfuran. Vinylfuran* wird in fl. Phase bei erhöhter Temp. u. in Ggw. eines Katalysators hydriert. Als Katalysatoren eignen sich bes. Ni, Cu u. Co, die in fein verteilter Zustand (RANEY-Ni; auch foraminierete Metalle) vorliegen oder auch auf Träger aufgebracht sein können. Der Druck soll 50—250 at, die Temp. 50—250° betragen. Kontinuierliche u. diskontinuierliche Arbeitsweise sind möglich. Im kontinuierlichen Verf. beträgt die Durchsatzgeschwindigkeit mindestens 1 Liter fl. Vinylfuran pro 1 Stde. u. pro 1 Liter Katalysator. — Das Prod. besteht fast ausschließlich aus Äthylfuran. — Beispiel. (F. P. 942 583 vom 1/3. 1947, ausg. 11/2. 1949, E. Prior. 4/3. 1946.)  
DONLE. 3050

Monsanto Chemical Co., übert. von: Courtney Conover, St. Louis, Mo., V. St. A., *Herstellung von Carbazol (I) aus o-Aminobiphenyl (II)*. Mit mindestens 0,8% Aluminiumoxydhydrat zur Verhinderung von Teerbldg. vermischtes II wird unter lebhaftem Rühren 6—24 Stdn. auf 300—375° im Autoklaven erhitzt, während Luft unter einem Druck von 2,1—4,2 kg/cm<sup>2</sup> eingeleitet wird. Das so erhaltene Rohprod. von I kann aus o-Xylol oder o-Dichlorbenzol umkrist. werden (A. P. 2 479 211 vom 9/11. 1946, ausg. 16/8. 1949.)  
BRÖSAMLE. 3091

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Courtney Conover, Silver Spring, Md., V. St. A., *Herstellung von Carbazol (I) aus o-Aminobiphenyl (II)*. Man bringt geschmolzenes II durch lebhaftes Rühren mit einem Luftstrom oder einem anderen, sauerstoffhaltigen Gas bei Temp. zwischen 300 u. 400° in innige Berührung. Zusatz von ca. 1% eines Metallsalzes, z. B. Co-Chromat, Al-Nitrat, Cu- bzw. Co-Nitrat, verhindert Teerbildung. Der Luftstrom kann unter Druck über oder durch die Schmelze geleitet werden. Das Rohprod. wird z. B. in o-Xylol heiß gelöst u. filtriert; das I krist. dann aus dem Filtrat. (A. P. 2 479 212 vom 8/8. 1947, ausg. 16/8. 1949.)  
BRÖSAMLE. 3091

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Courtney Conover, Silver Spring, Md., V. St. A., *Herstellung von Carbazol (I)*. Ein Gemisch von 250 g o-Aminobiphenyl (II) u. 4 g feinem Graphit wird in einem Autoklaven auf 375° erhitzt. Die fl. Reaktionsmischung wird lebhaft gerührt. Dann leitet man in den Autoklaven unter Druck (3,5 kg/cm<sup>2</sup>) einen Luftstrom ein (55 Liter/min) u. erhitzt insgesamt 6 Stdn. bei der angegebenen Temp. u. dem angegebenen Druck. Dann wird das Reaktionsprod. aus heißem o-Xylol umkristallisiert. Es werden 28% des II zu I umgesetzt, von denen 93,4% (bezogen auf umgesetztes II) erhalten werden. (A. P. 2 481 292 vom 24/8. 1948, ausg. 6/9. 1949.)  
BRÖSAMLE. 3090



## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

K. Hausser, *Farbe und Konstitution. Die Absorption von Licht durch chemische Verbindungen*. Verkürzte Wiedergabe der in C. 1948. II. 129 referierten Arbeit. (Melliand Textilber. 31. 39—42. Jan. 1950.)

LINDBERG. 7002

W. Weltzien, *Über substantive Färbvorgänge*. Vf. weist darauf hin, daß in England davon ausgegangen wurde, die durch Ungleichmäßigkeit der Viscoseseide bedingten Färbeschwierigkeiten durch das Auffinden geeigneter Farbstoffe zu beheben, während man sich in Deutschland sehr eingehend mit der Bedeutung des Faseraufbaues für die Färbvorgänge befaßte. Bes. untersucht wurde das unterschiedliche färber. Verh. von Viscose- u. Kupferseide. Eingegangen wird ferner auf die Färbgleichgewichte, die Diffusion, den Einfl. der Mantelschicht u. andere Fragen. (Melliand Textilber. 31. 115. Febr. 1950.)

P. ECKERT. 7002

—, *Die Verwendung von Emulsionen*. Vortragsreferat. Behandelt wird die Verwendung von Emulsionen in der Färberei sowie der chem. Aufbau u. die physikal. Wirkungsweise der Emulgatoren. (Text. Manufacturer 75. 591. Dez. 1949.)

P. ECKERT. 7006

—, *Gummitragant in Textildruck*. An Hand der Literatur wird ein Überblick über die chem. Zus. (Analyse) u. die Eigg. des Traganths sowie über dessen Verwendung als Verdickungsmittel für den Textildruck gegeben. Arbeitsvorschriften (Rezepte) werden angeführt u. allg. Hinweise, bes. hinsichtlich der Verwendung beim Bedrucken von Nylon, werden gebracht. (Brit. Rayon Silk J. 26. 51—52. 67. Dez. 1949.)

P. ECKERT. 7006

—, *Reinigen und Färben von Nylon*. Die Reinigung des Nylongewebes vor dem Färben kann in einem Bad vorgenommen werden, das 2% Seife, 2% Dupanol D u. 2% Trinatriumphosphat bei einem Flottenverhältnis von 20:1 bzw. 30:1 enthält, wobei man sich zweckmäßig eines Jiggers oder einer Haspelkufe bedient. Bei sehr öliger oder fettiger Ware empfiehlt sich der Zusatz von Ölemulgatoren, wie Mergol B oder Hydraththal. Gebleicht wird mit Textone, ein akt. Cl enthaltendes Präparat. Behandelt wird das Färben von Nylon mit sauren Wollfarbstoffen u. mit Chrombeizfarbstoffen. Ferner wird auf die Bedeutung der Fettsulfonate als Zusatzmittel zur Färbeflotte, hinsichtlich des Färbausfalles, hingewiesen. Genaue Arbeitsvorschriften werden gegeben. (Text. Mercury Argus 121. 1009—11. 1019. 25/11. 1949.)

P. ECKERT. 7018

E. Köster, *Entwicklung und heutiger Stand der Textilfärbereitechnik*. 1. Mitt. (Textil-Praxis 5. 121—23. Febr. 1950.)

P. ECKERT. 7020

Hch. Lint, *Aus der Praxis der Strumpffärberei*. 1. Mitt. Prakt. Hinweise für den Färber unter bes. Berücksichtigung der geeignetsten Strumpffärbearparate. In diesem Zusammenhang wird auch auf das Färben von Strümpfen aus Perlon u. Nylon eingegangen. Beschrieben werden ferner die für die Veredlung in der Praxis der Strumpffärberei zu beachtenden wichtigen Momente. Auch die für die Strumpffärberei heute in Frage kommenden Farbstoffe sowie Textilhilfsmittel werden erwähnt. (Melliand Textilber. 31. 115—17. Febr. 1950.)

P. ECKERT. 7020

—, *Das Färben mit Indigofarbstoffen*. Vortragsreferat. Kurze Mitt. über die verschied. bisher entwickelten Verfahrensarten zum Färben von Geweben mit Indigofarbstoffen sowie über Methoden zur Best. derartiger Farbstoffe. (Text. Manufacturer 75. 541. Nov. 1949.)

P. ECKERT. 7020

—, *Das Färben von Ardil*. Ardil (I), eine künstliche Proteinfaser, ist von der I. C. I. entwickelt worden, wird jedoch bisher noch nicht in großtechnischem Maßstab hergestellt. Hinsichtlich der Auswahl der Farbstoffe ist zu beachten, daß I den Farbstoff sehr schnell aufnimmt aber ebenso schnell wieder abgibt, wodurch die Naßeichtheit stark beeinträchtigt wird. Die Faser besitzt ferner ein starkes Bindungsvermögen gegenüber Alkali, was eine genaue Kontrolle des pH-Wertes erforderlich macht. Der freie CH<sub>2</sub>O-Geh. soll 1% bezogen auf das Gewicht der Faser, nicht überschreiten, was durch Behandlung von I in einem wss. Medium bei einer Temp. von über 80° erreicht werden kann. Hingewiesen wird darauf, daß die geringe Naßfestigkeit von I eine 100%ig. Verarbeitung zu Textilien nicht gestattet. Gut egalisierende Säurefarbstoffe in schwefelsaurer Flotte mit Glaubersalzzusatz bei über 80° haben sich als brauchbar erwiesen. Jedoch ist hierbei zu beachten, daß nicht alle Farbstoffe dieser Gruppe gegenüber CH<sub>2</sub>O unempfindlich sind. Neutral ziehende Säurefarbstoffe können aus neutraler oder schwach saurer Flotte verwendet werden; ohne daß ein Einfl. des CH<sub>2</sub>O zu befürchten ist. Da I auch gegenüber einer alkal. Lsg., die 3 g NaOH im Liter bei 50° enthält, beständig ist, kann die Faser auch, mit Ausnahme von Indanthren u. seinen Derivaten, mit Küpenfarbstoffen gefärbt werden. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 309. 50. Febr. 1950.)

P. ECKERT. 7020

Werner Popp, *Fehlerquellen in Druckerei und Färberei, deren Erkennung und Behebung*. Beschrieben werden die in einem Betrieb auftretenden Schwierigkeiten u. Wege zu deren



Behebung. In diesem Zusammenhang werden folgende Probleme behandelt: Streifen in der Farbfondware; fehlerhafter Laugenkrepp; Raketkritzler; bronzige Hydronblau-Färbungen; wolkiger Ausfall von Anthrasolblau-IBC-Färbungen; Abziehen von Indanthren-oder-substantiv gefärbter Waren; Schieben glatter Gewebe beim Drucken; schlechte Weißbätze. (Textil-Praxis 5. 117—20. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7022

—, *Forschung auf dem Gebiet der Azofarbstoffe*. Vortragsreferat. Die Entw. geht vor allem auf die Herst. von Azofarbstoffen im Bereich blauer bis grüner Töne u. auf der Verbesserung des Glanzes der Färbungen. Bes. hingewiesen wird auf die Herst. wasserlöslicher Farbstoffe für die Direktfärberei von Acetatseide. (Text. Manufacturer 75. 590. Dez. 1949.) P. ECKERT. 7052

Interchemical Corp. und Arthur Booth, V. St. A., *Herstellung von Emulsionen zum abriebechten Bedrucken oder Färben von Geweben*, bestehend aus einer inneren wss. Phase, in der ein filmbildendes, wasserunlös. Harz (I) dispergiert ist, u. einer äußeren, mit W. unmischarbaren, organ. Phase, die Pigmente in einem organ., flüchtigen Lösungsm. (II) dispergiert enthält, in dem I ebenfalls unlös. ist. Die organ. Phase besteht z. B. aus dem Pigment u. einem Lack, der sich hauptsächlich aus einer Lsg. eines filmbildenden Bindemittels in II zusammensetzt. Das Bindemittel kann ein hitzehärtbares Harz, I ein (z. B. kautschukartiges) Elastomer sein. Geeignete Pigmente sind Phthalocyanine, verschied. Metalloxyde, Ruß, wasserunlös. Azo- oder Küpenfarbstoffe usw. Die Trocknung der gefärbten oder bedruckten Gewebe geschieht einfach dadurch, daß man sie zwischen auf 99—120° geheizten Walzen passieren läßt. Dabei kann man Geschwindigkeiten bis zu 180 m/Min. erreichen. Die Waschechtheit nimmt mit der Zeit noch zu, weil die Harze nachpolymerisieren u. altern. Als II dienen Terpentinöl, Bzn., pine-oil, hochmol., aromat. KW-stoffe, z. B. Fraktionen vom Siedebereich 155—190°, usw. — Die Prodd. eignen sich für *pflanzliche, tier. u. synthet. Fasern*, auch für *Glas-, Mineral-, Metallfasern u. Mischgewebe*. — Man mischt z. B. 56,6 (Teile) Terpentinöl, 10 einer 50% ig. Lsg. eines hydrophoben Melaminformaldehydharzes in gleichen Teilen Butanol u. Xylol, 10 Benzidinergpigment (tetrazotiertes Dichlorbenzidin → Acetessigsäuretoluidid) u. 0,4 hochäthylierte Äthylcellulose zusammen u. emulgiert in dem erhaltenen Pigmentlack 23 einer 40% ig. wss. Dispersion eines Emulsionscopolymerisats aus 55% Butadien-(1.3) u. 45% Acrylsäurenitril. Das Prod. kann verd. werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 945 972 vom 29/4. 1947, ausg. 19/5. 1949. A. Priorr. 30/4. 1946 u. 29/4. 1947.) DONLE. 7021

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, *Farbstoff. 4.5'-Dibenzoylamino-1.1'-dianthrimid-2.2'-carbazol* (I) wird in Ggw. eines von einem sek. Amin abgeleiteten organ. Amids, z. B. *Dimethylformamid* (II), Diäthylformamid, Dimethylacetamid, Tetramethylarnstoff u. die von Sulfonsäuren abgeleiteten Amide, wie N,N-Diäthyl-p-toluolsulfonamid, mit einem Metall red. u. zur Bldg. des entsprechenden Leukoschwefelsäureesters mit einem Sulfatierungsmittel behandelt. — Der erhaltene Farbstoff, ein braunes Pulver, in W. gelb lösl., färbt sehr echt braun. — Eine Lsg. von II-SO<sub>3</sub>, die man durch Eintragen von 15,5 (Teilen) Methylchloresulfonat unter Rühren u. Kühlen in ein Gemisch von 20 II u. 16 Aceton erhalten kann, versetzt man mit 6,65 I in fein verteilter Form u. darauf mit 2,7 fein verteiltem Fe-Pulver. Man rührt das Gemisch 2½ Stdn. bei 15—20°, trägt es in 260 einer 5% ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. ein, filtriert die Metallrückstände, dest. im Vakuum II ab u. salzt den Leukoschwefelsäureester mit NaCl aus. Er kann in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. eines dispergierenden oder agglutinierenden Mittels getrocknet werden. (Schwz. P. 261 976 vom 21/11. 1947, ausg. 1/9. 1949. E. Prior. 22/11. 1946.) ROTCK. 7059

Imperial Chemical Industries Ltd. und Francis Irwing, England, *Herstellung neuer Küpenfarbstoffe*. 6-Amino-3.4'-phthaloylacridon (I) wird mit einem 2-[4'-Halogenanaphthyl-(I')]anthrachinon-2'.3'-oxazol kondensiert. Die Oxazolverb. erhält man durch Acylierung von 2-Amino-3-oxyanthrachinon (II) mit einem 4-Halogen-1-naphthoylchlorid u. anschließende Cyclisierung des Produktes. — Z. B. rührt man ein Gemisch von 57 (Teilen) I, 80 2-[4'-Bromnaphthyl-(I')]anthrachinon-2'.3'-oxazol (II), 20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1500 Nitrobenzol u. 3,5 CuCl 1 Stde., erhitzt es dann 4 Stdn. auf 180° u. 6 Stdn. auf 200—210°, kühlt ab, filtriert, wäscht den Rückstand mit Nitrobenzol, behandelt mit Wasserdampf, usw. Dunkelgrünes Pulver, das durch Extraktion mit Pyridin gereinigt werden kann u. *Baumwolle* aus brauner Hydrosulfit-NaOH-Küpe gelblich olivgrün färbt. — In den Farbstoffen ist ein Anthrachinonoxazolrest durch einen Naphthalinkern u. eine NH-Gruppe an einen Anthrachinonbenzocridon-, d. h. einen Phthaloylacridonrest, gebunden. — Herst. von II: 4-Brom-1-naphthoesäure wird mit SOCl<sub>2</sub> in das *Säurechlorid* übergeführt u. dieses mit III in Nitrobenzol erhitzt, u. zwar zuletzt in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure, F. 328—329°. (F. P. 946 441 vom 9/5. 1947, ausg. 2/6. 1949. E. Prior. 8/5. 1946.) DONLE. 7061



Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, *Leukoschwefelsäureester von verküpbaren Verbindungen*, bes. Zwischenprodd. u. Farbstoffen der Anthrachinon-, Indigo- oder Thioindigoreihe, erhält man durch Behandlung der entsprechenden Leukoverbb. dieser Zwischenprodd. u. Farbstoffe mit Mitteln, wie  $\text{SO}_3$  oder Additionsverb. von  $\text{SO}_3$  mit einem organ. Amid oder Ester der  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , in Ggw. eines sich von einem sek. Amin ableitenden Amids, wie Dimethyl- oder Diäthylformamid, Dimethylacetamid, Formylpiperidid, Tetramethylharnstoff oder Diäthyl-p-toluolsulfonamid, gegebenenfalls in Ggw. eines Verdünnungsmittels, wie Aceton oder Nitrobenzol. Die erhaltenen Schwefelsäureester der Leukoderivv. von Küpenfarbstoffen können nach den üblichen Druck- u. Färbverf. auf Textilien aufgebracht werden. — 48 (Gewichtsteile) *Dimethylformamid* (I) versetzt man mit 4,5 fein verteiltem 1,4-Dibenzoylaminoanthrachinon, 2 Zn-Staub u. 0,164 K-*Äthylsulfat* (II), rührt 30 Min. unter  $\text{N}_2$  bei  $50^\circ$ , kühlt auf  $0^\circ$  ab, setzt eine Lsg. von 6  $\text{SO}_3$  in 30 I hinzu, rührt das Gemisch 30 Min. bei  $0^\circ$ , trägt das Reaktionsgemisch in eine Lsg. von 12  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 300 W. ein, filtriert, konz. das Filtrat im Vakuum, salzt den Farbstoff aus u. filtriert u. trocknet ihn. An Stelle von 0,164 II können 0,6 Na- $\beta$ -naphthalinsulfonat, 0,6 Na-2-Naphthol-6-sulfonat, 1,63 Ca-Naphthalin-2,6-disulfonat oder 0,81  $\text{FeCl}_3$  u. an Stelle von 0,164 II, 6  $\text{SO}_3$  u. 30 I können 0,6 hydratisiertes  $\text{MgCl}_2$ , 8  $\text{SO}_3$  u. 40 I Verwendung finden. — 3 weitere Beispiele. (Schwz. P. 281369 vom 22/8. 1947, ausg. 16/8. 1949. E. Priorr. 23/8., 22/11. 1946 u. 26/2. u. 20/8. 1947.) ROICK. 7069

