

# 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 . . . . .	129	H. Angewandte Chemie . . . . .	207
A <sub>1</sub> Atombausteine. Atome. Moleküle . . . . .	131	I. Allgemeine chemische Technologie . . . . .	207
A <sub>2</sub> Elektrizität. Magnetism. Elektrochemie . . . . .	139	II. Feuerschutz. Rettungswesen . . . . .	208
A <sub>3</sub> Thermodynamik. Thermochemie . . . . .	143	III. Elektrotechnik . . . . .	209
A <sub>4</sub> Grenzschnittforschung. Kolloidchemie . . . . .	144	IV. Wasser. Abwasser . . . . .	210
A <sub>5</sub> Strukturforschung . . . . .	146	V. Anorganische Industrie . . . . .	211
B. Anorganische Chemie . . . . .	148	VI. Siliciumchemie. Baustoffe . . . . .	212
C. Mineralogische und geologische Chemie . . . . .	149	VII. Agrilkulturchemie. Schädlings- bekämpfung . . . . .	216
D. Organische Chemie . . . . .	151	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metall- verarbeitung . . . . .	218
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie . . . . .	151	IX. Organische Industrie . . . . .	223
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe . . . . .	159	X. Färberei. Organische Farbstoffe . . . . .	229
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside . . . . .	170	XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur- harze . . . . .	233
Alkaloide . . . . .	173	b) Polyplaste (Kunstharze. Plast. Massen) . . . . .	235
Terpene . . . . .	174	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata . . . . .	239
Natürliche Farbstoffe . . . . .	—	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik . . . . .	—
Gallensäuren. Sterine . . . . .	175	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke . . . . .	—
Hormone. Vitamine. Antibiotica . . . . .	176	XV. Gärungsindustrie . . . . .	—
Andere Naturstoffe . . . . .	178	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel . . . . .	240
D <sub>3</sub> Makromolekulare Chemie . . . . .	178	XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw. . . . .	242
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin . . . . .	180	XVIII. a) Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum . . . . .	243
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie . . . . .	180	b) Textilfasern . . . . .	245
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung . . . . .	182	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle . . . . .	248
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriologie. Immunolog. . . . .	184	XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel . . . . .	—
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie . . . . .	185	XXI. Leder. Gerbstoffe . . . . .	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie . . . . .	187	XXII. Leim. Klebstoffe usw. . . . .	—
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene . . . . .	193	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate . . . . .	—
F. Pharmazie, Desinfektion . . . . .	200	XXIV. Photographie . . . . .	251
G. Analyse, Laboratorium . . . . .	201		
a) Elemente u. anorganische Verbindungen . . . . .	203		
b) Organische Verbindungen . . . . .	204		
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren . . . . .	—		
d) Medizinische und toxikologische Analyse . . . . .	206		

Bibliographie: 131. 139. 143. 144. 149. 180. 183. 185. 187. 193. 199. 201. 207. 208. 216. 218. 222. 232. 235. 242. 248.



## Namenregister

- Adamson 145. Bezelr 186. Chapman 209. Eichholtz 195. Gussein-Sade, M. A.  
Ailson 157. Bierman 135. Charad 234. Electro Réfractaire 196.  
Akimowa 196. Bienfarz 188. Chase Brass & Cop- 214. Gussein-Sade, T. G.  
Aktiebolaget Sepa- per Co., Inc. 221. Ellison 176. 196.  
rator-Nobel 207. Church 197. Endell 214. Guthrie [143].  
Aktienegellschaft Ciba Akt.-Ges. 212. Erne 169. Gutmann 182.  
vorm. Skoda- 228. 231. 232. Essex 155. Hänel 249.  
werke in Pilsen Bleek 181. Cid dos Santos 199. Etablissements Halász 207.  
220. Blout 180. Cities Service Oil Skoda 208. Hallberg 189.  
Alberti 214. Bode, D. 141. Co. 222. Ethyl Corp. 215. Haller 231.  
Alexander, H. E. 160. Bode, H.-G. 181. Clark 229. Euler 140. Hamer 210.  
Alexander, K. 168. Böhlke 190. Cleaver 137. Evans, G. R. 131. Hamilton 239.  
Alexander, W. Boncke 213. Cleverdon 238. Evans, J. T. R. 198. Hammond 234.  
R. M. 189. Bonniel 239. Coffin 144. Extermann 132. Hannelotte 229.  
Allied Chemical & Bonnier 203. Cohen 183. Fackler 203. Hanson 133.  
Dye Corp. 227. Boot 183. Collier 135. Fass 181. Happy 246.  
228. Borowik 142. Comp. Française de Fast 130. 218. Hardy 199.  
Aluminium Plant & Bossert 202. Raffinage 223. Faulkner 236. rkness 197.  
Vessel Co. Ltd. 241. Comp. Française Feldknecht [131]. Hland 157.  
Ambrus, C. 198. Botschkarew 186. Thomson-Hou- Hailey-Mason 165.  
Ambrus, J. L. 198. Bouriclus 133. ston 226. Flebiger 140. Haris 140.  
American Air Filter Bragb 155. Conradl 212. Fields 180. Hartl 187.  
Co. Inc. 208. Bramwyche 225. Cooke, M. D. 238. Findlay 245. Hasselmann 182.  
American Chemical Bräutigam [207]. Cooke, S. J. H. 154. Firmenich & Cie., Hatch 160. 161. 162.  
Paint Co. 222. Brettnner 223. Corriez 203. Successeurs de la Hauser, C. 218.  
American Cyanamid Soc. An. M. Naef. Hauser, E. A. 129.  
Co. 211, 225, 226. & Cie. 227. Hayden 214.  
228. Breuschneider 193. Cruss [242]. Fischer, I. S. 140. Hellbronner 151.  
American Dairies, Bruch 192. Cruickshank 184. Flischer, W. A. 220. Hellberg 198.  
Inc. 241. Bruce 157. Curtiss 144. Flaoh 129. Herpworth 246.  
American Metal Co. Danfmer 209. Daniels [131]. Her 175.  
Ltd. 221. British Resin Pro- Danilow 147. Förster 138. Herlott [183].  
ducts Ltd. 236. Dauphin 247. Förster 138. Herrmann 240.  
American Viscose Brossel 138. Davidovitel 217. Fountain 223. Herron 129.  
Corp. 247. Brown, L. S. 250. Davidson [131]. Francis 157. Heusler 173.  
Anagnostopoulos Brown, S. C. 140. Davis, F. V. 245. Franklin 147. Heyes 220.  
183. Brück 181. Davis, H. S. 225. Fraser 142. Heyl 175.  
Anchor Chemical Bucher [130]. Davis, J. G. 240. Fraunberger 142. Hillbert 220.  
Co. Ltd. 239. Buchkremer 212. Davison 194. Freitag 233. Hill, J. M. 134.  
Andrejewa 185. Bünning 186. Dean 182. Frey 190. Hill, R. W. 156.  
Andrew 130. Bürstenbinder 233. Delft 201. Friedberg 188. Hinsberg 208.  
Ankina 139. Buinow 146. Denis 132. Friedericks 196. Hirschfelder 130.  
Antonjewa 134. Bulgakow 141. Denninger 193. Friedrich 173. 144.  
Antonow-Roma- Bullan 219. Depallens 208. Gaertner 133. Gänger 140. Hitchings 176.  
nowski 139. Bulloagh 187. Dequeker [201]. Gajdos [193]. Gäumann 151. Hogg 157.  
Arbusow 139. Burns 210. Deriaz 170. 172. Galle 135. Hollemann [180].  
Ardizio 178. Burnstein [199]. Deshmukh 137. Gallacher 176. Hoppe 146.  
Arend 218. 219. Burt [201]. Desreux 178. Gauerwerky 182. Hopkins [218].  
Arlt 197. Busse 213. Deuel 179. General Aniline Hornsby 251.  
Armitage 234. Butkow 138. Dewinter 234. & Film Corp. 252. Hosman 242.  
Arnitz 239. Butler, E. J. 151. Dleminger 137. General Mills, Inc. Hövker 251.  
Ashpole 230. Butler, H. E. J. Dierichs 248. 224. 225. Howes [235].  
Ascher 166. [222]. Dietzel 213. Gerassimowski 150. Huber 179.  
Aten Jr. 145. Byatt 133. Distillers' Co. Ltd. Gerhardt 162. Hübler 212.  
Bäcker 245. Byström, A. 150. 225. 236. Gersh 187. Huffman 158.  
Bacon, G. E. 147. Byström, A. M. 150. Ditrich 181. Getty 241. Hughes 132.  
Bacon, J. S. D. 182. Callon [222]. Diven 133. Gibbons 167. Hulbert 130.  
Bagnall 199. Caldwell 129. Dixon 170. Gilard [216]. Hunter 194.  
Bakelite Ltd. 238. Calico Printers' Dordgen 129. Gjosteen 212. Hutchinson 182.  
Baker 154. Association Ltd. Dörken 196. Gladstone 154. Imperial Chemical  
Balls 203. 237. Dörner 196. Gleib 206. Industries Ltd.  
Ballin 161. Callisen 131. Dorr, Van N. 150. Goedtlow 193. 223. 226. 232. 248.  
Bardgett 218. Camerer 146. Dow Corning Corp. Goldberg 194. Ingram 180.  
Bardyschew 235. Campbell, J. G. 183. 208. Goldman 142. International Mine-  
Bardyschewa 235. Campbell, M. V. Draper 155. Goldstein 155. rals & Chemical  
Baret 163. 230. Gombel 146. Goodrich, B. F., Co. Corp. 211.  
Barnes 180. Campbell, T. W. 159. 160. Goodrich, B. F., Co. International Smelting  
Baschilow 134. Canonica 165. Cantarow [199]. Dross 191. Goward 190. and Refining  
Bataije 243. Carbide and Carbon Druce 149. Grabner [207]. Co. 220.  
Bauer 191. Chemicals Corp. Dschelepow 134. Grant 244. International Stand-  
Baumann 193. Cardani 165. Duche [218]. 209. ard Electric Corp.  
Becker 137. Carney [207]. Dürken [182]. Grau 240. Ionesco 182.  
Begg 196. Carpenter 225. Dufay, J. 137. Gray 195. Irving 151. 154.  
Belkin 184. Carrière 148. Dufay, M. 137. Gregory 170. Israelstam 167.  
Bell Telephone La- Carruthers 226. Duffie 143. Gresham 237. Ito 149. 150.  
boratories, Inc. Carson 151. Duffield 133. Griffith 131. Iwanenko 132.  
210. Carstensen 198. Dunner 199. Gros 184. Iwanow 147.  
Bénaud [193]. Cassel 146. Du Pont de Ne- Jackson, A. F. 221.  
Bender 133. Catchpole 187. mours, E. I., & Grossman 145. Jackson, L. C. 129.  
Béné 132. Cauter, De 247. Co. 215. 224. 228. Grüner 220. Jacobs 173.  
Bercks 185. Centololla 175. Duthle 189. Gulmaracs 136. James, D. M. 201.  
Bergmann 223. Chakravorty 248. Dux 241. Gultar 148. James, W. O. [187].  
Berning [193]. Chambers & Co., Gulbransen 130. Jassnitzki 186.  
Bertiaux 201. Chambers & Co., Gundlach 251. Jaworski 135.  
Bertin 168. Cent. 250. Edelman 182. Guldpenning 240. Jebsen 243.  
Berton 203. Chandley 224. Elbeler 208. Günthard 151. Jensen 167.



# Chemisches Zentralblatt

1950. II. Halbjahr

Nr. 2

12. Juli

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst A. Hauser, *Wichtigkeit der Einbeziehung der Kolloidchemie in wissenschaftliche Lehrgänge*. Gegenüber der Vernachlässigung der Kolloidchemie, bes. in Lehrbüchern, hebt V. ihre große Bedeutung infolge der weiten Verbreitung u. Lebenswichtigkeit ihrer Objekte hervor. (J. chem. Educat. 26. 566—70. Okt. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Worcester Polytechn. Inst.) BLUMRICH. 6

Emil R. Riegel, Robert C. Osthoff und Donald O. Flach, *Bredigsche Sole. Vorlesungsversuch*. Beschreibung einer einfachen Versuchsanst. zur Herst. der Sole von Cu, Fe, Ni, Pt u. Au durch Verdampfen im Gleichstromlichtbogen. (J. chem. Educat. 26. 519—20. Okt. 1949. Buffalo, N. Y., Univ.) HENTSCHEL. 6

L. C. Jackson und H. Preston-Thomas, *Ein kleiner Heliumverflüssiger und tragbarer Kryostat*. Ein kleiner He-Verflüssiger, der nach dem JOULE-THOMSON-Prinzip arbeitet u. nach  $3\frac{1}{2}$  std. Vorkühlung in  $\frac{1}{2}$  Stde. 30 cm<sup>3</sup> fl. He liefert, ist mit einem tragbaren Kryostatensystem verbunden, daß He-Verluste beim Auseinandernehmen beider Teile möglichst klein bleiben. Die Vorr. dient dazu, verschied. Verss. mit fl. He einem größeren Auditorium sichtbar zu machen. (J. sci. Instruments 27. 17—19. Jan. 1950. Bristol, Univ.) METZENER. 6

William E. Caldwell, *Vorführung der Erzflotation in der Vorlesung*. Beschreibung u. Abb. der FAGERGREN-Prüfmaschine (AMERICAN CYANAMID CO.) für die Durchführung von Flotationsversuchen. (J. chem. Educat. 26. 541. Okt. 1949. Corvallis, Ore., Oregon State Coll.) DIETL. 6

Fred Y. Herron, *Eine umstellbare Tafel des periodischen Systems*. Zur Veranschaulichung des Unterschiedes zwischen der gedrängten u. der gestreckten Form des period. Syst. werden lose Teile der Tafel (Nebengruppen 1b usw. u. Edelgase) entsprechend verschoben. (J. chem. Educat. 26. 540—41. Okt. 1949. Pittsburgh, Pa., Univ.) BLUMRICH. 12

Fritz Scheele, *Über eine Darstellung des periodischen Systems in Kreisform*. Ausgehend vom PAULI-Prinzip wird eine Darst. des period. Syst. in Kreisform angegeben, die bes. bei den Elementen mit höherer Ordnungszahl übersichtlicher ist als die übliche rechteckige Form. Ihre konzentrischen Kreise entsprechen von innen nach außen den Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3 \dots$  u. sind entsprechend den Nebenquantenzahlen  $l = 0, 1, 2 \dots$  in Sektoren aufgeteilt. Die Einordnung der Elemente innerhalb der Sektoren wird durch die Magnet- u. Spinquantenzahl bestimmt. In dieser Anordnung bilden die Nichtmetalle ein Elementenfeld im p-Sektor ( $l = 1$ ) mit F als Pol, wobei sich die Eigg. nach allen Richtungen stufenweise ändern u. zu den Metallen überleiten. Die 4 Quantenzahlen für das ein Element hervorbringende Elektron lassen sich bei dieser Darstellungsart sofort angeben. (Z. Naturforsch. 5a, 11—13. Jan. 1950. Korbach/Waldeck.) E. REUBER. 12

M. A. Reschetnikow, *Zur verallgemeinerten Gleichung der Additivität für die Änderung von Eigenschaften einer binären Lösung*. Wie sich der Gesamtdruck einer bin. Mischung aus den Partialdrücken  $p_1$  u.  $p_2$  nach der Gleichung  $p = p_1 \gamma_1 + p_2 \gamma_2$  ( $\gamma_1$  Molenbrüche  $n_1/(n_1 + n_2)$ ),  $i = 1, 2$ ) zusammensetzt, so lassen sich für viele physikal. Eigg. ähnliche Mischungsformeln angeben, wenn man statt der Molenbrüche andere charakterist. Anteile  $\beta_1$  (z. B. Vol.-%) einsetzt, die sich aus einer willkürlichen Mischungsformel  $\psi = \psi(m_1, m_2)$  ( $m_1$  u.  $m_2$  = Massen der Komponenten) durch partielle Differentiation ergeben:  $\beta_1 = \delta \psi / \delta m_1$ . Gegebenenfalls können statt der Maßzahlen der Eigg. selbst ihre reziproken Werte eine derartige Gleichung befriedigen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 709—12. 1/10. 1949.) KIRSCHSTEIN. 22

Harold W. Dodgen und W. F. Libby, *Die Austauschreaktion zwischen den Halogenwasserstoffen und den Halogenen im Gaszustand*. HF mit <sup>18</sup>F (Halbwertszeit  $t_{1/2} = 112$  Min.) tauscht dieses bei n. Temp. nicht gegen <sup>19</sup>F im F<sub>2</sub> aus, auch nicht bei Bestrahlung ( $\lambda = 3650$  Å). Dieser Austausch findet erst nach mehrstd. Erhitzen auf 200° in einer heterogenen Rk. in stärkerem Maße statt, indem die an den Messingwänden des Reaktionsgefäßes vorhandenen Cu- u. Zn-Fluoride den Vorgang katalysieren. Dagegen wechselt <sup>38</sup>Cl ( $t_{1/2} = 37,0$  Min.) im Cl<sub>2</sub> bei n. Temp. in rascher Dunkel-Rk. seinen Platz mit dem inakt. Cl im HCl. Hier wird wie beim Br angenommen, daß die Rk. über einen Komplex



der Form  $HX_3$  geht. Als Grund, warum beim F die Rk. nicht über einen solchen Komplex geht, wird das Fehlen der höheren Elektronenschalen beim F u. die starke Polarität der HF-Bindung angeführt. (J. chem. Physics 17. 951—57. Okt. 1949. Chicago, Univ., Inst. of Nuclear Studies and Dep. of Chem.) G. WOLFF. 22

**J. D. Fast**, *Die Gasphase im Gleichgewicht mit einer Lösung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in flüssigem Eisen*. Eine Gasphase, die im Gleichgewicht mit einer Lsg. von C, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> in fl. Fe steht, enthält als Hauptkomponenten CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O u. N<sub>2</sub>. Unter Verwendung früherer Rechnungen (Philips Res. Rep. 2. [1947.] 205) u. spektroskop. Daten der erwähnten Gase werden ihre Gleichgewichtsdrucke berechnet. Die Konz. der Elemente in der fl. Phase werden dabei als so klein angenommen, daß ihre gegenseitige Wechselwrg. vernachlässigt werden kann. Die Gleichgewichtsdrucke anderer Gase, wie O<sub>2</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>, usw., die ebenfalls gebildet werden können, sind, wie am Beispiel des CH<sub>4</sub> gezeigt wird, ebenfalls vernachlässigbar klein. Für die Gleichgewichtsdrucke ergeben sich im Temperaturbereich von 1800—2000° absol. die folgenden Beziehungen (die Prozentzahlen in Klammern bedeuten % des betreffenden Elementes in der fl. Phase):  $\log(p_{CO}/[\% O][\% C]) = -1965/T + 3,78$ ;  $\log(p_{CO_2}/[\% O]^2[\% C]) = 3720/T + 0,71$ ;  $\log(p_{H_2}/[\% H]^2) = 5340/T + 2,34$ ;  $\log(p_{H_2O}/[\% H]^2[\% O]) = 9575/T + 0,67$ ;  $\log(p_{CN}/[\% C][\% H]) = 16285/T - 3,11$ ;  $\log(p_{N_2}/[\% N]^2) = 2340/T + 1,43$ . Die Aussagen der Formeln werden mit experimentellen Daten verglichen, soweit solche verfügbar sind. (Philips Res. Rep. 5. 37—45. Febr. 1950. Eindhoven.) REITZ. 22

**Klaus Vetter**, *Das Gleichgewicht zwischen Stickstoffdioxid und salpetriger Säure in Salpetersäure*. Vf. bestimmt die Konz. von NO<sub>2</sub> in 7—14,5nHNO<sub>3</sub> bei 20—100° aus der Abweichung des Potentials des Redoxsyst. HNO<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> vom Logarithmus der analyt. HNO<sub>2</sub>-Konzentration. Dabei kann die Ggw. von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf Grund einer Abschätzung der Gleichgewichtskonstante  $K_1 = [HNO_2]/[N_2O_4]$  vernachlässigt werden. Für log K ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von 1/T, wobei  $K = [NO_2]^2/[HNO_2]$  ist. Aus dem Temperaturkoef. ergibt sich die Reaktionsenthalpie der Rk.  $HNO_2(aq) + H^+ + NO_3^- \rightarrow 2NO_2(aq) + H_2O$  in 6,92 nHNO<sub>3</sub> zu +16,45, in 10,66nHNO<sub>3</sub> zu +15,65, in 12nHNO<sub>3</sub> zu +14,90 u. in 14,49nHNO<sub>3</sub> zu +14,35 kcal/Mol. Die BUNSENSCHEN Absorptionskoeffizienten von NO<sub>2</sub> werden angenähert angegeben. (Z. anorg. Chem. 260. 242—48. Nov. 1949. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) B. REUTER. 22

**Hugh M. Hulburt** und **Joseph O. Hirschfelder**, *Über die Nichtgleichgewichtstheorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten*. (Vgl. J. chem. Physics 11. [1943.] 276.) Quantenmechan. Berechnungen ergeben, daß die EYBINGSche Theorie der absol. Reaktionsgeschwindigkeit auch auf solche Systeme angewendet werden kann, bei denen kein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Reaktionsteilnehmern vorliegt. (J. chem. Physics 17. 964—68. Okt. 1949. Washington, D. C., Catholic Univ. of America, Dep. of Chem. bzw. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) FUCHS. 28

**Earl A. Gulbransen** und **Kenneth F. Andrew**, *Reaktionen von Zirkonium, Titan, Niob und Tantal mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen*. Vf. untersuchen die Kinetik der obigen Rkk. systemat. unter Berücksichtigung von Zeit-, Temp.- u. Druckänderungen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit Hilfe einer Vakuummikrowaage bestimmt, u. die Oberflächenstruktur durch Elektronenbeugung ermittelt. Dabei zeigt sich, daß die Rk. mit O<sub>2</sub> dem parabol. Gesetz folgt mit einigen Abweichungen im Anfangsstadium. Die Reaktionsgeschwindigkeiten folgen einer exponentiellen Funktion der Temp.; die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses beträgt für Zr 18200, für Ti 26000, für Nb 22800 u. für Ta 27400 cal/Mol. Die Reaktionsfähigkeit gegenüber O<sub>2</sub> steigt bei 350° in der Reihenfolge Ti, Zr, Ta, Nb an. — Auch der Verlauf der Rk. mit N<sub>2</sub> folgt dem parabol. Gesetz mit nur geringen Abweichungen. Visuell u. durch Elektronenbeugung läßt sich nach Abkühlung auf Zimmertemp. kein Nitridfilm nachweisen. Die Rk. ist nur wenig druckabhängig. Vf. schlagen einen Reaktionsmechanismus vor, in dem der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus die Diffusion von N<sub>2</sub> in das Metall in Ggw. eines dünnen, aber permeablen Nitridfilms ist. Die Temperaturabhängigkeit der Rk. folgt einem Exponentialgesetz. Die Reaktivität nimmt bei 700° in der Reihenfolge Zr, Nb, Ta, Ti zu. — Bei der Rk. mit H<sub>2</sub> werden bei niedriger Temp. stabile Hydride gebildet, die sich im Hochvakuum bei Temp. zwischen 300 u. 450° zersetzen. Die Geschwindigkeit gehorcht keinem einheitlichen Gesetz. Die Temperaturabhängigkeit ist sehr beträchtlich; die Druckabhängigkeit folgt dem Quadratwurzelgesetz. Die Rk. findet offenbar auf dem bloßen Metall in Abwesenheit eines Oberflächenfilms statt, u. der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist die Diffusion von H-Atomen. Die Reaktionsfähigkeit bei 300° u. 2,1 cm H<sub>2</sub> nimmt in der Reihenfolge Nb, Zr, Ti zu. (J. electrochem. Soc. 96. 364—76. Nov. 1949. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corp., Westinghouse Res. Laborr.) B. REUTER. 28



O. Oldenberg, *Die Energie der Dissoziation  $H_2O \rightarrow H + OH$* . Die verschied. in der Literatur vorliegenden Messungen der Dissoziationsenergie von  $H_2O \rightarrow H + OH$  werden diskutiert u. zur Abschätzung der Aktivierungsenergie des Prozesses  $OH + OH \rightarrow H_2 + O_2$  herangezogen. Entgegen der Ansicht von ROEBUSH, KEIZER, MCKEE u. QUAGLIANO (C. 1948. II. 156) wird gefolgert, daß die Vorgänge in der Entladung nicht zur Annahme einer sehr raschen Rk.  $OH + OH \rightarrow H_2 + O_2$  in der Gasphase zwingen, daß für diese Rk. vielmehr eine Aktivierungsenergie von mehr als 25 kcal anzunehmen ist u. daß daher kein Grund zur Änderung der bisher für die Dissoziationsenergie von  $H_2O$  u.  $OH$  angenommenen Werte vorliegt. (J. chem. Physics 17. 1059—61. Nov. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Lyman Labor. of Phys.) REITZ. 28

David H. Volman, *Die photochemische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in der Dampfphase*. Die Geschwindigkeit dieser Rk. erweist sich als proportional dem absorbierten Licht ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ). Die Quantenausbeute  $\gamma$  ist  $1,7 \pm 0,4$ . Da außerdem als Reaktionsprodd. nur  $O_2$  u.  $H_2O$  festgestellt werden können u. Fremdgaszusätze von  $O_2$ ,  $N_2$  u.  $H_2O$  auf die Rk. ohne Einfl. sind, wird auf folgenden Reaktionsmechanismus mit  $\gamma = 2$  geschlossen:  $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$ ;  $2OH + 2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + 2HO_2$ ;  $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ . In den untersuchten Bereichen von  $25-50^\circ$  ist kein Temperatureinfl. festzustellen; dagegen macht sich bei  $75^\circ$  schon die therm. Zers. bemerkbar. (J. chem. Physics 17. 947—50. Okt. 1949. Davis, Calif., Univ. of California, Div. of Chem., Coll. of Agriculture.)

G. WOLFF. 30

Farrington Daniels and others, *Experimental physical chemistry*. 4th edn. New York: Mc Graw Hill. 1950. (668 S.) s. 38 d. 6.

W. Feitknecht, *Grundriß der allgemeinen und physikalischen Chemie*. München: Reinhardt. 1949. (301 S. m. 78 Abb.) = Reinhardts Grundrisse. Naturwissenschaften. DM 4.90.

Harry H. Sisler, Calvin A. Vanderwerf and Arthur W. Davidson, *General chemistry. A systematic approach*. New York: MacMillan. 1950. (X + 870 S.) s. 37.—

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

I. Pomerantschuk, *Über die Verallgemeinerung des  $\lambda$ -begrenzenden Prozesses und die Nichteinheitlichkeit in der Behebung der Divergenzschwierigkeiten in der Quantentheorie der Elementarteilchen*. Ein angenommener verallgemeinerter Prozeß führt zur Beseitigung der Divergenzen in den Integralen der klass. u. Quantentheorie. Der Prozeß ist jedoch nicht einheitlich. Durch geeignete Wahl des Konvergenzfaktors können die beobachtbaren Werte, z. B. der Eigenmasse, einen endlichen Wert erhalten. Dies ergibt, daß entweder Grenzprozesse zur Lsg. der grundlegenden Schwierigkeiten in der Theorie der Elementarteilchen nicht geeignet sind, oder die Notwendigkeit von Postulaten auf Grund der Auswahlregeln. (Physic. Rev. [2] 76. 298—99. 15/7. 1949. Moskau, Akad. der Wiss. der UdSSR.)

STEL. 80

A. Ssokolow, *Die Quantentheorie des „leuchtenden“ Elektrons*. In Kreisbeschleunigern, bei denen sich die Teilchen mit relativist. Geschwindigkeiten bewegen, wird eine sichtbare Strahlung infolge der n. Beschleunigung des Elektronen beobachtet. In der vorliegenden Arbeit untersucht Vf., bis zu welcher Energie E die klass. Theorie bzgl. dieser sichtbaren Emission anwendbar ist u. findet  $E = mc^2 \cdot (mca/h)^{1/2}$ . Bei einem Bahnradius  $a = 10 \text{ cm}$  wird  $E \cong 10 \text{ MeV}$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 1013—16. 21/8. 1949. Moskau, Lomonossow-Univ., Forschungsinst. für Physik.)

AMBERGER. 80

J. Leite-Lopes, *Notiz über das magnetische Moment des Nucleons in der Theorie der Mesonenpaare*. Vf. wendet die Renormalisierung auf die Berechnung des magnet. Moments eines Nucleons an, wobei eine Wechselwrg. zwischen den schweren Teilchen durch Mesonenpaare angenommen wird. Für das Mesonenfeld werden zwei Fälle berücksichtigt: das skalare (oder pseudoskalare) u. das Spinfeld. Aus einer Wechselwrg. des Nucleonfelds mit einem Feld von Spinmesonen oder skalaren Mesonenpaaren ergibt sich auch nach dem Zustandekommen der Renormalisierung noch ein logarithm. divergentes magnet. Moment. (Ann. Acad. brasil. Sci. 21. 303—07. 31/12. 1949. Princeton.) R. K. MÜLLER. 83

Fritz-Inger Callisen, *Entstehung und Zerfall der schweren Mesonen*. Beschreibung der Eigg. der  $\mu$ - u.  $\pi$ -Mesonen unter besonderer Berücksichtigung des Zerfallsmechanismus. Beobachtungen über die Erzeugung der  $\pi$ -Mesonen ergeben, daß der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß gleich dem geometr. Querschnitt der getroffenen Atomkerne ist. (Elektron Wiss. Techn. 4. 21—22. Jan. 1950. Tucuman, Argentinien.) G. SCHMIDT. 85

G. R. Evans und T. C. Griffith, *Einige Zerfallseffekte von Mesonen in durchdringenden Schauern, in einer Hochdruck-Wilsonschen Nebelkammer beobachtet*. In einer Hochdrucknebelkammer (60 at  $N_2$ ) werden in einem durchdringenden Schauer 2 Zerfallseffekte



beobachtet u. photographiert. Es handelt sich a) um den Zerfall eines  $\pi$ -Mesons in ein  $\mu$ -Meson während des Durchganges durch die Kammer u. b) das Auftreten entweder eines Mesons oder Elektrons als Folge eines bisher unbekanntes Kernprozesses. (Proc. phys. Soc., Sect. A 63. 296—97. 1/3. 1950. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales, Phys. Dep.)