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Norman Hulton Haddock, William Owen Jones, Alexander Parkinson und George Alston Rowe, Blackley bei Manchester, England, *Diazotierbare Phthalocyaninderivate mit Aminoarylgruppen am aromatischen Kern* geben beständigere Diazoderivv., wenn die  $\text{NH}_2$ -Gruppen statt unmittelbar an den Phthalocyaninring an eine entweder direkt oder durch andere Atome oder Gruppen damit verbundene Arylgruppe angehängt sind. Sie haben die allg. Formel  $\text{Me}(\text{XArNH}_2)_n$ -phthalocyanin, in der Me ein Metall, wie Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr oder Al, sein kann, Ar eine Arylgruppe, wie  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3-$ , oder  $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$ , darstellt,  $n_1 = 1, 2, 3$  oder 4 ist u. X für  $-\text{SO}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NRCO}-$ ,  $-\text{NRSO}_2-$ ,  $-\text{SO}_2\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{S}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$  oder  $-\text{SO}_2\text{NR}-$  steht (wobei R ein H-Atom oder eine Alkylgruppe ist). Diese Verb. werden durch Red. von Verb. der allg. Formel  $\text{Me}(\text{ArXNO}_2)_n$ -phthalocyanin dargestellt, z. B. durch Red. von Verb. der allg. Formel  $\text{Me}(\text{ArXNO}_2)_n$ -phthalocyanin dargestellt, z. B. von Cu-Tetra-4-(p-nitrobenzoylamino)- (I) u. Cu-Tetra-4-(m-nitrobenzoylsulfonylamino)-phthalocyanin oder von Verb., wie Cu-Phthalocyanin- $(\text{SO}_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_n$ , in denen  $n = 2, 3$  oder 4 ist. Die Red. wird mit Alkalisulfiden, Polysulfiden, Sulfiten, Bisulfiten, Hydrosulfiten, Sn oder Zn ausgeführt. Die Endprodd. sind leicht diazotierbare u. kuppelungsfähige blaugrüne Pulver. — Man verrührt z. B. bei  $0-4^\circ$  eine 10%ig. Paste von I mit  $\text{HCl}$  (D. = 1,18), gibt  $\text{SnCl}_2$  hinzu u. rührt noch 16 Stdn., wobei man die Temp. auf  $20^\circ$  steigen läßt. Der abfiltrierte blaue Nd. wird zuerst mit  $\text{HCl}$ , dann mit  $\text{NH}_3$ , dann mit W. gewaschen. *Cu-Tetra-4-(p-aminobenzoylamino)-phthalocyanin*. In analoger Weise: *Cu-Tetra-4-(m-aminobenzoylsulfonylamino)-phthalocyanin*, *Cu-Phthalocyanintetra-4-sulfon-(p-aminoanilid)*, *Cu-Phthalocyanintetra-4-sulfon-(p-aminophenyl)-ester*, *Phthalocyanintrisulfon-(p-aminoanilid)* u. *Phthalocyanintrisulfon-(p-aminophenyl)-ester*. (A. P. 2 479 491 vom 22/7. 1947, ausg. 16/8. 1949. E. Priorr. 26/3. 1945.) KALIX. 7073

## XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Paolo Lodigiani, *Die Dienzahl*. Besprechung der Methodik zur Best. der Dienzahl nach KAUFMANN u. BALTES bzw. der modifizierten Meth. nach ELLIS u. JONES u. die Bedeutung der Dienzahl für die Praxis des Lackchemikers. (Ind. Vernice 3. 32—34. Febr. 1949. Milano, Vernici Blume, S. p. A.) K. FABER. 7088

Otto E. Hintze, *Die Durchlässigkeit von Anstrichfilmen*. Es wird die Wasserdampfdurchlässigkeit von Anstrichen aus Plexigum B 50 als KP 680 mit steigendem Geh. einiger anorgan. u. organ. Farbkörper sowie aus verschied. ölhaltigen u. ölfreien Lacken mit wechselndem Geh. eines reinen Oxydotes verfolgt. Beschreibung der Standardmeth. u. Versuchsanordnung. Als Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserdampf wird die spezif. Durchlässigkeit zugrunde gelegt. Sie wird definiert als die Anzahl mg W., die unter festgelegten Bedingungen von Temp. ( $38^\circ$ ) u. Dampfdruckgefälle durch einen Film von  $1\text{ cm}^2$  Oberfläche u. 1 mm Dicke während 24 Stdn. hindurchdiffundieren. — Klarlackfilme sind stets durchlässiger als pigmentierte aus dem gleichen Lackkörper. Da die Feuchtigkeit nicht durch das Pigment, sondern ausschließlich durch den Lackkörper diffundiert, wird angenommen, daß Art, Konz., Teilchenform u. Zerteilungsgrad der Pigmente im Film den Weg der Feuchtigkeit durch den Film bestimmen. Ferner soll die Durchlässigkeit innerhalb der n. Grenzen der Pigmentkonz. umgekehrt proportional sein. Die Tabellen zeigen, daß ein freier Film von Plexigum B 50 viel geringere Mengen, etwa nur  $\frac{1}{3}$ , soviel an Wasserdampf durchläßt wie ein gleich dicker Überzug auf Pergamentpapier. Ein Einf.



des Trägergefäßes läßt sich nicht ganz ausschalten. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 3. 265—70. Aug. 1949. Hamburg-Rahlstedt.) K. MEIER. 7106

Otto E. Hintze, *Die Durchlässigkeit von Anstrichfilmen*. Die Fortsetzung der im vorst. Ref. beschriebenen Verss. hat zu folgenden Ergebnissen geführt: Die untersuchten Pigmente (Kokschwarz, Bleimennige, Oxydrot, Chromoxydgrün, Acetylengasruß, Siegelgelb u. Sieglerot) zeigen erst bei erheblicher Überpigmentierung ein Ansteigen der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit gegenüber dem reinen Lackfilm (Plexigum B 50 als KP 680). Die korrosionsschützende Wrkg. von Farbschichten hört jedoch nicht erst im überpigmentierten Zustand auf, sondern nimmt bereits bei über den Hochglanz hinausgehendem Pigmentgeh. ab. Diese mit steigendem Pigmentgeh. abnehmende Widerstandsfähigkeit steht aber in keinem Zusammenhang mit dem Quellungsvermögen der Anstriche. Für den schlechten Rostschutz magerer Anstriche unter W. kann also nur das Vorhandensein von Poren verantwortlich gemacht werden. Im übrigen bieten Lackkörper, die im pigmentfreien Zustand mehr als 10—15% ihres Gewichts an W. aufzunehmen vermögen, nur einen sehr geringen Schutz gegen korrodierende Einflüsse. — Ferner äußert sich die Durchlässigkeit für W. bzw. Wasserdampf verschiedenartig, je nachdem sich die Überzüge auf undurchlässigen oder auf durchlässigen Trägern befinden bzw. als freie Filme vorliegen, da im letzteren Falle das Quellungswasser beweglich ist u. an der Diffusion teilnimmt. Man sollte daher die Wasseraufnahme nicht mit der Quellung gleichsetzen. Vielmehr ist zwischen der durch Quellung u. der durch Porosität verursachten Wasseraufnahme zu unterscheiden. Die entsprechende Kurve steigt bei zunehmendem Pigmentgeh. zunächst an (reine Quellung), fällt dann ab (Quellung + Porosität) u. steigt dann wieder an (reine Porosität). — Die korrosionsschützende Wrkg. von Überzügen läßt sich weder durch Best. der Wasseraufnahme der Anstrichschichten noch durch Best. der durch die freien Filme in einer bestimmten Zeit hindurchgehenden Wassermengen feststellen. Man ermittelt sie am besten durch Besprühung oder Dauerwässerung, zweckmäßig auf der gleichen Metallunterlage, für die ein Schutzanstrich gesucht wird. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 3. 291—300. Sept. 1949.) NOUVEL. 7106

—, *Verhinderung der Zerstörung durch Rost in der Lackindustrie*. Um eine vorherige Reinigung der verrosteten Fläche zu ersparen u. eine haltbare Grundierung direkt auf dem verrosteten Eisen zu erzielen, hat man voroxydiertes Fischöl angewendet, das nach geeigneter Vorbehandlung in 4—8 Stdn. klebfrei auf trocknet. Das Fischöl ergibt einen festen, elast. Film, der sich für die üblichen Deckfarben als Unterlage eignet. Pigmentierung mit den verschied. Trockenfarben oder mit Al-Bronze. Infolge seines hohen Eindringvermögens verdrängt das Fischöl korrosive Substanzen u. dringt bis zur reinen Metallunterlage vor, wobei Öl u. Pigment die Rostschicht innig durchdringen. (Paint Ind. Mag. 64. 286—87. Nov. 1949.) SCHEIFELE. 7116

General Electric Co., übert. von: Craig M. Sage, Schenectady, N. Y., *Gegen Pigmentflotation beständige Überzugsmittel*. Wird ein mit einem Pigment [0,1—4 (Gewichtsteile) Carbon black, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> oder dgl. auf 1 Harz] vermischtes harzhaltiges Überzugsmittel mit 0,000001—0,01% (berechnet auf Überzugsmittel) des Hydrolyseprod. einer Verb. der Zus. XSi(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>—(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)SiX (beide X = dasselbe Halogen), bes. Bis-(dimethylchlorsilyl)-methan (I), vermischt, dann haben die mit dieser Mischung hergestellten Überzüge nach dem Trocknen eine glatte u. glänzende Oberfläche, während sie ohne I nur rau, uneben u. seidenartig sind. — Aus 855 (Teilen) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl u. 23 AlCl<sub>3</sub> (wasserfrei) wird in der Hydrierbombe durch 7std. Erhitzen auf 375° bei 1200 lbs/sq.in. u. fraktionierte Dest. des Reaktionsprod. I, Kp.<sub>751</sub> 176—177°, hergestellt. Man hydrolysiert I in überschüssigem W., stellt aus dem Hydrolyseprod. eine 1%ig. Lsg. in Toluol her, vermischt ein Überzugsmittel obiger Art mit 1% dieser Lsg. u. erhält daraus glatte, glänzende Überzüge auf ebenen Flächen. (A. P. 2 467 858 vom 29/12. 1947, ausg. 19/4. 1949.) ASMUS. 7091

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, Verona, N. J., *Modifizierte, trocknende Öle*. Wird ein trocknendes Öl, z. B. Leinöl, chinesisches Holzöl oder Oiticicaöl, mit 1—5 Gewichts-% eines Esters aus einem ungesätt. Alkohol, z. B. Allyl-, Methallyl-, Crotyl- oder Propargylalkohol, u. einer ungesätt. α,β-Dicarbonsäure, z. B. Diallylmaleat, Diallylfumarat oder Dimethallylmaleat, auf ca. 280° erhitzt, so erhält man, auch aus langsam trocknenden Ölen schnell trocknende, helle, farbbeständige, bes. für Einbrennlacke geeignete eingedickte Öle, zur Herst. wetter-, alkali- u. säurebeständiger Überzüge. — Durch 1std. Erhitzen von 50 (Teilen) Leinöl u. 2,5 Diallylmaleat auf 290°, Abkühlen u. Abfiltrieren von einer gelartigen M. (von stark ungesätt. u. Proteinbestandteilen des rohen Öles herrührend) erhält man ein hochviscoses hellgelbes Öl, mit gegenüber reinem Leinölstandöl erheblich verkürzter Trocknungszeit. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 467 912 vom 29/9. 1943. ausg. 19/4. 1949.) ASMUS. 7097



Imperial Chemical Industries Ltd. und John George Mackay Bremner, England, Herstellung von polymeren Substanzen, besonders beweglichen Flüssigkeiten von ziemlich hohem Siedepunkt, durch Erhitzen von 2.3-Dihydropyran (I) in Ggw. von Dehydratisierungskatalysatoren auf 150—350° in fl. oder besser in Dampfphase. Saure Katalysatoren, wie Al-Silicat, sauer behandelter Kaolin, künstliche oder natürliche Zeolithe, Bentonit, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf Kieselgur, in granulierter u. tablettierter Form sind bes. geeignet. I kann in situ erzeugt werden (aus Tetrahydrofurfurylalkohol bei 350° mit Dehydratisierungskatalysator). — Beispiele. (F. P. 942 019 vom 20/2. 1947, ausg. 27/1. 1949. E. Prior. 26/2. 1946.)

DONLE. 7101

W. van Wollen Scholten, Pigment-Tabellen. Übersichten, Eigenschaften u. Verwendungszwecke d. Körperfarben, Farblacke, Farbstoffe usw. f. Anstrich- u. verwandte Techniken. Hannover: Vincentz. 1949. (119 S.) 4°. DM 16,50.

## XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

P. O. Powers, Reaktionen von Harzen mit trocknenden Ölen. Die Rkk. erfolgen durch Säure-, A.- oder Eстераustausch oder durch Addition an der Doppelbindung. Die Ester-Rkk. (Alkydharzbdg.) finden in Änderungen von Viscosität u. Löslichkeit ihren Ausdruck. Phenolharze reagieren zwar mit konjugierten Ölen, doch ist diese Rk. gegenüber der Polymerisations-Rk. von sek. Bedeutung. KW-stoffharze vereinigen sich im allg. nicht mit trocknenden Ölen. Auch akt. Vinylmonomere zeigen nur unter besonderen Bedingungen eine Mischpolymerisation mit trocknenden Ölen. (Amer. Paint J. 34. Nr. 3. 72. 10/10. 1949. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.)

SCHEIFELE. 7170

L. I. Hansen, J. C. Konen und M. W. Formo, Mischpolymere mit trocknenden Ölen. Mischpolymerisate aus Monomeren u. trocknenden Ölen lassen sich herstellen durch therm. Polymerisation ohne Katalysator, Emulsionspolymerisation mit Peroxyden, Massenpolymerisation mit Peroxyden bzw. mit im Öl durch Blasen erzeugten Peroxyden, ferner mit FRIEDEL-CRAFTS- u. gegebenenfalls mit bas. Katalysatoren. Lösungsmittel nehmen an der Rk. teil u. verändern die Eigg. der Polymerisate. Mischpolymerisation von Styrol mit nichtkonjugierten trocknenden Ölen ergibt heterogene Prodd., die wahrscheinlich dispergiertes Polystyrol enthalten, während mit Peroxyden bessere Homogenität u. mit sauren Katalysatoren (BF<sub>3</sub>) klare, gut lösl. Polymerisate erzielt werden. Einfache Styrolmischpolymere haben scheinbar eine lineare Struktur, während bei Zusatz von Divinylbenzol oder Holzöl eine dreidimensionale Struktur resultiert. (Amer. Paint J. 34. Nr. 3. 74. 10/10. 1949. Minneapolis, Minn., Archer-Daniels-Midland Co.)

SCHEIFELE. 7172

Kurt Thinius, Über Polyvinylchlorid, seine Herstellung, Eigenschaften und Verarbeitung zu harten und gummiähnlichen Massen. Übersicht über Herst., Eigg., Verarbeitung u. Verwendung von Polyvinylchlorid nebst Aufzählung der Typen u. Handelsnamen. Angabe der gebräuchlichsten Weichmacher, Farb-, Füll- u. Zusatzstoffe. (Gummi u. Asbest 2. 262—63. Nov.; 287—89. Dez. 1949; 3. 5—6. Jan.; 28. Febr. 1950.)

OVERBECK. 7172

United Gas Improvement Co., Pa., übert. von: Frank J. Soday, Baton Rouge, La. Behandlung von Kohlenwasserstoffharzen. Dunkel gefärbte KW-stoffharze (hergestellt aus den polymerisierbaren KW-stoffen eines Öles mit Kp. 210—450°, das aus dem bei der Erdölgasherst. in der Dampfphase anfallenden Teer erhalten wird), die in einem aus arom. KW-stoffen bestehenden, bei den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsm. gelöst sind, werden in Ggw. von 1 bzw. 5 (Gewichtsteilen) Dampf auf 10 bzw. 1 Harz auf 400—800° erhitzt, bis die Harze depolymerisiert sind (bis höchstens 10 Min.). Das nach der Entstehung sofort aus der heißen Zone entfernte u. gekühlte Depolymerisationsprod. wird in fl. Phase durch Erhitzen oder Anwendung eines Katalysators, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, analog der aus Erdölgasteer hergestellten Fraktion zu einem weit helleren harzartigen Prod. als das ursprüngliche polymerisiert. — Beispiele. (A. P. 2 461 004 vom 20/6. 1944, ausg. 8/2. 1949.)

ASMUS. 7173

Kodak-Pathé, Frankreich, William O. Kenyon und Louis M. Minsk, V. St. A., Herstellung thermoplastischer Kunstharze. Man spaltet aus Polymeren, die  $\alpha$ -Halogenacrylsäurereste enthalten, das Halogen in Ggw. von Alkoholen ab u. erhält in organ. Fl. gut lösl. kohärente, thermoplast. Massen. Der Alkohol scheint die Blg. von Querbindungen zu verzögern. Ein Teil der COOH-Gruppen wird verestert, ein anderer Teil reagiert mit dem Halogen unter Bldg. von Lactonbrücken u. ein weiterer Teil bleibt unverändert. — Die Prodd. lassen sich, wenn sie plastifiziert sind, formen, als Lsgg. zu Filmen gießen oder zu Fäden auspressen. — Um das Halogen hydrolyt. abzuspalten, arbeitet man zweckmäßig in Ggw. von W. u. in der Wärme. Die polymeren Ausgangsstoffe sollen als Lsgg. verwendet werden; als Homogenisierungsmittel bewährt sich bes. 1.4-Dioxan (I). Außer den Homopolymeren eignen sich auch Copolymere von  $\alpha$ -Halogenacrylsäuren. — Z. B. löst man

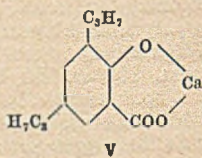
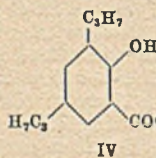
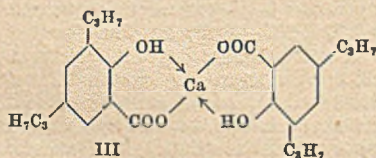


500 g  $\alpha$ -Chloracrylsäure in 1000 cm<sup>3</sup> wasserfreiem I, das 1,5 g Benzoylperoxyd enthält, erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß 24 Stdn. auf 50°, verd. mit 2 Liter I u. gießt in das 10fache Vol. Äther. 100 g der so erhaltenen *Poly- $\alpha$ -chloracrylsäure* werden in 400 cm<sup>3</sup> n-Butylalkohol u. dest. W. (Volumenverhältnis: 10:1) auf dem Wasserbad dispergiert, die Dispersion wird mit 150 cm<sup>3</sup> des gleichen Alkohol-W.-Gemisches, das 5 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, versetzt u. 4 Stdn. erhitzt. Dann wird die oben schwimmende Fl. dekantiert, der Harzkuchen in 700 cm<sup>3</sup> Aceton dispergiert bzw. gelöst, die Lsg. in das 10fache Vol. dest. W. gegossen, das Harz gewaschen, zentrifugiert, wieder in 700 cm<sup>3</sup> Aceton dispergiert, gewaschen usw. u. bei 50–60° getrocknet. Das Harz (n-Butylharz) enthält 7,55 Gewichts-% Cl u. sein Geh. an COOH entspricht 0,55 cm<sup>3</sup> n-NaOH/g. — Viele weitere Beispiele; Angaben über Weichmacher, Verarbeitung usw. (F. P. 946 236 vom 24/3. 1947, ausg. 27/5. 1949. A. Prior. 14/3. 1942.)

DONLE 7173

Wingfoot Corp., Akron, O., übert. von: Fred W. Cox, Birmingham, Ala., und James M. Wallace jr., Akron, O., V. St. A., *Wärmestabilisierung von Polyvinylchlorid oder Vinylchloridmischpolymerisaten* gegen Verfärbung durch Zusatz von 0,5–10, bes. 0,5–5 Gewichts-% Zr-Oxyd. (A. P. 2 459 127 vom 18/9. 1945, ausg. 11/1. 1949.) PANKOW. 7173

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij, Holland, Peter Gordon Croft-White und Philip James Garner, England, *Stabilisierungsmittel für halogenhaltige plastische Massen*, wie Polyvinylchlorid (I), -bromid; Interpolymere von I u. Vinylacetat; chloriertes I; Chlor- oder Bromkautschuk; Polymere u. Copolymere von Chloropren, Chlorstyrol, Fluoräthylen, Chloracrylsäureestern, Dichlorstyrol usw., gegen Wärme u. Licht, bestehend aus n., bas. oder „inneren“, öllösl. Salzen von mindestens zweiwertigen Metallen (Zn, Pb, Ni, Cd u. vor allem Be, Mg, Ca, Sr, Ba) u. Salicylsäuren, die außer der COOH- u. OH-Gruppe mindestens einen Substituenten in 3-, 4-, 5- oder 6-Stellung enthalten. Die Gesamtzahl der C-Atome in den Substituenten liegt zwischen ca. 5 u. 18. Außer gesätt. niedrigen Alkylresten eignen sich u. a. auch ungesätt. Reste [Vinyl (homologe), Butadienyl, Propinyl, Cyclopentenyl u. -pentadienyl, Cyclohexadienyl], die den sich aus den Polymeren abspaltenden Halogenwasserstoff anlagern; ferner Isopropyl-, -butyl-, -pentyl-, -propenyl-, -pentenyl; 2,2-Dimethylpentenyl; Octyl; Nonyl; Lauryl; Palmityl; Stearyl; Oleyl; Äthoxy; Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Isopropyl-, Isobutyloxy; Acetyl, Pentinoyl, Stearyl, Benzoyl, Oleoyl, Palmitoyl, Pelargonoyl, Propionyl, o-, m- oder p-Toluyll; die Reste von Vanillin-, Veratrum-, Chaulmoogra-, Zimt-, Crotonsäure, 2- oder 3-Furancarbonsäure, Hydrozimtsäure usw. — Herst. von 3,5-Diisopropylsalicylsäure (II): man gibt in 10 Min. zu 245 g Diisopropyläther 510 g 92% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erhitzt bis 90° u. versetzt bei höchstens 100° mit 276 g Salicylsäure in kleinen Portionen. Dann hält man 15 Stdn. bei 95°, fügt 400 cm<sup>3</sup> Bzn. (Siedebereich: 80–130°) u. 500 cm<sup>3</sup> W. zu, rührt, bis alles gelöst ist, wäscht die Benzinschicht mit W., verrührt sie mit 600 cm<sup>3</sup> 10% ig. NaOH, trennt die wss. Lsg. des Na-Salzes ab, wäscht sie mit Bzn., säuert sie mit 4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, filtriert II ab, usw. — Herst. von 3,5-diisopropylsalicylsäurem Ca (III): man löst 22,2 g II in dest. W. (150 cm<sup>3</sup>), das 5,6 g KOH enthält, kühlt die Lsg. ab u. behandelt sie mit einer Lsg. von 10,9 g CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in dest. Wasser. Weißer Nd. von III. — Weitere Angaben zur Herst. für das bas. Be-Salz von II (IV) u. das innere Ca-Salz von II (V). — Als weitere Salicylate sind genannt



Pb- u. Li-Stearoyl-, -Octadecyl-, -Octyl-, Li-Diisopropyl-; Mg-Dibutyl-; Ca-Oleyl-; Ba-Palmitoyl-; Ca-Trisopropyl-; Ca-3-Propyl-5-isopropyl-; Mg-3-Äthyl-5-isopentenyl-; Be-3-Isopropyl-5-valeryl-; Pb-Tributyl-; Mg-3-Isopropyl-5-allyl-, Ca-3-Isopropyl-5-butoxysalicylat usw. — Versuchsberichte über stabilisierende Wrkg. mehrerer Verbh. u. elektr. Eigg. von Stabilisatoren enthaltenden Vinylharzen. (F. P. 946 039 vom 2/5. 1947, ausg. 20/5. 1949. E. Prior. 2/5. 1946.)

DONLE 7173

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Thomas L. Gresham, Akron, O., V. St. A., *Plastiziermittel für Vinylharze*, bestehend aus Chlorphthalsäureestern der Zus. I (n = 1–4, R u. R' = Alkyl oder Aralkyl u. R+R' enthält 7 bis 23 C); genannt sind Di-(2-äthylhexyl)-monochlorphthalat bzw. -dichlorphthalat, Di-n-butyltetrachlorphthalat. Die Plastiziermittel kommen vor allem für Polyvinylchlorid u. Vinylchloridmischpolymerisate in Betracht, da sie die Alterung, Flammfestigkeit u. elektr. Festigkeit der Polymeren verbessern. (A. P. 2 460 574 vom 5/4. 1945, ausg. 1/2. 1949.)

PANKOW. 7173



Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, und Bierger W. Nordlander, V. St. A., *Herstellung von Copolymeren*. Ein ungesätt. Alkyldharz (aus Poly- u. gegebenenfalls auch Monoalkoholen mit Malein-, Fumar-, Itacon-, Mesaconsäure usw.) wird in Ggw. einer Perverb. copolymerisiert mit einem Polyester aus einem ungesätt., einwertigen Alkohol u. einer kernhalogenierten aromat. Polycarbonsäure der allg. Zus.  $(CH_2=C(R)-CH_2)_n-Y$  (R = H oder gegebenenfalls substituierter KW-stoffrest; n = Zahl  $\geq 2$ ; Y = Rest einer kernhalogenierten Carbonsäure mit mindestens 2COOH-Gruppen u. 1–4-Halogenatomen). Zahlreiche Ausgangsstoffe sind genannt. — Z. B. werden 25 (Teile) Maleinsäurediäthylenglykolharz u. 25 Tetrachlorphthalsäurediallylester (I) mit 0,25 Benzoylperoxyd 24 Stdn. auf 80° u. 24 Stdn. auf 100° erhitzt; dabei entsteht ein hartes, unlösl. u. unschmelzbares Harz. — Weitere Beispiele. Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen auch weiche, biegsame oder lösl. Produkte. Die Polymerisation kann in Lösungsmitteln ausgeführt werden u. liefert dann Imprägnier- oder Überzugs-Fll., die auf Papier, Gewebe, Holz, Metalle, Draht usw. aufgezogen werden u. auch auf Isolierband u. dgl. verarbeitet werden können. (F. P. 945 984 vom 30/4. 1947, ausg. 19/5. 1949. A. Prior. 30/4. 1946.)

DONLE 7177

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, Bierger W. Nordlander und John A. Loritsch, V. St. A., *Herstellung harzartiger Massen* durch Polymerisation von Tetrachlorphthalsäurediallylester (I) für sich allein oder zusammen mit anderen polymerisierbaren Verb., die eine Gruppe  $H_2C=C<$  enthalten. — Herst. von I: Man erhitzt 232 (Gewichtsteile) Allylalkohol (II), 288 Tetrachlorphthalsäureanhydrid (III) u. 27,6 Campher-sulfonsäure 13½ Stdn. unter Rückfluß mit Destillationskolonne auf 85–90°, fügt 116 II zu, erhitzt weitere 3 Stdn., wäscht den Rückstand mit W. u.  $Na_2CO_3$ , extrahiert mit Ae., verjagt den Ae. u. dest. die restliche Flüssigkeit. Hierbei fällt eine Fraktion vom Kp., 189 bis 191° (F. 74–74,5°) an, die aus I besteht. — I kann mit Benzoylperoxyd zu harten, unlösl., unschmelzbaren u. schwer entflammbaren Prodd. polymerisiert werden. — Weitere Beispiele für die Copolymerisation von I mit *Methacrylsäuremethylester*, *Fumarsäurediäthylester*, *2,5-Dichlorstyrol*, *Itaconsäuredibutylester*, *2,3,4,5-Tetrachlorbenzoesäurediallylester* (IV) (erhältlich durch Druckerhitzung von überschüssigem II mit III in Ggw. von etwas  $K_2CO_3$  auf 200° u. Isolierung von gleichzeitig entstehendem I durch fraktionierende Dest.; F. 40–40,5°), *Phthalsäurediallylester*; ferner *Acrylsäurederiv.*, *Vinyl-* u. *Allylverb.*, *Butadien*, *Isopren* u. a. mehr. — Glasgewebe kann mit einer 50%ig. Lsg. von I imprägniert u. in mehreren übereinander liegenden Schichten 72 Stdn. bei allmählich von 80 auf 125° ansteigender Temp. zu einer harten, völlig homogenen Platte verarbeitet werden. Als Füllmittel verwendet man gesiebtes Pulver aus Feuerstein, auch Cellulose, Glimmer, Natur- u. Kunstharze usw. — Bricht man die Polymerisation vorzeitig ab, so lassen sich lösl. oder auch fl. Prodd. gewinnen, die für die Imprägnierung von Kork, Filz u. dgl. u. für die in situ-Erzeugung der Endpolymeren geeignet sind. — Die Prodd. sind als elektr. Isoliermittel geeignet. (F. P. 945 985 vom 30/4. 1947, ausg. 19/5. 1949. A. Prior. 30/4. 1946.)

DONLE 7177

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, und Philip W. Ham, V. St. A., *Flüssige Überzugs-, Imprägnier-, Klebmassen usw.* enthalten *Athylcellulose* (I), ein mit I verträgliches, ölmofifiziertes Alkyldharz (II) u. ein Lösungsm. für I u. II. Eine der für die Bereitung von II verwendeten Polycarbonsäuren soll in jedem Fall Tetrachlorphthalsäure bzw. ihr Anhydrid (III) sein. Beispiel für II: 190 (Teile) Glycerin, 510 III, 300 Cocosnußölfettsäuren. — I (48,5–49,5% Äthoxyl) wendet man z. B. als Lsg. aus 200 (Gewichtsteilen) I, 640 Xylol, 160 n. Butylalkohol an. — Man mischt z. B. 100 (Teile) der I-Lsg. mit einer 70%ig. II-Lsg. in Xylol, bis die M. transparent wird. Gibt man sie auf eine Glasplatte u. trocknet sie ½ Stde. an der Luft, so entsteht ein durchscheinender, harter, homogener u. festhaftender Film. — Weichmacher, Harze usw. können zugesetzt werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 945 986 vom 30/4. 1947, ausg. 19/5. 1949. A. Prior. 30/4. 1946.) DONLE 7177

Distillers Co., Ltd., Louis Dennis und Thomas William Miles Pond, England, *Herstellung von Phenolaldehyd-, modifizierten Phenol- oder Cumaron-Indenharzen in granulierter Form*. Die fl. u. warmen Harze werden in W. gegossen, das gerührt u. bei einer unterhalb des F. der Harze liegenden Temp. gehalten wird. — Vorrichtung. (F. P. 946 516 vom 10/5. 1947, ausg. 7/6. 1949. E. Prior. 9/5. u. 11/12. 1946.)

DONLE 7177

Corning Glass Works, Corning, N. Y., übert. von: James Franklin Hyde, Corning, N. Y., V. St. A., *Polymerisation flüssiger Organosiliciumoxydolymerer* durch Behandeln mit Säuren bei erhöhter Temp., bes. 100–250°, bis die Viscosität des Prod. den gewünschten Grad erreicht hat. Nach Ablauf der Induktionsperiode u. Einsetzen der Polymerisation genügt auch Erhitzen in Ggw. von Luft, um ein unschmelzbares Harz zu erhalten. Erhitzen allein führt nur zur Bldg. mechan. schwacher Gele. Das Verf. ist auf fl. Organosiliciumoxydpolymere mit durchschnittlich weniger als 3 organ. Resten, die über ein C-Atom



direkt mit dem Si-Atom verbunden sind, anwendbar. — Man rührt eine Mischung von Dimethyldiäthoxysilican u. 85% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 2:1 einige Minuten. Das erhaltene Öl wird 100 Stdn. auf 100—200° erhitzt. Mit einer Lsg. des erhaltenen viscosen Polymeren in Bzl. werden Glasfaserbänder imprägniert u. 20 Stdn. bei 130°, 48 Stdn. bei 250° u. 100 Stdn. bei 300° geheizt. Festhaftender biegsamer Überzug. Andere Beispiele behandeln die Polymerisation des völlig dehydratisierten cycl. Phenyläthyl-Si-Trimeren, des Monobutyltriäthoxysilicans, des tetrameren Dimethyl-Si u. von Mischungen, wie sie durch Hydrolyse von hydrolysierbaren Silicanmischungen erhalten werden. Die erhaltenen Polymeren dienen als elektr. Isoliermaterial, für hydraul. Fl., wasserfest-machende Stoffe u. therm. Expansionsflüssigkeiten. (A. P. 2 467 976 vom 30/3. 1943, ausg. 19/4. 1949.) PANKOW. 7189

Corning Glass Works, Corning, N. Y., übert. von: James Franklin Hyde, Corning, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Organosiloxanen*. Eine Mischung aus wenigstens je einer Verb. der Formel SiX<sub>4</sub>, RSiY<sub>3</sub>, R'R''R'''SiZ (R, R', R'', R''' = gleiche oder verschied. durch C-Si-Bindungen mit dem Si verbundene organ. Reste, X, Y, Z = gleiche oder verschied. mit Si durch andere als C-Si-Bindungen verbundene hydrolysierbare Reste) wird vorsichtig hydrolysiert, bes. in Ggw. von Lösungsmitteln, wie A., Dioxan, Aceton, CH<sub>3</sub>·COOH. Ist das O:Si-Verhältnis nach der Hydrolyse < 1, so erhält man Öle relativ niedriger Viscosität, bei 1,3 u. überwiegenden Arylresten im Mol. erhält man *Thermoplasten*, bei 1,5 u. mehr werden die Organosiloxane therm. härtend. — Zu einer Mischung von 10,4 g Si [OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub>, 28,8 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·Si [OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>3</sub> u. 12,1 g [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gibt man tropfenweise unter Schütteln in 30 Min. bei Raumtemp. 10 cm<sup>3</sup> 0,5% ig. HCl, läßt die M. in 2 Schichten absetzen, verd. die Organosiloxan enthaltende Schicht auf 125 cm<sup>3</sup> mit Ae., setzt 15 cm<sup>3</sup> konz. HCl zur Herst. eines 1-Phasensyst. zu u. rührt 1½ Stdn., verd. mit überschüssigem W., wäscht die Ätherlsg. 1 mal, gibt erneut 15 cm<sup>3</sup> konz. HCl zu u. rührt wieder 1 Stde., verd. erneut u. wäscht, entfernt die Lösungsmittel u. erhält eine viscose Fl., die bei 190—200° in 17 Stdn. ein Harz gibt. Die Öle dienen zum Füllen von Transformatoren, Unterseekabeln, Kondensatoren, wegen ihrer ungewöhnlich niedrigen Änderung der Viscosität mit der Temp. für hydraul. Drucksysteme, als Schmier- u. Dämpfungsmittel für empfindliche Instrumente. Die Harze dienen als Preßmassen, als filmbildende Überzüge, als Firnis, Imprägniermittel für elektr. Isolation. (A. P. 2 470 562 vom 12/4. 1944, ausg. 17/5. 1949.) PANKOW. 7189

K. Hultsch, *Chemie der Phenolharze*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1950. (VI + 193 S.) gr. 8° = Organische Chemie in Einzeldarstellungen. 3. DM 19,60.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

G. L. Hammond und R. C. W. Moakes, *Das Haftvermögen von Kautschuk an Textilien*. 1. Mitt. *Vorläufige Bewertung von synthetischem Kautschuk in Mischungen für die Gewebefestigkeit*. Bei der Verbindung von zwei Gewebefasern mittels eines Polymerisatfilms scheinen zwei Faktoren eine Rolle zu spielen, nämlich die Haftfähigkeit des Gewebes am Polymerisatfilm u. die Kohäsionskraft des Films selbst. Bei Polymeren, bei denen die Kohäsion schlechter ist als die Adhäsion, entspricht die Ablösung beim unvulkanisierten Film (z. B. GR-S) dem „Kohäsionstyp“. Die Ablösekraft kann beim GR-S erhöht werden durch gewisse Harze, wobei die Ablösung weiter ein Kohäsionstyp bleibt. Wenn solche Polymerisate in vulkanisierbaren Bindemischungen verwendet werden, entspricht die Ablösung dem „Adhäsionstyp“ hauptsächlich dank der verbesserten Kohäsion des Polymerisates durch die Brückenbindungen. Ferner ist die Adhäsion am größten bei leichtvulkanisierten Filmen u. wird zunehmend schlechter bei weiterer Vulkanisation. Es wird die Wichtigkeit der Kontrolle der Filmstärke bei der quantitativen Bewertung von Kautschukbindemischungen hervorgehoben u. ein allg. Bild über das Verh. von GR-S in diesen gegeben. Der große Nachteil seiner techn. Anwendung in Bindemischungen scheint die Tatsache zu sein, daß es erforderlich ist, zur Erzielung einer guten Bindung die Rublierung vorzunehmen, solange genügend Lösungsm. in der Mischung vorhanden ist. (I. R. I. Trans. 25. 172—89. Okt. 1949.) OVERBECK. 7220

E. M. Borroff und W. C. Wake, *Das Haftvermögen von Kautschuk an Textilien*. 2. Mitt. *Faktoren, die die Bindekraft des Kautschuks an das Gewebe und die Folienoberfläche beeinflussen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Verss. mit chem. behandelten Geweben, wobei die mechan. Faktoren unverändert blieben, u. bei anderen Verss. mit Folien zeigte sich, daß diese Faktoren nur einen geringen Einfl. haben. Spezif. Faktoren gibt es, u. deren Größe steht in Beziehung zu polaren oder polarisierbaren Gruppen. Das Haftvermögen, das durch die Verwendung gesponnener Stapelfaser erzielt wird, übertrifft alle anderen Faktoren. (I. R. I. Trans. 25. 190—98. Okt. 1949.) OVERBECK. 7220



E. M. Borroff und W. C. Wake, *Das Haftvermögen von Kautschuk an Textilien*. 3. Mitt. *Untersuchung des Prüfverfahrens*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Variationen bei der Art der Belastung zur Zerstörung von Kautschukgewebefbindungen werden für unvulkanisierten u. vulkanisierten Kautschuk untersucht. Die beiden Arten des Reißverf. werden unterschieden. Eine einfache u. direkte Dehnungsprüfung als verlässliches Maß des Haftvermögens u. eine verbesserte Reißprüfung werden vorgeschlagen. (I. R. I. Trans. 25. 199—209. Okt. 1949.) OVERBECK. 7220