O. ECKERT. 85

**A. P. Snoiko**, *Das periodische Gesetz der Atomkerne. Spezifische Kernladung und periodisches System der Isotope*. In einem Diagramm mit den Koordinaten A u. Z/A (spezif. Ladung) werden sämtliche Isotope durch Punkte dargestellt u. durch die beiden Kurvenscharen  $Z = \text{const}$  u.  $j = A - 2Z = \text{const}$ . verbunden. Dabei ergibt sich zwanglos eine Einteilung in vier Gruppen, die mit den Elementen Ca, Sr, Ba u. Ra abschließen, während die übrigen Elemente in eine nicht abgeschlossene 5. Gruppe gehören. Ferner lassen sich gewisse Regelmäßigkeiten über die Strahlung der instabilen Isotope u. über die bevorzugte Vergrößerung der Kerne um ein  $\alpha$ -Teilchen ablesen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 837—41. 11/10. 1949.) KIRSCHSTEIN. 90

**A. P. Snoiko**, *Das periodische Gesetz der Atomkerne. Die chemischen Analogien der Elemente im periodischen System der Atomkerne*. In Fortführung seiner früheren Arbeit (vgl. vorst. Ref.) trägt VI. als Abszissen Z (Ordnungszahl) u. als Ordinaten Z/A auf (Tabelle) u. erhält Abschnitte nach Ca, Sr, Ba, Ra u. Zwischenabschnitte nach Zn, Cd, Hg. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 1021—24. 21/10. 1949.) AMBERGER. 90

**D. Iwanenko und W. Roditschew**, *Statistisches Modell von Kernschalen*. Vff. versuchen, aus den Potentialen für die Massenanziehung u. für die COULOMB-Kräfte im Kern mit einer statist. Meth. eine Begründung für die Bevorzugung der Massenzahlen 2, 8, 10, 20, 50, 82, 126 zu geben, u. kommen dabei auf die Gleichung  $N_0 = (2l + 1)^2/12$ , die für  $l = 0, 1, \dots$  Werte ergibt, die in der Nähe von 1, 3, 11, 29, 61 u. 111 liegen. Diese Zahlen sollen diejenige Teilchenzahl bedeuten, mit denen eine neue Kernschale anfängt, d. h. abgeschlossene Schalen sind mit 2, 10, 28  $\dots$  Nucleonen besetzt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 605—08. 1/2. 1950. Moskau, Lomonossow-Univ., Physikal. Fakultät.) KIRSCHSTEIN. 90

**Maria G. Mayer**, *Über geschlossene Kernschalen*. Die Spins aller Kerne mit geradzahliher Protonen- u. Neutronenzahl sind Null. Daraus lassen sich die Drehmomente der letzten ungeraden Bestandteile des Kernes bestimmen. An Hand eines Modelles kann die Häufung der Kernisomerie in Richtung auf abgeschlossene Schalen bei Kernen mit ungeraden Massenzahlen vorausgesagt werden. Dieses Modell stimmt mit den Halbwertszeiten des  $\beta$ -Zerfalles überein. (Physic. Rev. [2] 76. 185. 1/7. 1949.) DRECHSLER. 90

**D. F. Sherman, D. J. Hughes und J. R. Wallace**, *Wirkungsquerschnitte schneller Neutronen und Kernschalenstruktur*. Frühere Arbeiten ergaben ein gleichmäßiges Ansteigen des Wirkungsquerschnitts mit dem At.-Gew. u. einen fast konstanten Wirkungsquerschnitt bei At.-Gew.  $> 100$ . Die einzigen Ausnahmen waren  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  u.  $^{209}\text{Bi}$ , die alle ungewöhnlich kleine Wirkungsquerschnitte hatten. Diese 3 Isotope besitzen aufgefüllte Neutronenschalen ( $^{138}\text{Ba}$  82 Neutronen,  $^{208}\text{Pb}$  u.  $^{209}\text{Bi}$  126 Neutronen). Daher ist zu erwarten, daß sie nur geringe Bindungsenergie für ein zusätzliches Neutron zeigen. Um die Schalenstruktur zu prüfen, wurden die Wirkungsquerschnitte von  $^{136}\text{X}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{141}\text{Pr}$  (82 Neutronen) u.  $^{86}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  u.  $^{89}\text{Y}$  (50 Neutronen) gemessen. Alle zeigten ungewöhnlich kleine Wirkungsquerschnitte. (Physic. Rev. [2] 76. 188. 1/7. 1949. Argonne Nat. Labor.) RAVE. 90

**C. R. Extermann, P. Denis und G. Béné**, *Kerninduktion, Schwingungsvorgänge*. Die Form der Anzeichen von Kerninduktion, bes. Zahl u. Amplitude der Schwingungen, die das Bild des Übergangs zur Resonanz verlängern, hängen von einem Parameter ab, der seinerseits für einen gegebenen Kern eine Funktion von 2 variablen Größen darstellt. Dies sind die Zeit der transversalen Relaxation u. die Geschwindigkeit des Übergangs zur Resonanz. Für den genannten Parameter wird eine Gleichung angegeben, deren Richtigkeit nachgeprüft u. die auf die Unters. wss. Cr-Alaun-Lsgg. angewandt wird. (Helv. physica Acta 22. 388—90. 15/8. 1949.) WESLY. 90

**C. G. Shull und E. O. Wollan**, *Methoden und Anwendungen der Neutronenbeugung*. Entsprechend der besonderen Natur des Neutronenstreuprozesses an Atomkernen ist die Abhängigkeit der Atomstreuamplitude von der Atomart von besonderer Eigenart. Sie ist für Isotope verschied., für manche Atomarten negativ (z. B.  $^1\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ , Mn), hängt von der relativen Orientierung des Kernspins ab u. bewegt sich im allg. innerhalb nur einer Größenordnung im Gegensatz zur Röntgenstreuung. Dadurch ergeben sich neue Möglichkeiten, nicht nur kernphysikal. Daten zu gewinnen, sondern auch Kristallstrukturen aufzuklären, wo dies mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen schwierig ist, z. B. Lokalisierung von H-Atomen, klare Unterscheidung von Atomen nahezu gleicher Ordnungszahl (Überstruk-



turen in Legierungen). Es werden LAUE-Aufnahmen von NaCl, LiF, TiO<sub>2</sub> gezeigt u. Beugungsmessungen an MnO, NiO, NaH, FeCo-Legierungen u. Deuterium-Eis besprochen u. mit Röntgenmessungen verglichen. — Zur Messung dienen hauptsächlich NaCl-Monochromator, <sup>10</sup>B<sub>F<sub>3</sub></sub>-Zählrohr u. bei LAUE-Aufnahmen mit In-Folien belegte Röntgenfilme. Die durch starke Abschirmungen u. große Dimensionen auffallenden Apparaturen sind skizziert wiedergegeben. (Naturwiss. 36. 291—96. Sept. 1949. Oak Ridge, Tenn., Nat. Labor.) NIEHRS. 100

R. S. Bender, F. C. Shoemaker, S. G. Kaufmann und G. M. B. Bouricius, *Resonanzstreuung von Protonen durch Aluminium*. Es wird die elast. Streuung von Protonen durch Al in der Umgebung der bei 985 keV Protonenenergie liegenden Resonanzstelle untersucht. Die experimentellen Daten sind im Resonanzbereich in qualitativer Übereinstimmung mit der BREIT-WIGNERSchen Formel. Unter der Annahme einer S-Wellenstreuung liefern die experimentellen Daten eine natürliche Resonanzbreite von 100 V. (Physic. Rev. [2] 76. 273—77. 15/7. 1949. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.) O. ECKERT. 100

E. R. Gaertner und M. L. Yeater, *Die Resonanzstreuung von energiereichen  $\gamma$ -Strahlen an C- und Cu-Kernen*. Vff. untersuchen mittels eines 100 MeV-Betatrons u. einer Nebelkammer die Resonanzstreuung von harten  $\gamma$ -Strahlen an C- u. Cu-Kernen. Die Streuung beträgt bei C weniger als 1% u. bei Cu weniger als 3% des totalen Wirkungsquerschnittes der Resonanzabsorption. (Physic. Rev. [2] 76. 363—64. 1/8. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Comp., Res. Labor.) SPEER. 100

W. J. Byatt, F. T. Rogers und A. W. Waltner, *Über das  $\beta$ -Spektrum von Tritium*. Mittels einer Niederdrucknebelkammer u. nichtstereograph. Aufnahmen untersucht Vff. die  $\beta$ -Strahlenaktivität von <sup>3</sup>H. Das  $\beta$ -Spektr. wird angegeben. Die Daten zeigen gute Übereinstimmung mit der FERMI-Theorie des  $\beta$ -Zerfalles u. mit Messungen von COCKCROFT u. Mitarbeitern. (Physic. Rev. [2] 76. 199. 1/7. 1949. Univ. of North Carolina.) DRECHSLER. 103

R. M. Littauer, *Die Winkelverteilung der  $\gamma$ -Strahlen aus  ${}^7\text{Li}(p, p'){}^7\text{Li}^*$* . Der von INGLIS vertretene Auffassung, daß der angeregte Zustand von <sup>7</sup>Li mit dem Grundzustand von <sup>7</sup>Li ein <sup>2</sup>P-Spindublett mit den Spinquantenzahlen 1/2 bzw. 3/2 bildet, standen einige neuere experimentelle Tatsachen u. theoret. Erwägungen entgegen. Es wird die Winkelverteilung der  $\gamma$ -Strahlung beim Übergang von <sup>7</sup>Li\* in <sup>7</sup>Li untersucht, die sich, falls die Auffassung von INGLIS zu Recht besteht, als isotrop erweisen müßte. Die Winkelverteilung wird im Energiebereich von 800—1080 keV Protonenenergie mit Scintillationszählern untersucht. Die Winkelverteilung erweist sich als isotrop. (Proc. physic. Soc., Sect. A 63. 294. 1/3. 1950. Cambridge, Cavendish Labor.) O. ECKERT. 103

V. K. Rasmussen, W. F. Hornyak und T. Lauritsen, *Die bei Deuteronenbeschuß auf Beryllium 9 entstehende  $\gamma$ -Strahlung*. Vff. ergänzen ihre Unters. (C. 1949. II. 944) über das Energiespektr. der bei Deuteronenbeschuß von <sup>9</sup>Be auftretenden  $\gamma$ -Strahlung. Verwendet wird ein magnet.  $\beta$ -Teilchenspektrograph für die an Th von den  $\gamma$ -Strahlen ausgelösten Sekundärelektronen. Nach einer DOPPLER-Korrektur gelingt die Zuordnung der einzelnen Linien des Energiespektr. zu den entsprechenden Energieniveaus. Bemerkenswert ist, daß die Übergangsennergien durchweg mit großer Genauigkeit ganze Vielfache von 713 keV sind. (Physic. Rev. [2] 76. 581—82. 15/8. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Kellogg Radiation Labor.) SPEER. 103

Jacques Thirion, *Die Winkelverteilung von Protonen aus der Zertrümmerung von Bor mittels Deuteronen und die Koinzidenzen der Protonen- $\gamma$ -Strahlen und  $\alpha$ - $\gamma$ -Strahlen bei der Zertrümmerung von Bor mittels Deuteronen*. Es werden die Protonenabsorptionskurven senkrecht u. in Richtung des Deuteronenstrahls mitgeteilt. Die Protonengruppe mit größerer Energie ist nicht von einer  $\gamma$ -Emission begleitet u. entspricht einem Übergang in den Grundzustand <sup>11</sup>B. Offenbar gibt es zwischen den  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Gruppen keine Koinzidenzen. Diese Resultate sind mit dem Schema <sup>11</sup>B(d,  $\alpha$ ) <sup>8</sup>Be verträglich. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 229. 1007—09. 14/11. 1949.) STEIL. 103

F. K. Goward, E. W. Titterton und J. J. Wilkins, ( $\gamma, T$ )-, ( $\gamma, D$ )- und ( $\gamma, n p$ )-Reaktionen in Bor. Vff. bestrahlen B-haltige ILFORD-Photoemulsionen mit einem kontinuierlichen  $\gamma$ -Spektr. einer Spitzenenergie von 24 MeV mittels eines Synchrotrons. Außer den zu erwartenden  $\alpha$ -Sternen, herrührend von den Rkk. <sup>12</sup>C  $\rightarrow$  3 <sup>4</sup>He u. <sup>16</sup>O  $\rightarrow$  4 <sup>4</sup>He werden zusätzliche Sterne beobachtet, die aus Kern-Rkk. mit <sup>11</sup>B u. <sup>10</sup>B stammen. Es gelingt in den meisten Fällen, die neuen Sterne einer der drei zitierten Rkk. zuzuschreiben. Hieraus lassen sich Hinweise auf die Existenz bestimmter intermediärer Kerne, wie <sup>8</sup>Be u. <sup>7</sup>Li gewinnen. (Proc. physic. Soc., Sect. A 63. 172—73. 1/2. 1950. Harwell, Dicot, Berks., Atomic Energy Res. Estab.) SPEER. 103

A. O. Hanson, R. B. Duffield, J. D. Knight, B. C. Diven und H. Palevsky, *Schwellenwerte für Photo-Neutronenreaktionen in Mn, Zn, Zr, Mo, Cd, Pr, Nd, Au, Hg, Tl und Pb*.



Vff. führen die Best. der Schwellenwerte für Kernphoto-Rkk. ( $\gamma$ , n) weiter, die bereits in einer früheren Arbeit begonnen wurden (vgl. MC. ELHINNEY u. Mitarbeiter, C. 1950. I. 253). Es wird das 22 MeV-Betatron benutzt, während als Fixpunkt der Energieskala der Schwellenwert der 10 Min.-Aktivität von  $^{62}\text{Cu}$  ( $\gamma$ , n)  $^{62}\text{Cu}$  mit 10,9 MeV dient. Die Resultate sind in einer tabellar. Übersicht über die Schwellenwerte u. Bindungsenergien der zitierten Elemente u. ihrer Isotope zusammengefaßt. (Physic. Rev. [2] 76. 578—79. 15/8. 1949. Champaign, Ill., Univ., Phys. Res. Labor.) SPEER. 103

R. A. Hinshaw und M. L. Pool, *Radioaktives Zinn 111*. Vff. beobachten in der Sn-Fraktion von Cd das radioakt.  $^{111}\text{Sn}$ -Isotop mit einer Halbwertszeit  $35,0 \pm 0,5$  Minuten. Metall. Cd wird mit 20 MeV- $\alpha$ -Teilchen bestrahlt u. elektromagnet. angereichert. Es werden 1,45 MeV-Positronen u. Röntgenstrahlen nachgewiesen. (Physic. Rev. [2] 76. 358—59. 1/8. 1949. Columbus, O., State Univ.) SPEER. 103

E. R. Rae, *Die Strahlungen von Praseodym 142*. Die 19,3 Stdn.-Aktivität von  $^{142}\text{Pr}$  wird an spektroskop. reinem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  nachuntersucht. Es wird folgendes Zerfallsschema aufgestellt:  $^{142}\text{Pr}$  geht zu 80% durch  $\beta$ -Emission von 2,23 MeV unmittelbar in den Grundzustand von  $^{142}\text{Nd}$  über,  $^{142}\text{Pr}$  geht zu 20% durch  $\beta$ -Emission von 0,66 MeV in einen bei 1,59 MeV liegenden Anregungszustand von  $^{142}\text{Nd}$  über. Der Grundzustand wird durch nachfolgende  $\gamma$ -Emission (direkt oder über mehrere tiefer liegende Anregungsterme) erreicht. (Proc. physic. Soc., Sect. A 63. 292—93. 1/3. 1950. Glasgow, Univ., Dep. of Natural Philosophy.) O. ECKERT. 103

J. M. Hill und L. R. Shepherd, *Die durch langsame Neutronen in Europium und Samarium hervorgerufenen Aktivitäten*. Vff. untersuchen die durch Neutronenbestrahlung von Eu u. Sm hervorgerufenen Aktivitäten mittels eines Linsen- $\beta$ -Strahlspektrographen sowie mittels Absorptionsmessungen u. einer Koinzidenzzählordnung. Die 9,2 Stdn.-Aktivität bei Eu stammt von dem Doppelzerfall des  $^{152}\text{Eu}$  durch  $\beta$ -Emission u. K-Einfang. Eine langzeitige Aktivität wird durch  $\beta$ -Emission u. K-Einfang von  $^{152}\text{Eu}$  u.  $^{154}\text{Eu}$  hervorgerufen, wobei der K-Einfang  $^{152}\text{Eu}$  allein zugeschrieben wird. Vff. diskutieren die Zerfallsenergien u. schlagen ein Zerfallsschema vor. Bei  $^{153}\text{Sm}$  tritt eine mit  $\beta$ -Strahlung verbundene 47 Stdn.-Aktivität auf. (Proc. physic. Soc., Sect. A 63. 126—36. 1/2. 1950. Cambridge, Cavendish Labor.) SPEER. 103

N. M. Antonjewa, A. A. Baschilow, B. Ss. Dshelepow und A. W. Solotawin, *Das  $\beta$ -Spektrum von Holmium 166*. Das untersuchte Spektr. besteht aus einem kontinuierlichen  $\beta$ -Spektr. mit einer Grenzenergie von ca. 1840 keV u. einer intensiven Gruppe von langsamen Elektronen ( $<100$  keV). Eine Unregelmäßigkeit im FERMI-Diagramm deutet darauf hin, daß im kontinuierlichen Spektr. ein Anteil mit der Grenzenergie  $660 \pm 20$  keV enthalten ist. Die Maxima bei 68,4 u. 75,6 keV stammen aus der Konversion von  $\gamma$ -Quanten ( $81 \pm 1$  keV) in der Hülle des entstehenden  $^{166}\text{Er}$ . Eine isomere Umwandlung des  $^{166}\text{Ho}$  erscheint nach vorläufigen Verss. ausgeschlossen. Weitere  $\gamma$ -Quanten von 1,5 MeV aus  $^{166}\text{Ho}$  unterliegen nicht der inneren Konversion. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 397—400. 21/1. 1950. Leningrad, Shdanow-Univ., Physikal. Inst.) KIRSCHSTEIN. 103

N. M. Antonjewa, A. A. Baschilow, B. Ss. Dshelepow und A. W. Solotawin, *Das  $\beta$ -Spektrum von Lutetium 177*. Dem kontinuierlichen  $\beta$ -Spektr. von  $^{177}\text{Lu}$ (Cp) mit einer Grenzenergie von  $475 \pm 5$  keV sind vier Konversionslinien überlagert; drei davon entsprechen der Konversion von  $\gamma$ -Quanten von  $112 \pm 1$  keV in der K-, der L- u. der M-Schale des nach dem  $\beta$ -Zerfall entstehenden  $^{177}\text{Hf}$ ; die vierte wird der Konversion von 204,5 MeV-Quanten in der K-Schale zugeschrieben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 597—99. 1/2. 1950. Leningrad, Shdanow-Univ., Physikal. Inst.) KIRSCHSTEIN. 103

D. G. E. Martin und H. O. W. Richardson, *Das „äußere“ Photoelektronenspektrum und die Intensität der  $\gamma$ -Strahlen aus Thorium ( $B + C + C'$ )*. Das Spektr. der aus verschied. Schichten durch die  $\gamma$ -Strahlung von Th ( $B + C + C'$ ) ausgelösten Photoelektronen wurde gemessen u. die Emissionswahrscheinlichkeit für  $\gamma$ -Strahlen mit Energien von 0,238, 0,277, 0,299, 0,510, 0,582, 0,726 u. 0,859 MeV abgeschätzt. Mit Hilfe der bekannten Intensitäten der Linien der inneren Umwandlung können die Koeffizienten für die innere Umwandlung bestimmt werden. Die vier Strahlen geringer Energie haben magnet. Dipolcharakter mit Beimischung elektr. Quadrupolstrahlung, während die starke 0,582 MeV- $\gamma$ -Strahlung von  $^{208}\text{Pb}$  überwiegend elektr. Quadrupolstrahlung ist. Die möglichen Spinwerte der verschied. Kernzustände werden diskutiert. (Proc. physic. Soc., Sect. A 63. 223—33. 1/3. 1950. Univ. of Liverpool; Univ. of Edinburgh.) O. ECKERT. 103

H. O. W. Richardson, *Ellis und Atons Theorie der Höhe einer Photoelektronenlinie*. Die von ELLIS u. ASTON aufgestellte Beziehung zwischen der Intensität eines  $\gamma$ -Strahles u. der Höhe der Photoelektronenlinie, wobei die Photoelektronen aus einer dicken Schicht



ausgelöst werden, wird unter Zugrundelegung der quantenmechan. Theorie des Bremsvermögens revidiert. Die Einw. der Mehrfachstreuung, der Bremsstrahlung u. der anisotropen Emission von Photoelektronen werden diskutiert. Die Auslg. von Photoelektronen aus dünnen u. dicken Schichten wird verglichen. (Proc. phys. Soc., Sect. A 63. 234—40. 1/3. 1950. Edinburgh, Univ., Dep. of Natural Philosophy.) O. ECKERT. 103

M. Schacht, *Verwendung von Radioelementen und stabilen Isotopen für Indikator-Methoden in der nichtbiologischen Chemie*. Fortschrittsbericht über die Anwendung von radioakt. u. stabilen Isotopen in der anorgan., organ. u. physikal. Chemie. Im einzelnen werden besprochen: Aufklärung von Strukturen, Austausch-Rkk. u. Reaktionsmechanismus; Probleme der physikal. u. analyt. Chemie; die Emaniermeth.; Grenzflächenforschung u. Bodenuntersuchungen. (Z. angew. Chem. 61. 465—70. Dez. 1949. Hamburg, Chem. Staatsinst.) KLEVER. 103

C. H. Collie, P. F. D. Shaw und H. J. Gale, *Die Korrektur der spezifischen  $\beta$ -Radioaktivität für Eigenabsorption*. Die Eigenabsorption der  $\beta$ -Strahlen in radioakt. Filmen zwischen 5 u. 100 mg/cm<sup>2</sup> Flächendichte wird untersucht. Es wird gezeigt, daß die Abweichungen vom exponentiellen Absorptionsgesetz in der Streuung der  $\beta$ -Strahlen im Film begründet liegen. Die Verwendung von sehr dünnen Filmen zur Korrektur der Eigenabsorption wird nicht empfohlen. (Proc. phys. Soc., Sect. A 63. 282—90. 1/3. 1950. Oxford, Clarendon Labor.) O. ECKERT. 110

Walther Bothe, *Eine Prüfung der Theorie der Kerneinzestreuung von Elektronen*. Nach einem früher beschriebenen Verf. (C. 1950. I. 665) wurde die Kerneinzestreuung von Elektronen von 210 u. 370 keV in dünnen Folien im Winkelbereich von 90—130° gemessen. Die experimentellen Werte für Polystyrol, Kollodium, Al, Ni, Ag u. Au werden mit theoret. berechneten verglichen; die Abweichung der gemessenen Z-Abhängigkeit von der theoret. liegt außerhalb der Fehlergrenzen. Bei großen Energien (1500 . . . 2300 keV) u. kleineren Streuwinkeln ( $\approx 60^\circ$ ) herrscht nach VAN DE GRAAFF, W. W. BUECHNER, H. FESHBACH (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 452; 72. [1947.] 678) u. MCKINLEY u. FESHBACH (Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 1759) Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment. (Z. Naturforsch. 5a. 8—10. Jan. 1950. Heidelberg, Univ., Physikal. Inst. u. KWI für medizin. Forsch., Inst. für Phys.) E. REUBER. 110

L. M. Biberman, Je. N. Wtorow, I. A. Kowner, N. G. Ssuschkin und B. M. Jaworski, *Über die Streuung von Elektronen in dünnen Schichten*. In einem Elektronenmikroskop wurde die Winkelverteilung der Elektronenstreuung durch dünne Cr-Schichten von  $4,9 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup> im Gebiet kleiner Winkel von  $3 \cdot 10^{-4}$  bis  $3 \cdot 10^{-2}$  Radian bestimmt. Der Elektronenstrom konnte in beiden Grenzen hinsichtlich Intensität, Richtung u. Apertur verändert werden. Die Energiestreuung der Elektronen war nicht größer als 0,01%. Die Registrierung erfolgte photographisch. Durch eine besondere Schleuse waren mit einer Platte bis 28 Aufnahmen möglich. Es ergab sich, daß die kleine Winkelstreuung den theoret. Wert sehr stark überschritt. Durch das Verf. war eine Messung der Gleichmäßigkeit der aufgedampften Schicht möglich. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 69. 519—20. 1/12. 1949. Moskau, Energet. Molotow-Inst.) SACHSE. 110

J. Picht, *Zur Theorie der Elektronenbeschleunigung im magnetischen Wechselfeld*. 1. Mitt. (Beitrag zur Theorie des Rheotrons oder Betatrons.) Es handelt sich beim Rheotron um die Bewegung eines Elektrons in einem elektromagnet. Wechselfelde, das durch einen Wechselstrom erzeugt wird. Mit Hilfe des HERTZschen Vektors, der die Abhängigkeit der elektr. u. magnet. Feldstärken aufzeigt, wird eine theoret. Unters. durchgeführt. An Hand der Bewegungsgleichungen für ein betrachtetes Elektron kann gezeigt werden, daß die azimutale Komponente  $\psi'$  des HERTZschen Vektors ein Maximum, Minimum oder einen Maximum-Minimum-Wendepunkt an allen Stellen der Bahn des Elektrons besitzen muß. Es kann gezeigt werden, daß diese Bedingung hinreichend ist in bezug auf die Stabilität der Bahn. Durch einen Produktansatz für  $\psi$  werden die Forderungen, die an die hierdurch gebildeten Funktionen zu stellen sind, aufgezeigt. Ferner ergibt sich, wie die zeitliche Änderung des Impulsquadrates des Elektrons von der Frequenz des Wechselfeldes abhängt. (Optik [Stuttgart] 6. 40—55. Jan. 1950. Berlin.) REICHARDT. 112

J. Picht, *Zur Theorie der Elektronenbeschleunigung im magnetischen Wechselfeld*. 2. Mitt. (Beitrag zur Theorie des Rheotrons oder Betatrons.) (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird zunächst der Fall der Überlagerung zweier zeitlich period. Magnetfelder gleicher Frequenz behandelt, wobei die Annahme gemacht wird, daß  $\psi$  aus zwei Teilen, den Funktionen  $\psi_1$  u.  $\psi_2$ , besteht. Die Verknüpfung ist additiv. Sodann wird der Fall der Überlagerung eines zeitlich period. u. eines zeitlich konstanten Magnetfeldes untersucht. Hierbei kann das zeitlich konstante Magnetfeld gegebenenfalls räumlich variabel sein. Hierfür werden die Bewegungsgleichungen aufgestellt; im Anschluß wird eine Darst. der Stabilitätsbedingungen unter Benutzung der techn. üblichen Größen des elektromagnet. Feldes gegeben. (Optik [Stuttgart] 6. 61—97. Febr. 1950.) REICHARDT. 112



**J. Picht**, *Zur Theorie der Elektronenbeschleunigung im magnetischen Wechselfeld*. 3. Mitt. *Zusätze*. (Beitrag zur Theorie des Rheotrons oder Betatrons.) (2. vgl. vorst. Ref.) Es wird versucht, durch Annahme eines zur Zeit  $t$  proportionalen Magnetfeldes die Behandlung des Rheotronproblems zu erleichtern. Sodann wird eine näherungsweise Best. der Gleichungen für den Verlauf der magnet. Kraftlinien sowie der Gestalt der Polschuhe durchgeführt. (Optik [Stuttgart] 6. 133—44. März 1950.) REICHARDT. 112

**J. J. Wilkins**, *Die Gültigkeit einer zweidimensionalen Berechnung von Synchrotronfeldern*. Vgl. vergleicht die Berechnung der aus verschied. Polschuhformen folgenden Synchrotronfelder mittels 1. einer zweidimensionalen rechner. Approximation, 2. der von PEIERLS vorgenommenen Messungen am zweidimensionalen elektrolyt. Trog u. 3. der von ROBINSON angegebenen dreidimensionalen Meth. eines Relaxationsprozesses. Der Fehler bei zweidimensionaler Berechnung bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit, solange nur der Radius der Umlaufbahnen u. somit die maximale Synchrotronenergie genügend groß ist. Bei Berücksichtigung des Aufwandes bleibt der von PEIERLS entwickelte elektrolyt. Trog die günstigste Methode. (Proc. phys. Soc., Sect. A 63. 177—78. 1/2. 1950. Malvern, Telecommunications Res. Establ.) SPEER. 112

**W. N. Schewtschik**, *Zur Theorie des Klystrons*. Theoret. Unters. des Einfl. der Laufzeit der Elektronen auf den Prozeß der Phasenfokussierung im Klystron. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 1271—75. Nov. 1949. Saratow, Physikal. Inst.) A. KUNZE. 112

**B. M. Samoroskow**, *Phasenfokussierung im Magnetron mit ebenen Elektroden*. Es wird unter vereinfachten Bedingungen der Prozeß der Phasenfokussierung im Magnetron mit ebenen Elektroden bei der Erzeugung von Mikrowellen theoret. untersucht. Im wesentlichen ergeben sich die gleichen Beziehungen wie bei den besser bekannten Phasenfokussierungsprozessen z. B. im Klystron. Auch das Bestehen von „angestoßenen“ Schwingungen mit „Fokus zweiter Ordnung“ unter Vermittlung von Elektroden auch mit Schwingungskreisen ist mit berücksichtigt. Die Ergebnisse befestigen die vorhandenen experimentellen Versuche. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 1321—28. Nov. 1949. Saratow, Physikal. Inst.) A. KUNZE. 112

**Detlef Kamke**, *Zur Ausbeutesteigerung bei der Kanalstrahlionenquelle*. Durch Aufsetzen eines Kegels (Durchmesser 8 mm, Höhe 1—5 mm) auf den Kanaleingang werden die Potentialflächen vor der Kathode stark gekrümmt; damit wird eine Steigerung des Ionenstroms um bis zu 79% erreicht. (Z. Naturforsch. 4a. 391—93. Aug. 1949. Marburg, Univ., Physikal. Inst.) KIRSCHSTEIN. 112

**Mario Alves Guimaraes und Palmyra Amazonas Sampaio**, *Messung des Wirkungsgrades eines Geiger-Müller-Zählers für die kosmische Strahlung*. Vff. lassen kosm. Strahlung durch 4 hintereinandergeschaltete GEIGER-MÜLLER-Zähler gehen u. berechnen unter Annahme eines inneren Wirkungsgrades  $\eta = 1$  auf Grund experimenteller Messung das Intervall  $\sigma$  zwischen gleichen Mindestwerten des Impulses, die zwischen  $4 \cdot 10^{-4}$  u.  $7 \cdot 10^{-4}$  Sek. bei niedrigen Zählungen liegen. Die Veränderung von  $\sigma$  mit der Zählung ist gering. (Ann. Acad. brasil. Sci. 21. 229—37. 30/9. 1949.) R. K. MÜLLER. 112

**O. J. Russell**, *Geiger-Müller-Zählrohre in der industriellen Radiographie*. Überblick über die techn. Anwendungsmöglichkeiten von Zählrohren. (Electronic Engng. 22. 94—98. März 1950.) KÖHN. 112

**L. Tordai**, *Die Aufgabe der Radiochemie*. (Vgl. C. 1950. I. 254.) (Atomics 1. 5—11. Aug. 1949.) G. SCHMIDT. 112

**C. C. Ruchhoff**, *Bestimmung der radioaktiven Abfallprodukte durch biologische Methoden*. Übersicht über die Behandlung der Abfallprodd. aus Kernspaltungsprozessen durch kontrollierte biol. Prozesse. Auf Grund der Unters. mit Tropfenfilter u. mit aktiviertem Schlamm scheinen Prozesse mit letzterem die besseren Aufschlüsse über die Verwendung dieser Abfallprodd. zu geben. Es handelt sich hier um eine biochem. oxydierende Assimilationsreaktion. Im Falle des LOS ALAMOS-Meilers können mehr als 95% eines  $\alpha$ -Strahlers langer Halbwertszeit in Konz. bis zu 1,4 g pro Liter aus der Fl. entfernt werden. (Atomics 1. 12—15. Aug.; 52—55. Sept. 1949. Cincinnati, O., Federal Security Agency, Environmental Health Centre.) G. SCHMIDT. 112

**J. H. Williams, F. K. Tallmadge und L. Rosen**, *Anwendung von Photoplatteendetektoren bei Versuchen mit 10 MeV-Deuteronen*. Für die Best. der Energieverteilung u. Intensitätsmessungen der Reaktionsprodd., die durch 10 MeV-Deuteronen ausgelöst werden, erweist sich die Anwendung von Photoplatteendetektoren als sehr nützlich. Ergebnisse über die Unters. eines angeregten Zustandes von  $^3\text{H}$  werden neben vorläufigen Ergebnissen über Deuteron-Proton-Streuung mitgeteilt. Der Bau einer Kamera, die gleichzeitig Intensität u. Energieverteilung geladener Kernzerfallsprodd. in Intervallen von  $2,5^\circ$  von  $10$ — $170^\circ$  registriert, wird besprochen. (Physic. Rev. [2] 76. 168. 1/7. 1949. Los Alamos.)

O. ECKERT. 112



**A. V. Cleaver, Kernenergie für Raketenantrieb.** Im Anschluß an grundlegende Raketennprobleme werden die Anwendungsmöglichkeiten von Kernenergie in Form eines gasförmigen Reaktionssyst. spaltbarer Substanzen skizziert. Ein schemat. Diagramm der Anordnung wird wiedergegeben. (*Atomics* 1, 133—40. Dez. 1949.) G. SCHMIDT. 112

**W. Becker und W. Dieminger, Über die Häufigkeit und die Struktur der E<sub>2</sub>-Schicht der Ionosphäre.** Messungen im Aug. 1949 lassen erkennen, daß eine viel größere Häufigkeit der E<sub>2</sub>-Schicht, gegenüber Messungen anderer Stationen, festgestellt werden konnte. Die Grenzfrequenz war dann eindeutig festzustellen, wenn sie nicht durch die anomale E-Schicht abgedeckt war. Die durchschnittliche Höhe betrug 130—140 km, in einzelnen Fällen 160 km. Die E<sub>2</sub>- zeigt wie die E<sub>1</sub>-Schicht eine Aufspaltung in ordentliche u. außerordentliche Komponente; sie besitzt ungefähr die gleiche Dicke wie die E-Schicht. Der Grenzfrequenzbereich partieller Reflexionen ist ein bis zwei Zehntel MHz. Normalerweise liegt die E<sub>2</sub>-Schicht über der E<sub>1</sub>-Schicht; die anomale E-Schicht innerhalb bzw. unterhalb der n. E-Schicht. Natürlich ist die E<sub>1</sub>- u. E<sub>2</sub>-Schicht nur so erkennen, wenn die anomale E-Schicht lückenhaft ist. Es wird vermutet, daß die E<sub>2</sub>-Schicht, wie auch die anomale E-Schicht, durch Korpuskel gebildet werden. Diese Korpuskel müssen jedoch neutral sein u. von der Sonne stammen, da die Ionisierung dem Sonnenstand folgt, also nur bei Tage auftritt. (*Naturwiss.* 37, 90—91. Febr. 1950. Max Planck-Gesellschaft, Inst. für Ionosphärenforsch.) REICHARDT. 113

**I. Ss. Schklowski, Über die Ionisation der Chromosphäre und der Protuberanzen.** Die Berechnung der Ionisation von H u. He in der Chromosphäre ergab ein Anwachsen des Ionisationsgrades mit der Höhe. So wurde für das Verhältnis H/H<sup>+</sup> bei der Höhe  $x = 0$  zu  $4,3 \cdot 10^2$ , bei  $x = 1500$  km 1,7, analog sind die Werte für He/He<sup>+</sup> bei  $x = 0$   $6,8 \cdot 10^4$ , bei 1500 km  $1,4 \cdot 10^3$  u. bei 3000 km  $1,8 \cdot 10^2$ . Die Ionisation in der Chromosphäre in den Protuberanzen wird auf die Einw. von UV-Strahlen zurückgeführt. (*Доклады Академии Наук СССР* [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68, 1009—11. 21/10. 1949. Astrophysikal. Observatorium auf der Krim der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 113

**E. Wainstein, Über die Struktur der Grundkante der K-Absorption von Atomen der Übergangselemente in Metallen.** Krit. Besprechung der neuesten Arbeiten, die zur Annahme einer aufgespaltenen Struktur der Grundkante der K-Absorption der Übergangselemente (bes. Ni, Fe, Co) als Metalle führen. (*Доклады Академии Наук СССР* [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70, 21—23. 1/1. 1950. Vernadsky-Inst. für Geochemie u. analyt. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 116

**Maurice Dufay und Jean Dufay, Mit einem Prismenobjektiv photographierte Blitzspektren.** Die Aufnahme u. deren Photometerkurven werden mitgeteilt. Die Breite der H<sub>β</sub>-Linie entspricht nach der Theorie von HOLTSMARK (*Physik. Z.* 25, [1924.] 73) u. den Unters. von MOREAU-HANNOT (*Ann. Physique* [8] 10, [1927.] 557) einem innermol. Feld von 20000—40000 V/cm. Der ionisierte Anteil der Moll. u. Atome beträgt ca.  $5 \cdot 10^{-4}$ . (*C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 229, 838—41. 24/10. 1949.) STEIL. 118

**Jacques Romand, Ultraviolettabsorption im Schumann-Bereich. Untersuchung über gasförmiges HCl, HBr und HJ.** Es wird ein metallener Vakuumgitterspektrograph mit senkrechter Incidenz auf das Gitter beschrieben, der sich zur Unters. der Absorption von fl. u. gasförmigen Substanzen im SCHUMANN-UV eignet. Als kontinuierliche Lichtquelle wird eine kondensierte Capillarentladung nach LYMAN verwendet; eine Funkenentladung zwischen W-Elektroden erwies sich als ungeeignet. Die Elektroden bestehen zweckmäßigerweise aus Al. Diese Lichtquelle strahlt bei einer Stromdichte von 20000 bis 120000 A/cm<sup>2</sup> zwischen 2200 u. 4000 Å in weitem Bereich prakt. unabhängig von der Art u. dem Druck des Grundgases. Es wurde gasförmiges HCl, HBr u. HJ in Absorption untersucht. Bei Beachtung einer (an sich möglichen) Verfälschung der Ergebnisse durch Photoeffekt wurde festgestellt, daß bei den untersuchten Gasen die Molekülabsorption bis 700 Torr druckunabhängig ist. Lage der Kontinuummaxima: HCl 1535 Å, HBr 1785 Å u. HJ 2150 Å. Abschließend werden Potentialkurven für die 3 Substanzen angegeben u. Termwerte berechnet. (*Ann. Physique* [12] 4, 527—92. Sept./Okt. 1949. Paris, Fac. des Sci.) STAHL. 118

**P. S. Mene und D. J. Deshmukh, Über den Einfluß von Alkalichloriden auf die Intensität der Cyanbanden im Kohlelichtbogen.** Bei der Unters. der Ga-Linie 4172 Å stört die starke CN-Bandenintensität in diesem Spektralgebiet. Vff. verwenden Alkalisalze, um diese Störung zu vermindern. Die Kohleelektroden werden mit verschied. Alkalisalzen bedeckt u. brennen zunächst für 60 Sek. bei 220 V u. 6 A Gleichstrom. Spektrograph. Messungen in Verb. mit einer Photozelle zeigen, daß Cs am wirksamsten die CN-Intensität vermindert. (*Current Sci.* 18, 373. Okt. 1949. Nagpur, Laxminarayan Inst. of Technol.)



K. W. Butkow und I. A. Woitzechowskaja, *Der Einfluß des Aggregatzustandes auf das Absorptionsspektrum von Antimon(III)-jodid*. Aus der Verschiebung der langwelligen Grenze G von 5950 auf 5330 Å beim Übergang vom kristallinen in den geschmolzenen Zustand von  $SbJ_3$  leiten Vf. einen Kreisprozeß  $N \cdot h \cdot \nu_{T+1} - N \cdot h \cdot \nu_T \cong dG/dt = C_P[SbJ_3] + C_P[J'] - C_P[SbJ_3]$  ab (vgl. Z. Physik 90. [1934.] 810), der die spezif. Wärmen von  $SbJ_3$  als Funktion der Temp. zu berechnen gestattet, wobei auf Grund der Regel von KOPP u. NEUMANN  $C_P(SbJ_3) = C_P(PbJ_2)$  gesetzt wird. Es ergeben sich für die nachst. Temp. (in °K) folgende  $C_P[SbJ_3]$ -Werte (in kcal/Mol·Grad): 290° 34; 357° 52; 432° 88; 438° 122; 443° 27 u. 453° 27. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 989—92. 21/8. 1949. Leningrad, Montan-Inst.) AMBERGER. 118

L. A. Woodward und D. A. Long, *Relative Intensitäten in den Raman-Spektren einiger Tetrahalogenide der 4. Gruppe*. Die PLACZEKsche Theorie des RAMAN-Effektes zeigt, daß bei der gebräuchlichen Aufnahmetechnik die Berechnung der relativen mittleren Polarisierbarkeit aus relativen Intensitätsmessungen der RAMAN-Linien nur bei bestimmten Moll. u. für bestimmte Schwingungen erlaubt ist. Da die zentralsymm. Schwingung der Tetrahalogenide der 4. Gruppe diesen Bedingungen genügt, so werden aus verschied. Gemischen von  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$  u.  $CBr_4$  die relativen Intensitäten, bezogen auf  $CCl_4$  459  $cm^{-1}$ , ermittelt. Die Ausführung der Messungen u. ihre Fehlerquellen werden ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, daß die Polarisierbarkeit nicht direkt proportional dem Anteil an kovalenter Bindung ist. Für die 4. Hauptgruppe (Ausnahme  $TiCl_4$ ) läßt sich eine empir. Regel ableiten, nach der in den Tetrahalogeniden die Polarisierbarkeit proportional dem Prod. aus den Ordnungszahlen der beiden Bindungspartner u. dem %-Geh. der kovalenten Bindung ist. (Trans. Faraday Soc. 45. 1131—41. Dez. 1949. Oxford, Inorg. Chem. Labor.) GOUBEAU. 120

Fr. Schwietring, *Über die Totalreflexion natürlichen Lichtes an durchsichtigen inaktiven Kristallen*. Mit der theoret. Meth. von KAEMMERER (1904) erhielt Vf. folgende Ergebnisse: Natürliches Licht erhält durch die Reflexion an durchsichtigen, inakt. Kristallen für Einfallswinkel  $\varphi$ , die kleiner als der kleinere der beiden Grenzwinkel sind, einen gradlinig polarisierten Anteil, ebenso für  $\varphi$ , die zwischen den beiden Grenzwinkeln liegen. Für  $\varphi$ , die größer als der größere der beiden Grenzwinkel sind, bleibt es völlig unpolarisiert. Der Grund für die Polarisation liegt in der verschied. Amplitudenschwächung für die Richtungen  $\perp$  u.  $\parallel$  zur Einfallsebene. Die Verschiedenheit in der Phasenänderung der Amplituden  $\perp$  u.  $\parallel$  zur Einfallsebene bei der Totalreflexion wirkt nicht polarisierend. Im Gebiet der partiellen Reflexion tritt eine Änderung der relativen Lage der beiden Polarisationsrichtungen ein, zu denen nur jeweils ein gebrochener Strahl im Kristall gehört. Die relative Lage der beiden Polarisationsellipsen, zu denen jeweils nur eine inhomogene Welle bei der Totalreflexion gehört, bleibt unverändert. Diese Tatsachen sind für das Verständnis der Meth. der Totalreflexion zur Best. der Hauptbrechungsindices an durchsichtigen inakt. Kristallen prakt. wichtig. (Optik [Stuttgart] 6. 20—39. Jan. 1950. Celle.)

LINDBERG. 122

G. Schwarzenbach, *Chemische Farbreaktionen*. Vortragsbericht über die Zusammenhänge von Farberscheinungen mit Komplexsalzbdg. u. Änderung der Wertigkeitsstufe bei Schwermetallen (Cu, Fe, Co). (Chimia [Zürich] 3. 220—21. 15/9. 1949.)

SCHLOTTMANN. 122

Jean Brossel und Alfred Kastler, *Die Anzeige der magnetischen Resonanz angeregter Niveaus: Der Depolarisationseffekt der Strahlung bei optischer Resonanz und Fluoreszenz*. Vf. diskutieren an den Resonanzlinien von Hg u. Na die Möglichkeit des opt. Nachw. bei genügend starkem Hochfrequenzfeld u. entsprechend langer Lebensdauer des angeregten Zustands. Es wird darauf hingewiesen, daß die magnet. Resonanzbanden angeregter Niveaus breiter als die des Grundzustands sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 1213—15. 5/12. 1949.)

STEIL. 122

Theodor Förster, *Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie*. (Vgl. C. 1947. 1259; 1948. II. 274; 1950. I. 1945.) Um die Löschrwg. von Rhodamin B (I) auf die Fluoreszenz von Trypoflavin (II) von der durch Absorption vorgetäuschten Löschung zu trennen, wurden nach der Meth. von PERRIN u. CHOUQUROU (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 184. [1927.] 1097; 189. [1929.] 1213) die Fluoreszenzintensitäten verschied. konz. Mischlsgg. (1 : 1) in gleich stark absorbierenden Schichten verglichen. Die wahre Löschung ergibt sich aus der relativen Änderung der gemessenen Fluoreszenzintensität, die gleich derjenigen der Fluoreszenzausbeute ist. Die theoret. Deutung der tabellar. mitgeteilten Ergebnisse geht davon aus, daß die Löschung auf dem Übergang der Elektronenanregungsenergie von II-Moll. auf I-Moll. beruht. Neben der n. Desaktivierungshäufigkeit  $1/\tau_0$  ( $\tau_0$  mittlere Anregungsdauer) tritt ein zusätzliches Glied auf, das vom Abstand zwischen den Moll. von I u. II abhängt. Aus der hiernach



bestimmten Wahrscheinlichkeit, ein zur Zeit  $t = 0$  angeregtes II-Mol. zu einer späteren Zeit  $t$  noch angeregt zu finden, wird die relative Fluoreszenzausbeute als Funktion der Konz. der I-Moll. bestimmt; die Werte stimmen mit den gemessenen bis auf ca. 3% überein. Bei einem Abstand von  $\sim 60 \text{ \AA}$  zwischen einem I- u. einem II-Mol. ist die Energieübergangshäufigkeit gerade gleich  $1/\tau_0$ . Aus der mit der Löschung verbundenen Veränderung der mittleren Abklingdauer ergibt sich, daß der untersuchte Fall eine Mittelstellung zwischen stat. u. dynam. Löschung einnimmt. (Z. Naturforsch. 4a. 321—27. Aug. 1949. Göttingen, Max Planck-Inst. für physikal. Chem.) KIRSCHSTEIN. 125

L. I. Anikina und W. W. Antonow-Romanowski, *Untersuchung der Änderung der Absorption bei der Anregung von Phosphoren*. Erdalkaliphosphore (SrS-CaS-Ce, Sm; SrS-Ce, Sm; SrS-Eu, Sm) sind in angeregtem Zustand weniger durchsichtig als im n.; die zusätzliche Absorption beträgt bei  $0,3 \mu$  15—30%, fängt zwischen  $0,42 \mu$ ,  $0,58 \mu$  langsam zu sinken an, wird Null bei  $0,7$ — $0,8 \mu$  u. hat noch einmal ein (für alle untersuchten Phosphore fast gemeinsames) Maximum von 5% bei  $1 \mu$ . Eine Unters. an SrS-Ce, Sm ergab, daß der Koeff. der zusätzlichen Absorption bei  $365 m\mu$  proportional der aufgespeicherten Lichtsumme ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 669—72. 1/10. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 125

Z. Bucher, *Die Innenwelt der Atome. Die Ergebnisse der Atomphysik, naturphilosophisch bearb. 2. verm. Aufl. Donaüwörth: Caslaneum. 1949. (473 S.) DM 13,—.*

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

B. A. Arbusow und T. G. Schawscha, *Über die Dipolmomente der Ester der Orthokieselsäure und der Orthotitansäure*. Während die Ester der Orthokohlensäure das Dipolmoment 1,1 D haben, das von dem unter der Annahme der freien Drehbarkeit der Alkylgruppen berechneten Wert 1,7 D stark abweicht, ergaben sich für die Ester der Orthokieselsäure u. der Orthotitansäure Dipolmomente zwischen 1,60 u. 1,75 D. Untersucht wurden die Verb.  $\text{Si}(\text{OR})_4$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$  u.  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  mit  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_9\text{H}_{19}$ ; sämtliche Alkyle sind unverzweigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 859—60. 11/10. 1949. Kasan, Lenin-Univ., Wiss. Butlerow-Forschungsinst.) KIRSCHSTEIN. 131

W. M. H. Schulze, *Erdalkalititanate als Dielektrika und eine neue Gruppe von Seignetteelektrika*. Zusammenfassender Bericht über die dielekt. u. seignettelekt. Eigg. verschied. Erdalkalititanate u. die besondere Eignung von Ba-Titanat u. Ba-Sr-Titanat-Mischkristallen als Kondensatordielektrika für Ultrakurzwellen. (Elektrotechnik 3. 365—72. Dez. 1949. Berlin.) KÖHN. 132

B. Gross, *Über permanente Ladungen in festen Dielektriken. 2. Mitt. Oberflächenladungen und Übergangsströme in Carnaubawachs*. (1. vgl. C. 1945. II. 1713.) Fortführung der dort beschriebenen Verss. über das Auftreten von Oberflächenladungen beim Carnaubawachs (I) in einem elektr. Feld (angelegte Spannung 2000—9000 V). Die gleichzeitige Messung der Zeitabhängigkeit (bis zu 1700 Std.) der äußeren Stromstärke u. der Größe der an den Elektroden induzierten Ladungen führte der Natur der Ladungen zu folgenden Ergebnissen: Die „Heteroladung“ (Bezeichnung nach GEMANT) ist durch die Volumenpolarisation von I bedingt (folgt z. B. aus der Einfriermöglichkeit der Volumenpolarisation). Die „Gleichladung“ dagegen besitzt Ionencharakter u. wird durch eine Oberflächenentladung hervorgerufen. Die Summe beider Ladungen gibt die freie Oberflächenladung, die zusammen mit der entsprechenden induzierten Ladung auf den Elektroden eine elektr. Doppelschicht bildet. Bei Raumtemp. kann die Doppelschicht nicht durch Oberflächenleitung verschwinden, da die Potentialschranke an der Elektrodenoberfläche den Ladungsübergang zwischen I u. Elektrode verhindert; auch durch Volumenleitung ist kein Ladungsausgleich möglich. Erst bei höherer Temp. (Verss. bei 56, 67 u. 71°) fließt ein kontinuierlicher Strom zwischen I u. Elektrode. Die Größe des elektr. Momentes der Doppelschicht wird durch elektr. Überschlagsvorgänge zwischen I u. Elektrode begrenzt. (J. chem. Physics 17. 866—72. Okt. 1949. Rio de Janeiro, National Inst. of Technol.) FUCHS. 132

Winfried Otto Schumann, *Über sphärische elektromagnetische Eigenschwingungen in Räumen, die Plasmen enthalten*. Die Folgerungen in bezug auf kleinste Eigenfrequenz, die sich aus der frequenzabhängigen DE. eines ionisierten Mediums ergeben, werden für folgende Fälle untersucht: mit Plasma gefüllte Hohlkugel; nichtleitende u. leitende Kugel im Plasma; Plasmakugel in Luft. Die Unterss. wurden für transversale H- u. E-Wellen durchgeführt. (Z. Naturforsch. 4a. 486—91. Okt. 1949. München, TH, Elektrophysikal. Inst.) PIELOW. 133



**Manfred A. Biondi und Sanborn C. Brown**, *Bemerkung zur Messung der ambipolaren Diffusion in Helium*. Ergänzend zu bisher geäußerten Ansichten (C. 1950. I. 1321) diskutieren Vff. die Ionenbeweglichkeit von  $\text{He}^+$ . Abweichende Meßergebnisse von TYNDALL u. POWELL erklären Vff. mit der Vermutung, daß dabei nicht  $\text{He}^+$ , sondern  $\text{He}_2^+$  gemessen wurde. (Physic. Rev. [2] 76. 302—03. 15/7. 1949. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol.) DRECHSLER. 133

**Michael Lorant**, *Das Verschwinden des Heliums in Bogenentladungsröhren*. Die Lebensdauer gasgefüllter Entladungsröhren ist abhängig vom Gasdruck, der aber bei Gebrauch allmählich abnimmt. Dieses Verschwinden des Füllgases („clean up“) wird allg. als Folge des Bombardements negativ geladener Elektroden durch sehr schnelle positive Gasionen angesehen, die die Metalloberfläche durchschlagen u. eingefangen werden. Verss. an einer Entladungsröhre mit negativ geladener Ta-Drahtsonde zeigen, daß außer dem eigentlichen Verschwinden in die Sonde noch ein „self clean-up“ in die anderen Elektroden, in aufgesprühte Ndd. u. in die Röhrenwand auftritt, wofür eine Bestimmungsmeth. angegeben wird. (Electronic Engng. 22. 108—09. März 1950.) KÖHN. 133

**Berthold Gänger**, *Der elektrische Durchbruch in Gasen*. Kurze zusammenfassende Darst. des Wesens der TOWNSEND-Entladung durch verd. Gase. (Elektron Wiss. Techn. 3. 419—22. Nov. 1949. Karlsruhe.) REUSSE. 133

**Jean Moussiegt**, *Relaxationsschwingungen in Gasentladungsröhren und ihre Anwendung zum Studium des Zündvorganges*. Eingehende theoret. u. experimentelle Unters. über den Mechanismus der Entstehung von elektr. Kippschwingungen in Schaltungen mit Gasentladungsröhren in Verb. mit einem Kondensator. Die Arbeit gibt ferner, basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen, den Vers. einer Theorie des Zündvorganges. (Ann. Physique [12] 4. 593—670. Sept./Okt. 1949.) REUSSE. 133

**Leonard B. Loeb**, *Die Rolle der Kathode bei instabilen Gasentladungen*. Bei starken Feldern in der Nähe der Kathode erfolgt durch positive Raumladungswirkg. als Kettenrk. ein autokatalyt. Anwachsen des Stromes bis zu einem schließlichen Zusammenbruch. In Abhängigkeit von den Bedingungen des Stromkreises kann mit dieser allg. Tendenz zur Instabilität eine Reihe von Eig. der Gasentladung erklärt werden. In reinen Gasen mit freien Elektronen besitzt die Entladung eine negative Charakteristik u. muß durch einen Außenwiderstand strombegrenzt werden. Bei Existenz niedriger Feldstärke u. mäßiger negativer Ionenblgd. resultiert ein durch den inneren Raumladungswiderstand begrenzter Strom. Ist die negative Ionenblgd. größer, so wird die Entladung intermittierend. Im Falle einer Glimmentladung führt die Instabilität zu Plasmaschwingungen. Der FARADAYSche Dunkelraum wird als Wirkg. dieser unterbrochenen oder pulsierenden Entladung gedeutet. Daher kann ein solcher Dunkelraum bei stabilen Kathodenverhältnissen nicht auftreten. (Physic. Rev. [2] 76. 255—59. 15/7. 1949. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Phys.) SPEER. 133

**Eberhard Spenke**, *Die Diffusionstheorie der positiven Säule mit Berücksichtigung der stufenweisen Ionisierung*. Experimentelle Nachprüfungen der Ergebnisse der Theorie von SCHOTKY ergaben bei größeren Stromdichten (= größeren Elektronenkonz. N) Elektronentemp., die niedriger als zu erwarten waren. Als Ursache werden gegenüber der bisher allein angenommenen Ionisierung durch Einzelstoß stufenweise Ionisierungsprozesse vermutet (Trägerneuerzeugung  $\sim N^2$ ). Vf. leitet hierfür eine Erweiterung der Theorie auf solche Entladungen („ebenes“ u. „zylindersymm.“ Problem) ab, die für die Verteilung von N nur unwesentliche Änderungen ergibt, wohl aber die Elektronentemp. durch die zusätzlichen quadrat. Prozesse spürbar senkt. (Z. Physik 127. 221—42. 1950. Siemens-Schuckertwerke A. G., Dienststelle Pretzfeld.) KÖHN. 133

**J. Euler und A. Fiebiger**, *Über das Flickern der Bogenlichtkohlen*. Die spektroskop. Aufnahme eines zwischen zwei Graphitelektroden brennenden Lichtbogens während des Flickerns zeigt eine stark erhöhte Emission von Ca I-Linien. Das Flickern wird durch Verdampfen von Ca-Einschlüssen aus der Anode hervorgerufen u. kann durch Glühen oberhalb 2300° K. beseitigt werden. (Z. angew. Physik 2. 8—9. Jan. 1950. Braunschweig, TH, Physikal. Inst.) LINDBERG. 133

**E. J. Harris**, *Halbleiter*. Zusammenfassender Überblick über die Eig., Anwendungsmöglichkeiten u. die Theorie der Halbleiter. (Electronic Engng. 22. 106—08. März 1950.) KÖHN. 135

**I. G. Nekraschewitsch und I. S. Fischer**, *Die Frequenzabhängigkeit bei unipolarer Leitfähigkeit der Kontakte*. Es wurden Kristallgleichrichter vom Typus Metallspitze-PbS-Kristall im breiten Frequenzintervall untersucht. Es ergab sich eine Verwandtschaft zwischen der Abhängigkeit des Gleichrichterstromes von der Amplitude der Wechselspannung u. von der Frequenz für Kontakte mit Elektronenüberschuß u. Fehlstellenleitung. Es zeigte sich, daß eine Umkehrung der Gleichrichtung eintritt bei definierten



Beziehungen zwischen Frequenz u. Amplitude der angelegten Wechselspannung. Zur Erklärung der Theorie wurde ein Röhrenmodell herangezogen, an dem die Erscheinung der Umkehrung der Gleichrichtung u. ihre Frequenzabhängigkeit für bestimmte Kristallgleichrichter untersucht wurde. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 1312—20. Nov. 1949. Minsk, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der Weißruss. SSR u. Univ., Lehrst. für allg. Physik.)

A. KUNZE. 135

—, *Lichtelektrische Selenzellen*. Zusammenfassender Bericht über Theorie, Wirkungsweise u. Verwendungsmöglichkeiten von Se-Zellen. (Electrician 143. 1955—56. 16/12. 1949.)

REUSSE. 135

Donald Bode und Henry Levinstein, *Photoleitfähigkeit von Indiumselenid*. An Indiumselenidschichten, die entweder durch Aufdampfen des Selenids im Vakuum oder durch aufeinanderfolgendes Aufdampfen von In- u. Se-Schichten u. nachfolgendes Erwärmen hergestellt waren, wurde die Photoleitfähigkeit gemessen. Die Empfindlichkeit der im ersten Verf. hergestellten Schichten war anfangs gering, ließ sich aber durch Erhitzen bei 200° im Hochvakuum erheblich steigern, während nach dem zweiten Verf. sofort die höchste Empfindlichkeit erreicht wurde, die für weißes Licht in die Größenordnung der PbS-Zelle fiel. Das langwellige Ende der Empfindlichkeit lag bei ca. 2  $\mu$ , der Widerstand einer Schicht von 2,5  $\times$  0,2 cm zwischen 10<sup>3</sup> u. 10<sup>7</sup> Ohm  $\cdot$  cm. Er hing von Zus. u. Dicke ab. Die Schichten können dauernd in Luft benutzt werden, ihre Empfindlichkeit nimmt dann mit der Zeit zu. Eine Mitwrg. des Sauerstoffs an der Sensibilisierung lag nicht vor. (Physic. Rev. [2] 76. 179. 1/7. 1949. Syracuse Univ.)