E. M. Borroff und W. C. Wake, *Das Haftvermögen von Kautschuk an Textilien*. 4. Mitt. *Die Wirkung der Stapelfaser im Kautschuk bei der Bindung an Gewebe*. (3. vgl. vorst. Ref.) Unters. über das Haftvermögen von Kautschuk an Gewebe, das aus Stapelfaser u. aus endloser Faser von Viscose, Acetatseide u. Nylon hergestellt wurde. Unter Verwendung der direkten Dehnungsprüfung wird gezeigt, daß die Haftfestigkeit eine Eig. der Stapelfaser ist u. unmittelbar aus deren Festigkeit beruht. Die Zahl der herausragenden Fasern wurde bestimmt u. verglichen mit den abgebrochenen Enden, die nach dem Abreißen des Gewebes von der Kautschukmischung eingeschlossen sind. Die Größenverteilung der eingeschlossenen Fasern wird angegeben. (I. R. I. Trans. 25. 210—21. Okt. 1949.) OVERBECK. 7220

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Bernard C. Barton, Clifton, N. J., V. St. A., *Vulkanisieren von Natur- und Kunstkautschuk*, der vulkanisationsverzögernde Füllstoffe (Ruß, SiO<sub>2</sub>, Kolophoniumtypweichmacher) enthält. Man mischt die Füll- u. Zusatzstoffe, S u. ein aliph. prim. oder sek. Amin mit der Dissoziationskonstante 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-10</sup> u. eine weitere organ. mit CS<sub>2</sub> nicht reagierende Base (Trialkylamine, quaternäres NH<sub>4</sub>OH) in den Kautschuk u. setzt die Mischung CS<sub>2</sub>-Dämpfen aus. Solche Mischung enthält z. B. 100 (Gewichtsteile) Smoked Sheet, 50 HMF-Ruß, 5 leichtes Mineralöl, 10 ZnO, 1,5 S, 1,08 N-Methylanilin u. 2 Tetraäthanolammoniumhydroxyd (40% ig. wss. Lsg.). (A. P. 2 468 159 vom 31/8. 1945, ausg. 26/4. 1949.) PANKOW. 7227

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Edward S. Blake, Nitro, W. Va., V. St. A., *Vulkanisiermittel für Natur- und Kunstkautschuk*, bestehend aus Phenolsulfiden, wie man sie durch Rk. von Phenolen [Phenol (I), Brenzcatechin (II), o- oder p-Chlorphenol, Hydrochinon, o-Kresol, Benzylphenol (III), β-Naphthol (IV), p-Nitrophenol] mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder SCl<sub>2</sub> erhält. — Zu einer Lsg. von 47 (Gewichtsteilen) III in 316 CCl<sub>4</sub> gibt man allmählich 34 S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 316 CCl<sub>4</sub>. Man erhitzt 2 Stdn. am Rückflußkühler, spült restliches HCl mit N<sub>2</sub> aus, verdunstet CCl<sub>4</sub> u. erhält III-Tetrasulfid als braunes Harz. Weitere Beispiele beschreiben die Herst. von ähnlichen dunklen Harzen aus IV, I u. II. Eine Mischung aus 100 (Gewichtsteilen) Smoked Sheets, 148,8 CaCO<sub>3</sub>, 64,5 ZnO, 2,5 Ozokerit, 0,6 Stearinsäure, 0,8 Ruß, 2,4 Phenyl-β-naphthylamin, 2 Piperidinpentamethylendithiocarbamat, 2,5 II-Tetrasulfid wird 45 Min. in der Heißpresse bei 25 lbs. Dampfdruck geheizt u. zeigt gute Vulkanisationsdaten. (A. P. 2 470 545 vom 22/6. 1944, ausg. 17/5. 1949.) PANKOW. 7227

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Walter J. Le Fevre und Kenneth G. Harding, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung eines Diolefin-Styrolpolymerisats* mit 37,5—94,5 Mol-% Diolefin pro Gesamtmenge diolefinaromat. Vinylverbindung. Man polymerisiert nacheinander in der gleichen Emulsion Diolefin (I) u. aromat. Vinylverb. (II) oder umgekehrt, wobei der Cyclus mehrfach aufeinanderfolgen kann. I wird dabei in Ggw. eines Katalysators aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, einem Fe-Salz einer anorgan. Säure [FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeBr<sub>3</sub>, FeBr<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] u. einer anorgan. Säure bei p<sub>H</sub> 1,5—3 polymerisiert; II kann mit dem gleichen Katalysator oder einem anderen oder ohne Katalysator polymerisiert werden. Man nimmt 0,2 u. mehr Gewichtsteile Fe pro Million Teile Diolefin; höhere Fe-Salzanteile setzen das Mol.-Gew. des Polymerisats stark herab bis zu einer viscosen Flüssigkeit. Man polymerisiert bei 70—110°, II möglichst in Abwesenheit von Luft oder unter möglicher Vermeidung zu starker Verteilung von Luft in der Emulsion. — 70 Gewichtsteile *Butadien* werden im Autoklaven mit 300 (Teilen) einer wss. Lsg. von 4 Napco, 1,05 H<sub>2</sub>O, u. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in einer Menge von 8,6 Fe pro Million Butadien u. HNO<sub>3</sub> bis p<sub>H</sub> 23 Stdn. bei 90° polymerisiert, 30 Gewichtsteile *Styrol* zugesetzt u. weiter 2 Stdn. bei 90° geheizt. Man setzt ein Alterungsschutzmittel zu u. koaguliert. Es entsteht ein thermoplast., vulkanisierbares Prod., das auch bei tiefen Temp. (z. B. —60°) vulkanisiert oder unvulkanisiert nicht spröde ist. Es eignet sich zum Isolieren von Drähten, zu elektr. Isolatoren, Schalen u. Maschinenteilen, da es auch bei tiefen Temp. gebogen u. verdreht werden kann, ohne zu brechen. (A. P. 2 460 300 vom 29/6. 1944, ausg. 1/2. 1949.) PANKOW. 7237

United States of America, vertreten durch Secretary of Agriculture, übert. von: Ray V. Lawrence, *Emulsionspolymerisation von 1,3-Butadien-Styrolgemischen*. Man polymeri-



siert ein Gemisch aus 60—85 (Teilen) 1.3-Butadien (I) bzw. dessen Homologen u. 40 bis 15 Styrol (II) oder Arylolefinen in wss. Emulsion in Ggw. von 0,5—5%, berechnet auf die Wassermenge, [bes. 180 (Teilen) Lsg. (3%ig) auf 100 monomeren KW-stoff] des Alkalisalzes eines Monoalkylesters, bes. Methyl- oder Äthylesters, des Additionsprod. (III) aus Lävopimarsäure u. Maleinsäureanhydrid (IV) als Emulgator, evtl. unter Zusatz fett- oder harzsaurer Seife u. übliches Vulkanisieren. Dabei wird der Ester von III durch Verestern des aus Kolophonium (V) u. IV hergestellten III erhalten, oder man stellt aus V zuerst den Ester her u. bringt ihn mit IV zur Reaktion. — Man kann z. B. 7,5 (g) I mit 2,5 II in Ggw. von 0,05 Mercaptan-Modifizierungsmittel, 18 W., 0,54 Alkylester von III (Na-Salz) u. 0,03 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 16—22 Stdn. bei 50° copolymerisieren, koagulieren, waschen u. durch Wasserdampfdest. Emulgator u. überschüssige Monomeren abtrennen. — Bei 280° F hergestellte Vulkanisate aus 100 (Teilen) Polymerisat, 2,25 S, 1,5 Beschleuniger, 5 ZnO, 50 Carbon black u. 5 Stearinsäure haben eine maximale Dehnung von 800 bzw. 700% (gegenüber 475% bei Verwendung von fettsaurer Seife als Emulgator). Nach A. P. 2465901 (übert. von: Forrest L. McKennon u. Ray V. Lawrence) gelangt man zu Prodd. mit gleichen Eigg., wenn man die Polymerisation von I u. II in Ggw. von Alkalisalzen von III (0,1—3%, bes. 0,2—1%, berechnet auf angewandte Monomere) im Gemisch mit fett- oder harzsauren Alkalseifen durchführt, wobei das p<sub>H</sub> der Emulsion 8,5—10,5 betragen soll. — Beispiele. (A. PP. 2 465 888 u. 2 465 901, beide vom 18/10. 1946, ausg. 29/3. 1949.)  
ASMUS. 7237

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**Hans Schwarz**, *Destillate*. Alte empir. Erfahrungen der Dest. treten in der modernen Herst. von Arzneimitteln u. Duftkompositionen mit den Mischungsverf. erfolgreich in Konkurrenz. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 75. 375—76. 17/8. 1949.)  
STEINER. 7262

**F. D. Snell** und **I. Reich**, *Oberflächenaktive Mittel in kosmetischen Produkten*. Vortrag. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20. 341—42. Juli 1949.)  
PEUKERT. 7284

**Karl Rothemann**, *Kosmetische Präparate*. Übersicht über empfehlenswerte Hautreinigungsmittel (Seifen, alkalifreie Fettalkoholsulfonate, Emulsionen, Cremes) sowie Hautpflegemittel (Hautcremes, vitaminhaltige Mittel, Strahlenschutzmittel, Adstringentien) nebst Angabe von Rezepten. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 8. 137—51. 5/2. 1950.)  
NOUVEL. 7284

—, *Kosmetica und Toilettenpräparate*. Übersicht über Veröffentlichungen der letzten Zeit auf dem Gebiet der Haut- u. Haarpflege. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 21. 28—29. Jan. 1950.)  
SEIFERT. 7284

**K. Rothemann**, *Lippenstifte*. In Betracht kommen folgende Grundstoffe: Ozokerit (paraffinfrei), Ceresin weiß, Vaseline weiß, Bienenwachs, Cetylalkohol, Walrat, Stearin, Tegin, Lanolin, Paraffinöl, Oleylalkohol. Die Farbstoffe sollen 30% der Lippenstift-Grundstoffe nicht übersteigen; in Frage kommen: öllösl. Farben, Carmin echt, Deckfarben (Farblacke), Eosinsäuren. Aromastoffe: Veilchen- u. Rose-Parfümölkompositionen, Ananas-, Erdbeer-, Himbeer-, Orange-, Pfirsichfruchtaromen auf natürlicher Grundlage. (Parfümerie u. Kosmetik 30. 176—82. Okt. 1949. Innsbruck.)  
GRAU. 7284

**Veit Brabetz**, *Schädigungen durch Kosmetik*. Zusammenstellung der Schädigungen, die bei empfindlichen Personen durch Kosmetica (Schönheitswässer, Cremes, Salben, Schminken, Puder, Lippenstifte, Haarfärbemittel, Dauerwellenmittel, Atzmittel, Bestrahlungen u. plast. Operationen) hervorgerufen werden können. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 8. 156—63. 15/2. 1950.)  
NOUVEL. 7284

**René Watrin**, Frankreich, *Speziallacke für Farben, Schminken, Fingernagellacke usw.* Farbstoffe werden auf pulverförmige Stoffe niedergeschlagen, deren allg. Kristallorientierung oder Struktur so beschaffen ist, daß die M. im Licht einen stark glänzenden Anblick bietet. Hierfür eignen sich Glimmer, Muschelschalen, Gips, Quarz, Graphit, Metalle in Schuppenform u. dergleichen. — Beispiel: 50 (Teile) Glimmerpulver, 5 Methylenblau, 12 Tannin oder ein anderes Fällungsmittel. — Wird der Lack in einem anderen als wss. Medium, z. B. in einem Öl, hergestellt, so kann der Trägerstoff aus in W., aber in Öl usw. unlösl. Kristallen bestehen u. vor der Verarbeitung in W. gelöst werden. (F. P. 946 721 vom 9/5. 1947, ausg. 13/6. 1949.)  
DONLE. 7285



## XV. Gärungsindustrie.

**R. S. W. Thorne, Stickstoffstoffwechsel der Hefe. Betrachtung über die Assimilation von Aminosäuren.** Auf Grund theoret. Erwägungen u. zahlreicher näher beschriebener u. mit Tabellen belegter Verff. kommt Vf. zu dem Schluß, daß das Hefenwachstum nicht allein mit der Theorie von EIRLICH u. STICKLAND von der Deaminierung erklärt werden kann. Tatsache ist, daß das Wachstum mit Ammoniumsalzen als N-Quelle besser ist, als mit Aminosäuren. Es scheint, als ob die Hefe selbst Aminosäuregemische unverändert assimiliert. Eine nicht unwesentliche Rolle bei dem Stickstoffstoffwechsel spielt auch der vergärbare Zucker, der z. B. in Verb. mit NH<sub>4</sub>-Salzen zur Aminosäuresynth. beiträgt. (J. Inst. Brewing 55. 201—22. Juli/Aug. 1949.) SCHINDLER. 7532

**R. S. W. Thorne, Die Bios-Anreicherung einiger obergäriger Bierhefen im Verhältnis zur Stickstoffquelle.** Auf Grund von Verss. wurde festgestellt, daß die Proteinsynth. bei Hefe auch aus einfachen Stickstoffquellen, z. B. Ammonphosphat oder einer Aminosäure, ein äußerst komplizierter Vorgang ist, der zudem bei den verschied. Hefestämmen noch verschied. verläuft. Es wurden die Wachstums- u. Gärungsfaktoren für 10N-Quellen in Kombinationen mit Aneurin, Pyridoxin, Nicotinsäure u. Riboflavin einzeln oder zu mehreren bei 4 Oberhefen ermittelt. (J. Inst. Brewing 55. 18—26. Jan./Febr. 1949.)

SCHINDLER. 7532

—, *Bestimmung der Hefekonzentration mittels einer neuen Methode.* Zur Best. der D. von frischer u. gewaschener Hefesuspension in W. u. anderen Lösungsmitteln kann die von ATKIN, STONE u. GRAY (Wallerstein Lab. Commun. 11 [1948.] 289) geschilderte Meth. ohne Modifikation angewendet werden. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 127—30. April 1949.)

WALCKER. 7532

—, *Gradient Jar-Methode für die Ermittlung spezifischer Gewichte.* Die von LINDERSTROM-LANG u. LANZ (C. 1939. I. 3397) eingeführte Meth. zur Best. der D. von kleinen Mengen Fl. wurde von ATKIN, STONE u. GRAY (Wallerstein Lab. Commun. 11 [1948.] 281) zur Best. der D. von Bier, Würze, Sirup u. anderen wss. Lsgg. oder Suspensionen, die fettfrei sind, angewandt. Die Genauigkeit der Meth. ist größer als bei Best. der D. mittels Hydrometer oder Saccharometer (wenn auch geringer als bei Pyknometerbest.) u. ist für Brauereizwecke, aber auch zur Best. der D. von Bakterienkulturen, Pflanzensäften usw. zu empfehlen. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 83—86. März 1949.)

WALCKER. 7550

—, *Prinzip der Filtration mit Kieselgur. Zur Klärung von Bier und Würze mittels Kieselgur.* In einem Mischgefäß wird das Bier nach Zusatz von Kieselgur durch einen Propeller umgewälzt u. dann auf das Anschäumfilter (Kieselgur) gebracht. Die Diatomeenteilchen sind elektronegativer u. wirken adsorptiv auf alle Kolloide, deren isoelektr. Punkt bei einem höheren p<sub>H</sub> als das des Bieres liegt. Die Menge u. Korngröße des geeigneten Kieselgur muß bei jeder Filtration durch Vorverss. ermittelt werden, damit Geschmack u. Schaumhaltigkeit des Bieres nicht beeinträchtigt werden. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 36—39. Mai 1949.)

SALM. 7550

**Benno Parmentier, Die Hausenblase. Ihre Herkunft und Verwendung bei der Weinbehandlung.** Gewinnung. Verschied. Sorten u. Herkünfte. Unterschied zwischen echter u. unechter Hausenblase. Anwendung zur Weinschönung. (Weinblatt 43. 827—28. Okt. 1949.)

KIELHÖFER. 7554

**Julius Koch, Untersuchungen an Süßmosten und Beerenweinen mit Ultraschall.** Ultraschall (US) kann nicht als Sterilisierungsmittel gelten, da Hefen nicht abgetötet werden. Schlecht ernährte Hefen gären unter US besser, Essigsäurebakterien werden getötet. Einige Typen von Obst- u. Beerenweinen zeigten unter US Alterungserscheinungen, also eine Wertverbesserung. (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 35. 3—7. 12/1. 1950. Geisenheim, Rhg., Inst. für Gemüse- u. Früchteverwertung.)

HAEVECKER. 7556

**P. Kolbach und H. Maas, Die biologische Bestimmung der Stärkeabbauprodukte in der Würze.** Die Stärkeabbauprodukte werden durch Gärverss. bestimmt. Saccharomyces Ludwigi (Ludwighefe) vergärt Glucose, Fructose u. Rohrzucker, Hefe Saaz vergärt noch dazu Maltose, Hefe Froberg außerdem Trisaccharide. Die Dextrine werden mit Diastase abgebaut u. die Abbauprodukte mit Hefe Froberg vergoren. Aus den Differenzen der Extraktgehh. von mit verschied. Hefen vergorenen Ansätzen kann man die Gehh. der einzelnen Zuckerarten berechnen. — Tabellen. Vorschrift für die Anordnung der Gärverss. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 65—68. Sept. 1949. Berlin, Versuchs- u. Lehranstalt für Brauerei.)

SALM. 7598



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

**T. Hedley Barry**, *Nahrungsmittelindustrie in Deutschland*. Vgl. der deutschen mit der engl. bzw. austral. Nahrungsmittelindustrie während des Krieges. (Food 18. 327—28, Nov. 1949.) FREYTAG. 7630

**Kl. Kappeller**, *Neuartige Emulgierungsmittel*. Brauchbar sind neben dem Lecithin verschied. Mono- u. Diglyceride der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure sowie Monofettsäureglycerinsulfoacetate (als Na-Salz). Verwendung finden ferner Ester des Pentaerythrits u. des Propylenglykols mit Fettsäuren. Auf Präpp. (Ester u. Ae.) von wasserlösl. Polyoxyverb. sowie von Ca-, Mg- u. Na-Verbb. mit Fettsäuren wird hingewiesen. Anwendung in der Margarine- u. Backwarenindustrie, der Fabrikation von Zucker- u. Konfektmassen sowie von Rahmeis, wobei wesentliche Fettersparnis erzielbar ist. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 227—28. Sept. 1949.) TAUFEL. 7630

**J. W. Dijk und G. Kaess**, *Untersuchung von Verpackungstoffen und Verpackungen auf ihre Eignung für Gefrierdauerverfahren*. 3. Mitt. *Anforderung an die Naßfestigkeit der Verpackung*. (2. vgl. KAESS, C. 1944. I. 824.) Es wurde versucht, diejenigen Festigkeitswerte der Verpackungskartons anzugeben, die bei der fertigen Verpackung eine noch zulässige Verformung gewährleisten, wobei derjenigen Festigkeitsmessung der Vorzug gegeben wurde, welche abhängig von der Verformung eine mathemat. definierte Beziehung aufweist. Die Verss. wurden in vier Reihen u. die Messungen an den verschiedensten Verpackungstoffen durchgeführt. Es wurde eine Beziehung zwischen der Naßsteifheit gewässerteter Kartonproben u. der maximalen Formveränderung der auftauenden Packung gefunden. Bzgl. des Naßberstdruckes konnte ein solcher Zusammenhang nicht ermittelt werden. (Papier 3. 424—28. 30/11. 1949. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.) P. ECKERT. 7632

—, *Schnellgefrieren heute und morgen*. Schnellgefrieren heißt, den Temperaturbereich des Bildungsoptimums für große Eiskristalle so schnell wie möglich zu durchlaufen, damit das Zellgewebe wenig beschädigt wird. Die Lagerungstemp. müssen konstant gehalten werden (ca. —18°). Bei ungewöhnlich hohem Fettgeh. einiger Erzeugnisse, bes. einiger Fischarten, ist eine noch niedrigere Temp. wünschenswert. (Food Manufact. 24. 301—05. 1/7. 1949.) HÜCKSTÄDT. 7630

**K. Lang und H. D. Cremer**, *Die Bedeutung von Getreide und Leguminosen für die Ernährung des Menschen*. Besprochen werden: Aufbau des Getreidekornes, Zus. verschied. Roggenmehle, Vitamine u. Mineralstoffe, helles oder dunkles Brot (?), Zus. der Getreidearten u. ihre biol. Wertigkeit, Ausnutzung der Leguminosen, NCl<sub>3</sub> u. Hundehysterie, biol. Wert u. Backprozeß, Trypsininhibitor bei Soja. (Getreide, Mehl Brot 3. 59—61. April 1949.) HAEVECKER. 7664

**P. Pelshenke**, *Untersuchungsergebnisse bei Auslandsgetreide*. Übersicht über qualitative Eigg. des Einfuhrgetreides vorwiegend amerikan. Herkunft. (Getreide, Mehl Brot 3. 183—85. Sept. 1949. Detmold, Reichsanstalt für Getreideverarbeitung.) THOMAS. 7664

**John C. Fidler und Cyril West**, *Lagerung von Obst auf Moos*. Bei gleicher Temp. u. gleicher relativer Luftfeuchtigkeit haben sich in Verss. keine Vorteile für die Lagerung von Obst auf Moos ergeben im Gegensatz zu Parallelverss. ohne Moos. Selbst die Adsorption des Äthylens durch das Moos ist nicht so bedeutend, daß eine Beeinflussung der Reifungsgeschwindigkeit festgestellt werden konnte. (Mod. Refrigerat. 3. 182—84. Aug. 1949. Maidstone u. Cambridge.) HÜCKSTÄDT. 7688

**J. Gutschmidt und N. Wolodkewitsch**, *Über den Einfluß der Austrocknung auf die Qualität von gefrorenem Obst und Gemüse*. Während der Lagerung von Gefrierprodd. im Kühlraum treten bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85% noch erhebliche Austrocknungen ein. Der Ascorbinsäuregeh. wird jedoch dadurch nicht nennenswert beeinträchtigt. Falls das Gefrierprod. vor dem Verbrauch gekocht werden muß, findet sich danach kein Gewichtsunterschied zwischen nichtausgetrocknetem u. ausgetrocknetem Gut. (Kältetechnik 2. 49—55. Febr. 1950. Karlsruhe, Forschungsanst. für Lebensmittel-frischhaltung.) HÜCKSTÄDT. 7688

**W. G. C. Forsyth** *Eine Methode zum Studium des Chemismus der Kakaofermentierung*. Vf. verfolgt den Verlauf der Kakaofermentierung chromatograph. u. benutzt dazu den Auszug mit 1% HCl. Hierzu genügt jeweils eine Bohne. Die Lsg. wird mit Filtrierpapierstreifen aufgesaugt (12—15 Stdn.), die Streifen werden nach dem Trocknen unter der Quarzlampe betrachtet. Während sie bei Tageslicht durchweg rot aussehen, zeigen sie je nach dem Fermentierungsgrade bei UV-Licht braune bis purpurne Färbung. Darauf



werden die Streifen mit konz. Sodalg. bespritzt u. wiederum bei Tageslicht u. näher der Quarzlampe betrachtet. Im ersteren Falle bemerkt man je nach Fermentierungsgrad eine braune bzw. blaue, schließlich orange Färbung, im zweiten Falle geht die Färbung von braun nach grün über. Die Färbungen sind bedingt durch die Ggw. von Anthocyanin + Leucoanthocyanin, später nur durch Anthocyanin, während die Purpur- bzw. Grünfärbung durch Leucoanthocyanin allein ausgelöst wird. Die orange Färbung nach der Sodabehandlung (im UV-Licht braun) ist durch Catechin bedingt. (Nature [London] 164. 25—26. 2/7. 1949. Port of Spain [Trinidad].) GRIMME. 7726

**Osman Jones, Die Behandlung von Speck und Schinken.** 4. Mitt. Das Pökeln der vorbereiteten Speckseiten kann auf trockenem u. auf nassem Wege geschehen. Die Sole wird nach jedem Pökelprozess abgelassen, von den Fleischresten in Filterpressen befreit u. in einen Vorratstank überführt, dort gut durchgemischt u. zur Hemmung der Bakterienflora durch Zerstäuben mit einer Sprühdüse gelüftet. — Die Sole enthält nach dem Gebrauch neben Salz, Salpeter u. Nitrit geringe Mengen gelöstes Eiweiß, sowie Spuren von Calcium- u. Magnesiumphosphat. (Food 18. 235—36. Aug. 1949.) HÜCKSTÄDT. 7750

**Osman Jones, Die Behandlung von Speck und Schinken.** 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Die mindeste Zeit, die zur vollständigen u. gleichmäßigen Durchpökellung notwendig ist, beträgt 35 Tage. Der Wassergeh. des Fleisches sinkt dabei von 75 auf 65—68%, wodurch die Sole verd. wird. Dadurch können die Mikroorganismen, die anfangs durch zu starke NaCl-Konz. der Sole gehemmt waren, sich wieder voll weiterentwickeln. Somit werden auch mehr als 35 Tage benötigt, um das Hämoglobin in das Sticcoxyd-Hämoglobin zu überführen. (Food 18. 260—61. Sept. 1949.) HÜCKSTÄDT. 7750

**Osman Jones, Die Behandlung von Speck und Schinken.** 6. Mitt. (5. vgl. vorst. Ref.) Für die Unters. der Zus. der Sole, welche bei ihrem langen Gebrauch wöchentlich überprüft werden muß, haben sich spezielle Schnellverf. eingeführt, die näher beschrieben werden. (Food 18. 305—06. Okt. 1949.) HÜCKSTÄDT. 7750

—, *Lagerung von Eiern.* Eier können bei  $-3^{\circ}$  gelagert werden, obgleich der Gefrierpunkt der Eier bei annähernd  $-0,5^{\circ}$  liegt. Die einzige Vorsichtsmaßnahme für eine Handelslagerung im großen bei ca.  $-0,5^{\circ}$  ist völlige Lufttrockenheit, damit keine Kondensation eintreten kann, die das Platzen der Schalen bedingt. — Ausgezeichnete Ergebnisse zeigte die Lagerung von Eiern in Gasen bei 0 bis  $-1,5^{\circ}$  noch nach 1 Jahr. (Mod. Refrigerat. 3. 195—96. Aug. 1949.) HÜCKSTÄDT. 7754

**Bruno Wauschkuhn, Die Plasmotropfen in der Alfabutter.** Ausschlaggebend für die Butterbildg. ist die Härtung (Kristallisation) des Butterfettes u. für diese wiederum die Kühlt. des Rahmes u. die Zeitdauer der Kühlung. Eine zu früh, d. h. vor Beendigung der Fetthärtung einsetzende mechan. Bearbeitung läßt eine Butter entstehen, bei der die Plasmateilchen in Form einer Doppemulsion Fett einschließen. Dieser Vorgang ist bei der Alfabutter häufig zu beobachten, weshalb diese oft den damit im Zusammenhang stehenden Geschmacksfehler „ölig“ aufweist. (Milchwissenschaft 4. 78—80. März 1949. Hameln/Weser, Milchwirtschaftl. Lehr- u. Untersuchungsanst.) HÄBEL. 7758

**W. Mohr, Gefüge und Konsistenz der Butter.** Geschmack, Farbe u. Haltbarkeit der Butter sind durch das Gefüge weitgehend beeinflusbar. Das Auslösen wird durch Gefügefehler (hoher Luftgeh., Schichtenbildg.) gefördert u. soll für einwandfreie Butter in 48 Stdn. bei  $25^{\circ}$  nicht mehr als 15% betragen. Feine u. grobe Wasserverteilung bedingen Aufhellung bzw. Vertiefung der Farbe. Butter enthält im Sommer bis zu 6000 I.E. Vitamin A, 1000 I. E.  $\beta$ -Carotin in 100 g, im Winter dagegen nur 3000 I.E. Vitamin A u. 100—250 I.E.  $\beta$ -Carotin. Nach vorläufigen prakt. Anforderungen muß Butter mit genügender Konsistenz bei  $20^{\circ}$  eine Schnittfestigkeit von 15 g u. eine Formfestigkeit von mindestens  $0,7 \text{ mm}^{-1}$  aufweisen. Bei  $15^{\circ}$  werden für die Schnittfestigkeit Werte bis zu 100 g u. für die Streichfähigkeit solche bis maximal 1 kg angegeben. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 1289—93. 13/10. 1949. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft.) FAHRENHOLZ. 7758

**A. Beythien, Einführung in die Lebensmittelchemie für Studierende und junge Fachgenossen.** 3., verb. u. erg. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; Dresden, Leipzig: Th. Steinkopff. 1950. (XVIII + 317 S.) gr. 8°. DM 10,—.

**F. Egger, Lebensmittelchemisches Taschenbuch.** Die Beurteilung d. Lebensmittel auf Grund d. Vorschriften u. Handelsbräuche, mit kurzer Angabe d. wichtigsten Untersuchungsverfahren. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.-Ges. 1950. (XXIV + 514 S.) 8°. DM 44,—.

**Max Ehm, Lehrversuche mit Getränken und Genußmitteln nebst Versuchsreihen zur Ernährung und Konservierung.** 2., verm. Aufl. Berlin: Heymann. 1949. (XII + 220 S. m. Abb.) 8°. DM 9,50.



Harry W. von Loesseeke, *Outlines of food technology*. 2nd edn. Chapman & H. 1950. (585 S.) £ 3,—  
 —, *The production and utilisation of silage*. Commonwealth Agricultural Bureaux. 1950. (309 S.) s. 10,—.

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

G. Wietzel, *Synthesefettsäuren*. Vortrag. (Farbe u. Lack 55. 201. Juni 1949. Witten/Ruhr.)  
 V. KRUEGER. 7902

John Seaman, *Arbeitsrichtungen hinsichtlich der Fabrikation von Seifen und Waschmitteln*. VI. bespricht die zukünftige Entwicklungsrichtung der Seifen- u. Waschmittelindustrie, soweit sie sich aus dem Mangel an guten Fetten u. dem Anwachsen der Erzeugung von synthet. Waschmitteln ergeben dürfte. Die Ausbldg. moderner, hochwirksamer Fettspaltverff. wird an Hand des VICTOR MILLS-Verf. (Schemazeichnungen im Text) näher erläutert. Die gegenwärtigen Ziele sind die Niederdruckspaltung minderwertiger Fette für Klein- u. Mittelbetriebe, Verbesserung der kontinuierlichen Hochdruckspaltverff., Steigerung der Produktion von synthet. Fetten u. Fettsäuren. Einsparung natürlicher Fette zugunsten kombinierter Waschmittel. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20. 530—33. Nov. 1949.)  
 SEIFERT. 7910

H. Koehler und R. Herrmann, *Hautschutz durch eine neuartige rückfettende Seife*. Der Verlust an Hautfett kann nicht durch Überfettung der Seifen gedeckt werden, da das Fett in der Emulsion von W. eingeschlossen wird u. nur zum Teil an die Haut herangelangt. Aus diesen Erwägungen heraus wurde eine Seife entwickelt, die einen Hautschutzstoff enthält. Dieser Stoff, 0-48-G, der MARK. SEIFENINDUSTRIE, Witten/Ruhr, ist eine ölig, viscosa Fl. von fettähnlichem Charakter, deren Konst. noch nicht bekanntgegeben wurde. Zwei verschied. Seifen, von denen die eine 9% Schutzstoff enthielt, wurden Vergleichsprüfungen unterworfen. Nach Dauerwaschvers. wurden folgende Hautzustandsunterss. durchgeführt: Beurteilung des Hautzustandes, Aciditätsmessungen der Haut u. Best. der Rauigkeit mit Hilfe von Lichtschnittaufnahmen. Die gleichen Unterss. wurden nach vorangegangener Alkalibelastung zur Prüfung der Regenerationsgeschwindigkeit durchgeführt. Es erwies sich, daß die Seife mit Hautschutz bei nur wenig verminderter Wascheffekt u. geringem Einfluß auf die Quellung der anderen überlegen ist. (Dermatol. Wschr. 121. 49—57. 1950. Gießen, Akad. für ärztl. Fortbildung u. Forschung. Dermatol. Klinik.)  
 HORST BAGANZ. 7910

Richard Neu, *Wirrwarr oder Wissenschaft auf dem Waschmittelmarkt?* Erörterung waschtechn. Bewertungsfragen u. Hinweis auf die Wichtigkeit exakter wissenschaftlich-techn. Versuche. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 285—86. 22/6. 1949. Mannheim.)  
 OVERBECK. 7912

Chlorox Chemical Co., Oakland, übert. von: Mark M. Morris, Berkeley, und Annette K. Kleeman, San Francisco, Calif., V. St. A., *Flüssiges Reinigungsmittel* zum Entfernen von Fett, Farbe, Zeichenstiftlecken, zum Abwaschen von Hauswänden, Automobilen u. a. Fahrzeugen, sowie von Holzgegenständen. Die wss. Lsg. enthält 0,5 (Gew.-%) Alkalinhexametaphosphat, 0,5—2 Triäthanolamin (I) u. 0,05—0,2 Alkylarylsulfonate, sulfonierte Alkohole, sulfoniertes Ricinus- oder Sojabohnenöl als Netzmittel ( $p_H$  9,2—10). Z. B. werden in ca. 600—1000 gal. kaltem W. 1050 lbs. Na-Hexametaphosphat unter Rühren gelöst. Die Lsg. wird dann mit 6000 gal. W. verd. u. mit einer Netzmittellsg. aus 105 lbs. sulfonierten Alkoholen in 400—800 gal. W. von 130° F u. schließlich mit einer Lsg. von 1050 lbs. I in 400—800 gal. W. versetzt u. das Ganze dann mit 12500 gal. W. verdünnt. Die erhaltene Lsg. ist farblos, kann aber bei Bedarf mit alkalifesteren Farben gefärbt werden. Zum Reinigen werden die genannten Gegenstände mit einem mit der Lsg. befeuchteten Tuch abgerieben. (A. P. 2 471 645 vom 30/8. 1946, ausg. 31/5. 1949.)  
 BEWERSDORF. 7917

Charles A. Jensen, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Flüssigkeit, die Rost und ähnliche Korrosionsprodukte von und zwischen Metallen (Fe, Al, Mg, Zn und deren Legierungen) durchdringt und ablöst*, bestehend aus fl. Petroleum-KW-stoffen (25% Schmieröl + 75% Kerosin), die im Liter 0,3—1 g -Atom F, Br oder bes. Cl enthalten in Form von Halogeniden der Zus. RX (R = anorgan. oder organ. Rest, X = Cl, Br oder F), z. B. SnCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, Carbonsäurechloride, chlorierte Carbonsäurechloride, -anhydride, -ketone, -ester, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. die entsprechenden F- u. Br-Verbindungen. Diese Halogenide werden in der nichtwss. Fl. (aliphat. KW-stoffen) gelöst oder suspendiert. (A. P. 2 472 298 vom 6/9. 1945, ausg. 7/6. 1949.)  
 SCHREINER. 7917

Clément Pierre Benoist, Frankreich, *Reinigungsmittel für Kleidung, Autokarosserien, Möbel usw.* bestehen z. B. aus 50 (Liter) Butanol, 20 Aceton, 20 Ae. u. 10 Benzol. (F. P. 943 649 vom 14/11. 1946, ausg. 14/3. 1949.)  
 DONLE. 7917



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

W. Förster, *Die neuesten Erfahrungen auf dem Gebiete der Holzmaschimprägnerung und Nachpflege*. Übersichtsbericht. Vorschläge für die Praxis. (Bergbau u. Energiewirtsch. 3. 22—28. Jan. 1950.) THEDEN. 7952

Amar Nath Nayer und Ralph L. Hossfeld, *Wasserstoffbindung und die Quellung des Holzes in verschiedenen organischen Lösungsmitteln*. Untersucht wurde die Quellung des Ahornholzes (*Acer sacharum* Marsh) in verschied. organ. Lösungsmitteln, worunter sich auch eine Reihe homologer Amine befand. Es wurde eine Beziehung zwischen dem Quellungsgrad u. dem Umfang der H-Bindung sowie zwischen den Bestandteilen des Holzes u. dem Quellungsmittel festgestellt. Das beobachtete Quellungsverh. des Holzes wird durch die Annahme erklärt, daß der Quellungsgrad in unmittelbarer Beziehung zu der Größe der H-Bindung zwischen den Bestandteilen des Holzes u. dem Quellungsmittel steht u. daß die ster. Hinderung den Einfl. auf die Größe der H-Bindung zu überwiegen gestattet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2852—55. 16/8. 1949.) P. ECKERT. 7952

Kurt Schwabe, *Schwefelrückgewinnung aus Sulfitzellstoffablagen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 607 referierten Arbeit. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 417—19. Nov. 475—78. Dez. 1949. 78. 59—62. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7960

Ss. N. Iwanow, *Die Lichtdurchlässigkeit von Papier*. VI. untersucht die Lichtdurchlässigkeit von Papier beeinflussenden Faktoren. Das richtige Arbeiten der Naßpartie hängt bes. von der Höhe des Stauens im Stoffauflauf, von der Verteilung des Stoffes auf dem Sieb, der Schüttlung des Siebes, der Schaumbldg., dem Durchblasen u. schlecht laufenden Registerwalzen ab. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 24. Nr. 6. 13—17. Nov./Dez. 1949.) ECKE. 7984

Alfred H. Nissan, *Die Fließkunde des Papiers*. 2. Mitt. *Die allgemeinen Prinzipien der Rheologie*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1297 referierten Arbeit. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 118. 259—68. Okt. 1949.) UMSTÄTTER. 7984

**XVIII b. Textilfasern.**

Hans Seiche, *Der  $p_{II}$ -Wert in der Textilveredelung*. Allgemein gehaltene Ausführungen. (Dtsch. Textilgewerbe 1. 339—40. 20/11. 1949.) P. ECKERT. 8022

—, *Chemikalien für textile Zwecke aus Petroleum*. Kurze Hinweise auf die aus dem Crackprozeß stammenden Ausgangsprod. für die Textilhilfsmittelindustrie. (Brit. Rayon Silk J. 26. 35—36. Aug. 1949.) P. ECKERT. 8028

Jülicher, *Viscosität und Zähigkeit als getrennte Begriffe bei der Beurteilung von Textilhilfsmitteln*. Diskutiert wird die Frage, ob Viscosität u. Dick-Fl. einerseits u. Zäh-Fl. u. Zähigkeit andererseits gleichzusetzen sind. Die Frage wird auf Grund krit. Betrachtungen vom Vf. verneint. (Textil-Praxis 4. 625. Dez. 1949.) P. ECKERT. 8028