SACHSE. 135

W. P. Shuse und Ss. M. Rywkin, *Über den Mechanismus der Photoleitfähigkeit von Kupfer(I)-oxyd*. Es wird die Lsg. der Differentialgleichung für die Anzahl der die Photoleitung bewirkenden Fehlstellen in der unteren Zone, die bei Belichtung zusätzlich entstehen, angegeben; vorausgesetzt wird, daß die Elektronen in der oberen Zone, in die sie durch die Lichtquanten gehoben werden, nicht bleiben, sondern auf verschied. tiefer liegende Haftstellenniveaus übergehen. Für die Absorption von Lichtquanten im Cu<sub>2</sub>O wird außer dem mit dem Photoeffekt zusammenhängenden Mechanismus noch ein zweiter, temperaturabhängiger angenommen, um die Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit u. der Quantenausbeute des inneren Photoeffekts von der Temp. besser erklären zu können. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 673—76. 1/10. 1949. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

KIRSCHSTEIN. 135

N. F. Mott, *Die Grundlage der Elektronentheorie der Metalle, mit besonderer Berücksichtigung der Übergangsmetalle*. Die Näherungsmeth. von LONDON-HEITLER u. die Meth. des Elektronenkollektivs von BLOCH sind nicht Näherungen derselben Wellenfunktion. Vielmehr muß bei den krist. Festkörpern, deren Elektronenzustände teilweise gefüllte Zonen aufweisen, scharf unterschieden werden zwischen solchen, für die die erste, u. solchen, für die die zweite die bessere Näherung liefert. Die zuletzt genannten sind die Metalle. Zum Beweis für diese These werden die Energieverhältnisse bei der Bldg. von Lochelektronenpaaren diskutiert. Aus den Bedingungen für die Anregung u. die Ionisation der Atome Ni, Pt u. Pd kann die Leitfähigkeit dieser Elemente im wesentlichen erklärt werden. (Proc. phys. Soc., Sect. A 62. 416—22. 1/7. 1949. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.)

KIRSCHSTEIN. 136

D. K. C. MacDonald, *Der elektrische Widerstand der Alkalimetalle im Magnetfeld*. Die Änderung des elektr. Widerstandes im Magnetfeld wird an den Alkalimetallen bei tiefen Temp. untersucht (Temperaturbereich 4,2—20° K; Magnetfelder 10<sup>4</sup> Gauß). Aus den Beobachtungen wird geschlossen, daß für die schwereren Alkalimetalle Cs u. Rb erhebliche Abweichungen vom Modell des freien Elektronengases vorliegen. (Proc. phys. Soc., Sect. A 63. 290—92. 1/3. 1950. Oxford, Univ., Clarendon Labor.)

O. ECKERT. 136

N. W. Bulgakow, *Über die magnetische Anisotropiekonstante von Legierungen mit hoher Koerzitivkraft*. An einem Einkristall von Alnico der Zus. 8 Al, 12 Ni, 24 Co, 3 Cu, Rest Fe, der als Kugel von 5,82 mm Durchmesser vorlag, wurde mit Hilfe eines Torsionsdynamometers die Anisotropiekonstante gemessen. Statt der infolge der kub. Struktur erwarteten 3 Achsen leichter Magnetisierung wurden nur 2 gefunden, die einen Winkel von 90° zueinander bilden. Als Erklärung wurden Ungleichmäßigkeiten, z. B. ein Schichtaufbau aus ferromagnet. u. nichtferromagnet. Schichten, herangezogen. Aus der Messung mechan. Momente bis zur Sättigung bei verschied. Orientierung der Achsen leichter Magnetisierung zur Feldrichtung ergaben sich folgende Werte:  $\pm 1,63 \cdot 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>,  $\parallel 2,3 \cdot 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>. Die Diskrepanz wird durch Nichtberücksichtigung einer 2. Näherung erklärt. Aus den gemessenen Anisotropiekonstanten wurde ein theoret. Wert der Koerzitivkraft von 295 Oe abgeschätzt, der über dem experimentell gefundenen (225 Oe) liegt.



(Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 521—22. 1/12. 1949. Moskau, Lomonossow-Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.) SACHSE. 137

A. R. Fraser und D. Shoenberg, *Das magnetische Verhalten eines anisotropen Metallzylinders*. Es wird die komplexe Permeabilität dünner Einkristallzylinder bei Magnetisierung mit magnet. Wechselfeldern in Abhängigkeit von den Abmessungen, der Frequenz, dem spezif. elektr. Widerstand u. dem Magnetfeld berechnet. Derartige Berechnungen waren bisher nur für isotrope Körper bekannt. (Proc. Cambridge philos. Soc. 45. 680—83. Okt. 1949. Cambridge, Royal Society Mond Labor.) FAHLENBRACH. 137

M. C. Steele, *Näherungseffekte bei der Messung der magnetischen Suszeptibilitäten*. Zur Prüfung der Frage der Wechselwirkung bei Suspensionen mit supraleitenden kugelförmigen Pulvern wird die magnet. Suszeptibilität von Pb-Pulvern in Vaseline in Abhängigkeit von der Konz. (1,7—9,3 Vol.-%) u. der Korngröße (4,9—17,5 · 10<sup>-2</sup> cm) durch die Änderung der Selbstinduktion einer Luftpule gemessen. Dabei wurde das Korngrößenintervall so bemessen, daß der Effekt der Eindringtiefe ohne Bedeutung ist. Mit wachsender Konz. nimmt die Suszeptibilität linear mit der Konz. ab. Da eine verschied. Korngröße ohne Einfl. auf die Meßergebnisse ist, läßt sich die gefundene Kurve zu Extrapolationszwecken bei Proben mit so kleinen Körnern, daß der Effekt der Eindringtiefe wirksam wird, verwenden. (Physic. Rev. [2] 76. 566. 15/8. 1949. Washington D. C., Naval Research Labor.) FAHLENBRACH. 137

J. E. Goldman, *Magnetostriktion und Ordnung bei FeNi<sub>3</sub>*. An Proben 30×30×0,5 mm einer FeNi-Legierung mit 76,5% Ni wird die Längenmagnetostriktion mit den beiden Abmessungen 30 mm in Richtung des magnetisierenden Feldes für verschied. Wärmebehandlungs-, d. h. Ordnungszustände der Überstruktur FeNi<sub>3</sub> bestimmt. Bei vollkommener Unordnung beträgt die Sättigungsmagnetostriktion 1,9 · 10<sup>-8</sup>, bei guter Ausbildung der Überstruktur (24 h 600, Abkühlungsgeschwindigkeit 2°/h bis 300°) 4,5 · 10<sup>-8</sup>. Der letztere Wert stimmt mit den Literaturangaben überein, so daß dort auch in der Hauptsache mit Überstruktur gemessen worden ist. (Physic. Rev. [2] 76. 471. 1/8. 1949. Westinghouse Research Labor.) FAHLENBRACH. 137

Friedrich Fraunberger, *Zur Kenntnis des ferro-paramagnetischen Übergangsbereiches*. Die Messung des Hochfrequenzwiderstandes ferromagnet. Stoffe ermöglicht mit Hilfe des Skin-Effektes den Gang der Permeabilität im Bereich sehr kleiner Feldstärken unter Ausschluß der irreversiblen Magnetisierungsprozesse durch die Wahl hinreichend hoher Frequenzen zu bestimmen. Derartige Messungen wurden bei Ni zwischen 350 u. 550° ausgeführt, um nähere Kenntnis des ferro-paramagnet. Grenzgebietes zu erhalten. Vf. zieht aus seinen Ergebnissen den Schluß, daß der sogenannte paramagnet. CURIE-Punkt die Temp. darstellt, wo die spontane Magnetisierung der Elementarbereiche verschwindet u. daß der als ferromagnet. CURIE-Punkt bezeichnete Anomalienpunkt bei etwas tieferen Temp. zwangsläufig aus der Annahme folgt, daß die Konstante des WEISSschen Molekularfeldes im Anomalienpunkt ansteigt. Das letztere Ergebnis folgt auch aus Rechnungen von JELLINGHAUS u. SCHLECHTWEG (C. 1949. I. 469) sowie von SYKES u. WILKINSON (C. 1939. I. 1945). (Z. Naturforsch. 5a. 129—32. März 1950. München, Univ., Physikal. Inst.) FAHLENBRACH. 137

C. P. Slichter und E. M. Purcell, *Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei paramagnetischen festen Stoffen durch die Sättigungsmethode*. Im Anschluß an die Messungen von BLOEMBERGEN, PURCELL u. POUND (C. 1949. I. 573) bei tiefen Temp. wird aus der Sättigung der Resonanzabsorption bei Mikrowellen die Relaxationszeit der Spin-Gitterwechselwrgk. paramagnet. fester Stoffe für Raumtemp. u. —78° bestimmt. Es wurden Relaxationszeiten in der Größenordnung 10<sup>-8</sup> sec für Manganammoniumsulfat, Mangansulfat u. Kupfersulfat für beide Temp. u. für ein freies Radikal der BELL-Laboratorien bei Raumtemp. gefunden. (Physic. Rev. [2] 76. 466. 1/8. 1949. Harvard Univ.) FAHLENBRACH. 137

Je. Ss. Borowik, *Hall-Effekt beim Zink bei tiefen Temperaturen*. Nach einleitenden Bemerkungen darüber, daß man den HALL-Effekt besser durch das Verhältnis  $E_y/E_x$  ( $E_y$  HALL-Feld,  $E_x$  Feld in Richtung des Stromes) darstellen kann, weil in die HALL-Konstante R noch variable Materialkonstanten eingehen, werden die Ergebnisse von Messungen bei 4,22° u. 20,4° K dargestellt. Mit wachsender Stärke des Magnetfeldes H geht bei beiden Temp.  $E_y/E_x$  durch ein Maximum u. fällt dann wieder; der Absolutwert liegt bei 4,22° zwischen 0,01 u. 0,03, bei 20,4° zwischen 0,05 u. 0,17. Mit früheren Ergebnissen anderer Autoren an anderen Elementen wird qualitative Übereinstimmung festgestellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 70. 601—03. 1/2. 1950. Charkow, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

KIRSCHSTEIN. 137



Charles Albert Reed und William Schriever, *Makroskopische Raumladungen in Elektrolyten während der Elektrolyse*. Vff. untersuchten die Potentialverteilung in einem Elektrolyten zwischen den beiden Elektroden während der Elektrolyse. Die Elektroden hatten eine Größe von  $8 \times 8 \text{ cm}^2$  u. einen Abstand von 40 cm; sie standen einander genau parallel gegenüber u. bestanden aus dem gleichen reinen Metall wie die Kationen des Elektrolyten. Die Elektrodenspannung wurde genau auf 8,000 V konstant gehalten. Als Elektrolyten dienten je 0,0024 n wss. Lsgg. von  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$  u.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Vff. fanden, daß sich das Potential beim Stromdurchgang durch die Zelle nicht linear mit dem Abstand von der Kathode ändert. Diese Erscheinung kann nicht, wie gezeigt wird, auf Konzentrationsschwankungen während der Elektrolyse zurückgeführt werden, sondern ist durch das Auftreten von größeren Raumladungen in der Lsg. bedingt. Diese Raumladungen sind positiv in unmittelbarer Nähe der Kathode, dann folgt eine breitere Zone mit negativer Ladung, dann eine solche mit positiver Ladung u. schließlich bilden sich unmittelbar vor der Anode stärkere negative Ladungen. Die größte Raumladung wurde in  $\text{CuSO}_4$  2 mm vor der Anode beobachtet, hier kamen  $2 \cdot 10^6$   $\text{Cu}^{++}$ -Ionen auf ein  $\text{SO}_4^{--}$ -Ion. Entsprechende Schwankungen traten im Potentialgradienten auf; die Abweichungen vom mittleren Wert ( $= 8/40 \text{ V/cm}$ ) betragen 1,3 bis 23%. Über nähere Einzelheiten für die verschied. Salze vgl. die graph. Darstellungen im Original. (J. chem. Physics 17, 935—44. Okt. 1949. Norman, Okl., Univ. of Oklahoma.)

FUCHS. 141

Charles Albert Reed und William Schriever, *Makroskopische Raumladungen in Elektrolyten während der Elektrolyse*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 76. 197. 1/7. 1949.)

FUCHS. 141

A. Guthrie und R. K. Wackerling, The characteristics of electrical discharges in magnetic fields. Manhattan project technical section. New York: Mc Graw-Hill. 1950. (376 S.) S. 30.—. (National nuclear Energy Series).

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

A. Kónya, *Über die Grüneisensche Konstante bei Metallen*. Es wird gezeigt, daß die Theorie des metall. Zustandes von GOMBÁS (Nature [London] 157. [1946.] 688) es erlaubt, die GRÜNEISENSCHE Konstante  $\gamma = \alpha V/\kappa C_V$  ( $\alpha$  therm. Ausdehnungskoeff.,  $\kappa$  Kompressibilität,  $C_V$  mol. spezif. Wärme,  $V$  Vol.) rein theoret. zu berechnen. Nach GOMBÁS ist die Energie ein Polynom 4. Grades in  $1/R$ , worin  $R$  den Radius des Vol. bezeichnet, welches ein Atom einnimmt. Mit Hilfe der Beziehung von SLATER (Introduction to chemical Physics, Mc.Graw Hill, New York 1939)  $\gamma = -1/\alpha + 0,5 d(\ln \kappa)/d(\ln V)$  ergibt sich so unter Benutzung der Definitionen von  $\kappa$ , des Drucks ( $P = -dU/dV$ ) und des Gleichgewichtszustandes ( $dU/dR = 0$ ) eine Beziehung für  $\gamma$ , welche nur die Entwicklungskoeffizienten von  $U$  u. den Gleichgewichtswert  $R_0$  enthält. Die so berechneten Werte von  $\gamma$  ( $\sim 1,55$ ) stimmen für die Alkalien gut, für die Erdalkalien, für welche jedoch die Voraussetzungen der Theorie von GOMBÁS weniger passen, weniger gut mit den anderweitig erhaltenen Werten überein. (J. chem. Physics 17, 837. Sept. 1949.) KOCHENDÖRFER. 146

A. M. Rosen, *Adiabatischer Prozeß der Kompression von realen Gasen*. Aus allg. Betrachtungen über die Größen  $\kappa = C_p/[C_p - p(\delta v/\delta T)_p]$  u.  $K_V = -(C_p/C_V) \cdot (v/p) \cdot (\delta p/\delta v)_T$  schließt Vf., daß die Arbeit zur Kompression eines realen Gases bei niedrigen Drucken kleiner, bei hohen Drucken größer ist als für ein ideales Gas. Ferner wird der Zusammenhang mit dem 2. Virialkoeff. der Gleichung  $v = RT/p + B(T)$  angegeben. Für Fl. liegt  $\kappa$  nahe bei 1, während  $K_V$  sehr groß ist, z. B. für W. bei 1 at u.  $100^\circ \sim 2,5 \cdot 10^4$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 413—16. 21/1. 1950. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 148

W. G. Schneider und J. A. H. Duffie, *Gaskompressibilitäten bei hohen Temperaturen*. 2. Mitt. *Der zweite Virialkoeffizient von Helium im Temperaturbereich von 0—600°*. Der zweite Virialkoeff. von He wird zwischen 0 u. 600° bei Drucken von ca. 6—80 at nach der Expansionsmeth. von SCHNEIDER (Canad. J. Res., Sect. A, 27. [1949.] 339) gemessen. Das benutzte He enthielt weniger als 0,02%  $N_2$  u. weniger als 0,06%  $H_2$ . Der zweite Virialkoeff. in AMAGAT-Einheiten ist:  $10^3 B_T = 0,5485 - 0,1315 \cdot 10^{-3} T + 3,754/T$ . Der Fehler beträgt etwa 0,5% bei 0° u. 1% bei 600°.  $B_T$ , in  $\text{cm}^3$  ausgedrückt, fällt von 11,77 bei 0° auf 9,82 bei 600°. (J. chem. Physics 17. 751—54. Sept. 1949. Ottawa, Can., National Res. Labor.) SCHÜTZA. 148

Frederick T. Wall und Gunther S. Stent, *Eine Dampfdrucktheorie für Flüssigkeiten auf Grund der van der Waalsschen Zustandsgleichung*. 2. Mitt. *Binäre Gemische*. (1. vgl. C. 1949. I. 273.) Für den Dampfdruck bin. fl. Gemische werden durch Verallgemeinerung der Theorie des Dampfdruckes reiner Fl. auf Grund der VAN DER WAALSSchen Gleichung



Beziehungen abgeleitet, bei denen die Partialdrucke Funktionen von Zus. u. Temp. sowie den VAN DER WAALSSchen Konstanten a u. b u. einer Größe, die die gegenseitige Beeinflussung berücksichtigt, sind. Die Bedingungen, unter denen das RAOULSche Gesetz gilt, sowie positive u. negative Abweichungen auftreten, werden angegeben. Der Zusammenhang zwischen positiver Abweichung u. beschränkter Mischbarkeit sowie eine Anzahl Beispiele werden besprochen. (J. chem. Physics 17, 1112—16. Nov. 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) SCHÜTZA. 150

**M. I. Kotschnew**, *Thermodynamische Eigenschaften von Kobaltarseniden*. Das bei der Dissoziation der Kobaltarsenide frei werdende gasförmige As<sub>4</sub> hat Dampfdrucke zwischen  $10^{-3}$  u.  $10^{-5}$  mm Hg. Die Entzündungstemp. sind für CoAs<sub>2</sub> 545°, Co<sub>2</sub>As<sub>3</sub> 610°, CoAs 775°, Co<sub>3</sub>As<sub>2</sub> 785°, Co<sub>2</sub>As 790° u. Co<sub>3</sub>As<sub>2</sub> 805°. Ferner sind die Änderungen der freien Energie u. der Enthalpie für die Bldg. der Arsenide angegeben. Der Druck von As<sub>4</sub> beim F. von drei Arseniden ist:  $3,97 \cdot 10^{-4}$  mm für CoAs<sub>2</sub> (F. 923°),  $8,28 \cdot 10^{-3}$  mm für Co<sub>2</sub>As (F. 958°) u.  $5,29 \cdot 10^{-2}$  mm für Co<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (F. 1014). Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Bldg. der 6 Arsenide sind in empir. Gleichungen der Form  $\ln K_p = A/T - B$  dargestellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70, 433—35. 21/1. 1950.) KIRSCHSTEIN. 152

**W. M. Jones**, *Thermodynamische Werte von Tritiumdeuterid*. Die Dissoziation des Tritiumdeuterids. Gleichgewichte zwischen isotopen Wasserstoffmolekülen. (Vgl. C. 1949. II. 1257.) Aus den Molekularkonstanten für DT werden die spezif. Wärme, Entropie, innere Energie u. freie Energie bis zu 2500° K berechnet. Bei 298,1° K sind  $C_p^0 = 6,977$ ,  $S^0 = 40,597$ ,  $E^0 - E_0^0 = 571,61$  u.  $(F^0 - E_0^0)/T = -33,712$ . In  $E^0 - E_0^0$  ist der Translationsbeitrag  $\frac{3}{2} RT$  nicht enthalten, dagegen der Kernspinbeitrag von  $R \ln 6$  in  $F^0 - E_0^0/T$  u.  $S^0$ . Für die Gleichgewichte der Rkk.  $H_2 + T_2 = 2 HT$ ;  $D_2 + T_2 = 2 DT$ ;  $T_2 + HD = HT + DT$ ;  $H_2 + DT = HD + HT$ ;  $D_2 + HT = HD + DT$  u.  $H_2 + D_2 = 2 HD$  werden die Gleichgewichtskonstanten bis 2500° K berechnet u. tabelliert. Die Berechnung der Dissoziation von DT in D + T ist ebenfalls möglich. (J. chem. Physics 17, 1062—64. Nov. 1949. Los Alamos, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Scientific. Labor.) SCHÜTZA. 155

**J. O. Hirschfelder und C. F. Curtiss**, *Theorie der Flammenfortpflanzung*. Die charakterist. Daten von kontinuierlich brennenden eindimensionalen Flammen werden in einer Folge von gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung dargestellt, die mit Ziffern-Rechenmaschinen hoher Geschwindigkeit gelöst werden können. Willkürlich gewählte Systeme der chem. Kinetik u. Reaktionsgeschwindigkeit können untersucht werden. Der Einfl. der äußeren Temp., des Drucks, des Wärmeübergangs von der Flamme zum Flammenhalter, die Diffusion freier Radikale, die therm. Leitfähigkeit usw. können leicht abgeschätzt werden. Es werden die gewöhnlichen hydrodynam. Gleichungen angewandt, in denen der Einfl. der chem. Rkk. berücksichtigt wird. In diese Gleichungen werden die üblichen Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeiten eingeführt. Es werden Gleichungen angegeben, die die Diffusionsgeschwindigkeit auf die Gradienten der Zus. beziehen. Der Flammenhalter ist in Form eines porösen Stopfens idealisiert, durch den der Brennstoff ungehindert von links nach rechts hindurchtreten kann, aber eine semipermeable Membran verhindert, daß die Verbrennungsgase in der entgegengesetzten Richtung strömen. Es wird gefunden, daß ein Wärmeübergang an diesen Flammenhalter nötig ist, um die Lage der Flamme stabil zu halten. Die gefundenen Bedingungen für die heiße Grenze werden als Parameter in Ausdrücken der Wurzeln einer Säkular-Gleichung dargestellt. (J. chem. Physics 17, 1076—81. Nov. 1949. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin, Naval Res. Labor., Dep. of Chem.) FREIHALD. 157

**M. J. N. Pourbaix**, *Thermodynamics of dilute aqueous solutions. With applications to electrochemistry and corrosion*. F. Arnold. 1950. (136 S.) s. 30, —.

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

**Lawrence Baylor Robinson**, *Anwendung einer allgemeinen Theorie der Bildung von Flüssigkeitsfilmen auf Lösungen von Lanthanchlorid*. Fortführung der früher (vgl. C. 1949. I. 174) angestellten Überlegungen über die Bldg. dünner Flüssigkeitsfilme von Elektrolyten in engen Capillaren u. speziell Anwendung auf LaCl<sub>3</sub>-Lsgg., da hier die l. c. genannten mathemat. Schwierigkeiten durch eine Näherungsrechnung behoben werden können. Die Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Filmdicke, sowie der Einfl. des ζ-Potentials auf die Oberflächenspannung solcher Lsgg. werden berechnet. (J. chem. Physics 17, 960—64. Okt. 1949. Washington, D. C., Howard Univ., Dep. of Phys.) FUCHS. 167

**S. G. Whiteway, D. F. MacLennan und C. C. Coffin**, *Die Diffusion von AgNO<sub>3</sub> und Ag<sup>+</sup>-Ion in wässriger Lösung*. Verss. über die Diffusion von AgNO<sub>3</sub> für stark verd. Lsgg.



unter Benutzung des radioakt. Ag-Isotops ergaben für die Diffusion in das reine Lösungsm. Übereinstimmung mit der Theorie von ONSAGER u. FUOSS; dagegen konnte für die Selbstdiffusion des Ag<sup>+</sup>-Ions die von ADAMSON bei Na<sup>+</sup>-Ionen gefundene Abweichung von der theoret. Geraden nicht beobachtet werden. Vielmehr liegen die für die Ionendiffusion gefundenen Werte auf der durch die Gleichung  $D_x = D_x^0(1 + c\delta \ln \gamma^+/\delta c)$  bestimmten Geraden. (J. chem. Physics 18. 229—30. Febr. 1950. Halifax, Dalhousie Univ.) HENTSCHEL 167

A. H. W. Aten jr., *Viscosität von Cellulosemethylätherlösungen in gewöhnlichem und in schwerem Wasser*. Die Viscosität von Cellulosemethyläther ist in 1%ig. Lsg. bei 25° in D<sub>2</sub>O ca. 10% größer als in H<sub>2</sub>O. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 807—09. Sept./Okt. 1949.) LANTZSCH 172

G. Kayas, *Über eine bemerkenswerte Anwendung der Ionenaustauscher in der anorganischen Chemie*. Durch das ionograph. Verf. läßt sich ein Salz auf einfache Weise in ein anderes mit gleichem Kation, aber verschied. Anion überführen. Solche Umsetzungen sind mit den üblichen Verff. der Chemie nur auf großen Umwegen zu bewerkstelligen. Man leitet z. B. eine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (p<sub>H</sub> 4—7) über einen H-Austauscher, der das Na-Ion aufnimmt u. H-Ion abgibt u. gibt dann eine 0,1—0,2 mol. HCl-Lsg. auf den Austausch, wodurch das vorher aufgenommene Na-Ion aus dem Austauscher wieder verdrängt wird. Die abfließende Lsg. enthält NaCl. (Bull. Soc. chim. France Mém. [5] 16. 883—84. Nov./Dez. 1949. Paris, Coll. de France, Labor. de Chimie Nucléaire.) WESLY 176

Arthur W. Adamson und Jack J. Grossman, *Ein kinetischer Mechanismus für Ionenaustausch*. Obwohl allg. beobachtet worden ist, daß die Geschwindigkeit des zeolith. Austausches einwertiger Ionen in verd. Lsgg. einfachen Massenwirkungsgleichungsgleichungen gehorcht, so folgt daraus nicht unbedingt, daß ein chem. Austauschprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist, u. BOYD, ADAMSON u. MYERS (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2836) haben gezeigt, daß für „Spuren“-Austausch die beobachtete Massenwirkungsgleichungsgleichung auf der Grundlage einer Diffusion durch einen Flüssigkeitsgrenzfilm vorausgesagt werden kann. Vff. erweitern diese Filmdiffusionshypothese auf den allg. Fall des Austauschs bei Makrokonz. beider Ionen u. kommen unter Zugrundelegung des I. FICKSchen Gesetzes für den Austauschprozeß  $A^+ + BR = AR + B^+$  ( $K = \bar{C}_B N_A / (\bar{C}_A N_B)$ ) bei konstanter bzw. veränderlicher Konz. der Lsg. zu Gleichungen, die ident. sind mit den Massenwirkungsgleichungen 1. u. 2. Ordnung, wie sie experimentell beobachtet worden sind, sofern  $N_A$  während des Austauschprozesses klein bleibt u.  $D_A/KD_B$  ( $D =$  Diffusionskoeff.) von der Größenordnung 1 ist. Daraus ergibt sich, daß die gegenwärtig zugänglichen Geschwindigkeitsdaten keine Unterscheidung zwischen Filmdiffusion u. chem. Austausch als geschwindigkeitsbestimmendem Vorgang gestatten. Eine Entscheidung darüber, ob der Filmdiffusionsmechanismus Gültigkeit besitzt, ist dagegen möglich, wenn experimentell so gearbeitet wird, daß  $N_A$  nicht mehr klein bleibt u. ein Syst. gewählt wird, für das  $KD_B/D_A$  groß ist (z. B. Cs<sup>+</sup>—H<sup>+</sup>-Austausch). Eine derartige Unters. führen Vff. z. Zt. durch in Verb. mit verschied. Teilchengröße, Durchfluß- u. Rührgeschwindigkeit. (J. chem. Physics 17. 1002—03. Okt. 1949. Los Angeles, Univ. of Southern California.) CORTE 176

Konrad Kühn, *Über die Anreicherung von Molybdän aus verdünnter Lösung durch Adsorption*. Bei qualitativen Verss. über die Adsorption von MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt sich, daß das MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion in der charakterist. Reihenfolge SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> vor dem SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> steht u. die nachfolgenden Anionen von der Säule verdrängt. Daraus ergibt sich, daß die zur Anionenadsorption erforderliche Säurebehandlung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit jeder der in dieser Reihe mit ihren Anionen vertretenen Säuren vorgenommen werden kann. Durch quantitative Unters. wird gezeigt, daß sich Mo aus stark verd. schwefelsauren Molybdatlsgg. durch Filtrieren u. nachfolgendes Auswaschen mit verd. NH<sub>3</sub>-Lsg. sehr stark anreichern läßt. Bei geeigneter Arbeitsweise wird gleichzeitig eine weitgehende Trennung des Mo von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (das durch Ansäuern der Molybdatlsgg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in beträchtlicher Menge entsteht) bewirkt. Im günstigsten p<sub>H</sub>-Bereich zwischen 5,0 u. 5,5 wird Mo prakt. vollständig adsorbiert. Beim Ablösen des Mo mit verd. NH<sub>3</sub>-Lsg. lassen sich 90—95% in Form einer konz. NH<sub>4</sub>-Molybdatlsg. gewinnen. Auf die techn. Anwendung des Verf. wird hingewiesen. (Z. analyt. Chem. 130. 210—22. 1950. Hannover.) HENTSCHEL 176

Jean Perreu, *Über die Messung der Adsorptionswärmen der Gase und Flüssigkeiten an aktiver Kohle*. (Vgl. C. 1950. I. 500.) Die calorimetr. Unters. der Adsorption von H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O zeigt, daß die Werte für die Integralabsorptionswärme Q<sub>c</sub> mit der Menge des adsorbierten Gases, d. h. mit dem Gleichgewichtsdruck, ansteigen, wogegen die Werte für die Differentialadsorptionswärme q<sub>c</sub> sich im umgekehrten Sinne ändern. NH<sub>3</sub> u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O verhalten sich bei gleicher Mol.-Konz. fast gleich hinsichtlich der Adsorbierbarkeit, der Q<sub>c</sub> u. der q<sub>c</sub>. Die Messung der Q<sub>c</sub> des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zeigt, daß dieses



sich im Laufe seiner Adsorption durch akt. Kohle bei 0° nicht polymerisiert. Die allg. Gesetze bzgl. der Abhängigkeit des Wertes  $Q_0 : L$  vom Kp. u. bzgl. der Beziehung zwischen dem positiven Zeichen der Eigenadsorptionswärme  $\lambda$  u. der Form der Adsorptionsisotherme werden bestätigt. Die Verdünnungswärmen der zur gleichen homologen Reihe gehörenden Fl. (Bzl.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$  u. entsprechende Homologe) ändern sich im gleichen Sinn als Funktion der Molekularmassen dieser Flüssigkeiten. (Bull. Soc. chim. Franco Mém. [5] 16. 919—23. Nov./Dez. 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie Générale.)

WESLY. 176

**Robert Juza**, *Chemosorption, Adsorption, Capillarkondensation und Absorption, beurteilt nach magnetischen Messungen*. 8. Mitt. (7. vgl. Z. anorg. Chem. 262. [1950.] 165). Am Beispiel der Sorption von  $\text{O}_2$  an Aktivkohle bei Zimmertemp. sowie der Sorption von  $\text{O}_2$  an akt. Kieselsäure bei  $-183^\circ$  u. der Sorption von  $\text{Br}_2$  durch Graphit u. Aktivkohle wird gezeigt, wie die Messung der magnet. Suszeptibilität nähere Aufschlüsse über den Mechanismus von Sorptionsvorgängen zu gewinnen ermöglicht. (Chemiker-Ztg. 74. 55—57. 26/1. 1950. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

HENTSCHEL. 176

**Hans M. Cassel**, *Kondensationskoeffizient und Adsorption*. Unter dem Kondensationskoeff.  $\alpha$  versteht Vf. das Verhältnis zwischen der beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeit zu dem berechneten Überschuss an Moll., die auf die Oberfläche der kondensierten Phase auftreten. Unter Zugrundelegung einer LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme [Oberflächenkonz.  $T = \tau bp / (1 + \tau bp \beta)$ ] wird die Beziehung abgeleitet:  $\alpha = A / (1/\tau + A + \beta bp) (1 + \tau \beta bp_0)$ , worin  $A$  eine temperaturabhängige Größe,  $\tau$  die Verweilzeit eines Teilchens im adsorbierten Zustand bedeuten. (J. chem. Physics 17. 1000—01. Okt. 1949. Pittsburgh, Penns.)

FUCHS. 176

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

**H. Gombel**, *Moderne Röntgenapparate für Werkstoffuntersuchungen*. Übersicht. (Arch. Metallkunde 3. 329—31. Sept. 1949.)

v. RITTEBERG. 181

**Walter Hoppe und L. Camerer**, *Ein graphisches Verfahren zur Berechnung von Struktur-faktoren für die Röntgenanalyse von Kristallen*. Es wird ein graph. Verf. zur Best. der Struktur-faktoren angegeben, das eine Verbesserung gegenüber dem von BRAGG u. LIPSON (Nature [London] 138. [1936.] 362; Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 95. [1936.] 323) entwickelten darstellt. Die gleichzeitige Erfassung von Ebenenserien bedeutet bes. bei niedrigsymm., vielparametr. organ. Strukturen eine merkliche Arbeitsverminderung. Die bei Kristallen ohne Symmetriezentrum auftretenden sin-Glieder können ebenfalls nach diesem Verf. gebildet werden. (Vgl. auch C. 1950. I. 953.) (Z. Naturforsch. 4a. 637—39. Nov. 1949. München 19, Renatastr. 63.)

E. REUBER. 181

**J. W. Sharpe**, *Ein Netzwerk zur Teilchengrößenuntersuchung mit dem Elektronenmikroskop*. Für Teilchengrößenunters. mit dem Elektronenmikroskop sind 2 grundsätzlich verschied. Methoden üblich. Entweder mißt man eine größere Anzahl photograph. Aufnahmen nachträglich aus, oder man arbeitet mit einem Bildschirm, der ein Netzwerk trägt, mit dessen Hilfe die Teilchengröße bestimmt werden kann. Es wird die Herst. eines Leuchtschirms beschrieben, der zur Teilchengrößenbest. eine Anzahl Kreise verschied. Durchmesser besitzt, mit denen die abgebildeten Teilchen verglichen werden sollen. (J. sci. Instruments 26. 308. Sept. 1949.)

C. REUBER. 181

**R. Seeliger**, *Versuche zur sphärischen Korrektur von Elektronenlinsen mittels nicht rotationssymmetrischer Abbildungselemente*. Nach einer Arbeit von SCHERZER (Optik 2. [1947.] 114) kann eine sphär. Korrektur der Elektronenlinsen dadurch erreicht werden, daß man eine der Bedingungen der Rotationssymmetrie, der Raumladungsfreiheit u. der zeitlichen Konstanz fallen läßt. In der vorliegenden Arbeit werden prakt. Erfahrungen mit nicht-rotationssymm. Feldern besprochen. Der bei elektrostat. Linsen zu besitzende Öffnungsfehler ist von 3. Ordnung. Er kann mit 2 aufeinander folgenden 4zähligen Korrekturstücken behoben werden. Die Vers. bestätigen die Erwartungen vollauf; ein neu entstehender Fehler 5. Ordnung ist unwesentlich; die erreichte Endauflösung bleibt bei astigmat. Zwischenbild erhalten. (Optik [Stuttgart] 5. 490—96. Nov./Dez. 1949. Mosbach, Süddeutsche Laborr.)

C. REUBER. 181

**O. Scherzer**, *Sphärische Korrektur mit Hilfe eines astigmatischen Zwischenbildes*. In einer Diskussionsbemerkung zu der vorst. referierten Arbeit von SEELIGER wird hier nochmals kurz auf den Mechanismus der besprochenen sphär. Korrektur eingegangen. (Optik [Stuttgart] 5. 497—98. Nov./Dez. 1949. Mosbach.)

C. REUBER. 181

**N. W. Demenew, N. N. Buinow und M. I. Miljutina**, *Elektronenmikroskopische Untersuchung der Struktur von Goldfilmen, die durch Einwirkung von reduzierenden Gasen auf der Oberfläche wässriger Lösungen eines Metallsalzes erhalten wurden*. Die Red. von  $\text{AuCl}_3$ -Lsgg. mit  $\text{H}_2$  oder Arsenwasserstoff führt bei hoher Reduktionsgeschwindigkeit zu Au-



Filmen von einheitlicher, dendrit. Struktur, bei geringer Geschwindigkeit dagegen zu kleinen, hexagonal-symm. Kristallen von sehr verschied. Größe, die sich lose zu Aggregaten zusammenschließen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 721—23. 1/10. 1949. Inst. für Chem. u. Metallurgie u. Inst. für Physik der Metalle der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 184

O. Ss. Iwanow, *Zur Frage der spontanen Bildung von Keimen einer neuen Phase*. Vf. führt in die Gleichung der Keimbildungswahrscheinlichkeit einige Verbesserungen ein, indem er die Zeit berücksichtigt, während der die zu einem Keim zusammenwachsenden Teilchen der Ausgangsphase sich zugleich in dem dazu notwendigen Aktivierungszustand befinden; ferner werden der Einfl. der Eigenschwingungen der Teilchen sowie die Beziehungen der Aktivierungsenergien der drei- u. zwei- u. eindimensionalen Keime mit der Mischungsentropie u. den elast. Spannungen korrekter berechnet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 729—32. 1/10. 1949. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 190

W. I. Danilow und D. Ss. Kamenetzka, *Der Einfluß kleiner Kaliumzusätze auf die Entstehung von Kristallisationszentren in unterkühltem Quecksilber*. Mit Hilfe eines Thermoclements wurden die Temp. bestimmt, bis zu denen man reines, bzw. mit K verunreinigtes Hg unterkühlen kann. Reines Hg begann bei  $-57$  bis  $-60^{\circ}$  zu kristallisieren, also  $18-21^{\circ}$  unter dem F.; bei Zusatz von 0,05 (At.-%) K betrug die Unterkühlung  $7-9^{\circ}$ , bei 0,5 K  $8-11^{\circ}$  u. bei 1 K  $9-14\%$ . Vff. berechneten daraus die Grenzflächenspannung zwischen fl. u. festem Hg; sie ist  $7,7$  erg/cm<sup>2</sup> bei reinem Hg u.  $3,6-3,8$  erg/cm<sup>2</sup> bei Hg mit K-Zusatz, wobei die Menge des K ohne wesentlichen Einfl. ist. Ein ähnliches Resultat hatten SEMENTSCHENKO u. POKROWSKI (Успехи Химии [Fortsehr. Chem.] 6. [1937.] Nr. 6) bei der Best. der Grenzflächenspannung zwischen Hg u. seinem Dampf erhalten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 677—80. 1/10. 1949. Zentrales wiss. Forschungsinst. für Schwarzmetallurgie, Inst. für Metallphysik.)

KIRSCHSTEIN. 190

Rosalind E. Franklin, *Die Deutung diffuser Röntgendiagramme von Kohlenstoff*. Vf. untersucht mit Hilfe von Messungen an einem durch therm. Zers. von Polyvinylidenchlorid bei  $1000^{\circ}$  hergestellten Kohlenstoff die Methoden zur Deutung der diffusen Röntgendiagramme von nichtgraphit. Kohlen. Die durch FOURIER-Analyse erhaltenen Ergebnisse stimmen befriedigend mit denen überein, die beim Vgl. der beobachteten Intensitätskurven mit dem für eine hypothet. Struktur berechneten Intensitätsverlauf gefunden werden. Bei großen Streuwinkeln ist das zweite Verf. vorzuziehen, da es einfach ist u. genauere Ergebnisse liefert. Doch ist die FOURIER-Meth. für die Kleinwinkelstreuung von Wert. — Die Unters. ergibt, daß in dem vorliegenden Kohlenstoff 65% in Form von sehr vollkommenen u. ebenen graphitartigen Schichten von einem mittleren Durchmesser von 16 Å vorliegen, während 35% weit weniger geordnet sind u. nur eine gasartige Verteilung der Röntgenstreuung ergeben. Etwa 55% der graphitartigen Schichten sind paarweise parallel im Abstand von 3,7 Å angeordnet. Die restlichen 45% zeigen keine gegenseitige Orientierung u. einen Abstand von ca. 26 Å. (Acta crystallogr. [London] 3. 107—21. März 1950. Paris, Services Chimiques de l'État, Labor. Central.) B. REUTER. 195

G. E. Bacon, *Dimensionen der Elementarzelle von Graphit*. Vf. bestimmt die Gitterkonstanten von Graphit nach der früher beschriebenen Meth. (C. 1949. II. 843). Die oft bei kleinen Kristalliten beobachtete Änderung der Dimensionen der c-Achse des Graphits mit der Teilchengröße kann durch Unters. einer Reihe verhältnismäßig gut krist. Proben bestätigt werden. Dabei zeigt sich, daß die Länge der c-Achse eine lineare Funktion des reziproken Wertes der Anzahl der C-Schichten in dem Kristallit ist. Die Dimension der a-Achse bleibt dabei unverändert, obwohl geringe Verschiebungen der hki 0-Interferenzen auftreten, die vermutlich auf die Ggw. von etwas turbostrat. Material zurückzuführen sind. (Acta crystallogr. [London] 3. 137—39. März 1950. Harwell, Didecot, Atomic Energy Res. Establishm.) B. REUTER. 195

W. Köster, *Zustandsdiagramme der binären Legierungen: Kobalt-Platin*. Die Herst. der Legierungen, ihre physikal. Eigg., wie mechan. u. magnet. Aushärtbarkeit im Bereich der Phase CoPt, der Strukturtyp, polymorphe Umwandlung u. magnet. Umwandlung sowie der Verlauf der Liquiduskurve u. das Auftreten der verschied. Phasen werden an Hand des Zustandsdiagramms kurz besprochen. (Z. Metallkunde 40. 431—32. Nov. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 197

E. Raub, *Zustandsdiagramme der binären Legierungen: Thorium-Silber*. Herst. der Legierungen, physikal. u. chem. Eigg. wie Härte, Beständigkeit u. Selbstentzündlichkeit, ferner Löslichkeit von Th in Ag sowie der Verlauf von Liquidus- u. Soliduskurve werden besprochen. Das Diagramm reicht von 0 bis etwa 45 At.-% (63 Gew.-%) Th; oberhalb dieser Grenze sind die Ergebnisse unsicher. (Z. Metallkunde 40. 431. Nov. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 197



**E. Raub**, *Zustandsdiagramme der binären Legierungen: Silber-Thallium*. Herst. der Legierungen, Löslichkeit von Ag in Tl, Änderung der Gitterkonstante u. Verlauf der Sättigungskurve der Ag-Mischkristalle, die mkr. u. röntgenograph. bestimmt wurde, sowie eutekt. Daten werden an dem Diagramm erläutert. (Z. Metallkunde 40. 432. Nov. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 197

## B. Anorganische Chemie.

**Emile Carrière, Henri Guiter und Francis Thubert**, *Die Einwirkung von Borsäureanhydrid auf Natriumcarbonat*. Die Rkk.  $B_2O_3 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2 NaBO_2 + CO_2$  u.  $NaBO_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_3BO_3 + CO_2$  werden als Funktion der Temp. u. der Zus. der Reaktionsmischungen untersucht. Aus den zahlreichen Verss. ergibt sich, daß ein Gleichgewicht zwischen Meta- u. Orthoborat besteht. Das letztere Salz entsteht erst bei Temp. über  $680^\circ$ . (Bull. Soc. chim. France Mém. [5] 16. 796—801. Nov./Dez. 1949. Montpellier, Fac. des Sci.) WESLY. 271

**D. W. Lyon, C. M. Olson und E. D. Lewis**, *Herstellung von äußerst reinem Silicium*. Vff. beschreiben die techn. Herst. von 99,97%ig. Si, das weniger als 0,001% metall. Verunreinigungen u. höchstens 0,03% C enthält. Sie bringen in einem Quarzgefäß bei  $950^\circ$  Zn- u.  $SiCl_4$ -Dampf in einer  $N_2$ -Atmosphäre zur Rk. u. reinigen das gebildete Krist. Si (7 kg pro Charge) mit konz. HCl u. anschließend mit einem  $HF-H_2SO_4$ -Gemisch. Die Leitfähigkeit des Prod. beträgt  $0,01 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Es dient zur Herst. von Detektoren. (J. electrochem. Soc. 96. 359—63. Nov. 1949. Newport, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Pigments Dep.) B. REUTER. 272

**E. J. Kohlmeier und S. Lundquist**, *Über die thermische Reduktion von Tonerde*. (Die Bedeutung der Erhitzungsgeschwindigkeit für das Ergebnis des Reduktionsvorganges.) Die bei der Red. von Tonerde mit Kohle zu beobachtende unerwünschte Bldg. von  $Al_4C_3$  kann stark eingeschränkt werden, wenn die Tonerde schnell in den schmelzfl. Zustand überführt („aufgeschreckt“) u. dabei nur beschränkt mit Reduktionskohle zusammengebracht wird. Prakt. führen Vff. das so durch, daß sie Sintertonerde in einen dickwandigen auf  $2100^\circ$  erhitzten Tiegel aus Elektrodengkohle einwerfen u. schmelzen. Der Sauerstoff des Oxyds wird dabei durch den C der Tiegelwand abgebaut, wodurch sich die Schmelze zunächst an Al anreichert, bis anfangs langsam, dann steigend stärker, auch C von der Schmelze aufgenommen wird. Maximal läßt sich ein Al-Geh. von 93% in der Schmelze erreichen, Rest C u.  $O_2$  als Carbid u. Oxyd. Die Temp. darf dabei  $2100-2200^\circ$  nicht überschreiten, da sonst Al u. Carbid verdampfen. Durch kontinuierliche Zufuhr frischer Tonerde u. deren Verbrauch an Schmelzwärme läßt sich die Temp. niederhalten. In analoger Weise lassen sich durch Red. von  $Al_2O_3-SiO_2$ -Gemischen Al-reiche *Al-Si-Legierungen* herstellen, doch liegen die Temp. hier  $200^\circ$  höher. — Zur Unters. der Zustandsverhältnisse von *Aluminiumcarbid* erhitzen Vff. Rein-Al in einem Kohletiegel auf  $1900-2450^\circ$  u. verfolgen die C-Aufnahme mit steigender Temp.: Unterhalb  $2200^\circ$  nehmen Al-Schmelzen C mit ziemlicher Geschwindigkeit bis zu einem C-Geh. von 18% = 72%  $Al_4C_3$  auf. Alle Schmelzprodd. haben metall. Charakter, sind jedoch zunehmend von einem Netzwerk gelber, durchsichtiger  $Al_4C_3$ -Blättchen durchsetzt. Beim Erhitzen auf  $2450^\circ$  wird schließlich ein Prod. mit 24% C, entsprechend der Zus.  $Al_4C_3$ , gebildet. Die Unters. seines Verh. zwischen  $2200$  u.  $2500^\circ$  zeigt, daß  $Al_4C_3$  nur unterhalb  $2400^\circ$  beständig ist. Es löst sich in fl. Al u. scheidet sich in Form gelber Blättchen aus Schmelzen aus, die nicht über  $2200^\circ$  erhitzt werden. Andernfalls enthalten die Schmelzen nach dem Abkühlen infolge Herauskampens des Al aus dem Carbid Blättchengraphit neben feinverteiltem C. Bei langsamer Abkühlung u. längerer Verweilzeit über  $2200^\circ$  verdampft Al aus den  $Al_4C_3$ -Blättchen unter Hinterlassung von Graphit. (Z. anorg. Chem. 260. 208—30. Nov. 1949. Berlin-Grunewald, vorm. TH Berlin, Inst. für Metallhüttenwesen.) B. REUTER. 302

**Rlehard G. Woodbridge**, *Ultramarin. Ein anorganisches Präparat*. Anleitung zur Darst. von Ultramarin im Labor. durch Glühen einer Kaolin-Soda-Kohle-Schwefelmischung. (J. chem. Educat. 26. 552. Okt. 1949. Princeton, N. J., Univ.) BLUMRICH. 302

**Heinz Möller**, *Versuche zur Darstellung von Blei(IV)-azidverbindungen*. Bei der Umsetzung mit  $PbO_2$  zers. sich wss.  $HN_3$  heftig, offenbar durch das  $PbO_2$  katalysiert, ohne daß Anzeichen für eine Bldg. von  $PbN_{12}$  auftreten. Mit  $Pb_3O_4$  oder  $Pb_2O_3$  entstehen dagegen intensiv rote Lsgg., deren Zus. bei Verwendung von 1 n  $HN_3$   $PbN_6$  bis  $PbN_{10}$  beträgt. Sie enthalten offenbar eine Mischung aus  $PbN_6$  u.  $PbN_{12}$ . Durch Zugabe von  $NH_3$ - oder Alkali-azidlsgg. gelingt es, aus den roten Lsgg.  $PbN_6$  auszufällen u. die Konz. des  $PbN_{11}$  bis zur Zus.  $PbN_{11,5}$  zu erhöhen. Der Selbstzerfall der roten Lsgg. unter  $N_2$ -Entw. u. Entfärbung entspricht bei  $18^\circ$  einer Rk. 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 6 Stunden. Dabei wird  $PbN_6$  in verschied. Kristallformen ausgeschieden. Die  $PbN_{12}$ -haltigen Lsgg. zeigen eine starke Oxydationswirkung. In schwach sauren Lsgg. hydrolysieren sie unter



Abscheidung von  $PbO_2$ . Beim Vermengen von festem  $(NH_4)_2PbCl_6$  mit  $NH_4N_3$  färbt sich die M. nach einigen Min. hochrot, vermutlich unter Bldg. von  $(NH_4)_2Pb(N_3)_6$ . Die Verb. ist überaus reibungsempfindlich u. explodiert bei geringer Berührung. Die rasche Rk. beruht auf der schon bei gewöhnlicher Temp. merklichen Dissoziation von  $NH_4N_3$  in  $NH_3$  u.  $HN_3$ . Zur Darst. von festem  $PbN_{12}$  wird  $(NH_4)_2PbCl_6$  mit  $NaN_3$  in Ggw. von wenig W. unter Essigester oder Aceton zur Rk. gebracht. Die beim Umschütteln erhaltene tiefrote Lsg. wird abgetrennt u. mit PAe. versetzt. Im Vakuum scheiden sich aus dem tiefdunkelroten, stechend riechenden Öl dunkelrote Kristallnadeln von starkem, ozonartigem Geruch ab, die sich rasch, zuweilen explosiv, zers. u. daher nicht analysiert werden können. (Z. anorg. Chem. 260. 249—54. Nov. 1949. Aumühle [Bezirk Hamburg], Bismarckallee 6.)

J. G. F. Druce, *Das Element Rhenium und einige seiner Verbindungen*. Fortschrittsbericht mit Literatur-Hinweisen. Vork. des Re. Re-Nachweis. Isolierung aus Mo-Erzen, techn. Sulfidabfällen usw. Physikal. u. chem. Eigenschaften. Isomorphie von Perrhenaten, Permanganaten u. Perchloraten (Löslichkeit der 3 Salze), Anreicherung des Re in Permanganat-Perrhenat-Mischkristallen. Anwendung der Anreicherung im Mischkristall beim Konzentrieren von Perrhenaten aus anderen Salzen wie Molybdaten durch Fällen mittels  $KClO_4 + KCl$  (oder  $KOH$ ). (Chem. Prod. chem. News [N. S.] 12. 326—27. Aug. 1949.)

Ido Leden, *Potentiometrische Untersuchung der Komplexverbindungen zwischen Silber und Benzoat-Ionen*. Durch potentiometr. Titration von  $AgClO_4$  in 1 mol.  $NaClO_4$  mit Natriumbenzoat (B = Benzoat) wurde die Existenz der Komplexverb.  $AgB$  u.  $AgB_2^-$  bewiesen u. ihre Komplexkonstanten (Konz., nicht Aktivitäten) bestimmt zu  $\beta_1 = 3,3 \pm 0,1 C^{-1}$  (in 0,2 mol.  $NaClO_4$  zu  $4,0 \pm 0,2 C^{-1}$ ) u.  $\beta_2 = 3,6 \pm 0,3 C^{-2}$  bei 25°. Komplexe mit mehr als 2 Liganden, wie z. B.  $AgB_3$ , konnten nicht nachgewiesen werden, ohne daß ihre Existenz in kleinen Konzentrationsbereichen oder bei größeren Benzoat-Ionen-Konz. mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Auch mehrkernige Komplexe wie  $Ag_2B^+$ ,  $Ag_2B_2$  oder  $Ag_2B_3^-$  existieren nicht in nachweisbarer Konzentration. Selbst in mit  $AgB$  übersätt. Lsg. werden solche Komplexe nicht gebildet, außer möglicherweise in Lsgg., die durch Auflösen von  $AgB$  in konz. Lsgg. von sehr leicht lösl.  $Ag$ -Salzen hergestellt wurden. Schließlich wurde mit Hilfe aus der Literatur entnommener Daten für die Aktivitäten des  $AgB$  die thermodynam. Gleichgewichtskonstante  $\beta^0_1$  zu  $8,2 \pm 1 C^{-1}$  berechnet (Acta chem. scand. 3. 1318—25. 1949. Gothenburg, Schweden, Chalmers' Inst. of Techn., Dep. of Theoretical Chem.)

Pierre Devaux, Uranium. Edit. de Médicla. 1950. (254 S.) fr. 110,—.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Mori und T. Ito, *Die Struktur von Vivianit und Symplesit*. Die Strukturen von natürlich vorkommendem Vivianit (I),  $Fe_2(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ , u. Symplesit (II),  $Fe_2(AsO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ , wurden röntgenograph. aufgeklärt. WEISSENBERG- u. Schwenk-Aufnahmen ergaben für die monoklinen Zellen die folgenden Dimensionen: I:  $a = 10,08 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,43 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104^\circ 30'$ ; II:  $a = 10,25 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,48 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,71 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103^\circ 50'$ .  $Z = 2$ ; Raumgruppe ist  $C_{2h}^2 - C 2/m$ . Die Intensitäten wurden visuell geschätzt. Die Strukturauflösung wurde für II durchgeführt; die gefundenen Parameter stimmen jedoch auch innerhalb der Fehlergrenze für I. In dem Gitter liegen 2  $Fe_I$  in  $000$ ,  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $0$ , 4  $Fe_{II}$ , 4 As (oder P), 4  $O_I$  u. 4  $O_{II}$  in der vierzähligen Lage u. 8  $O_{III}$ , 8  $H_2O_I$  u. 8  $H_2O_{II}$  in der allgemeinsten Lage. Die folgenden Parameter wurden bestimmt:  $Fe_{II}$ : ( $x = 0$ ); ( $y = 0$ ), 390; ( $z = 0$ ); As (oder P): 0,315; 0; 0,410;  $O_I$ : 0,155; 0; 0,350;  $O_{II}$ : 0,400; 0; 0,750;  $O_{III}$ : 0,365; 0,100; 0,245;  $H_2O_I$ : 0,085; 0,110; 0,820;  $H_2O_{II}$ : 0,400; 0,220; 0,750. Die Struktur ist aus oktaedr. Gruppen von Sauerstoffatomen u.  $H_2O$ -Moll. um die Fe-Atome aufgebaut. Von diesen oktaedr. Gruppen bilden je zwei eine Doppelgruppe der Zus.  $Fe_2O_6(H_2O)_4$  in der Art, daß eine O—O-Kante zwei Oktaedern gemeinsam ist. Eine solche Doppelgruppe ist an zwei benachbarte ähnliche Doppelgruppen u. vier einfache oktaedr. Gruppen,  $FeO_2(H_2O)_4$  durch P-(oder As)-Atome gebunden, die sich im Mittelpunkt eines Tetraeders befinden, dessen Ecken mit O-Atomen besetzt sind. Auf diese Art werden komplexe Bänder gebildet, die parallel mit  $(0\ 1\ 0)$  verlaufen. Diese Bänder sind an die benachbarten Bänder nur durch die schwachen  $H_2O$ — $H_2O$ -Bindungen gebunden. Zwei  $H_2O$ -Moll. bilden ein nahezu reguläres Tetraeder. Zwei dieser  $H_2O$ -Moll. gehören gleichzeitig je einer  $FeO_2 \cdot (H_2O)_4$ -Gruppe, die beiden anderen je einer Doppelgruppe an. Die interatomaren Abstände im Symplesit sind tabellar. zusammengestellt. Die Abstände Fe—O bzw. Fe— $H_2O$  liegen zwischen 2,00 u. 2,02  $\text{ \AA}$ , die O—O-Abstände in den Oktaedern zwischen 2,69  $\text{ \AA}$  u. 3,64  $\text{ \AA}$ . — Die bei den beiden Kristallen beobachtete vollkommene Spaltbarkeit nach



(0 1 0) erklärt sich durch die schwachen  $H_2O-H_2O$ -Bindungen zwischen den komplexen Bändern in dem Gitter. (Acta crystallogr. [London] 3. 1—6. Jan. 1950. Tokyo, Univ., Mineralogical Inst.)

GOTTFRIED. 373

Y. Takéuchi, Takéo Watanabé und T. Ito, *Die Kristallstruktur von Warwickit, Ludwigit und Pinakolith*. Vff. bestimmen die Kristallstrukturen von Warwickit (I),  $(Mg,Ti)B_2O_6$ , Ludwigit (II),  $(Mg, Fe)_4B_2O_8(MgO)_2$ , u. Pinakolith (III),  $(MgMn_2)B_2O_8(MgO)_2$ , vollständig mit Hilfe von WEISSNER-BUERGER u. Schwenkaufnahmen. Dabei werden folgende Daten erhalten: I: Raumgruppe  $V_h^0$ -Pnam, orthorhomb. Zelle mit  $a = 9,2$ ;  $b = 9,4$ ;  $c = 3,01 \pm 0,01$  Å;  $Z = 2$ ; II: Raumgruppe  $V_h^0$ -Pbam; orthorhomb. Zelle mit  $a = 9,1$ ;  $b = 12,4$ ;  $c = 3,05 \pm 0,02$  Å;  $D. = 3,86$ ;  $Z = 2$ ; III: Raumgruppe  $C_{2h}^2$ -P 2<sub>1</sub>/m; monokline Zelle mit  $a = 5,36 \pm 0,05$ ;  $b = 5,98 \pm 0,02$ ;  $c = 12,73 \pm 0,04$  Å;  $\beta = 120^\circ 34'$ ;  $Z = 2$ . Mit Hilfe der „trial and error“-Meth. werden die Koordinaten sämtlicher Atome bestimmt. Die Strukturen der 3 Mineralien sind untereinander nahe verwandt. Sie enthalten ähnlich gebaute Schichten oder Bänder von O-Atomen. Die morphotrop. Beziehungen werden eingehend diskutiert. (Acta crystallogr. [London] 3. 98—107. März 1950. Tokyo, Univ., Mineralog. u. Geolog. Inst.)

B. REUTER. 373

Anders Byström und Ann Marie Byström, *Die Kristallstruktur von Hollandit, den verwandten Manganoxymineralien und  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. Hollandit, Kryptomelan, Coronadit u.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>* bilden eine isostrukturelle Reihe der allg. Formel  $A_{2-y}B_{8-z}X_{10}$ , wobei A große Ionen wie  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  u.  $K^+$ , B kleine oder mittelgroße Ionen wie  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  u. X in den untersuchten Fällen  $O^{2-}$ - oder  $OH^-$ -Ionen sind. Die Variable y in der allg. Formel schwankt zwischen 0,8 u. 1,3 u. z zwischen 0,1 u. 0,5. Die Elementarzelle, die 1 Formeleinheit enthält, ist tetragonal oder pseudotetragonal, u. zwar in diesem Falle monoklin. Die Abmessungen der Elementarzelle ändern sich etwas mit der Zus., für die tetragonale Zelle betragen sie etwa  $a = 9,8$  u.  $c = 2,86$  Å. Im Falle der Deformierung wird die kurze Achse die b-Achse der monoklinen Zelle. Der Winkel  $\beta$  weicht um  $0,5-1,5^\circ$  von  $90^\circ$  ab, die Differenz  $a-c$  beträgt  $0,1-0,2$  Å. Die Raumgruppe der tetragonalen Zelle ist  $C_{4h}^2-I/4m$  mit den Atomlagen  $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + u. 2-yA$  in 2 (b) mit  $0, 0, \frac{1}{2}$ ;  $8-zB$  in 8 (h) mit  $x_1, y_1, 0; \bar{x}_1, \bar{y}_1, 0; y_1, \bar{x}_1, 0; x_1, x_1, 0$ ; 8 X in 8 (h) mit  $x_2, y_2, 0$  usw.; 8 X in 8 (h) mit  $x_3, y_3, 0$  usw. Für eine Hollanditprobe werden dabei folgende Parameter gefunden:  $x_1 = 0,348 \pm 0,005$ ;  $y_1 = 0,167 \pm 0,005$ ;  $x_2 = 0,153 \pm 0,010$ ;  $y_2 = 0,180 \pm 0,010$ ;  $x_3 = 0,542 \pm 0,010$ ;  $y_3 = 0,167 \pm 0,010$ . In der Struktur ist das A-Ion von 8 O-Ionen im Abstand von  $2,74$  Å würfelförmig umgeben u. in größerem Abstand ( $3,31$  Å) von 4 weiteren O-Ionen, die quadrat. angeordnet sind, u. zwar in der gleichen z-Ebene wie das A-Ion. Das B-Ion ist von 6 O-Ionen oktaedr. in einem mittleren Abstand von  $1,98$  Å umgeben. (Acta crystallogr. [London] 3. 146—54. März 1950. Stockholm, Univ., Inst. of General and Physical Chem., and Geological Survey of Sweden.)