Kurt Hess, *Über die Bezeichnungsweise der inneren Reibung*. Im Anschluß an das vorst. Ref. äußert sich Vf. zu der Frage, ob zwischen Viscosität u. Zähigkeit zu unterscheiden sei. Im Verlaufe seiner Ausführungen, die sich mit der Viscosität u. deren physikal. Gesetzmäßigkeiten beschäftigen, weist Vf. darauf hin, daß die Worte Viscosität u. Zähigkeit für die allg. physikal. Eig. der inneren Reibung bei gasförmigen u. fl. Körpern verwendbar ist. (Textil-Praxis 4. 626. Dez. 1949. Rubi i. Allgäu.) P. ECKERT. 8028

—, *Synthetische Harze für die Textilausrüstung*. Zur Ausrüstung wird das Textilgut mit der vorkondensierten Harzlg. behandelt, gebacken (Polymerisation), geseift u. getrocknet. Die einzelnen Arbeitsgänge werden kurz behandelt. Eingegangen wird fernerhin auf die zur Ausrüstung erforderlichen Maschinen. (Text. Weekly 44. 1254—56. 1258. 4/11. 1949.) P. ECKERT. 8032

—, *Neues Verfahren zur Herstellung von sehr dünnen Schnitten für Mikroskopie*. Beschreibung der App. u. deren Arbeitsweise. (Textil-Praxis 5. 108—10. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8040

Stephen A. Rossmassler und Henry Eyring, *Die Fließigenschaften von Fasern*. Zur Ergänzung der üblichen Technik bei mechan. Faserunterss. (konstante Dehnungs- bzw. Belastungsgeschwindigkeit) ist die sinusöide Belastungsgeschwindigkeit von besonderem Interesse. Auf der Basis des viscoelast. Verh. von Fasern wird eine mathemat. Meth. zur Behandlung derartiger Bewegungen angegeben. Zur Messung der longitudinalen Schwingungen dient eine magnet. Vorr. zur Auslösung der Anfangsdehnung u. eine Filmkamera mit 64 Bildern/Sek., welche die Bewegung des markierten Faserendes registriert. Einige Messungen an *Nylon 66-Monofil* bei Temp. zwischen 8 u. 30° u. Feuchtigkeiten zwischen 0 u. 32% zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. — 17 mathemat. Gleichungen. (Textile Res. J. 19. 810—15. Dez. 1949. Univ. of Utah.) ZAHN. 8040



Albert Schaeffer, *Das Verhalten der Cellulosefasern beim Trocknungsprozeß*. Für die Vers. wurden verwendet: Vistra-, Cuprama-, Lanusa- u. Baumwollgarn, letzteres gebleicht. Untersucht wurde: Die Einw. von Wärme auf die trockene sowie auf die gequollene Regeneratfaser; die Einw. von Alkali u. nachfolgendes Trocknen sowie die Verwendung von Faserschutzmittel. Es wurde gefunden, daß bei einer Erwärmung der trockenen Regeneratfasern über 80° Veränderungen physikal. u. chem. Art auftreten, die sich vor allem in einem Rückgang der Dehnbarkeit u. des Wasseraufnahmevermögens beim Lagern bemerkbar machen. Ohne jegliche Faserschädigung hingegen können Regeneratfasern bei 100° in nassem Zustand behandelt werden, wenn sie zuvor vollständig neutral gespült wurden. Nachteilig wirken sich Temp. von über 65° aus, wenn die Fasern noch geringe Mengen Alkali enthalten. Schädigungen treten auch bei stetem Wechsel zwischen Quellen der Faser im Behandlungsbad u. nachfolgendem Entquellen auf, Vorgänge, wie sie beispielsweise bei der Wäscherei gegeben sind. Zusätze von *Na-Tetrametaphosphat* (Verb. vom Typ *Calgon*), *nitrilotriessigsäures Na* (Verb. vom Typ *Trilon A*), *äthylendiamin-tetraessigsäures Na* (Verb. vom Typ *Trilon B*), *Na-Oleyllaurid* (Verb. vom Typ *Hostapon T* gleich *Igepon T*) u. *Oleylschwefelsäureester* (Na-Salz) (Verb. vom Typ *Gardinol*) in den beiden letzten Spülbädern vermeiden Faserschädigungen beim Trocknen, bes. auch dann, wenn die zu trocknende Faser geringe Mengen Alkali enthält. (Textil-Praxis 5. 3—6. Jan. 1950.) P. ECKERT. 8040

Richard Dirks, *Über das Trocknen und den natürlichen Feuchtigkeitsgehalt der Fasern*. Als Ursache der elektrostat. Aufladung der Textilien beim Verarbeiten wird deren Übertrocknung angesehen. Die elektrostat. Aufladung von Baumwolle, Wolle, Zellwolle u. Kunstseide wird an Hand eines Diagramms demonstriert. Auf die prakt. Bedeutung der Verwendung eines Trockenprüfers (Syst. DIRKS) beim Trocknen von Textilien wird hingewiesen. (Textil-Praxis 5. 51—54. Jan. 1950. Frankenbergl/Sa.) P. ECKERT. 8040

J. Pollitt, *Bedeutung der Feuchtigkeit für die Verarbeitung von Textilien*. Die Reibung zwischen Garn u. Apparateilen spielt eine große Rolle für die Spannung während des Wirkens. Die Abhängigkeit des Reibungskoeff. von der relativen Feuchtigkeit wird graph. dargestellt. Weitere Kurven zeigen die Abhängigkeit der Festigkeit u. Bruchdehnung von der Feuchtigkeit für Flachs, Baumwolle, Nylon, Acetatseide, Viscosefasern, Wolle, Seide u. Vinyon. (J. Textile Inst. 41. 1—6. Jan. 1950.) ZAHN. 8040

H. Stein, *Dehnungsprüfungen am laufenden Faden*. 4. Mitt. *Praktische Betriebskontrolle und Fehlerermittlung an Spinnerei- und Webereivorbereitungsmaschinen*. (3. vgl. C. 1950. I. 815.) (Textil-Praxis 4. 550—53. Nov. 1949.) P. ECKERT. 8040

Charles M. Hunt, Raymond L. Blaine und John W. Rowen, *Submikroskopische Struktur der Cellulose nach Messungen der Stickstoffaufnahme*. Zur Messung der Oberfläche von Baumwoll-Linters wurde die Meth. von BRUNAUER-EMMETT-TELLER (J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 309) herangezogen (Best. des Vol. N<sub>2</sub>, welches nötig ist, um das Adsorbens mit einer unimol. Schicht zu bedecken). Während die Oberfläche von unbehandeltem Baumwoll weniger als 1 m<sup>2</sup>/g beträgt, wurde eine Fläche von 71,3 m<sup>2</sup>/g gefunden, wenn Linters in kalter 10% ig. NaOH getetzt, gewaschen u. neutralisiert wird u. nacheinander in Methanol u. Bzl. eingebracht u. bei vermindertem Druck getrocknet wird. Unterwirft man Linters denselben Operationen, wobei jedoch NaOH durch W. ersetzt wird, so findet man eine Fläche von 47,3 m<sup>2</sup>/g. Die Adsorptions- u. Desorptionsisothermen der N<sub>2</sub>-Aufnahme zeigten eine starke Hysterese. Der größte Teil des N<sub>2</sub> wurde in Poren mit einem Radius von 20 Å adsorbiert. Konditionierte man die Lintersproben auf eine Feuchtigkeit von 11,0%, so wird die innere Oberfläche nahezu völlig zerstört. — 2 Tabellen, 3 Abbildungen. (Textile Res. J. 20. 43—50. Jan. 1950. Washington, Nat. Bureau of Standards.) ZAHN. 8044

H. Stuhl, *Über die Einwirkung von Anilin auf chloargebleichte Baumwollgewebe*. Baumwollgewebeproben (I) wurden nach der Entschlichtung u. nach der Beuche gechlort u. dann mit Na-Thiosulfat, Na-Bisulfit bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entchlort u. anschließend Anilindämpfen ausgesetzt. Als Parallellvers. wurden Zellwollgewebeproben (II) verwendet. Hierbei ergab sich, daß alle I, die nicht mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt waren, eine Rosafärbung annahmen, während dies bei II nicht der Fall war. An den angefärbten I konnte trotz Behandlung mit Thiosulfat oder Bisulfit Chloramin nachgewiesen werden. II, die mit Na-p-Toluolsulfonchloramin behandelt worden war, wurden unter der Einw. von Anilin ebenfalls rosa. Die Geschwindigkeit der Fuchsinbildg. ist vom CO<sub>2</sub>-Geh. der Luft abhängig. Die Rosafärbung konnte am besten durch eine heiße Naßbehandlung der Ware mit 1 g Pottasche je Liter u. nachfolgender Wäsche entfernt werden. (Melliand Textilber. 31. 118—19. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8044

K. Rachel Makinson, *Abdruckverfahren zur Elektronenmikroskopie der Oberfläche von Wollfasern*. Zur Vermeidung von Präparatschäden durch Temp. u. Druck wurden neue



Abdruckverf. beschrieben: Aus Kollodium werden negative Abzüge hergestellt, auf welche Quarz aufgedampft wird. Oder man stellt eine negative Haut mit Hilfe 5 oder 10% ig. Gelatinslg. her, auf welche 1% ig. Kollodiumslg. aufgetragen wird. Mit diesen Methoden wurde unbehandelte Wolle sowie Wolle nach Einw. von Reagenzien, welche das Filzvermögen herabsetzen, untersucht (KOH in A., Chloren, Chlorzymbert.). Die Schuppenzellen der Wolle bestehen aus einer Unterlage mit longitudinalen Strukturen u. einer glatten, strukturlosen Oberschicht. Die Kanten der Schuppenzellen erweisen sich teilweise als ausgefranst. Durch die chem. Behandlungen zur Herabsetzung des Filzvermögens wird die Oberschicht der Schuppenzellen angegriffen u. schließlich aufgelöst. — 10 Abb. (davon 9 Elektronenmikrophotos). (Textile Res. J. 20. 22—28. Jan. 1950. Sydney, Commonwealth Sci. Ind. Res. Assoc.) ZAHN. 8060

J. Ingham, *Die Bedeutung der Feuchtigkeit für die Verarbeitung der Wollfaser*. Empfehlungen für die Einstellung optimaler Feuchtigkeiten in den einzelnen Verarbeitungsstufen der Wolle. (J. Textile Inst. 41. P 7—8. Jan. 1950.) ZAHN. 8060

J. A. Somers, *Künstliche Cellulose- und Proteinfasern*. Fortschrittsbericht über künstliche Cellulose- u. Proteinfasern des Jahres 1949 (33 Zeitschriften- u. Patentsitate). Behandelt wird: Die Einheitlichkeit der Qualität der Kunstfasern, vor allem die der Viscoseseide, unter besonderer Berücksichtigung des Kontinuumverfahrens. Forschungen hinsichtlich der niedrigen Naßfestigkeit bei Cellulosekunstfasern. Die Anwendung des Streckprozesses. Celluloseacetatseide, deren Streckung bei der Herst. sowie das Färben der Celluloseacetatseide. Von den Proteinfasern werden Vicara (Zein) u. Aralac angeführt. Abschließend finden sich Hinweise bzgl. der schrumpfbeständigen Ausrüstung von Textilien aus künstlichen Fasern. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 309. 51—52. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8070

R. L. Wormell, *Regeneratfasern aus Wolle*. Als Ausgangsmaterial können Wollabfälle, Shoddy u. Munog verwendet werden. Die Wolle wird in Na<sub>2</sub>S gelöst, die Lsg. zum Zwecke der Reinigung zentrifugiert u. dann mit Säure das Keratin ausgefällt. Zur Herst. von reinen Keratin-Regeneratfasern wird das hergestellte Material in Cuoxam gelöst, nochmals mit Säure ausgefällt u. der Nd. zu einer 35% ig. Spinnlsg. in Ammoniak gelöst. Versponnen wird in einem neutralen Salzbad. Die Härtung erfolgt unter Streckung mittels CH<sub>2</sub>O. Die Spinnvorr. wird beschrieben. Bei Verwendung der Keratinslg. als Zusatz zu anderen Spinnlsgg., z. B. Caseinlsgg., wird die Lsg. des Keratins in Na<sub>2</sub>S direkt der entsprechenden Spinnmasse zugesetzt. Der Querschnitt der Faser ist bohnenförmig, jedoch läßt er sich durch Änderung der Spinnbadzus. variieren. Die Festigkeit wird mit 1 g/den. angegeben. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 309. 55. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8078

—, *Verfahren zur Behandlung von Textilien aus Nylon mittels Hitze*. Ausführungen über die Schrumpfung u. Beständigkeit von Geweben u. Gewirken aus Nylon sowie über die Hitzestabilisierung derartiger Textilien. Prakt. Hinweise u. Arbeitsvorschriften werden gegeben. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 309. 65—78. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8080

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von Donald W. Kaiser und Jack T. Thurston, Riverside, Conn., V. St. A., *Wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Alkylendioxyden und wasserunlöslichen aliphatischen Acylguanlylharnstoffen* der Formel (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>x</sub>·H<sub>2</sub>N·C(=O)·NH·C(=NH)·NH·CO·R, worin n = 2—4, x = 4—50, R einen aliphat. Rest mit 8—18 C-Atomen bedeutet. — 47 g Lauroylguanlylharnstoff werden in einem Gemisch von 100 cm<sup>3</sup> Butanol u. 15 cm<sup>3</sup> Triäthylamin suspendiert, auf 70—80° erhitzt u. bei dieser Temp. im Verlauf von 6 Stdn. mit 75 g Äthylenoxyd (I) kondensiert. Nach Abdest. des Lösungsm. unter vermindertem Druck hinterbleibt eine dunkelrote Fl., die 10 Moll. I je Mol Guanlylharnstoff enthält. — Als Oxyde kommen auch Propylen- u. Butylenoxyd in Frage, als Harnstoffe werden u. a. der Myristoyl-, Oleyl- u. Stearoylguanlylharnstoff genannt. — Textilhilfsmittel. (A. P. 2 478 871 vom 2/2. 1946, ausg. 9/8. 1949.) BRÖSAMLE. 8029

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Donald H. Powers, Winchester, und Elmer H. Rossin, Melrose, Mass., V. St. A., *Behandeln von Textilstoffen*. Man schlichtet oder appretiert Textilstoffe pflanzlicher oder tier. Herkunft oder auch künstliche Textilstoffe als Fasern, Garne oder Gewebe durch Behandeln — bes. bei unter 180° F — mit einer wss. Lsg. oder Dispersion eines Stoffes aus wasserl., durch Hitze erhärtenden Kondensationsprodd. aus einem aliphat. Aldehyd u. einer Verb., wie Harnstoff, Thioharnstoff, Melamin oder Dicyandiamid, aus den Alkylestern solcher Kondensationsprodd. oder aus wasserl., durch Hitze erhärtenden Kondensationsprodd. aus einem aliphat. Aldehyd u. einem Phenol- u. ferner einem Ammonium- oder Aminsatz eines Mischpolymerisates aus einer Verb., wie Styrol oder substituiertem Styrol u. einer Verb., wie Maleinsäureanhydrid oder dessen Teilstern, welches Salz auf dem Textilgut in einer Menge von 2 bis 15 Gewichts-% abgelagert wird u. dem das Kondensationsprod. in einer Menge von 2 bis 20, bes. 6—10% (auf das Gewicht des Salzes bezogen), zugesetzt wurde. Das so be-



handelte Gut wird alsdann zwecks Bldg. eines unlösl. Harzes auf der Faser zweckmäßig bei 200—300° F kurze Zeit getrocknet. Man erhält auf diese Weise dauerhaft versteifte Gewebe mit einem Überzug, der sich durch gewöhnliche Waschen nicht entfernen läßt u. nicht abstäubt; in vorst. Weise geschlichtete Kettgarne erleichtern das Verweben u. besitzen eine erhöhte Zerreiß- u. Abriebfestigkeit. — 5 Beispiele. — Man erhält Textilstoffe von gleicher Beschaffenheit u. gleichen Eigg., wenn man anstatt der genannten Kondensationsprodd. CH<sub>2</sub>O oder dessen wasserlösl. Polymere, wie Paraformaldehyd oder Trioxan in Verb. mit den genannten Ammonium- oder Aminsalzen der Mischpolymerisate verwendet, wobei der CH<sub>2</sub>O in einer Menge von 1—20% (auf das Gewicht des Salzes bezogen) zugesetzt wird. — 4 Beispiele. (A. PP. 2 469 408 u. 2 469 409 vom 1/12. 1945, ausg. 10/5. 1949.)

RAETZ. 8033

Merck & Co., Inc. und Ernst August Wolff, V. St. A., *Mottenschutzmittel für Gewebe aus Wolle und anderen tierischen Fasern*. Man verwendet 1.1-Bis-(p-chlorphenyl)-2.2.2-trichloräthan (DDT) u. hindert es dadurch am Ausblühen auf den Geweben, daß man es in einer Menge von 2—15 Gewichts-% mit einem Fixierungsmittel vereinigt, das als Hauptbestandteil einen Weichmacher, wie Dibutylphthalat, Tri-o-kresylphosphat oder Methylabietinat, ferner gegebenenfalls eine harzartige Substanz, z. B. ein Polymethacrylderiv. oder Äthylcellulose, enthält u. in organ. Lösungsmitteln, wie sie bei der Trockenreinigung verwendet werden, lösl. ist. — Beispiele. (F. P. 946 067 vom 3/5. 1947, ausg. 23/5. 1949. A. Priorr. 4/5. 1946 u. 26/3. 1947.)

DONLE. 8063

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: John William Allquist, Rome, Ga., V. St. A., *Waschen von Textilmaterialien*. Um Ablagerungen von Salzen aus den Waschwässern auf Kunstseidefasern u. die hierdurch entstehende Rauheit der Oberfläche u. eine Farbstoffabstoßung zu verhindern, werden die Waschwässer bei der Cellulosefaserherst. mit einer anorgan. Säure, wie HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis zu einem pH-Wert von 2—5 angesäuert. Hiernach werden die Salze u. Säuren mit dest. oder entmineralisiertem W. ausgewaschen. (A. P. 2 472 877 vom 28/6. 1944, ausg. 14/6. 1949.)

KISTENMACHER. 8073

Celanese Corp. of America, übert. von: Albert Mellor, Ralph James Mann, Donald Finlayson und Albert William Morledge-Hadfield, Spondon bei Derby, England, *Schonen von Strumpfwaren*. Die Reinheit u. Gleichmäßigkeit gefärbter Strumpfwaren (I) wird erhöht durch Imprägnieren mit geringen Mengen trocknender Öle. Die bes. aus Celluloseestern bestehenden I werden in feuchtem Zustand mit einem hydrophoben Lösungsm., wie Bzl., Toluol, Xylol, Bzn., Perchloräthylen, CCl<sub>4</sub> oder Methylcyclohexanol, behandelt, bis sie klar erscheinen, worauf mit 10—35% ihres Gewichts trockenem Öl imprägniert wird. (A. P. 2 478 975 vom 9/10. 1945, ausg. 16/8. 1949. E. Prior. 30/10. 1944.)