B. REUTER. 373

D. P. Sserdjutschenko, *Sepiolith im Nord-Kaukasus*. Vff. gibt die chem. Analyse, die opt. Daten u. das therm. Verh. von einem weißen u. einem faserigen Sepiolithen aus dem Nord-Kaukasus. Chem. Zus. der beiden Mineralien (in %):  $SiO_2$  47,22 (bzw. 52,06);  $Al_2O_3$  0,43 (0,69);  $Fe_2O_3$  0,26 (0,89);  $MgO$  20,98 (24,23);  $CaO$  7,90 (1,64);  $CO_2$  6,12 (1,28);  $H_2O^+$  5,98 (14,03) u.  $H_2O^-$  10,82 (5,20). Die röntgenograph. Unters. des bis  $900^\circ$  erhitzten Sepiolithes ergab eine vollständige Umwandlung des Gitters unter Bldg. von Klinoenstatit u. Abscheidung von  $SiO_2$ . Die Genesis der beiden Sepiolithe wird diskutiert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 577—80. 1/12. 1949.)

LEUTWEIN. 380

W. I. Gerassimowski, *Lomonossowit — ein neues Mineral*. In Pegmatitgängen, die zu Sodalith-Syenitgängen gehören, fanden sich tafelige Stücke eines polysynthet. verzwilligten neuen Minerals, Kristalle wurden nicht gefunden. Dieses Mineral erhielt den Namen Lomonossowit u. steht dem Murmanit nahe. Murmanit hat die Formel:  $Na_2Ti_2Si_2O_9 \cdot H_2O$ , Lomonossowit:  $Na_2Ti_2Si_2O_9 \cdot Na_3PO_4$ . D. 3,19, Härte 3—4,  $2V = 56^\circ$ ,  $n_g = 1,778$ ,  $n_m = 1,750$ ,  $n_p = 1,670$ . Die chem. Analyse ergab:  $P_2O_5$  12,84;  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$  3,00;  $TiO_2$  24,43;  $ZrO_2$  2,10;  $SiO_2$  24,07;  $Al_2O_3$  —;  $Fe_2O_3$  2,39;  $Mn_2O_3$  —;  $MnO$  3,17;  $MgO$  0,58;  $CaO$  0,80;  $K_2O$  —;  $Na_2O$  26,09;  $H_2O$ ;  $0,26 H_2O^{+110^\circ}$  —. Auf der Erhitzungskurve ergab sich ein starker endothermer Effekt bei  $900^\circ$ , wahrscheinlich bedingt durch ein Schmelzen des  $Na$ -Phosphats. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 83—86. 1/1. 1950.)

LEUTWEIN. 380

John van N. Dorr, *Das Vorkommen von Sulfiden in den brasilianischen Manganerzen*. Während bisher unter den Geologen keine Einigung über die Entstehung der Mn-Erze des Staates Minas Gerães erzielt werden konnte, in denen nur Silicate, Carbonate u. Oxyde des Mn nachgewiesen waren, spricht der kürzlich erfolgte Nachw. des Vork. von Manganblende (MnS) für hydrothermalen Ursprung. Durch die bei Zers. der Manganblende entstehende  $SO_2$  bzw.  $H_2SO_4$  können andere Mineralien wie Manganspat angegriffen werden. (Ann. Acad. brasil. Sci. 21. 351—52. 31/12. 1949.)

R. K. MÜLLER. 384



## D. Organische Chemie.

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

HS. H. Günthard, T. Gümman und E. Heilbronner, *Interne Valenzkoordinaten organischer Molekeln*. Die von WILSON (C. 1940. II. 2582; 1941. II. 2778) für die Aufstellung der Säkularmatrix zur Berechnung der Normalschwingungen beliebiger Moll. entwickelte Meth. besteht im wesentlichen in der Ausführung der folgenden 2 Schritte: a) An Stelle der  $3N$  cartes. Verschiebungs koordinaten  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ ) eines aus  $N$ -Atomen bestehenden Mol. werden interne Verschiebungs koordinaten  $R_k$  eingeführt. Im allgemeinen Fall existieren  $3N-6$  solcher interner Koordinaten, wobei Formel (1) gilt. Die  $3N-6$ -Beziehungen der Form (1) können als Matrixgleichung (2) geschrieben werden, wobei sich  $B_{ki}$  so in eine Matrix der Dimension  $(3N-6) \times 3N$  umwandeln läßt, daß deren Elemente die Zeilenvektoren  $s_{kt}$  sind (3). Der Index  $k$  bezieht sich dabei auf die innere Koordinate  $R_k$ , der Index  $t$  auf das an der Bldg. von  $R_k$  beteiligte Atom  $t$ . b) Die kinet. Energie  $T$  läßt sich durch die Matrixgleichung (4) als Funktion der Geschwindigkeiten  $R_k$  ausdrücken  $[(\tilde{R}) = \text{Transponierte der Matrix } (R)]$ . Für die Matrix  $(G_{kk'})$  besteht nach WILSON (l. c.) die Beziehung (5), worin  $\mu_t$  die reziproke M. des Atoms darstellt. Die potentielle Energie  $V$  ist definiert durch Formel (6).  $F$  ist die Matrix der Kraftkonstanten. Für die Säkulargleichung ergibt sich die Form (7), worin  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$  ist ( $\nu = \text{Vibrationsfrequenz}$ ). Für die Vektoren  $s_{kt}$  von (3) u. (5) lassen sich allg. Ausdrücke angeben, wenn für die potentielle Energie eines Mol. bestimmte Koordinaten (Valenz-Koordinaten) so eingeführt werden, daß die resultierenden Kraftkonstanten sinnvoll werden. Vf. haben nun die Vektoren  $s_{kt}$  für eine Reihe von Valenzkoordinaten berechnet, mit deren Hilfe sich die Deformationen beliebiger, keine Ringe enthaltender, organ. Moll. beschreiben lassen. Die Moll. werden aus einer Anzahl von Bauelementen zusammengesetzt gedacht, wobei versucht wird, diese Bauelemente so zu definieren, daß die resultierenden Kraftkonstanten eine anschauliche Bedeutung besitzen, nämlich mit Veränderungen von Bindungslängen u. Valenzwinkeln, sowie mit Verdrehungen von Bindungen verknüpft sind. Wie ein Mol. in derartige Elemente zerlegt werden kann, wird an einigen Massensystemen mit  $N = 2-6$  ( $N = \text{Zahl der Massen}$ ) gezeigt. Für Massensysteme mit  $N = 2, 3, 4, 5$  bzw. 6 beträgt die Zahl der nötigen inneren Valenzkoordinaten 1, 3, 6, 9 bzw. 12, wobei verschied. Typen unterschieden werden. Bzgl. der Definition der einzelnen inneren Valenzkoordinaten

$$(1) R_k = \sum_{i=1}^{3N-6} B_{ki} x_i \quad (2) (R_k) = (B_{ki}) (x_i) \quad (3) \begin{matrix} (B_{kt}) = (s_{kt}) \\ (3N-6 \times 3N) \quad (3N-6 \times 3N) \end{matrix}$$

$$(4) 2T = (\tilde{R}_k) (G_{kk'})^{-1} (R_k) \quad (5) (G_{kk'}) = \left( \sum_{t=1}^N \mu_t s_{kt} s_{kt}' \right) \quad (6) 2V = (\tilde{R}_k) (F_{kk'}) (R_k)$$

$$(7) |(F_{kk'}) - \lambda (G_{kk'})^{-1}| = 0$$

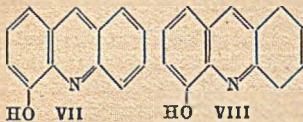
ten sowie der Zusammenstellung der für sie berechneten Vektoren  $s_{kt}$  vgl. das Original (Helv. chim. Acta 32. 1784-95. 1/8. 1949. Zürich, ETH.) CORTE. 400

A. S. Carson und H. A. Skinner, *Kohlenstoff-Halogens-Bindungsenergien in Acetylhalogeniden*. Aus calorimet. Messungen der Hydrolysewärmern der Acetylhalogenide u. den bekannten Bildungswärmern für die Halogenwasserstoffe u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in wss. Lsg. ergeben sich die folgenden Bildungswärmern  $Q_t$  in kcal/Mol für die fl. Verbh.:  $\text{CH}_3\text{COF} = 110,6$ ;  $\text{CH}_3\text{COCl} = 65,8$ ;  $\text{CH}_3\text{COBr} = 53,9$ ;  $\text{CH}_3\text{COJ} = 39,7$ . In Verb. mit dem wahrscheinlichsten Wert für das Acetylradikal  $Q_t = 11,3$  folgen hieraus für die Dissoziationsenergien der C-Halogen-Bindung in den Acetylhalogeniden in der obigen Reihenfolge die Werte 110,0; 76,7; 62,0; 46,0 kcal. Die Werte werden mit teilweise vorliegenden weniger genauen Literaturwerten verglichen, die aus kinet. Daten abgeleitet sind, sowie mit den Dissoziationsenergien der Methylhalogenide. Für C-F in  $\text{CH}_3\text{F}$  läßt sich eine Bindungsenergie von ca. 105 kcal erwarten. (J. chem. Soc. [London] 1949. 936-39. April. Manchester, Univ.) REITZ. 400

Harry Irving, E. J. Butler und M. F. Ring, *Sterische Hinderung in der analytischen Chemie*. 1. Mitt. MERRITT u. WALKER (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. [1944.] 387) haben gefunden, daß 8-Oxy-2-methylchinolin im Gegensatz zu anderen Oxinderivv. mit Al keinen Nd. gibt u. haben diesen Umstand auf dessen erhöhten Molekülmfang zurückgeführt. Um die sich hieraus ergebenden Folgerungen zu prüfen, haben Vf. 8-Oxy-2-methylchinolin (I), 8-Oxy-5-methylchinolin (II), 8-Oxy-6-methylchinolin (III), 8-Oxy-7-methylchinolin (IV), 8-Oxy-2,4-dimethylchinolin (V), 8-Oxy-2-phenylchinolin (VI), 1-Oxyacridin (VII) u. 9-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroacridin (VIII) dargestellt u. die Empfindlichkeit ihrer Rkk. gegenüber Al u. anderen Metallen mit der von Oxin verglichen. In 3 Testlsgg. vom  $\mu_{\text{H}}$  5,2, 8,4 u. 12,4 wurden bei einer Konz. der organ. Verb. von 0,00323



Mol/Liter für jede Kombination die kleinste Metallkonz., die einen wahrnehmbaren Nd. ergab, u. die größte Metallkonz., die gerade keinen Nd. ergab, bestimmt. In Übereinstimmung mit MERRITT u. WALKER (l. c.) zeigt sich, daß I mit Al keinen Nd. liefert. Da die anderen Methyloxine (II, III u. IV) jedoch Ndd. ergeben, so kann die Sonderstellung von I nicht auf eine allgemeine Zunahme der Molekülgröße zurückgeführt werden. Da V, VI, VII u. VIII mit Al ebenfalls keine unlösl. Komplexe liefern, während sie



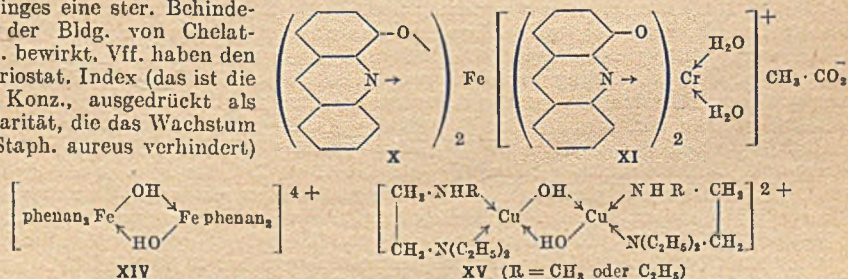
mit anderen 2- u. 3 wertigen Kationen unlösl. Komplexe geben, so ist daraus zu schließen, daß dieser spezif. Effekt durch die Substitution an dem dem N-Atom benachbarten Atom bedingt, ist. In der nachst. Tabelle sind die Empfindlichkeitskoeffizienten  $p_L$  (definiert als  $p_L = -\log_{10}$  der Grenzkonz. in g-Äquivalenten pro Liter) der untersuchten Kombinationen widergegeben, wobei die Werte für die Testlsg. herangezogen wurden, in der die größte Empfindlichkeit beobachtet wurde. (Die Werte für Oxin u. dessen Derivv. können

	Al <sup>+++</sup>	Cr <sup>+++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Cu <sup>++</sup>	Zn <sup>++</sup>	Ga <sup>+++</sup>	mittlerer p <sub>L</sub> -Wert ohne Al	p <sub>L</sub> -Wert mit Al
Oxin .....	3,3	3,0	4,0	4,5	4,5	4,0	4,1	3,9
2-Methyloxin .....	o. Nd.	4,0	4,3	4,5	4,5	4,0	4,3	—
5-Methyloxin .....	4,0	4,0	4,3	4,5	3,5	4,0	4,1	4,1
6-Methyloxin .....	4,3	3,7	4,3	4,5	4,2	4,3	4,2	4,2
7-Methyloxin .....	4,3	4,7	4,3	5,3	4,2	4,3	4,6	4,5
2-Phenyloxin .....	o. Nd.	4,3	4,3	4,5	4,2	4,3	4,4	—
1-Oxyacridin .....	o. Nd.	4,5	4,5	4,5	4,5	4,9	4,0	—
9-Oxytetrahydroacridin	o. Nd.	4,5	4,5	4,5	4,5	4,8	4,0	—

nicht direkt mit denen der Acridine verglichen werden, da diese 2:1-Komplexe bilden; die Zus. der VI-Komplexe wurde nicht bestimmt.) Die  $p_L$ -Werte der Oxinderivv. weichen nur wenig vom Mittelwert ( $p_L = 4,2$ ) ab; die größere Empfindlichkeit von IV führen Vff. auf einen ster. Effekt zurück. Die Einführung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in irgendeiner Stelle des Oxinskeletts bewirkt nur eine geringe allgemeine Zunahme der Empfindlichkeit, die ebenso wie die von VI, VII u. VIII mit dem erhöhten Mol.-Gew. u. der verminderten Löslichkeit dieser Reagenzien in Verb. gebracht werden kann. Während die Oxinkomplexe 2wertiger Elemente oft hydratisiert sind, sind die des 3wertigen Al, Fe, Ga u. In anhydriisch. Die Ga- u. In-Derivv. von I, sowie das Tl(III)-Deriv. von 5,7-Dibrom-8-oxychinolin wurden dargestellt; sie sind anhydr., entsprechen der allg. Formel  $\text{MR}_3$  u. sind in Chlf. löslich. Es ist anzunehmen, daß die 3 heterocyclus. Liganden mit 3wertigen Elementen der Koordinationszahl 6 Chelatringe bilden in Ebenen, die aufeinander senkrecht stehen. Auf Grund ster. Betrachtungen u. unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Al elektropositiver als Ga u. In ist, folgern Vff., daß das abweichende Verh. von Al bzgl. der Nichtbildg. von Komplexen mit 2-Stellung in substituierten Oxinderivv. auf dessen normalerweise geringe Tendenz zur Bldg. derartiger Komplexe zurückzuführen ist, die durch eine zusätzliche Energiebarriere, hervorgerufen durch ungünstige ster. Faktoren, noch weiter vermindert wird. Es ist zu vermuten, daß durch 2-Substituenten, die größer sind als  $\text{CH}_3$ , die durch ster. Faktoren hervorgerufene Energiebarriere genügend groß wird, um die Bldg. von Al-, Cr- u. Ga-Komplexen zu verhindern, während sie die Bldg. der In- u. Tl-Komplexe noch zuläßt. In der gleichen Weise ist die Bldg. unlösl. Al-Komplexe mit VII u. VIII ster. behindert. Eine Bestätigung ihrer Annahmen sehen Vff. in der Beobachtung von FREEMANN u. LIONS (Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 74 [1940.] 520), wonach Ferro- u. Ferrionen mit VII den gleichen 2:1-Komplex liefern; vermutlich erlaubt die ster. Hinderung nicht die Bldg. des erwarteten 3:1-Komplexes u. es tritt Red. der Ferrionen durch das phenol. Reagens unter Bldg. von X ein. Desgleichen ist die Nichtexistenz eines 3:1-Komplexes mit Chromionen zu erwarten; hierbei bildet sich wegen der schwierigen Reduzierbarkeit von Cr(III) zu Cr(II) ein Komplex, der als XI formuliert werden kann. Die aus Al u. I, sowie aus Al in Ggw. unzureichender Mengen Oxin gebildeten lösl. Komplexe können ähnlich gebaut sein. Daß gewisse Metalle mit I unter Protonverschiebung reagieren, kann durch elektrometr. Titration gezeigt werden. In Übereinstimmung mit FREEMANN u. LIONS (l. c.) fanden Vff., daß Al u. Bi nicht durch VII gefällt werden, erhielten jedoch mit Sn(II) einen orangefarbenen Nd. in heißen Testlsgg. ( $p_H$  5,2 u. 8,4). VIII liefert gelbe Komplexe mit Bi(III), Pb(II), Hg(II), Co(II) u. Ni(II) u. einen schwarzen Nd. mit Ag(I). Der anhydr. Zn-Komplex,  $\text{Zn}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON})_2$ , wurde leicht rein erhalten. Ga wird durch VII unvollständig gefällt u. die Zus. des bas. Nd. entspricht der Formel  $[\text{Ga}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . — Die Beziehung zwischen Oxin u. VII ist in Parallele zu setzen mit der zwischen Picolinsäure (XII) u. Chinoldinsäure (XIII). Während XIII mit 2wertigen Metallen n. 2:1-Komplexe bildet, werden die Komplexe mit Al u. Cr als „bas.“ beschrieben (vgl. FLAGG, „Organic Reagents“, New York, 1948). XII andererseits bildet mit Fe(III), Cr(III) u.



Co(III) die erwarteten 3:1-Komplexe vom Typus  $M(C_6H_4O_2N)_3$ , sowie bas. Komplexe wie  $Fe(C_6H_4O_2N)_2OH$ . Eine Verb. mit Al ist bisher offenbar nicht beschrieben u. eine Unters. der Komplexe 6-substituierter Picolinsäuren oder 3-substituierter Isochinolin-1-carbonsäuren, die den Einfl. ster. Faktoren auf die Komplexbldg. enthüllen sollten, nicht veröffentlicht worden. — Während soweit das Nichtauftreten eines Nd. der erwarteten Zus. das einzige Anzeichen für das Wirken ster. Faktoren in den speziellen Beispielen der ungeladenen Innerkomplexe bietet, können gleicherweise ster. Faktoren die Bldg. oder Stabilität hydrophiler Komplexe mit Netzladung, bei denen die einfache Löslichkeitsdiagnostik versagt, stark beeinflussen. Einen derartigen Fall sehen Vff. in den Rkk. von Polypyridylen u. o-Phenanthrolinen mit Fe(II)-Ionen. Während 2,2'-Dipyridyl u. o-Phenanthrolin rote Komplexe liefern, vermindert ster. Hinderung die Farbintensität beim 3,3'-Dimethyl-2,2'-dipyridyl, 6-substituierten 2,2'-Dipyridylen bzw. 2-Methyl-1,10-phenanthrolin u. verhindert die Komplexbldg. vollständig bei vielen 6,6'-disubstituierten 2,2'-Dipyridylen, 2,2'-Chinolylpyridin u. 2,2'-Dichinolylen. — Wo die 3:1-Komplexbldg. ster. behindert ist, ergeben sich außer der oben erwähnten Bldg. von XI noch andere Möglichkeiten. So wird  $[Fe\text{ phenan}_3]^{+++}$  (phenan = o-Phenanthrolin) nur schwer zum  $[Fe\text{ phenan}_3]^{+++}$  oxydiert (wobei das Oxydationspotential der reversiblen Umwandlung 1,14 V beträgt), während jedoch o-Phenanthrolin mit Fe(III) nicht diese Verb. liefert, sondern den binuklearen Komplex XIV; analog reagiert Cu(II) mit Äthylendiamin, N-Methyl- u. N,N'-Diäthyläthylendiamin unter Bldg. des n. 2:1-Komplexes, während mit N-Methyl- oder N-Äthyl-N'-diäthyläthylendiamin der binukleare Komplex XV entsteht. — Die Tatsache, daß o-Nitrosophenole u. Dialkylglyoxime spezif. Reagenzien für die so nahe verwandten Elemente Co u. Ni sind, wird damit erklärt, daß die an sich im Vgl. mit den Ni(II)-Komplexen instabileren Co(II)-Komplexe durch das phenol. Reagens leicht zum Co(III) oxydiert werden, das weit stabilere Komplexe bildet, während andererseits Ni mit Dimethylglyoxim (dmg) den unlösl. Komplex  $[Ni(dmg)_2]$  bildet, der keine Netzladung trägt, während der entsprechende Co(II)-Komplex ein ungepaartes 5d-Elektron besitzen würde; nach Oxydation zu Co(III) wird die Bldg. eines Triskomplexes mit dmg offenbar ster. verhindert u. es entstehen lösl. Komplexe vom Typus  $[Co(dmg)_2(NH_3)_2]^+Cl^-$ . — ALBERT u. Mitarbeiter (Brit. J. exp. Pathol. 28. [1947.] 69) haben die Hypothese aufgestellt, daß die bakteriostat. Wrkg. gewisser Arzneimittel auf ihre Fähigkeit zur Bldg. von Chelatverb. mit bestimmten Spurenmetallen, die in Enzymsystemen vorkommen, zurückzuführen sei, wodurch der Stoffwechsel des Bakteriums beeinflußt wird. Sie zeigten, daß I, VII u. 1-Oxyphenazin weniger wirksam waren als Oxin u. vermuteten, daß Substitution an dem dem N-Atom benachbarten C-Atom des Oxinringes eine ster. Behinderung der Bldg. von Chelatverb. bewirkt. Vff. haben den bakteriostat. Index (das ist die klin. Konz., ausgedrückt als 1/Molarität, die das Wachstum von Staph. aureus verhindert)



einer Verb. untersucht u. folgende Werte gefunden: Oxin = 102400, I = 51200, III = 51200, IV = 51200, VI = 12800, VII = 12800, VIII = 102400. Gegenüber Bact. coli sind Oxin u. seine Analogen relativ unwirksam. 4-[o-Oxyanilo]-pentanon-2,  $C_{11}H_{13}O_2N$ , durch Kochen von Acetylaceton mit o-Aminophenol; aus wss. A. Nadeln, F. 184°; Verss., die Verb. in V zu überführen, schlugen fehl. V wurde in geringer Ausbeute durch Alkalischnmelze des Sulfonierungsprod. von 2,4-Dimethylchinolin (aus Anilin u. Acetylaceton) erhalten. — 8-Oxy-2-phenylchinolin (VI),  $C_{15}H_{11}ON$ , durch Zugeben einer äther. Oxinlsg. zu einer äther. Li-Phenylsbg. bei 0° u. anschließende Hydrolyse mit W.; nach Dest. bei n. Druck (Kp. 320–325°) aus Methanol schwach gelbe Platten, F. 58–59°; Pikrat, aus A. gelbe Nadeln, F. 158–159°. Durch Decarboxylierung von 8-Oxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäure hergestelltes VI ergab aus A. Nadeln vom F. 85,5°. Beide Präpp. ergeben das gleiche Pikrat u. sind wahrscheinlich polymorph. — 1-Methoxyacridon,  $C_{14}H_{11}O_2N$ , durch Kochen von 2-Methoxydiphenylamin-2'-carbonsäure mit  $POCl_3$  u. anschließende Hydrolyse des gebildeten 5-Chlor-1-methoxyacridins durch Kochen mit 5% ig. HCl; aus 50% ig. Essigsäure Nadeln, F. 284–285°. Durch Erhitzen mit 75% ig.  $H_2SO_4$  u. verschied.  $H_2SO_4$ -Essigsäuregemischen auf 105° konnte der Ringschluß nicht erreicht werden,



u. beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  entstand ein gelbes Prod. (aus 50% ig. wss. Essigsäure, F. 293°), dessen Eig. mit der von ULLMANN (Liebigs Ann. Chem. 355. [1907.] 342) als „9-Methoxyacridin“ beschriebenen Verb. übereinstimmen, dessen Analyse jedoch Werte gibt, die etwa denen einer Methoxyacridonmonosulfosäure entsprechen. — 1-Methoxyacridin, durch Red. vorst. Verb. in Amylalkohol mit Na u. Oxydation des entstandenen 1-Methoxyacridans mit  $2nAgNO_3$ ; aus wss. A. hellgelbe Nadeln, F. 130°. Kochen mit HBr (D. 1,48) ergab 1-Oxyacridin (VII), aus 75% ig. A., F. 116—117°. — 9-Oxy-1.2.3.4-tetrahydroacridin (VIII),  $C_{13}H_{13}ON$ ; durch Hydrolyse des Methyläthers mit HBr; aus A.-W. Nadeln, F. 89—90°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1489—98. Juni. Oxford, South Parks Road, Inorganic Chemistry Labor.) CORTE. 400

H. Irving, S. J. H. Cooke, S. C. Woodger und R. J. P. Williams, *Untersuchungen an Dithizon*. 2. Mitt. *Dithizon als einbasische Säure*. (1. vgl. C. 1950. I. 1641.) Das gelbe Dithizonion (Diphenylthiocarbazonion) bildet mit Silberionen wasserunlös. Komplexe, die sich in einer einphasigen Mischung von  $H_2O-C_2H_5OH-CHCl_3$  lösen. Die Lsgg. gehorchen dem BEERSCHEN Gesetz. Die Acidität der Lsgg. liegt zwischen Methylrot u. Bromthymolblau,  $pK$  5,25  $\pm$  0,15. Aus der Best. der Verteilungskoeffizienten zwischen Lsgg. in wss. Alkali u. organ. Lösungsmitteln ergibt sich im  $pH$ -Bereich von 3—14 beim Vgl. gegen dissoziiertes Dithizon, daß es sich um eine einbas. Säure handelt. Anzeichen für weitere Dissoziation konnten nicht gefunden werden. Mol.-Gew.-Bestimmungen bestätigten die Annahme, daß in verd. Lsgg. keine Assoziation vorliegt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1847—55. Juli. Oxford, Inorganic Chem. Labor.) W. ALBRECHT. 400

J. W. Baker, *Reaktionsfähigkeit von  $\alpha$ -Methylengruppen in definitiven Systemen*. 3. Mitt. *Die Prins-Reaktion mit Alkylen und  $\alpha$ -Methylstyrol*. Vf. weist im Anschluß an seine Arbeit mit vorst. Titel (C. 1949. I. 180) auf die Arbeit von OLSEN (C. 1946. I. 721) u. die vermutliche Identität der bei beiden Verff. gewonnenen Reaktionsprodd. hin: Trimethylenglykoldiacetat u. Pentaglycerintriacetat (I),  $CH_3C(CH_2OCOCH_3)_3$ ,  $Kp_{11}$  151,5 bis 151,8°, das zum 2-Methyl-2-oxymethylpropandiol-(1.3) (II), F. 199—200°, hydrolysiert wird. Die Fraktion  $Kp_{0,8}$  123—126° wird als unreines I,  $C_{11}H_{16}O_6$ , angesehen, das bei der Hydrolyse II,  $C_5H_{12}O_8$ , F. 197° gibt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 770. März. Leeds, Univ.) REISNER. 400

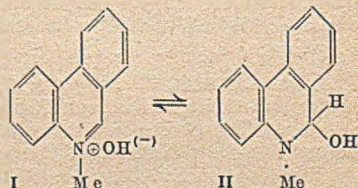
Murray M. Sprung und Matthew T. Gladstone, *Untersuchung einiger Kondensations von o-Methylolphenol*. Es wurden Kondensations-Rkk. von o-Methylolphenol (Saligenin) (I) mit sich selbst, mit Phenol (II) u. mit Resorcin (III) ohne bzw. in Ggw. bas. Katalysatoren bei 98,5—130,5° untersucht, wobei als Analysenmeth. die bereits früher (vgl. SPRUNG, C. 1942. I. 1361) beschriebene Bromierung mit  $KBrO_3-KBr$  u. HCl diente; diese wurde so abgewandelt, daß quantitative Bromierung an unsubstituierten o- u. p-Stellungen erreicht wurde unter gleichzeitiger quantitativer Eliminierung o- u. p-ständiger Methylolgruppen u. Überbromierung vermieden wurde, wenn reaktionsfähige Methylengruppen zugegen sind. Die nichtkatalysierte Selbstkondensation von I ohne Lösungsm. bzw. in Pinakol ist eine Rk. von offenbar 2. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von ca. 20 kcal/Mol.; Reaktionsprod. ist 2,2'-Dioxydibenzyläther (Salireton) (IV). In Ggw. katalyt. Mengen Triäthanolamin ist die Rk. dagegen eher 1. als 2. Ordnung u. es entsteht nicht mehr IV, sondern eine sirupöse Fl., die sich allmählich in ein festes Harz umwandelt. Unter der Annahme, daß in den Anfangsstadien nur vernachlässigbar kleine Mengen höhermol. Reaktionsprod. neben dem dimeren (Methyloldioxydiphenylmethan) vorhanden sind, berechnet sich eine Aktivierungsenergie von ca. 18,5 kcal/Mol. Zusatz von 1—3 Mol Pinakol pro Mol I bewirkt keine merkliche Änderung der Reaktionsordnung, doch liegt ein definierter Lösungsmittelleinfl. vor, da die spezif. Geschwindigkeitskonstante nicht auf die Lösungsmittelkonz. 0 extrapoliert werden kann. Verss. mit anderen alkal. Katalysatoren (NaOH u. Tetraäthylammoniumhydroxyd) ergeben, daß die Geschwindigkeit der alkal. Kondensation von I im wesentlichen unabhängig von der Basenstärke u. innerhalb gewisser Grenzen auch von der Basenkonz. ist. In Ggw. bas. Katalysatoren konnte kein Anzeichen für die Bldg. von IV gefunden werden, so daß also die Diphenylmethanbindungen direkt gebildet werden. Wurde I auf 98,5° erhitzt, bis sich eine gewisse Menge IV gebildet hatte, u. erst dann der bas. Katalysator zugesetzt, so war die Reaktionsgeschwindigkeit etwas niedriger als die, die normalerweise beobachtet wurde; das anwesende IV wirkt also nur als Verdünnungsmittel. I reagiert mit II ohne Katalysator nur sehr langsam in einer Rk. 2. Ordnung; Reaktionsprod. ist vermutlich ein Gemisch isomerer Dioxydiphenylmethane. In Ggw. von Triäthanolamin ist die Rk. auch noch 2. Ordnung, wenn bereits mehr als 50% I umgesetzt sind; die Aktivierungsenergie beträgt 31,5 kcal/Mol. I reagiert mit sich selbst schneller als mit II; würde jedoch II lediglich als Verdünnungsmittel wirken, so sollte Zusatz von Katalysator die Reaktionsordnung ändern, was jedoch nicht der Fall ist, da die Rk. von I mit II in allen



Fällen 2. Ordnung ist. Katalysatoren haben nur geringen Einfl. auf die Reaktionsgeschwindigkeit u. Verdoppeln der Phenolkonz. verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, sondern verlangsamt sie. Die Rk. von I mit III ist unter allen untersuchten Bedingungen (mit u. ohne Katalysator bzw. mit u. ohne Verdünnungsmittel) 2. Ordnung; Reaktionsprod. ist in allen Fällen ein *Trioxydiphenylmethan* (aus Äthylchlorid, F. 203,5 bis 204,5°), wahrscheinlich das 2.4.2'-Isomere. Die spezif. Geschwindigkeitskonstante der nichtkatalysierten, unverd. Rk. ist nur 8mal größer als die der Rk. mit II u. nur doppelt so groß wie die bei der Selbstkondensation von I. Zusatz von Triäthanolamin hat prakt. keinen Einfl. auf die Rk. (in Pinakol). In Ggw. von 2 Mol. Pinakol pro Mol Reaktionspartner beträgt die Geschwindigkeit  $\frac{1}{3}$  der der Rk. ohne Verdünnungsmittel. In Pinakol ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konz. von I bzw. III 1. Ordnung. (J. Amer. chem. Soc. **71**, 2907—13. Aug. 1949. New York, Schenectady 5, General Electric Co.)  
CORTE. 400

Ernest F. Pratt und J. Daniel Draper, *Reaktionsgeschwindigkeiten bei Destillation*. 1. Mitt. *Die Verätherung von Phenylcarbinolen und die Umätherung ihrer Äther*. Die Äther aus *Butylalkohol* (I), *Benzylalkohol* (II), *Benzhydrol* (III) u. *Triphenylcarbinol* (IV) werden durch Kochen der Komponenten in Bzl. in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure (0,00025—0,0020 Mol/Liter) dargestellt bei gleichzeitiger Best. des durch azeotrope Dest. abgetrennten Reaktionswassers. Daraus werden unter der Voraussetzung, daß es sich bezüglich eines der Alkohole um eine Rk. erster Ordnung handelt, Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet. [I—IV: a (= Ätherausbeute) 93%, b (= Katalysatorkonzentration in Mol/Liter) 0,0005, c (= Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Minuten<sup>-1</sup> · 10<sup>-3</sup>) 32,0; a = —, b = 0,00025, c = 11,8; II—IV: a = 90%, b = 0,00025, c = 43,2; I—III: a = 93%, b = 0,0020, c = 2,49; II—III: a = 96%, b = 0,0020, c = 10,4; III—III: a = 95%, b = 0,0020, c = 25,6.] Die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten werden als Folge der verschied. Basizität der Alkohole u. damit verschieden weitgehender Desaktivierung des Katalysators gedeutet. Bei IV spielt auch ster. Hinderung eine Rolle. Die Verätherung von I mit II u. II mit III erfolgt unter weitgehender Alkylierung des Lösungsmittels. (J. Amer. chem. Soc. **71**, 2846—49. Aug. 1949. College Park, Univ. of Md., Dep. of Chem.)  
SALFELD. 400

D. Magrath und J. N. Phillips, *Die Ionisierung einer quaternären Phenanthridinbase*. Die Ionisierungskonstante drückt das Gleichgewicht zwischen I u. dem entsprechenden nicht ionisierten Carbinol (II) aus. Die Ionisation entspricht nach GOLDACRE u. PHILLIPS dem Typ der Triphenylmethane u. der quaternären Acridinbasen. Die Konstanten wurden nach GOLDACRE u. PHILLIPS gemessen u. für *10-Methylphenanthridiniumchlorid* zu  $10,4 \pm 0,2$  u. für *9.10-Dimethylphenanthridiniumchlorid* zu  $10,1 \pm 0,2$  bestimmt. Hergestellt werden diese Verb. aus den entsprechenden Jodiden durch Behandlung mit frischgefälltem AgCl. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1940. Juli. Sydney, Univ.)  
J. FISCHER. 400



Nelson T. Williams und Harry Essex, *Der Einfluß elektrischer Felder auf die Zersetzung von Äthan durch  $\alpha$ -Teilchen*. Nach der C. 1949. II. 831 beschriebenen Meth. untersuchten die Vff. die Zers. von  $C_2H_6$  (I) durch  $\alpha$ -Strahlen bei  $p = 85$  u. 200 mm Druck u. 21°. Als Maß der Zers. diente der nach Kondensation des I mit fl.  $N_2$  übrig bleibende Gasdruck ( $H_2$  u.  $CH_4$ ). Die Bldg. höherer Prodd. wurde nicht untersucht. Die Verss. wurden bei verschied. elektr. Feldstärken E (0—1600 V/cm) durchgeführt, die Versuchsdauer betrug 140—430 Stunden. Die Ionenausbeute  $\beta$  (= Anzahl der gasförmigen Moll. pro Ionenpaar) liegt zwischen 1,5 u. 3. Bei wachsendem E/p steigt  $\beta$  für  $p = 200$  vom Wert 1,5 bei E = 0 bis etwa 1,9 bei E/p = 1,5 an, bleibt dann fast konstant, um etwa ab E/p = 6 bes. stark zuzunehmen. Bei 85 mm steigt  $\beta$  ebenfalls ab 1,5 bei E = 0 bis 1,9 bei E/p = 6 schwach an, dann bis E/p = 7,5 sehr steil u. bleibt schließlich bis E/p = 9,5 konstant (= 2,8). Die Ergebnisse werden unter dem Gesichtspunkt der Einw. des elektr. Feldes auf die durch die  $\alpha$ -Strahlen entstandenen verschied. elektr. geladenen Teilchen (z. B. Bldg. von  $C_2H_5^+ + H + e^-$  aus I) diskutiert. (J. chem. Physics **17**, 995—97. Okt. 1949. Syracuse, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)  
FUCHS. 400

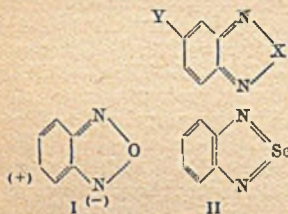
J. H. Goldstein und J. K. Bragg, *Kernquadrupoleffekte in dem Mikrowellenspektrum des asymmetrischen Scheitelmoleküls. Vinylchlorid*. Durchgeführt wurde eine Analyse der beobachteten Hyperfeinstruktur in dem Mikrowellenspektr. des Vinylchlorids auf Grund der von BRAGG (Physic. Rev. [2] **74**, [1948.] 533) für asymmetr. Moll. erweiterten Theorie der Kernquadrupoleffekte in den Molekülspektren. Die Hauptlinien in dem



K-Bandenspekt., die für Quadrupolverschiebung korrigierten Frequenzen sowie die Rotationskonstanten u. der aus ihnen hergeleitete Asymmetrieparameter sind tabellar. zusammengestellt. Die Übergänge wurden auf der Grundlage eines angenommenen ebenen Modells für das Mol. identifiziert u. durch Messen des STARK-Effektes, der relativen Intensitäten, des Temperaturkoeff. der Intensität u. der Isotopenverschiebung verifiziert. Es ergaben sich für die Frequenzen der  $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ -Übergänge für  $C_2H_3^{36}Cl$  u.  $C_2H_3^{37}Cl$  22946,3 Mc u. 22485,3 Mc. Die gute Übereinstimmung dieser Werte mit den beobachteten Frequenzen besagt, daß die Abweichung von Planarität sehr klein ist. Berechnet wurden außerdem noch die Werte der Quadrupolquadrupolparameter  $\chi_{aa}$  u.  $\chi_{bb}$ ; die Werte sind tabellar. wiedergegeben. (Physic. Rev. [2] 75. 1453. 1/5. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) GOTTFRIED. 400

R. W. Hill und L. E. Sutton, *Die Dipolmomente einiger semiionischer Verbindungen*. Vortrag. Für Sydnor-Derivv. nebenst. Konst. (vgl. EARL u. Mitarbeiter, C. 1935. II. 3233; 1948. I. 65) ermitteln Vff. die folgenden Dipolmomente  $\mu$ : 1. R = Phenyl,

2. R = p-Chlorphenyl, R' = H,  $\mu$  5,01; 3. R = p-Tolyl, R' = H,  $\mu$  6,89; 4. R = Phenyl, R' = Br,  $\mu$  6,42; 5. R = Phenyl, R' = CH<sub>3</sub>,  $\mu$  6,56; 6. R = Benzyl, R' = H,  $\mu$  6,27; 7. R = Phenyl, R' = Phenyl,  $\mu$  6,61; 8. R = p-Chlorphenyl, R' = Phenyl,  $\mu$  5,17; 9. R = Cyclohexyl, R' = H,  $\mu$  6,7. Aus dem Vgl. der Momente von Chlorbenzol, 1 u. 2, sowie 7 u. 8 folgt, daß die Bindungen R—N nahezu in der Ebene des Sydnor-Ringes liegen. Nach einer kurzen bindungstheoret. Betrachtung wird aus der Koplanarität der Ringe geschlossen, daß Strukturen mit der Gruppierung  $R-N \begin{smallmatrix} \swarrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$  von größerer Bedeutung sind, als Strukturen mit der Gruppierung  $R-N \begin{smallmatrix} \swarrow \\ \nearrow \end{smallmatrix}$ . — Als weiteres Beispiel solcher Verb. bestimmen Vff.  $\mu$  von Benzofurazan-Derivaten. Die Berechnung von  $\mu$  aus den Differenzen der Elektronegativität von O, S u. Se unter gewissen Annahmen führen zu anderen Zahlenwerten u. geringeren Unterschieden von  $\mu$ . Vff. nehmen an, daß bei den O-Verb. Strukturen wie I u. bei den Se-haltigen Verb. Strukturen wie II vorkommen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 244—48. Mai/Juni 1949. Oxford.) L. LORENZ. 400



Y = H, X = O, $\mu = 4,03$
Y = H, X = S, $\mu = 1,73$
Y = H, X = Se, $\mu = 0,94$
Y = Cl, X = O, $\mu = 2,88$
Y = Cl, X = S, $\mu = 0,84$
Y = Cl, X = Se, $\mu = 0,5$

Jean Blandin, *Wirkung des Magnetfeldes auf die Kristallisation von  $\beta$ -Naphthol*. Im horizontalen Magnetfeld von 15000 Gauß krist. eine wss. gesätt. Lsg. von  $\beta$ -Naphthol auf einer Glasscheibe in Stäbchenform in Richtung von 75° zur Achse der maximalen magnet. Suszeptibilität aus. Dieser Winkel ist für  $\beta$ -Naphthol charakterist. u. kann zum qualitativen Nachw. desselben dienen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 1015—16. 14/11. 1949.) STEIL. 400

J. Shorter und F. J. Stubbs, *Der additive Effekt von Substituenten auf die Stärke der Benzoesäure*. (Vgl. C. 1949. II. 961.) Zunächst wird die freie Dissoziationsenergie von 18 monosubstituierten Benzoesäuren ( $-RT \ln K$ ) auf die der einfachen Benzoesäure, gleich Null gesetzt, bezogen. — An 51 disubstituierten Benzoesäuren wird dann gezeigt, daß deren gemessene freie Dissoziationsenergien sich ziemlich genau als Summe der oben gegebenen Abweichungen, hervorgerufen durch die entsprechenden monosubstituenten, berechnen lassen. Bei Angabe in cal/Mol differieren die gemessenen u. berechneten Werte im allg. nur um 5%. — Bei drei- u. vierfach substituierten Benzoesäuren treten dann größere Abweichungen vom Prinzip der Additivität auf, wenn mehrere Methylgruppen eingeführt worden sind. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1180—83. Mai. Oxford, Univ., Physic. Chem. Labor.) E. SEIDEL. 400

J. H. Simons, *Das elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen*. 1. Mitt. *Das allgemeine Verfahren und dessen Anwendung auf Stickstoff-Verbindungen*. Vf. gibt einen Überblick über die von ihm u. BLOCK früher (vgl. C. 1940. I. 516) angegebene Meth. zur Darst. F-haltiger organ. Verb. durch Elektrolyse unter Verwendung von H<sub>2</sub> HF als Lösungsm. für die zu fluorierende Substanz. Die Kathoden bestehen aus Fe, die Anoden aus Ni. Die angelegte Spannung beträgt nur 5—6 V; bei höheren Spannungen wird F entwickelt, das explosionsartig mit der organ. Substanz reagieren kann. Die Stromdichte beträgt 0,02 A/cm<sup>2</sup>. Die Temp. wird im allg. durch äußere Kühlung mit Eis auf etwa 0° gehalten, doch kann auch bei höheren Temp. (u. Drucken) gearbeitet werden. Das Hauptfluorierungsprod. enthält meist die gleiche C-Zahl wie der



KW-stoffrest der Ausgangssubstanz. Beispiele: Durch 700 g HF wurde zunächst zwecks Trocknung des HF bis zur Entw. von F ein Strom geleitet. Dann wurden 120 g *Pyridin* zugegeben u. 76 Stdn. elektrolysiert. An Reaktionsprod. wurden erhalten: 32 g  $NF_3$ , 168 Liter  $H_2$ , 110 g/ $C_5F_{12}$  (Kp. 27—28°) u. 8 g *2-Fluorpyridin* (I). Eine Korrosion wurde nicht festgestellt. Verss. mit I verliefen ganz ähnlich. — Aus 100 g *Chinolin* wurden 22 g  $C_9F_{18}$  (Kp. 117—117,5°) gewonnen. — 205 g  $CH_3CN$  ergaben etwa 70 g  $CF_4$ , geringe Mengen  $CF_3CN$  (II, Kp. —61°) u. „*Hydroäthforan*“,  $C_2F_2H$  (Kp. —47 bis —44°). II setzt sich mit KOH-Lsg. unter Entw. von  $NH_3$  um zu  $CF_3COOK$ . Bei diesen Verss. mit  $CH_3CN$  wurden Korrosionserscheinungen beobachtet. — Nach der Elektrolyse einer Lsg. von 60 g  $Hg(CN)_2$  (III) in 400 g HF trat bei 5,4 V anfangs eine leichte Gasentw. auf, 55 g III blieben unverändert; bei höheren Spannungen (7,4—7,8 V) wurden neben unverändertem III  $H_2$ ,  $CF_4$  u. Hg erhalten. (J. electrochem. Soc. 95. 47—52. Febr. 1949. State College, Pa., Fluorine Labor.) FUCHS. 400

J. H. Simons, H. T. Francis und J. A. Hogg, *Das elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen*. 2. Mitt. *Die Elektrolyse der Lösungen von organischen Substanzen in flüssigem Fluorwasserstoff*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach der dort beschriebenen Meth. wurden folgende Verss. ausgeführt: Bei der Elektrolyse von  $CH_3COOH$  in fl. HF bei 0° u. 12 V entstanden  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CF_4$  u.  $CHF_3$  (letztere im Verhältnis 1 : 2); fluoridierte Essigsäure wurde nicht erhalten. —  $CH_3COCl$  gibt HCl,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $CH_3COF$  u. wahrscheinlich  $CF_3COF$  (nach Umsatz mit NaOH wurde  $CF_3COONa$  nachgewiesen). Die Verss. wurden bei —80° ausgeführt; zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurde NaF zugesetzt. — *Aceton* gab bei 0° gleiche Mengen  $CF_4$  u.  $CHF_3$ . — Bei der Elektrolyse von *Trimethyl-essigsäure* entstanden 120 Liter gasförmige Prodd.;  $\frac{1}{3}$  hiervon var  $CF_4$ , der Rest hauptsächlich  $OF_2$ . — Das aus *n-Propylalkohol* erhaltene Reaktionsgemisch wurde in 3 Fraktionen mit den Siedebereichen —128 bis —75°, —75 bis —25° u. —25 bis 30° zerlegt; die zugehörigen mittleren Mol.-Geww. betragen 119, 138 u. 243 (Gemische aus F-haltigen KW-stoffen). — Aus *n-Amylalkohol* wurden Prodd. erhalten, deren Mol.-Geww. 196 (Kp. 30—45°), 215 (45—60°), 243 (60—100°) u. 340 (100—135°) betragen; außerdem entstand eine dicke braune Fl., unlösl. in W., lösl. in Ae. u.  $H_2SO_4$ . —  $CH_3COOH$  u.  $CH_3COONa$ , gelöst in geschmolzenem KF·3 HF gaben nach der Elektrolyse bei 75° 2 Teile  $CHF_3$  u. 1 Teil  $CF_4$  bei einer Stromausbeute von 40%. — Auf den verschiedenartigen Reaktionsverlauf bei der Elektrolyse bei Verwendung von W. als Lösungsm. einerseits u. von HF andererseits wird hingewiesen. Während z. B.  $CH_3COOH$  in W. die Ionen  $CH_3COO^-$  u.  $H^+$  bildet, liegen im HF als Lösungsm. die Ionen  $CH_3COOH_2^+$  u.  $F^-$  vor; dazu kommt die veränderte Säurestärke der fluoridierten Produkte. Auch Alkohole u. Ketone bilden in HF positive Ionen. (J. electrochem. Soc. 95. 53—55. Febr. 1949.)

FUCHS. 400

J. H. Simons und W. J. Harland, *Das elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen*. 3. Mitt. *Aus fluorwasserstofflöslichen organischen Substanzen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die dort für *n-Amylalkohol* mitgeteilten Verss. wurden unter Verwendung einer größeren Elektrolysezelle wiederholt. Hierbei wurde außer  $CO_2$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$  u.  $C_2F_6$ , deren Mengen im einzelnen nicht bestimmt wurden, ein oberhalb —40° sd. Gemisch erhalten, das in 14 Fraktionen (Kp. der 1. Fraktion von —36 bis —16°, der höchsten 86—110°) zerlegt wurde; von einzelnen Fraktionen wurden die Mol.-Geww. bestimmt zu 197, 238 („*Butforan*“,  $C_4F_{10}$ ), 282 („*Pentforan*“,  $C_5F_{12}$ ) u. 340. Daneben entstand ein in Ae., Aceton, Eisessig,  $CH_3OH$  u.  $H_2SO_4$  lösl., aber in W. u. NaOH unlösl. Polymerisat. — *Valeriansäure* lieferte neben gasförmigen Prodd. ein in 13 Fraktionen zerlegtes Gemisch (Kp. —50 bis 100°) mit den Mol.-Geww. 187, 225, 226, 227, 228, 229, 240 u. 245; ein teerartiges Prod. entstand nicht. — Aus *n-Octylamin* (I) wurden einheitlichere Verb. erhalten als vorher. Die niedriger als 35° sd. Substanzen wurden nicht näher untersucht. Zwischen Kp. 35 u. 125° wurden 7 Fraktionen erhalten, darunter die Mol.-Geww. 344, 422 u. 452. Der Destillationsrückstand konnte in einen in Ae. lösl. u. einen in Ae. unlösl. Anteil zerlegt werden mit einem F-Geh. von 49 bzw. 50,7%; der unlösl. Teil enthielt außerdem Fe (Korrosionsvorgänge an der Fe-Elektrode), ferner 35,6% hydrolysierbares F. (J. electrochem. Soc. 95. 55—59. Febr. 1949.)

FUCHS. 400

J. H. Simons, W. H. Pearson, T. J. Brice, W. A. Ailson und R. D. Dresdner, *Das elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen*. 4. Mitt. *Aus Sauerstoff enthaltenden Verbindungen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die im vorletzten Ref. genannten Verss. mit  $CH_3COOH$  wurden unter Verwendung größerer Substanzmengen wiederholt. Das gasförmige Reaktionsprod. hatte folgende Zus. (in Vol.-%): 67  $H_2$ , 16  $CO_2$ , 2,3  $OF_2$ , 7,7  $CF_4$  u. 1,3  $CHF_3$ . Bei Erniedrigung des mol. HF— $CH_3COOH$ -Verhältnisses von 150 auf 100 nimmt der Anteil von  $CHF_3$  im Vgl. zu dem von  $CF_4$  zu, nimmt aber stark ab,



wenn das Verhältnis nur 15 beträgt. Bei Erhöhung des Druckes von 1 auf 3 at nimmt die CHF<sub>3</sub>-Menge um  $\frac{1}{3}$  ab. — *Propionsäure* gab ein Gasgemisch folgender Zus.: 80 H<sub>2</sub>, 11 CO<sub>2</sub>, 2,6 OF<sub>2</sub>, 0,9 CF<sub>4</sub>, 5,4 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, 0,9 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F u. 0,1 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. — *n-Buttersäure* lieferte H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, OF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>HF<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, ferner höher sd. Prodd. mit einem Mol.-Gew. von 162—201 (17 Fraktionen). — Aus *Adipinsäure* wurden 12 Fraktionen mit einem Mol.-Gew. zwischen 177 u. 294 (entsprechend einem Siedebereich von —160 bis >64°) erhalten. — Aus *Sebacinsäure* entstanden neben gasförmigen Prodd. (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, OF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, u.a. fluorierten KW-stoffen bis zum Mol.-Gew. 200) hauptsächlich C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>18</sub> u. C<sub>5</sub>F<sub>20</sub>. — Weiter wurden erhalten: aus *Pivalinsäure* bes. C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, daneben CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> u. C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>; aus *Benzoessäure* C<sub>5</sub>F<sub>14</sub> u. C<sub>7</sub>F<sub>16</sub>; aus *Fencholsäure* höher sd. Prodd., bes. C<sub>5</sub>F<sub>18</sub> mit Kp. 114—117°; aus *Phenyllessigsäure* 2 Fraktionen vom Mol.-Gew. 348 (Kp. 74—77°, 75% F, 23% C) u. 407 (95—97°, 75,1% F, 23,4% C), wahrscheinlich cycl. F-KW-stoffe mit 7 u. 8 C-Atomen; aus *Cyclohexyllessigsäure* etwa die gleichen Prodd. wie vorher; aus *CH<sub>3</sub>OH* CF<sub>4</sub> u. CHF<sub>3</sub> im Molekularverhältnis 3:2; aus A. CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> u. weitere Prodd. mit dem Mol.-Gew. 100—260; aus *Phenol* nur über 23° sd. Verb. mit dem Mol.-Gew. 288—328; aus *Ae.*, *Äthyl-n-propyläther* u. *Di-n-butyläther* F-KW-stoffe mit einem weiten Siedebereich. (J. electrochem. Soc. 95. 59—64. Febr. 1949.) FUCHS. 400

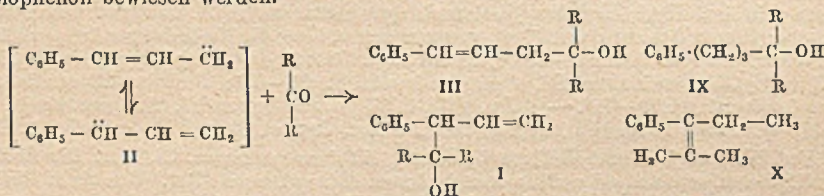
J. H. Simons und R. D. Dresdner, *Das elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen*. 5. Mitt. Aus *Kohlenwasserstoffen*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die in den 4 vorst. Reff. beschriebene Darst. fluorierter KW-stoffe durch Elektrolyse organ., in HF lösl. Substanzen gelingt nicht ohne weiteres bei Verwendung von KW-stoffen als Ausgangssubstanz, da diese zu wenig lösl. sind u. die Lsgg. außerdem den elektr. Strom nicht leiten. Werden aber der Lsg. gewisse Substanzen, welche die Leitfähigkeit erhöhen, zugesetzt, so kann die Fluorierung auch dieser Verb. auf diesem Wege durchgeführt werden. Beispiele: Die Ausgangsmischung bestand aus 160 g *n-Octan* (I), 550 g HF u. 10 g H<sub>2</sub>O; während der Elektrolyse wurden nach u. nach noch 440 g HF u. 60 g H<sub>2</sub>O zugesetzt. Nach dem Transport von 47,3 Faraday wurden 560 Liter Gas erhalten, davon 54 g CF<sub>4</sub> u. 27 g C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>; die höher sd. Prodd. (127 g) hatten ein Mol.-Gew. von 221—444, davon 52,5 g C<sub>5</sub>F<sub>18</sub> (Kp. 102—103°). 50 g Rückstand mit 13,4% F verhielt sich wie eine Säure. Ferner wurde OF<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> entwickelt, u. zwar umso weniger OF<sub>2</sub>, bzw. umso mehr CO<sub>2</sub>, je größer die Wasserkonz. war; bei Erhöhung der Wassermenge nimmt auch die Ausbeute an F-KW-stoffen ab. — Bei Verwendung von CH<sub>3</sub>OH statt W. entstand fast kein OF<sub>2</sub>, aber bes. viel CO<sub>2</sub>, daneben bes. CF<sub>4</sub> u. C<sub>3</sub>F<sub>18</sub>. — Zusatz von CH<sub>3</sub>COOH zu I u. HF ergab wiederum viel CO<sub>2</sub> u. wenig OF<sub>2</sub>, in der Hauptsache aber C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>. — Aus I + HF + *Pyridin* wurden NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>12</sub> u. C<sub>8</sub>F<sub>18</sub> erhalten, ebenso aus I + HF + *2-Fluorpyridin*. — 28 g I + 28 g NaF + 670 g HF ergaben zwar 27 g C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>, daneben aber infolge Korrosion eine größere Menge an Fe- u. Ni-Salzen. Auch bei Anwesenheit von NH<sub>3</sub> u. Hg(CN)<sub>2</sub> entstand C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>. Bei allen diesen Verss. wurde kein freies F<sub>2</sub> festgestellt, höchstens bei höheren Spannungen. (J. electrochem. Soc. 95. 64—67. Febr. 1949.) FUCHS. 400

D. W. Scott, Guy Waddington, J. C. Smith und H. M. Huffman, *Thermodynamische Eigenschaften dreier isomerer Pentene*. (Vgl. TODD u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 1098.) Gemessen werden die Molwärmen u. Verdampfungswärmen von *1-Penten* (I), *2-Methyl-1-buten* (II) u. *2-Methyl-2-buten* (III), deren Reinheitsgrad 99,2—99,7 Mol-% nach der F-Meth. beträgt. Die Molwärmen im idealen Gaszustand sind für I: C<sub>p</sub> = 2,38 + 8,597 · 10<sup>-2</sup> T - 2,324 · 10<sup>-5</sup> T<sup>2</sup>; II: C<sub>p</sub> = 1,66 + 9,198 · 10<sup>-2</sup> T - 3,304 · 10<sup>-5</sup> T<sup>2</sup>; III: C<sub>p</sub> = 3,10 + 7,935 · 10<sup>-2</sup> T - 1,860 · 10<sup>-5</sup> T<sup>2</sup>, für die Verdampfungswärmen werden bei 298,16° angegeben: 6088 ± 5; 6181 ± 8 u. 6468 ± 2 cal/Mol. Die Dampfdrucke wurden zwischen 180 u. 2100 Torr gemessen, es ist: I: log P = 6,85487 - 1049,000/(t + 233,994), II: log P = 6,87314 - 1053,780/(t + 232,788), III: log P = 6,91562 - 1095,088/(t + 232,842). Daraus ergeben sich die Kp.<sub>760</sub> zu 29,97; 31,16 u. 38,57°. Die zweiten Virialkoeff. der Zustandsgleichung P<sub>v</sub> = RT + BP sind für I: B = -0,219 - 0,0530 e<sup>850/T</sup> II: B = -0,410 - 0,0304 e<sup>850/T</sup> u. III: B = -0,107 - 0,0572 e<sup>900/T</sup> mit B in Litern. Die Entropien der idealen Gase bei 298,16° sind: 83,00 ± 0,25; 81,14 ± 0,20 u. 80,90 ± 0,20. Die früher nach der Meth. von KILPATRICK, PROSEN, PITZER u. ROSSINI (vgl. J. Res. nat. Bur. Standards 36. [1946.] 559) abgeschätzten Werte für die Molwärmen u. Entropien zeigen mit den experimentellen Werten sehr gute Übereinstimmung. Aus der statist. Unters. von III ergeben sich hierfür die Enthalpien, Entropien u. Freien Energien von 298,16 bis 1500° K. Von II existieren zwei Tautomere hinsichtlich des Rotationswinkels der Äthylgruppe. Sie sind beide in beträchtlichem Umfange bei gewöhnlichen Temp. vorhanden, eine eindeutige Zuordnung der Schwingungsfrequenzen ist bisher nicht möglich. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2767—73. Aug. 1949. Bartlesville, Okla., Bureau of Mines.) SCHÜTZA. 400



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

Tod W. Campbell und William G. Young, *Allylumlagerungen*. 23. Mitt. *Die Reaktion der Natriumverbindung von Allylbenzol mit Carbonylverbindungen*. (22. vgl. C. 1948. II. 591.) Während die GRIGNARD-Verbb. von Allylabbkömmlingen mit Ketonen Carbinole vom Typ I liefern, entstehen aus *Natriumallylbenzol* (II) analog die gleichen Carbinole in Mischung mit solchen vom Typ III. CO<sub>2</sub> liefert mit II in fl. NH<sub>3</sub> nur 2% Carbonsäuren, da das leichter entstehende Ammoniumcarbamat zur Zers. des II beiträgt, ehe die Bldg. der Carbonsäuren stattfindet; sie wurden nach der Umlagerung der gebildeten *Phenylvinyllessigsäure* mit Alkalien als eine Mischung von 90% *Methylatropasäure* (IV) (Typ I) u. 10% *Benzalpropionsäure* (V) (Typ III) isoliert. Mit Aceton wurde eine Mischung von *2-Methyl-3-phenylpenten-(4)-ol-(2)* (VI) (Typ I) u. *Dimethylcinnamylcarbinol* (VII) (Typ III) erhalten; Benzophenon liefert *Diphenylcinnamylcarbinol* (VIII) als alleiniges Reaktionsprodukt. Die Konst. der Verbb. III konnte durch Hydrieren zu den Carbinolen IX u. die von VI durch Überführen in *2-Methyl-3-phenylpenten-(2)* (X) u. dessen Ozonolyse zu Propiophenon bewiesen werden.