LÜTTGEN. 8077

United States of America, übert. von: Clarence B. Croston Peoria u. Cyrill D. Evans, Ploria Heights, *Verfahren und Herstellung von Prolamingespinnst*. Eine wss. alk. Dispersion von Prolamin, z. B. Zein, wird mit ½—10% Aldehyd, z. B. Formaldehyd, bezogen auf das Gewicht an Prolamin, 2—4 Tage bei Raumtemp. behandelt. Der pH-Wert der Lsg. beträgt ca. 11—12,5. Die M. wird in ein Säurebad von pH 1—3 bei 30—55° gesponnen. das ca. 10% Aldehyd u. gegebenenfalls ca. 1% eines Katalysators, wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>Cl u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, enthält. Nach dem Waschen, Strecken u. Trocknen wird das Material ca. 10—60 Min. auf 140—180° erhitzt. Das Prod. soll nicht mehr so stark zum Einlaufen neigen. (A. P. 2 478 248 vom 5/10. 1948, ausg. 9/8. 1949.)

PETERSEN. 8079

Imperial Chemical Industries Ltd. und Donald George Bartlett, England, *Formstabilisierung von Fasern, Garnen, Haaren, Filmen, Geweben usw. aus orientierten hochpolymeren, linearen Estern*, die beim Erhitzen von Glykolen HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n ist eine ganze Zahl von 2—10) mit Terephthalsäure(deriv.) gewonnen werden, dad. gek., daß die erste Behandlung mit Wärme u. Feuchtigkeit, die die geformte Ware erfährt, eine Formstabilisierung, also z. B. eine Behandlung unter viel energischeren Bedingungen ist, als sie für gewöhnlich bei den folgenden Naßbehandlungsschritten (Färbung usw.) angewendet werden. — Z. B. wird ein schlauchförmiges Trikotgewebe aus Terephthalsäureäthylenglykopolyesterfaser auf einen Glaszylinder gezogen, so daß es eben gespannt ist, für 30 Min. in sd. W. getaucht, getrocknet, konditioniert u. abgestreift. (F. P. 944 162 vom 29/3. 1947, ausg. 29/3. 1949. E. Priorr. 29/3. u. 17/12. 1946.)

DONLE. 8081

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

O. T. Jones, *Das Hiltzsche Gesetz und die flüchtigen Substanzen von Kohlenflözen*. Die Veränderung des Geh. an flüchtiger Substanz in Kohlenflözen mit der Tiefe in vertikaler Richtung, die in Kohlenfeldern beobachtet worden ist, wird auf verschied. Weise erklärt: 1. durch die Ggw. eines Magmakörpers unter dem Kohlenfeld u. 2. durch den Einfl. tekton. Kräfte. Von HILT war eine lineare Beziehung zwischen dem %-Geh. an flüchtiger



Substanz u. der Tiefe in einem gegebenen Kohlenvork. angenommen worden; ist  $V_0$  der wahrscheinliche %-Geh. an flüchtiger Substanz an der Oberseite eines Kohlenlagers u.  $V$  der in einem tieferen Flöz in einer Tiefe  $y$  unter dem Horizont  $V_0$ , dann ist  $V = V_0 - hy$ , wo  $h$  das HILTSche Verhältnis genannt wird. Von TROTTER (C. 1950. I. 1550) war kürzlich der Verlust an flüchtiger Substanz mit der Tiefe dem Druck durch tekton. Kräfte zugeschrieben worden. Bezeichnet man mit  $V_2$  u.  $V_1$  den Geh. an flüchtiger Substanz von zwei Flözen in vertikaler Richtung mit einem Abstand von  $y$ , dann ist  $\sqrt{V_2} = \sqrt{V_1} - \cos/K y$ , wo  $K$  eine Konstante u. die Neigung des Feldes bedeutet. An Hand vorliegender Daten aus den Kohlengebieten von South Wales u. Kent zeigt  $V_1$ , daß die Angaben am besten durch das Gesetz von HILT wiedergegeben werden. (Geol. Mag. 86. 303—12. Sept./Okt.; 346—64. Nov./Dez. 1949.) GOTTFRIED. 8126

Erich Stach, *Vervollkommnungen der Kohlen-Auflichtmikroskopie*. Vf. berichtet über Fortschritte in der Technik der Kohlenauflichtmikroskopie sowie in der Herst. von Kohlenplanschliffen. (Glückauf 85. 117—22. 12/2. 1949. Herne-Sodingen.) GERHARD GÜNTHER. 8126

H. Kirchberg, *Stand und Entwicklungstendenzen der deutschen Steinkohlenaufbereitung*. Notwendigkeit der Aufbereitung. Sortenproblem. Verf. der Aufbereitung. Klassierung der Roh- u. Reinkohle. Entstauben der Feinkohle u. Rückgewinnung des Staubes. Waschen der Rohkohle. Flotation von Staub u. Schlamm. Entwässern der Feinkohle u. Klären des Waschwassers. Herst. von Edel- u. Reinstkohlen. Gewinnung des Schwefelkieses aus der Kohle. Kohlen-, Verf.- u. Betriebsforschung in der Steinkohlenaufbereitung. Bewertung der Aufbereitungsprodukte. Folgerungen für die künftige Entwicklung. (Bergbau u. Energiewirtsch. 2. 340—49. Nov. 1949. Freiberg/Sachsen.) F. SCHUSTER. 8134

J. Barlot, *Die trockene Destillation der Weintrester*. 1. Mitt. Im Gegensatz zu den Erwartungen ergibt die trockene Dest. der Weintrester trotz der Ggw. von Cellulose u. Lignin weder Alkohole noch Säuren. Dieses Ergebnis scheint unabhängig von der Art der Ofenwände (Quarz, Glas, Fe, Porzellan) zu sein. Die erhaltenen fl. Prodd. bestehen aus ungesätt. oder Paraffin-KW-stoffen, Phenolen oder in warmer 20% ig. NaOH lösl. Deriv., deren Menge 39%, bezogen auf das Rohöl, erreichen kann. Das Rohdestillat, dessen Beständigkeit durch Spuren Fe u. die Oxydationskatalysatoren beeinflusst wird, läßt sich nur ziemlich schwer geruchlos machen; jedoch ist eine Behandlung mit Hypochloriten bes. wirksam. Die trockene Dest. führt auch zur Entw. großer Mengen Gase u. zeigt die Kennzeichen einer exothermen Rk., ähnlich der trockenen Dest. des Holzes. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 710—12. Sept./Okt. 1949.) WESLY. 8140

—, *Neue Entwicklung der Verkokung in Deutschland*. Kurze Beschreibung des STIEF-Verf., das nichtkokende Kohlen entgast u. den feinkörnigen Koksrückstand zur Kesselbeheizung für Kraftwerke benutzt. Techn. Verss. in Hamburg. (Coke and Gas 11. 384—85. Nov. 1949.) F. SCHUSTER. 8142

Paul Struck, *Unterirdische Vergasung von Kohlenflözen. Bericht über russische Verfahren*. Auf Grund engl. Unterlagen wird über die Erfahrungen in Rußland berichtet. Beschreibung der dort ausgebildeten Verfahrensarten: das Schicht- oder Speicherverf., das Strömungsverf. u. das Filtrierverfahren. Da es sich um reine Vergasungsverf. handelt, kann nur ein Armgas hergestellt werden, dessen Anwendung bes. dort gegeben erscheint, wo sehr junge oder minderwertige oder viele steil einfallende Kohlenflöze von geringer Mächtigkeit vorhanden sind. (Gas- u. Wasserfach 91. 16—20. 15/1. 1950. Karlsruhe.) F. SCHUSTER. 8148

A. F. Cottrell, *Unterhaltung von Vertikalretortenanlagen*. (Gas J. 261. (101.) 152—54, 159—60. 1950.) F. SCHUSTER. 8156

—, *Erdölraffineriegas*. Verwendung der Restgase einer Crackanlage der LOBITOS OILFIELDS LTD. zur Gasversorgung durch die ELLESMERE PORT GAS GES. Beschreibung der Crackanlage, Gasausbeuten, Gasqualität, Überleitung zum Gaswerk. (Coke and Gas 11. 424—28. 439. Dez. 1949.) F. SCHUSTER. 8156

Werner Ohlenschläger, *Schwefelgewinnung aus Gas*. Beschreibung der bekanntesten Gasentschwefelungsverf., im einzelnen Trockenreinigung mit *Eisenoxyden* oder mit *Aktivkohle*; NaBreinigung unter Oxydation (THYLOX-Verf. mit *Arseniten*, STILL-Verf. mit *Orthoboraten*, STAATSMIJNEN-OTTO-Verf. mit *Ferrocyaniden*, Verf. der GESELLSCHAFT FÜR KOHLETECHNIK mit  $Fe[OH]_3$  u. *wss.  $NH_3$* ); Katasulfverf. der I. G. unter gleichzeitiger Herst. von  $(NH_4)_2SO_4$  u. S; Auswaschung von  $H_2S$  aus Gasen durch anorgan. Lsgg. (SEABORD-Verf., Pottascheverf. von PETIT, Druckwäsche von KOPPERS, SHELL-Phosphat-Verf.) oder organ. Lsgg. (GIRDELER- oder Girtbol-Verf., Alkazid-Verf.) mit anschließender Gewinnung von gasförmigem  $H_2S$  u. dessen Oxydation zu S im Clausofenprozeß. (Chem. Techn. 1. 160—65. Nov. 1949. Leipzig.) GERHARD GÜNTHER. 8172



G. H. N. Chamberlain und A. D. Walsh, *Die Wirkung aromatischer Verbindungen auf die Dampfphasenoxydation von Brennstoffen*. 1. Mitt. *Die Wirkung auf die Dampfphasenoxydation von Athern*. Es wird die Wrkg. einer großen Zahl von aromat. Zusätzen bei der langsamen Dampfphasenoxydation von Diisopropyläther bei 360° mitgeteilt. Die Inhibierungswrkg. kann mit den Eigg. der Elektronen im Benzolring des Inhibitors verbunden werden. Weiter werden Unterss. über die Wrkg. aromat. Zusätze auf die langsame Oxydation von Diisopropyläther im Gebiet kalter Flammen u. über die Entzündung von Diäthyläther bei heißen u. kalten Flammen. Es scheint, daß die aromat. Inhibitoren über Radikalketten reagieren, jedoch ist die Rk. nicht auf einen Radikaltyp beschränkt u. wird mit größer werdender Elektronenwolke des Rings sehr erleichtert. (Trans. Faraday Soc. 45. 1032—43. Nov. 1949. Cambridge, Labor. of Phys. Chem.) STEIL 8208

A. D. Walsh, *Die Wirkung aromatischer Verbindungen auf die Dampfphasenoxydation von Brennstoffen*. 2. Mitt. *Die Antiklopfwirkung aromatischer Verbindungen in Maschinen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird ein Überblick über die Antiklopfwrkg. aromat. Verb. in Verbrennungsmaschinen gegeben. Zusammen mit den Ergebnissen der 1. Mitt. werden Schlüsse über deren Wrkg. gezogen. Es besteht eine Beziehung zwischen der Antiklopfwrkg. u. dem Einfl. der Seitenketten auf die Elektroneneigg. des Benzolrings. Mit abnehmender Bindung der Ringelektronen nimmt die Antiklopfwrkg. zu. Die Wrkg. wird durch nicht veränderte Moll. ausgelöst u. Anomalien werden durch Pyrolyse oder Oxydation verursacht. Dadurch können zahlreiche Angaben besser verstanden werden. Die beobachtete Antiklopfwrkg. von Hexamethylbenzol kann am besten als eine temporäre Bldg. eines Komplexes zwischen dem Radikal u. der Elektronenwolke des Rings erklärt werden. (Trans. Faraday Soc. 45. 1043—48. Nov. 1949. Leeds, Univ., Chem. Dep.) STEIL 8208

J. J. Broeze und A. Wilson, *Schwefel in Dieselkraftstoffen*. Besprechung des Einfl. des S-Geh. von Dieselkraftstoffen auf den Ablauf der Verbrennung im Dieselmotor, bes. auf Korrosions- u. Verrufungserscheinungen im Zylinder. (Gas Oil Power 44. 386—88. Dez. 1949.) GERHARD GÜNTHER 8212

I. A. Howden, *Herstellung von Schmierölen*. Die Herst. guter Schmieröle ist nicht an eine bestimmte Rohölsorte gebunden, so daß die gebräuchliche Klassifizierung der Öle in paraffin- u. asphaltbas. irreführend für die Beurteilung ihres Inhalts an Schmierstoffen sein kann. Alle im Rohöl anwesenden, für Schmierzwecke ungeeigneten Komponenten, wie Asphalt u. Paraffin, werden durch Dest.- oder Extraktionsverf. ausgeschieden. Gewöhnlich werden die Schmieröle hinsichtlich Viscosität u. Flamm- oder Brennpunkt klassifiziert. Durch Mischen verschied. Raffinerieprodd. kann allen Anforderungen genügt werden. Zusatz fetter Öle oder besonderer Additive (Oxydationsinhibitoren, Detergentien) verbessert die Öle für bestimmte Zwecke stark. Schmierfette sind Mischungen von Öl mit Ca- bzw. Na-Seifen. Da eine Qualitätsbeurteilung von Schmierstoffen an Hand von Analysen nicht möglich ist, hat man konventionelle Prüfmethoden, die gewisse Aufschlüsse geben, entwickelt. Spezif. Gewicht, Flammpunkt, Viscosität, Stockpunkt, Verseifbares, Emulgierbarkeit, Oxydationsbeständigkeit u. F. spielen in dieser Hinsicht die Hauptrolle. Als sicherste Meth. der richtigen Schmierölauswahl für Sonderzwecke wird die Einholung von Informationen beim Hersteller der Maschine oder besser beim Kundendienst der Ölgesellschaften empfohlen. (Gas J. 260. 60—63. 5/10. 1949.) FREE 8220

D. Downs, *Die Shell-Ricardo-Schmieröl-Taufmaschine*. Unter Hinweis auf die Schwierigkeiten, die Brauchbarkeit eines Schmiermittels wird eine den engl. Bedürfnissen entsprechende Ölprüfmaschine eingehend beschrieben. Einzelheiten müssen der mit genauen Skizzen u. Bildern versehenen Arbeit entnommen werden. (J. Inst. Petrol. 35. 784—90. Nov. 1949.) K. L. WOLF 8220

G. Vogelpohl, *Reibungsmessungen auf Prüfmaschinen und ihr Wert zur Beurteilung der Schmierfähigkeit von Ölen*. Das Problem, kleinere Stoffmengen im Labor. auf ihre Eignung als Schmiermittel zu prüfen, ist noch ungelöst. Für das Gebiet der Flüssigkeitsreibung — nicht aber für das der Mischreibung — scheinen Rechnung u. Vers. zur Best. der „verallgemeinerten Reibungszahl“ (Reibungszahl/Belastung  $\times$  relatives Lagerspiel) in Abhängigkeit von der SOMMERFELD-Zahl weitgehend übereinzustimmen. Als mögliche Gründe dafür, daß die bekannten Prüfmaschinen trotzdem nicht zufriedenstellend arbeiten, sieht Vf. neben dem Hauptgrund: der Unzulänglichkeit unserer Kenntnis von der physikal. Natur des Schmiervorganges, bes. bei Mischreibung, die folgenden: Prüf- u. wirkliche Maschinen arbeiten in Gebieten verschied. Reibung; im Schmierpalt sind die Temperaturverhältnisse u. damit die Zähigkeit des Öles nicht hinreichend bekannt; infolge unterschiedlicher Benetzung ist die Schmiermittelversorgung nicht in jeder Maschine die gleiche; der Einfl. der Form des Schmierpaltaltes auf die Schmierung wird zu wenig berücksichtigt. Vf. kommt zum Schluß, daß erst eine genauere Kenntnis der physikal. Vorgänge beim Schmierölen zu einer Ölprüfmaschine führen wird, die von der wirklichen Maschine



sich im wesentlichen unterscheiden darf. Gestützt wird dies Ergebnis durch einen Rückblick auf ältere Vers. mit Ölprüfmaschinen (UBBELOHDE mit MARTENS- u. KÖHLER mit DETMAR-Maschine). Auf Fragen der Grenzschichtreibung wird nicht eingegangen. (Erdöl u. Kohle 2. 551—57. Dez. 1949. Göttingen.) K. L. WOLF. 8220

Edward A. Smith, *Neuer Ausblick hinsichtlich der Schmierung*. Ohne Bezugnahme auf Einzelliteratur wird in aller Kürze eine Reihe von Problemen der Reibung u. Schmierung aufgeworfen, wie z. B. die Bedeutung des Ölfilms, der Oberflächenrauigkeiten, der Einfl. von Spuren von Feuchtigkeit, die „Seifenbildg.“ an Metalloberflächen u. die „Oiliness“. Dabei stehen offenbar vor allem die Unterss. von F. P. BOWDEN im Vordergrund. Auf die Bedeutung derartiger Unterss. für die Flugzeugtechnik wird hingewiesen. (Acronautics 22. 61—63. Dez. 1949.) K. L. WOLFF. 8220.

E. Freling und P. Dugleux, *Neuer Gasanalysenapparat*. Der mit einer vorangehenden fraktionierten Trennung auf physikal. Wege verbundene App. absorbiert Wasserdampf, CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> mit festen Absorptionsmitteln u. verbrennt entsprechende andere Gasbestandteile mit CuO bzw. Pt-Draht. (Rev. Inst. franc. Pétrole Ann. Combustibles liquides 5. 3—8. Jan. 1950.) F. SCHUSTER. 8250

Truman B. Wayne, Houston, Tex., V. St. A., *Herstellung einer Spülflüssigkeit für das Rotarybohren* von Erdöl, Naturgas oder Schwefel unter Verwendung von natürlichem Ton oder synthet. Verb. aus Ton, einschließlich Bentonit oder Beidellit. Zur Herabsetzung der Viscosität der Fl. u. ihrer thixotropen Eig. werden der Spül-Fl. peptisierende u. gelzerstörende Substanzen in Form von mit W. dispergierbaren oberflächenakt. Kondensationsprod. aus einem Gemisch von einer schmelzbaren Ligninsubstanz u. gegebenenfalls einer festen schmelzbaren organ. Hydroxylverbindung zugesetzt. — 12,2 (g) *Salicylsäure* u. 100 g des *Na-Salzes* der *Ligninsulfonsäure* werden zusammengeschmolzen u. danach unter Vakuum allmählich auf 180° erhitzt, wobei W. u. a. flüchtige Stoffe übergehen. Nach dem Abkühlen auf 140° wird das Prod. ausgebreitet u. erstarren gelassen. — Der Spül-Fl. werden 0,5—2,5% davon zugesetzt. — Zahlreiche weitere Beispiele. (A. P. 2 477 157 vom 17/5. 1944, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 8191

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Prentiss S. Viles und Elza Q. Camp, Goose Creek, Tex., V. St. A., *Verhinderung der Korrosion von sauren Bohrflüssigkeiten*, die bes. KW-stoffe, W. u. CO<sub>2</sub> enthalten, auf Eisenteile beim unterird. Bohren durch Zusatz eines sauren phenol. Stoffes, z. B. vom reinem Phenol oder Kresolen oder Gemischen davon, in einer Menge von ca. 1%. (A. P. 2 477 321 vom 24/1. 1946, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 8191

Texaco Development Corp., New York, übert. von: Allen D. Garrison, Houston, Tex., V. St. A., *Gewinnung von verflüssigten Kohlenwasserstoffen aus Kohlenwasserstoffgemischen*, die bei höherem Temp. unter hohem Druck stehen, durch allmähliche Entspannung des Druckes u. durch Senkung der Temp. unter Verflüssigung der KW-stoffe. Dabei werden die expandierten Gemische mit einem Absorptionsöl in Berührung gebracht u. die KW-stoffe in fl. Phase aufgenommen. Die in dem expandierten Gemisch enthaltenen Rückstandsgase werden komprimiert, wobei die fl. KW-stoffe in indirekten Wärmeaustausch mit den Rückstandsgasen während der Kompression kommen. — Zeichnungen. (A. P. 2 477 367 vom 15/5. 1943, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 8193

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Sumner B. Sweetser, und Lloyd B. Smith, Baton Rouge, La., V. St. A., *Regelung von Reaktionstemperaturen*. Bei exothermen kat. Reaktionen, bes. bei der *KW-stoffsynth.* aus CO u. H<sub>2</sub> bei 550—650° F u. 0—450 lbs/sq. in. mit Fe als Fließbettkatalysator von 50—300, bes. 150—250  $\mu$  Korngröße u. einer D., die 30—90% seiner D. in nicht durch Gas aufgelockertem Zustande beträgt, wird zur Abführung der Reaktionswärme dem Katalysator 20—200% eines festen, inerten, kalten, spez. leichteren Pulvers von 1—50  $\mu$  Korngröße kontinuierlich beigemischt u. aus ihm wieder durch die mit 0,5—5, z. B. 1,5 ft/Sek. Geschwindigkeit aufwärts durch das Katalysatorbett strömenden Reaktionsgase geführt. Dieses Pulver besteht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fullererde, Ton oder Silicagel u. durchläuft einen Kreis. Vom Reaktionsraum aus gelangt es heiß in einen Siehter, wird nach Abtrennung der Gase von W. oder einer Fraktion von leichtem Naphtha aufgenommen, auf eine ca. 350° F unter der Reaktionstemp. liegende Temp. abgekühlt u. unter Verdampfung dieser Fl. in einen 2. Siehter gefördert, von dem aus es nach Abtrennung der Dämpfe kalt in den Reaktionsraum zurückkehrt. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 468 521 vom 17/4. 1946, ausg. 26/4. 1949.) B. SCHMIDT. 8199

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: Harry L. Pelzer, Houston, Tex., V. St. A., *Herstellung von Gasolin aus höhersiedenden Kohlenwasserstoffen durch Cracken* bei 950 bis 1100° F. Als Crackkatalysatoren werden z. B. Fullererde, mit Säure behandelte Tone oder synthet. SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Massen, die gegebenenfalls noch andere Metalloxyde, z. B. Zr- oder Ti-Oxyde, enthalten, verwendet. Das Crackprod. wird verdampft, u. die übergehenden



Dämpfe werden fraktioniert kondensiert. Dabei wird als erstes ein hochsd. teerige Fraktion, eine zweite niedrigerd. Fraktion u. als letzte eine Gasolinfraktion gewonnen. Als Rückstand bleibt eine trockene Koksmasse zurück, zu der die teerigen Anteile zurückgegeben werden. Die höhersd. Fraktionen werden in den Crackprozeß zurückgenommen. — Zeichnung. (A. P. 2 463 903 vom 25/5. 1940, ausg. 8/3. 1949.) F. MÜLLER. 8201

Shell Development Co., San Francisco, Calif., V. St. A., übert. von: Henry N. Short und Francis Olmstedt, Montreal, Quebec, Canada, *Herstellung alkylierter aromatischer Verbindungen*. Zum Alkylieren von z. B. Bzl., Toluol u. Xylol, auch Phenolen, Kresolen, Benzylalkoholen, Benzoesäure, Acetophenon, Chlorbenzol mit olefinhaltigen KW-stoffgasen dienen als Olefinquelle bes. die Crack- oder Dehydrierungsgase von Erdölprodukten. Aus diesen Gasen werden zunächst Butan u. Butylen abgetrennt, die zur Herst. eines Fliegetreibstoffes mit hoher Octanzahl verwendet werden können, während das durch Absorption gewonnene Propylen (I) allein oder zusammen mit Propan der Alkylierung zugeführt wird. Aus den Alkylierungsprodd. trennt man dann das Propan ab, führt es durch Dehydrierung in I über u. verwendet es gleichfalls zur Alkylierung. Man absorbiert I z. B. mit Bzl. (3—10 Mol Bzl./1 Mol I) bei 10—40° u. 15—35 at. Zur Erhöhung der Löslichkeit der Olefine kann man dem Bzl. ein Hilfsmittel, wie fl. SO<sub>2</sub>, Aceton, Methylalkohol, A.,  $\beta$ -Dichloräthyläther, Nitrobenzol, Benzozonit, Furfural, Methylformiat, deren Ggw. bei der nachfolgenden Alkylierung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder AlCl<sub>3</sub> nicht störend ist, die jedoch vor der Alkylierung entfernt u. zur Absorption zurückgeleitet werden. Das Verf. erzielt höhere Ausbeuten u. reinere Prodd., da das Alkylierungsmittel durch vorangehende Absorption in reinerer Form zur Anwendung gelangt. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 465 610 vom 19/4. 1943, ausg. 29/3. 1949.) HAUSWALD. 8201

Standard Oil Co., übert. von: Bernard L. Evering und Edmond L d'Ouville, Chicago, Ill., V. St. A., *Isomerisieren von Paraffinkohlenwasserstoffen* mit 5 u. 6 C-Atomen im Gemisch mit HCl in Ggw. eines AlCl<sub>3</sub>-KW-stoffkomplex-Katalysators bei 200—350° F unter hohem Druck, z. B. bei 500—1500 lbs/sq.in. Bevor die KW-stoffe in die Isomerisierungszone gelangen, werden sie in einer HCl-Absorptionszone bei 60—100° F u. bei einem Druck von 100—200 lbs/sq.in. mit HCl gemischt u. gegebenenfalls wird noch HCl zusätzlich beigemischt, so daß in dem Gemisch 2—10 Gew.-% HCl vorhanden sind. — Man geht z. B. aus einer Leichtnaphthafraktion mit einem Kp. bis 158° F, die bes. n-Pentane u. n-Hexane enthält, u. erhält daraus *Isopentane u. Isohexane*. — Zeichnung. (A. P. 2 468 549 vom 15/12. 1941, ausg. 26/4. 1949.) F. MÜLLER. 8201

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Carl B. Linn, Riverside, Ill., V. St. A., *Polymerisieren von olefinischen Kohlenwasserstoffen*, bes. von *Propylen u. Butylenen*, in Ggw. von fl. HF, die 1—50% einer Phosphorsäure, z. B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> bzw. die Ester davon, enthält. — 150 (g) *Propylen*, 74 fl. HF (99% ig), u. 20 H<sub>2</sub>O<sub>7</sub> werden 2 Stdn. in einem Autoklaven bei 95° verrührt. Beim Aufarbeiten dest. eine *Gasolin-Fraktion* bis 204° über. Bromzahl 37, Mol.-Gew. 236. (A. P. 2 470 175 vom 31/5. 1945, ausg. 17/5. 1949.) F. MÜLLER. 8201

Milton Orchin, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von flüssigen Extrakten aus kohlehaltigem Material*, wie Stein-, Braunkohle, Torf oder dgl., durch Zusatz von mindestens der gleichen Menge einer fl. dicycl. hydroaromat. Verb., die noch eine phenol. Hydroxylgruppe enthält, z. B. *o-Cyclohexylphenol*, u. durch Erhitzen in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei ca. 400° u. bei einem Druck nicht über 1500 lbs/sq.in. Ein weiteres Extraktionsmittel ist z. B. 1.2.3.4-Tetrahydro-5-oxynaphthalin. — Die dabei gewonnenen Extrakte werden hydriert u. liefern dabei synthet. *fl. Brennstoffe*, die dem Gasolin, Kerosin u. Dieseltreibstoffen aus Erdölen entsprechen. (A. P. 2 476 999 vom 24/7. 1947, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 8205

Walter Krönig, Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen. (Das I. G.-Verfahren v. Matthias Pier.) Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1950. (VI + 266 S. m. 26 Abb. u. 13 Schemata.) gr. 8°. DM 39,—.

Kurt Moll, Anforderungen an Bindemittel und Fahrbahnbeläge im bituminösen Straßenbau. Bearb. d. 2., erw. Aufl.: Peter Moll. Verl. d. Kap. „Braunkohletere“. Horst Walthar. Berlin-Pankow: Straßen- u. Tiefbau Verl.-Ges. 1949. (134 S. m. Abb.) 8°. DM 8,40.

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 425571, Postcheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße (Postcheckkonto Frankfurt a/M. 145314 und Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 20 17). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/24 I. Das Chemische Zentralblatt erscheint wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6,—, Doppelheft DM 12,—, zuzüglich Porto- und 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.



Kitalgorodski 2215. Markham 2215. Paillard 2191. Rossmasser 2301. Sowa 2275. United States Rub-  
 Kittel 2213. Marshall 2278. Páli 2248. Rothemann 2296. Speakman 2220. ber Co. 2295.  
 Klement 2208. Marvel 2223. Pamm 2191. Rowen 2302. Universal Oil Pro-  
 Kloss [2297]. Masing 2277. Paquin 2225. Rubnow 2270. ducts Co. 2308.  
 Knowles 2241. Massie 2214. Parks 2215. Rudakowa 2245. Valasek (2198).  
 Knudsen 2266. Massini 2214. Parmentier 2297. Ruschmann 2274. Valley 2192.  
 Koch, J. 2297. Mathieu 2197. Pashley 2277. Rytina 2225. Verhoogen [2203].  
 Koch, O. 2198. Matuschewski 2194. Pathak 2274. Säurefabrik Schwe-  
 Koch, W. 2248. Maxee 2284. Pauling [2207]. zerhall 2272. Vernotte [2203].  
 Kodak-Pathé 2291. Maxwell 2195. Peacock [2269]. Salomon 2210. Vitale 2192.  
 Kodicek 2245. Mayer 2242. Pechmann, v. 2243. Sarkar 2247. Vogel 2277.  
 Koehler 2300. Melsenhelder 2240. Peshkeno 2298. Sartori 2201. Voegelhoff 2306.  
 Köster 2287. Melancy 2278. Pennsylvania Salt Sattler 2234. Voigt 2253.  
 Kolbach 2207. Melichar 2256. Manufacturing Sauberlich 2244. Volkenburgh, van  
 Komers 2279. Merck & Co., Inc. Co. 2271. Sauer 2239. Wacker 2253.  
 Konen 2291. 2304. Perkins 2192. Savary 2203. Wabb 2267.  
 Koppers Co., Inc. Merritt 2213. Permutt Co. 2270. Sawelski 2194. Standard Oil Co.  
 2234. Meyer, A. E. II. Perrier 2199. Schafasma 2270. 2308.  
 Korfeldt 2277. [2242]. Pescz 2264. Schaeffer 2302. Standard Oil Deve-  
 Korling 2251. Meyer, A. W. 2239. Peters 2275. Scheibler 2216. lopment Co. 2281.  
 Kovács 2223. Miller, A. R. 2230. Pflugfelder 2242. Schellner 2245. 2284, 2307.  
 Kraemer, G. D. Miller, F. A. 2223. Phillips Petroleum Schiefelbr 2216. Standard Telepho-  
 2274. Minsk 2291. Co. 2282. Scheinfafn 2211. nes & Cables Ltd.  
 Krainer 2278. Mowski 2251. Pinner 2279. Schekla 2198. 2268.  
 Krämer, O. P. Mistry 2245. Pinski 2261. Schellner 2245. Steele 2244.  
 [2269]. Mitzkewitsch 2249. Pitwiz 2242. Schiedeck 2272. Stein 2302.  
 Krause 2200, 2201. Monkes 2294. Podgoretzki 2192. Schiessler 2225. Stellwaag [2275].  
 Krause, D. 2253. Möller 2279. Poggi 2212. Schilkorr 2279. Stockert, v. 2253.  
 Krause, O. 2272. Moller, V. A., & Co. Pohl 2247. Schliephake 2250. Stoklitzkaja 2256.  
 Kuebler 2278. 2280. Schmed-Kowarski. Stross 2257.  
 Krönlj [2303]. Mohr 2299. Pollard 2210, 2211. Struck 2305. Stuck 2305.  
 Kyecki 2201. Moll, K. [2308]. Pollermann 2192. Stuckbr Rauch 2254.  
 Kuhlmann 2277. Moll, P. [2308]. 2196. Schmidt, A. 2278. Stuckey 2257.  
 Kuhn 2214. Monsanto Chemical Pomerantschuk Schmidt, W. A. 2278.  
 Kullschitzki 2193. Co. 2259, 2284. 2265. 2265.  
 Kundu 2194. 2286, 2295, 2303. Pomerantz 2192. Schneider 2254.  
 Kusnezow 2208. Montclair Research Poinper 2244. Schneidrzik 2253. Schroeder 2228.  
 Lake Chemical Co. Corp. 2290. Pond 2293. Schtscherbina 2210. Stockert, v. 2253.  
 2271. Moore 2215. Pool 2194. Schultz 2244. Sun 2193.  
 Lal 2274. Moré 2214. Popp 2228. Schulz-Petzold 2245.  
 Lamberton 2217. Morosow 2208. Porai-Koschitz 2207. Schulze, A. [2269]. Sundermann [2251].  
 2220, 2221. Morrison, A. 2194. Poussel 2255. Schulze, W. 2254. Sutton 2227.  
 Lane 2202. Morrison, G. A. 2245. Schurmacher 2202. Swanson 2240. Ter-Pogossian 2193.  
 Lang 2298. 2245. Schürmann 2253. Sweeney 2231, 2232. Terletzki 2191.  
 Latschew 2193. Mrowca 2240. Schwabe 2301. Syntron Co. 2264. Texaco Develop-  
 Laras 2250. Müllerersert 2252. Schwarz 2296. ment Corp. 2307.  
 Leavitt 2192. N. V. de Bataafsche Schwenkenbecher Taylor 2241.  
 Lentz 2246. Petroleum Mij. 2245. Schwarz 2296. Tcheng 2196.  
 Leppelmeier 2241. 2282, 2292. Pring 2266. Tegethoff 2247.  
 Lesemann 2198. N. V. Phillips' Gloe- Pritwalow 2245. Temkina 2249.  
 Leslie 2242. lampenfabrieken 2281. Prowse 2199. Seagars 2216. Ter-Pogossian 2193.  
 Levy 2215. 2281. Pützyn [2201]. Seaman 2300. Terletzki 2191.  
 Li 2248. Pyridium Corp. 2259. Seiche 2301. Seim 2201. Texaco Develop-  
 Lichtman 2207. Name Jr., van 2194. Radio Corp. of Ame- Seitz, E. O. [2242]. ment Corp. 2307.  
 Hindley 2220, 2221. Nathans 2196. rica 2285. Seitz, F. [2207]. Thews 2279.  
 2222. National Drug Co. 2258. Seiwert 2197. Thinius 2291.  
 Lindsay 2215. Naumowa 2213. Raffelsteper 2277. Thoma 2250.  
 Lint 2237. Nayer 2301. Ramsay 2212. Thomas, B. R. 2239.  
 Lodigiani 2289. Nelmark 2211. Rapatz 2276. Thomas, H. A. 2196.  
 Loesche, v. [2299]. Neumark 2211. Ratcliffe 2225. Thomas, M. D. 2265.  
 Logan 2242. Neu 2189. Rayen 2189. Wittner 2247.  
 Lowley 2253. Neuberger 2243. Raymond-Hamet Sharp 2232.  
 Loritsch 2293. Neumann, Hans 2253. Shaw 2251.  
 Lousbury 2197. Neumann, Heinrich 2199. Shell Development Thompson, R. H. S.  
 Louit 2252. 2208. Reich, H. 2195. Co. 2283, 2308. [2242].  
 Luckless 2241. Newbold 2230, 2231. Reich, J. 2296. Thorne 2207.  
 Luecke 2247. 2232, 2233. Rein [2210]. Shoupp 2193. Todd 2245.  
 Lyon 2194. New Jersey Zinc Co. Republic Steel Corp. Shukow 2204.  
 Maas 2297. 2281. Simon [2296]. Sinclair Refining Co. Tolksdorf [2241].  
 McBee 2222. Nicholls 2238. Reynolds, M. S. 2281. Tranchant 2261.  
 McCabe 2266. Nickel 2209. Reynolds, P. W. 2267. Trapp 2281.  
 McEhill 2213. Nissan 2301. Reynolds Metals Co. Traustel [2191].  
 McIndoe 2241. Noller 2223. 2273, 2281. Trendel 2255.  
 McKesson & Rob- Nöller 2193. Richter [2241]. Truce 2322.  
 bins, Inc. 2275. Nordengren 2275. Rigby 2228. Trump 2199.  
 McMahon, H. E. Nordlander 2293. Rinck 2246. Tucker 2260.  
 2266. Nowotny 2243. Roberts, J. D. 2213. Snell 2296. Tyvelt 2242.  
 McMahon, R. E. 2211. Ochler 2277. Roberts, M. S. 2265. Soc. des Usines Chi- Umarow 2194.  
 McManus 2244. Octjen 2193. Roberts, R. S. 2249. miques Rhône- United Gas Impro-  
 McNabb 2247. Ohlenschläger 2305. Robinson 2193. Poulenc 2258. vement Co. 2291.  
 Mader 2266. Olinger 2278. Rodigna 2204. Poulenc 2258. United States of  
 Magill 2266. O'Nier 2202. Rogers 2247. 2284. America 2304.  
 Makinson 2302. Orchin 2308. Rolfelson 2208. Socony-Vacuum Oil America, Secreta-  
 Mathemans, de 2198. Owston 2219, 2220. Rosental 2192. Co., Inc. 2283. ry of Agriculture  
 Man, De 2246. 2221. Rossiter 2247. Somers 2303. 2284, 2285. York 2257.  
 Marin 2239.



# Neue Anschrift der Schriftleitung:

Ab 1. 6. 1950 ist die Anschrift der Schriftleitung

**Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19**

C H E M I S C H E S   Z E N T R A L B L A T T

C H E M I S C H E S   Z E N T R A L B L A T T

Erschienen sind bisher folgende

## Register der Jahrgänge 1947/48/49

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

Bestellungen an eine Buchhandlung oder den Verlag erbeten

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N N W 7

### Chemisches Zentralblatt

#### Nachdruck des Jahrganges 1944

Um den Wünschen unserer Bezahler nachzukommen, werden nunmehr auch die Vierteljahresbände des Jahrganges 1944 nachgedruckt. Der Vierteljahresband für das 1. Quartal wird voraussichtlich im Mai 1950 erscheinen (Preis DM 55.—). Wir bitten, Vorbestellungen möglichst umgehend vorzunehmen.

Akademie-Verlag, Berlin NW 7

Wegen Aufgabe der Fabrikation  
geben wir zu günstigen Preisen

### Flaschenschraubverschlüsse

für Flaschen 100 u. 200 ccm ab.

**Metallwarenfabrik Siegmarschönau, Hofer Straße 256**