Versuche: IV u. V, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus II, erhalten aus Allylbenzol u. NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub>, oder Natriumpropenylbenzol mit Trockeneis u. Fällen des in sd. NaOH gelösten Verdampfungsrückstandes durch Ansäuern; hieraus durch fraktionierte Kristallisation aus wss. Methanol 89% IV, F. 134°, u. 11% V, F. 84–85°. — VI, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O, analog aus II in fl. NH<sub>3</sub> mit Aceton, Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl, Abdampfen des NH<sub>3</sub> u. Aufnehmen in Hexan, Kp.<sub>27</sub> 128–132°, Kp.<sub>13</sub> 113,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5220, D.<sup>25</sup> 0,97360, (Mol.-Ref.) [MR]<sub>D</sub> 55,21 (berechnet 55,07); Ausbeute 65%, neben 35% VII, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 139–144°, Kp.<sub>15</sub> 132°, F. 38–39°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5460, λ<sub>max</sub> 293 mμ (ε = 1910), 284 mμ (ε = 2165), 250 mμ (ε = 17500); *Phenylurethan*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 102°. — X, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>, durch Hydrieren von VI in Ggw. von PtO<sub>2</sub> bei 24° u. 750 mm H<sub>2</sub> u. Dehydratisieren des erhaltenen gesätt. Carbinols durch Erwärmen mit Jod, Kp.<sub>50</sub> 197°; liefert bei der Ozonolyse 50% *Propiophenon*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 192°. — *Dimethyl-γ-phenylpropyl-carbinol* (IX, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O, durch Hydrieren von VII; *Phenylurethan*, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, F. 102°. — VIII, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O, aus II mit einer Lsg. von Benzophenon in Toluol, Abdampfen des NH<sub>3</sub> u. Waschen mit W., aus Methanol Nadeln, F. 94–94,5°, λ<sub>max</sub> 294 mμ (ε = 1097), 284 mμ (ε = 1908), 254 mμ (ε = 20500); Ausbeute 78%; liefert bei der Ozonolyse *Benzaldehyd*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 237°. — *Diphenyl-γ-phenylpropyl-carbinol*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O, durch Hydrieren von VIII in 95%ig. A., aus A. Nadeln, F. 72–73°; ist mit einem aus γ-Phenylbuttersäureäthylester u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr erhaltenen Prod. identisch. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3066–68. Dez. 1947. Los Angeles, Calif., Univ.) GOLD. 450

Richard E. Kepner, S. Winstein und William G. Young, *Allylumlagerungen*. 24. Mitt. *Anomale bimolekulare Substitution. Die Kondensation von Butenyl- und Pentenylchloriden mit Natriummalonester*. (23. vgl. vorst. Ref.) γ-Methylallylchlorid (I) u. α-Methylallylchlorid (II) liefern mit Na-Malonester Reaktionsprodd., die durch Hydrieren, Verseifen u. Decarboxylieren in *n-Capronsäure* (III) u. β-Methylvaleriansäure (IV) übergeführt werden konnten. Analog ergaben γ-Äthylallylchlorid (V) u. α-Äthylallylchlorid (VI) *n-Heptansäure* (VII) u. β-Äthylvaleriansäure (VIII). Die kinet. Unters. der Kondensation von Na-Malonester mit VI ergab, daß

$$\begin{array}{ccc}
 \text{R}-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 & \rightarrow & \text{R}-[\text{CH}_2]_4-\text{COOH} \\
 \text{I R} = \text{CH}_3 & & \text{III R} = \text{CH}_3 \\
 \text{V R} = \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{VII R} = \text{C}_2\text{H}_5 \\
 \text{Cl} & & \text{CH}_2-\text{COOH} \\
 \text{R}-\text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2 + \text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 & \rightarrow & \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\
 \text{II R} = \text{CH}_3 & & \text{IV R} = \text{CH}_3 \\
 \text{VI R} = \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{VIII R} = \text{C}_2\text{H}_5
 \end{array}$$

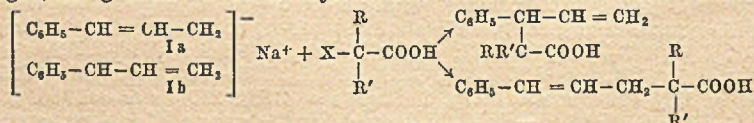
auf eine Austausch-Rk. am γ-C-Atom zurückzuführen ist (vgl. hierzu MEISENHEIMER u. LINK, Liebigs Ann. Chem. 479. [1930.] 211). Andere früher mitgeteilte anomale bimolekulare Austausch-Rk. werden diskutiert (vgl. Original).

Versuche: I, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl, Kp.<sub>300</sub> 58,5–59°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4351. — II, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl, Kp.<sub>750</sub> 63,2 bis 63,5° (vgl. YOUNG u. LANE, J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 2051). — VI, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Cl, aus



$\alpha$ -Äthylallylkohol (Kp.<sub>750</sub> 113–113,5°;  $n_D^{25}$  1,4223; D.<sub>25</sub> 0,8344) mit PCl<sub>3</sub> in Pyridin bei 0°, Kp.<sub>200</sub> 55°;  $n_D^{20}$  1,4253;  $n_D^{25}$  1,4229; D.<sub>25</sub> 0,8933; M<sub>D</sub> 29,81 (berechnet 29,69). — V, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>Cl, analog, Kp.<sub>200</sub> 71,8°;  $n_D^{20}$  1,4404;  $n_D^{25}$  1,4380; D.<sub>25</sub> 0,9089; M<sub>D</sub> 30,20 (berechnet 29,69). — III, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>10</sub> 97,5–98°;  $n_D^{20}$  1,4163; Benzylaminsalz, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus Essigester F. 71–71,5°. — sek.-Butylbromid, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, aus 2-Butanol (Kp.<sub>750</sub> 99°) mit PBr<sub>3</sub> in Pyridin bei 0°, Kp.<sub>750</sub> 89–90°;  $n_D^{25}$  1,4345, daraus IV, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, mit Malonester in absol. A. nach GILMAN u. BLATT (Org. Syntheses 1. [1941.] 250), Kp.<sub>13</sub> 93–94°,  $n_D^{20}$  1,4158; Benzylaminderiv., C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus Essigester + Pae., F. 66–67°. — VII, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>10</sub> 109–110°,  $n_D^{20}$  1,4225; Benzylaminsalz, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, aus Essigester + Pae., F. 66–66,5°. — Diäthylcarbinol, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O, aus Propionaldehyd mit Äthyl-MgBr, Kp.<sub>750</sub> 115–115,2°;  $n_D^{15}$  1,4126. — 3-Brompentan, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br, aus vorst. Verb. mit PBr<sub>3</sub> in Pyridin, Kp.<sub>750</sub> 116,5–116,8°;  $n_D^{20}$  1,4444. — VIII, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. mit Malonester wie IV, Kp.<sub>13</sub> 104–105°;  $n_D^{20}$  1,4250; Gesamtausbeute 40%; Benzylaminsalz, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, aus Pae. sehr hygroskop. Kristalle, F. 51–53°. — III u. IV, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus II mit Na-Malonester in sd. absol. A. (2 Stdn.), Verdünnen mit W., Neutralisieren mit CO<sub>2</sub>, Extrahieren mit Ae., Hydrieren des Verdampfungsrückstandes in A. in Ggw. von PtO<sub>2</sub> u. Decarboxylieren des aus dem Filtrat gewonnenen u. über die Na-Salze gereinigten Säuregemisches; die Fraktionen 2–19 (vgl. BOWER u. COOKE, Ind. Eng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 291) enthielten IV, Benzylaminsalz, F. 66–67°; Fraktion 22 enthielt III, Benzylaminsalz, F. 70–71°. — VII u. VIII, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, analog aus VI. (J. Amer. chem. Soc. 71. 115–19. Jan. 1949. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) GOLD. 450

Tod W. Campbell und William G. Young, *Allylumlagerungen*. 25. Mitt. *Die Reaktion von Allylbenzolatnatrium mit  $\alpha$ -Halogenessigsäuren*. (24. vgl. vorst. Ref.) Um einen Einblick in die Reaktionsweise des Allylbenzolatnatriums (I) zu bekommen, wird seine Einw. auf Chlor-(II) u. Bromessigsäure (III),  $\alpha$ -Chlor-(IV) u.  $\alpha$ -Brompropionsäure (V) u.  $\alpha$ -Chlor-(VI) u.  $\alpha$ -Bromisobuttersäure (VII) näher untersucht. Als Reaktionsprodd. entstanden Säuremischungen, die getrennt u. als Benzylaminsalze charakterisiert werden konnten. Aus



den Ergebnissen geht hervor, daß der polarisierende Effekt der COOH-Gruppe stärker ist als die einfache ster. Hinderung durch Substituenten am gleichen C-Atom (vgl. hierzu LEVY u. COPE, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 1684). Die Anhäufung von CH<sub>3</sub>-Gruppen am  $\alpha$ -C-Atom führt zur Bldg. von Carbonsäuren, die sich im wesentlichen von der prim. Form Ib ableiten. Die Natur des zu ersetzenden Halogenatoms hat einen bemerkenswerten Einfl. auf die Zus. der Säuremischung, der bes. bei den höheren Halogenfettsäuren VI u. VII deutlicher wird.

Versuche: 4-Phenyl-3-pentensäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus einer äther. Lsg. von II oder III mit einer Lsg. von I in fl. NH<sub>3</sub> u. kristallisieren der in 74%ig. Ausbeute (aus III) erhaltenen Säuremischung aus Ligroin, F. 90°;  $\epsilon_{231}^{\text{max}}$  791,  $\epsilon_{254}^{\text{max}}$  1120,  $\epsilon_{250}^{\text{max}}$  18470; Dibromid, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 162°; Benzylaminsalz, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 108°;  $\epsilon_{203}^{\text{max}}$  820,  $\epsilon_{284}^{\text{max}}$  1260,  $\epsilon_{250}^{\text{max}}$  17020; liefert bei der Ozonisation Benzoesäure u. Bernsteinsäure. —  $\beta$ -Vinylhydrozimtsäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus dem öligen Anteil des Säuregemisches nach dem Abtrennen der vorst. Säure als K-Salz aus der benzol. Lsg. mit methanol. KOH; Benzylaminsalz, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 97–98°. —  $\beta$ -Phenylvaleriansäure (VIII), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Hydrieren, F. 58°; Benzylaminsalz, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, F. 96–97°. —  $\beta$ -Äthylzimtsäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, nach REFORMATSKI aus Propiophenon u. Bromessigester, F. 94°; Benzylaminsalz, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 139–140°; liefert beim Hydrieren in Essigester in Ggw. von PtO<sub>2</sub> bei 23° VIII. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -vinylhydrozimtsäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus der aus IV- oder V mit I erhaltenen Säuremischung (54% bzw. 67% Ausbeute) als Benzylaminsalz, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, vom F. 145,5° (aus Essigester),  $\epsilon_{293}^{\text{max}}$  850,  $\epsilon_{234}^{\text{max}}$  1385,  $\epsilon_{250}^{\text{max}}$  18500. — 5-Phenyl-4-hexensäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus dem restlichen Benzylaminsalz der vorst. Säure; isoliert als Dibromid, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, vom F. 133° (aus wss. A. Nadeln); Benzylaminsalz, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem Dibromid mit Zn-Staub in Isopropanol u. Fällen mit Benzylamin, aus Bzn. Nadeln, F. 119°. — 6-Phenyl-5-heptensäure, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus dem aus VI oder VII erhaltenen Säuregemisch (40% bzw. 72% Ausbeute) als krist. Anteil, aus wss. Methanol Prismen, F. 104°; Benzylaminsalz, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, F. 145,5°. —  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -vinylhydrozimtsäure, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus dem öligen Anteil,  $\epsilon_{293}^{\text{max}}$  971,  $\epsilon_{284}^{\text{max}}$  1498,  $\epsilon_{250}^{\text{max}}$  19980. (J. Amer. chem. Soc. 71. 296–98. Jan. 1949.) GOLD. 450

Lewis F. Hatch und Harold E. Alexander, *Allylchloride*. 5. Mitt. *Relatives Reaktionsvermögen mit Natriumäthylat in Äthanol*. (4. vgl. C. 1949. II. 190.) Vff. untersuchen den



Einfl. der Substituenten u. der geometr. Konfiguration auf das Reaktionsvermögen verschied. *Allylchloride* mit  $C_2H_5ONa$  in A. bei  $50^\circ$ , bezogen auf Allylchlorid = 1, nach dem Verf. von TAMELE u. Mitarbeiter (C. 1942. I. 862) u. stellen fest, daß Ersatz von H an  $C_2$  durch Cl oder Br das Reaktionsvermögen herabsetzt, eine  $CH_3$ -Gruppe in gleicher Stellung, sowie die geometr. Konfiguration, jedoch einen nur geringen Einfl. ausübt, während der Ersatz von H durch Cl an  $C_1$  das Reaktionsvermögen wesentlich erhöht. Das Reaktionsvermögen gegenüber  $C_2H_5ONa$  wird mit dem gegenüber KJ (vgl. 4. Mitt.) verglichen u. für die Rk. mit  $C_2H_5ONa$  ein elektrophiler Angriff des  $C_2H_5ONa$  auf das Alkyl-Cl-Atom in Betracht gezogen.

Versuche: Relatives Reaktionsvermögen gegenüber  $C_2H_5ONa$ : Gemisch von *cis*- u. *trans*-1-Chlorpropen-(1) (Kp.  $34-35^\circ$ ): 0,00; 2,3-Dichlorpropen-(1) (Kp.<sub>150</sub>  $48^\circ$ ,  $n_D^{25}$  1,4578,  $D_4^{25}$  1,2004): 0,47; 2-Brom-3-chlorpropen-(1) (Kp.<sub>150</sub>  $61,5^\circ$ ,  $n_D^{25}$  1,4967): 0,82; *Allylchlorid* (Kp.  $44,3^\circ$ ,  $n_D^{25}$  1,4109): 1,00; *Methylallylchlorid* (I) (Kp.  $70,9-71,0^\circ$ ): 1,03; 1,3-Dichlorpropen, *niedrigsd.* (Kp.  $103,3^\circ$ ,  $n_D^{25}$  1,4653): 2,78, *hochsd.* (Kp.  $111,5$ , bis  $111,9^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4742): 3,47; 1,3-Dichlor-2-methylpropen-(1) (dargestellt aus I durch Chlorieren mit  $SO_2Cl_2$  zum 1.2,3-Trichlor-2-methylpropan, HCl-Abspaltung u. Hydrolyse zum 3-Chlor-2-methylpropen-(2)-ol-(1) u. folgende Einw. von konz. HCl), *niedrigsd.* (Kp.  $130^\circ$ ,  $n_D^{25}$  1,4702): 2,64, *hochsd.* (Kp.  $132^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4745): 2,73; 1,1,3-Trichlor-2-methylpropen-(1) (Kp.<sub>150</sub>  $101^\circ$ ,  $n_D^{25}$  1,4932): 7,42. 1-Chlorbuten-(2): 3,71. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1037—39. März 1949. Austin, Tex., Univ. of Texas, Dep. of Chem.) REISNER. 520

Lewis F. Hatch und Stuart G. Ballin, *Allylchloride*. 6. Mitt. *Darstellung der 1,3-Dichlorbutene*-(2). (5. vgl. vorst. Ref.) Es werden die beiden geometr. Isomeren des 1,3-Dichlorbutens-(2) (I) aus Chloropren u. HCl dargestellt; die labilere, höhersd.  $\beta$ -Verb. (Ib) wird bei ihrem Kp. in die stabilere niedrigersd.  $\alpha$ -Verb. (Ia) umgelagert. Ia u. Ib werden sowohl bas. als auch katalyt. zum entsprechenden 3-Chlorbuten-(2)-ol-(1) (III) hydrolysiert, von dem ebenfalls das höhersd.  $\beta$ -Isomere (IIIb) in der Hitze in das niedrigersd.  $\alpha$ -Isomere (IIIa) umgewandelt wird. Ia u. Ib geben jeweils ein 3,5-Dinitrobenzoat; IIIb gibt beide 3,5-Dinitrobenzoate, da der bei der Rk. entstehende HCl IIIb zum Teil in IIIa umlagert.

Versuche (Ausbeute in []): Im käuflichen 1,3-Dichlorbuten-(2) (I) („DCB“) wird nur Ia gefunden. — Ib, bei 12std. Schütteln von Chloropren mit 37%ig. HCl bei Ggw. von CuCl u.  $NH_4Cl$  u. fraktionierte Dest. der organ. Schicht bei  $20$  mm; F. unter  $-75^\circ$ ; Kp.<sub>745</sub>  $129,9^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4735;  $D_4^{20}$  1,1605; Mol.-Refr. 30,24; [58%]. — Ia, wie vorst. bei Dest. der organ. Schicht bei n. Druck; F. unter  $-75^\circ$ ; Kp.<sub>745</sub>  $127,9^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4719; Mol.-Refr. 30,21;  $D_4^{20}$  1,1585; [30—40%]; Ia wird auch aus Ib bei Dest. bei 1 at, 150 mm bzw. 100 mm erhalten. — Ag-Salz der 3,5-Dinitrobenzoesäure (II), beim Ansäuern von 3,5-Dinitrobenzoesäure in 5%ig.  $NaHCO_3$ -Lsg. mit 10%ig.  $HNO_3$  u. Versetzen mit 10%ig.  $AgNO_3$ -Lsg.; F.  $315^\circ$ ; unlösl. in W. u. organ. Lösungsm., lösl. in Pyridin. — Ia-3,5-Dinitrobenzoat, bei 1std. Kochen von Ia mit II in 95%ig. A. u. Ätherextraktion, Kristalle aus wss. A., F.  $75-76^\circ$  (korr.); Ib-3,5-Dinitrobenzoat, Kristalle aus wss. A., F.  $58-59^\circ$  (korr.). — 3-Chlorbuten-(2)-ol-(1), *niedrigsd.* Form (IIIa), beim 3std. Rühren von Ia in 4%ig. Sodalg. bei  $80^\circ$ , Dest. des azeotropen Gemisches bei  $98,1^\circ$ , weiterer fraktionierter Dest. u. Aussalzen mit NaCl; F.  $-40^\circ$ ; Kp.<sub>738</sub>  $164,0^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4651;  $D_4^{20}$  1,1099; Mol.-Refr. 26, 53; [75%]. — IIIb, wie vorst. aus Ib (azeotropes Gemisch Kp.  $98,8^\circ$ ); F.  $-47^\circ$ ; Kp.<sub>745</sub>  $166,0^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4673;  $D_4^{20}$  1,1128; Mol.-Refr. 26,52; [75%]. IIIa bzw. IIIb werden auch in 1,5%ig. HCl bei Ggw. von  $Cu_2O$  in weniger als  $\frac{1}{3}$  der Reaktionszeit neben *Methylvinylketon* erhalten. — IIIa-3,5-Dinitrobenzoat, bei 10 Min. Erhitzen von IIIa mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid; Kristalle aus wss. A., F.  $75-76^\circ$  (korr.). — IIIb-Dinitrobenzoat wird nur im Gemisch mit vorst. Verb. erhalten. — Bei 15std. Einleiten von HCl in IIIa entsteht wieder Ia, in IIIb entsteht ein Gemisch von Ia u. Ib. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1039—41. März 1949.) REISNER. 520

Lewis F. Hatch und Stuart G. Ballin, *Allylchloride*. 7. Mitt. *Relatives Reaktionsvermögen der 1,3-Dichlorbutene*-(2). (6. vgl. vorst. Ref.) Es wird das relative Reaktionsvermögen der beiden geometr. Isomeren des 1,3-Dichlorbutens-(2) (I), bezogen auf Allylchlorid = 1, mit KJ, sowie mit  $C_2H_5ONa$  u. bei der Hydrolyse in Ggw. von CuCl, bei der beide Cl-Atome hydrolysiert werden, untersucht. Es wird festgestellt, daß das höhersd.  $\beta$ -Isomere (Ib) reaktionsfähiger ist u. sich an seinem Kp. in das niedrigersd.  $\alpha$ -Isomere (Ia) umlagert. Es wird deshalb für Ia die *trans*-Konfiguration, bezogen auf Cl u. die  $ClCH_2$ -Gruppe, angenommen u. für Ib die *cis*-Konfiguration. Es wird festgestellt, daß eine  $CH_3$ -Gruppe in 3-Stellung bei Allylchloriden die Reaktionsfähigkeit des Cl in 1-Stellung steigert.

Versuche: Die katalyt. Hydrolyse wird nach einem ähnlichen Verf. wie das von HATCH u. ROBERTS (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1196) durchgeführt, wobei  $Cu_2O$



in 15%ig. HCl in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 75—85° erhitzt u. dazu unter Rühren Ia bzw. Ib bei 40° gegeben wird. Die Proben werden in verd. NaOH gebracht u. Cl- bestimmt; als Nebenprod. entsteht *Methylvinylketon*. — Die Rk. mit KJ in Aceton wird nach dem Verf. von HATCH u. Mitarbeitern (C. 1949. II. 190) bei 20° u. 40° durchgeführt u. bei 20° für Ia ein relatives Reaktionsvermögen von 22,3, für Ib von 27,8 gefunden. — Die Rk. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in A. bei 50° wird nach dem Verf. von HATCH u. ALEXANDER (vgl. zweitvorst. Ref.) durchgeführt u. ein relatives Reaktionsvermögen für Ia von 4,77, für Ib von 6,16 gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1041—43. März 1949.) REISNER. 520

Lewis F. Hatch und Louis S. Gerhardt, *Allylchloride*. 8. Mitt. *1-Chlor-3-methylbuten-(2)*. (7. vgl. vorst. Ref.) *1-Chlor-3-methylbuten-(2)* wird durch Einw. von HCl auf Isopren nach dem Verf. von JONES u. CHORLEY (J. chem. Soc. [London] 1946. 832), Kp.<sub>100</sub> 52,5 bis 53,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4439, D.<sup>25</sup> 0,9264 dargestellt u. das relative Reaktionsvermögen, bezogen auf Allylchlorid = 1, mit KJ in Aceton bei 20° nach dem Verf. von HATCH u. Mitarbeitern (C. 1949. II. 190), mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in A. bei 50°, 0° u. —50° nach dem Verf. von TAMELE u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 862) u. bei der katalyt. Hydrolyse mit CuCl in HCl bei 0° nach dem Verf. von HATCH u. BALLIN (vgl. vorst. Ref.) bestimmt. Das relative Reaktionsvermögen mit KJ beträgt 28,1, mit CuCl reagierte in 2 Stdn. 87,1% u. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa verläuft die Rk. so schnell, daß Geschwindigkeitskonstanten nicht bestimmt werden können. Es wird festgestellt, daß 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen in 3-Stellung bei Allylchloriden die Reaktionsfähigkeit des Cl-Atoms in 1-Stellung sehr stark ansteigen lassen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1679—80. Mai 1949.) REISNER. 520

Nicholas A. Milas und Charles N. Winnick, *Reaktion von Bromwasserstoff mit Di-tert.-butylperoxyd*. VII. stellen fest, daß Di-tert.-butylperoxyd (I) bei 0° mit HBr schnell u. exotherm gemäß (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 4 HBr → 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr + Br<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O u. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr + Br<sub>2</sub> Peroxyd → (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBrCH<sub>2</sub>Br + HBr reagiert.

Versuche (Ausbeute in [ ]): *tert.-Butylbromid* (II), beim 3std. Einleiten von HBr in I bei 0°, Kp. 72—73°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,426, neben *Isobutylendibromid* (III), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, Kp. 145 bis 148°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5050; D.<sup>25</sup> 1,7426, sowie Br<sub>2</sub> [92,2%] u. W. [96,6%]. — III wird auch erhalten beim Schütteln u. mehrstd. Stehen von II mit Br<sub>2</sub> bei 0°, Kp. 148—151°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5075 [64%]. (J. Amer. chem. Soc. 71. 748. Febr. 1949. Cambridge, Mass.) REISNER. 560

A. J. Uitée sr., *Hydrolyse der Additionsprodukte von Chlorwasserstoff an Isopren*. *3-Methyl-3-oxybuten-(1)*, CH<sub>3</sub>·C(CH<sub>3</sub>)OH·CH=CH<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O, aus *1-Chlor-3-methylbuten-(2)*, CH<sub>3</sub>·C(CH<sub>3</sub>)=CH·CH<sub>2</sub>Cl, oder *3-Chlor-3-methylbuten-(1)*, CH<sub>3</sub>·C(CH<sub>3</sub>)Cl·CH=CH<sub>2</sub>, mit 10%ig. Soda nach CLAISEN u. Mitarbeiter (J. prakt. Chem. 105. [1922.] 80), Kp.<sub>760</sub> 97 bis 97,5°. *3-Methyl-1-oxybuten-(2)* (*Prenol*), CH<sub>3</sub>·C(CH<sub>3</sub>)=CH·CH<sub>2</sub>OH, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O, als hochsd. Anteil des vorst. beschriebenen Hydrolysenprod., Kp. 140—141°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 483—84. Juli/Aug. 1949. Delft, Rubber Foundation, Labor.) GOLD. 560

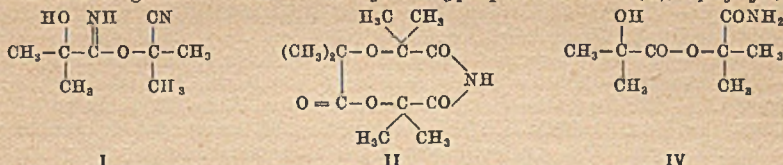
A. J. Uitée sr., *2-Methylbuten-(3)-yl-(2)-methyläther und 2-Methylbuten-(2)-yl-(4)-methyläther*. Die Darst. des *2-Methylbuten-(3)-yl-(2)-methyläthers* (I), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)·CH=CH<sub>2</sub>, u. des isomeren *2-Methylbuten-(2)-yl-(4)-methyläthers* (II), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH·CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, wird beschrieben. Die von SUPNIEWSKI (vgl. C. 1928. I. 2076) durch Einw. von Ca-Cyanamid u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf prim. Isoprenhydrobromid in Methanol erhaltene Verb. war nicht II, sondern I.

Versuche: I, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O, durch mehrwöchiges Stehenlassen von *tert.-Isoprenhydrochlorid* (vgl. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. [1949.] 125) mit NaOCH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>OH, dann Wasserdampfdest., Entfernen des Ausgangsprod. durch Schütteln mit W., Fl. von campherartigem Geruch, Kp. 80,5—80,6°, D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 0,7885; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3980; Mol.-Refr. 31,08; Rohausbeute höchstens 30%. — II, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O, bei der mit Selbsterwärmung verlaufenden Einw. von NaOCH<sub>3</sub> auf prim. *Isoprenhydrochlorid* in CH<sub>3</sub>OH, Wasserdampfdest. ergibt Fl. von fruchtartigem Geruch, Kp. 104,5—105°, D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 0,8001, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4150; Mol.-Refr. 31,08; Ausbeute 70%. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 352—54. Mai 1949. Delft, Rubber Foundation, Labor.) HENKEL. 560

A. J. Uitée sr., *Die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Acetoncyanhydrin*. Wie seinerzeit (vgl. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 28. [1909.] 349) mitgeteilt werden konnte, liefert die Einw. von HCl auf Acetoncyanhydrin u. die nachfolgende Zugabe von W. die Chlorhydrate von 2 Basen der Zus. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I) u. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (II). Wie jetzt festgestellt werden konnte, ergibt sich für I die Konst. [*1-Methyl-1-cyanäthyl*]-[*2-methyl-1-imino-2-oxypropyl*]-äther, während für II die Konst. *3.3.6.6.8.8-Hexamethyl-1-oxa-4.7-dioxacyclononatrien-2.5.9* wahrscheinlich gemacht werden konnte. — I ergab bei der Hydrolyse mit konz. HCl *2-Methyl-2-oxypropionsäure* (III), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, vom F. 79°; *Zinksalz*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O. Das Chlorhydrat von I unterliegt in wss. Lsg. während mehrerer Tage der Hydro-



lyse, wobei 2-Methyl-2-oxypropionsäureester des 2-oxy-2-methyläthancarbamids (IV), C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, vom F. 105° gebildet wird. — 2-Methyl-2-Oxypropionsäureamid(V), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, durch

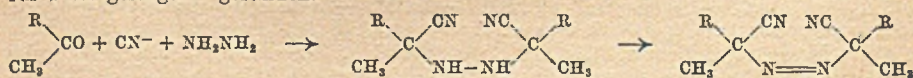


Verseifen von IV mit 1 Mol sd. 0,1nNaOH, Kp. 260°, aus Bzl., F. 94—95°, zweiter F. nach dem erneuten Erhitzen 98° (vgl. auch VERHULST, Bull. Soc. chim. Belg. 39, [1930.] 563), liefert bei Hydrolyse III. — *N*-Methylderiv. von II, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N, aus II mit Dimethylsulfat, aus wss. A., F. 123—129°. Acetat von II, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, aus II mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat aus Bzl., F. 138—139°. II liefert bei der Hydrolyse ebenfalls III. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 579—84. Juli/Aug. 1949. Delft, Rubber Foundation, Labor.) GOLD. 850

A. J. Uitée sr., 3-Methyl-2-butencarbonitril. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Additionsprodd. von HCl an Isopren, 3-Chlor-3-methylbuten-(1) u. 3-Chlor-3-methylbuten-(2), können mit CuCN auf dem Wasserbad in 3-Methyl-2-butencarbonitril, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N, übergeführt werden; Kp.<sub>760</sub> 166°, Kp.<sub>24</sub> 66°, Kp.<sub>20</sub> 65°, Kp.<sub>14</sub> 63°, Kp.<sub>9</sub> 50—50,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4365, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,8482, Mol.-Rcf. 48,89 (berechnet 49,15). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 495—96. Juli/Aug. 1949.) GOLD. 850

C. Baret und P. Lévêque, Darstellung von Tetramethylammoniumchlorid. Man läßt Trioxymethylen auf NH<sub>4</sub>Cl einwirken: 3(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> + 2NH<sub>4</sub>Cl = [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·HCl]<sub>2</sub> + 3CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Man macht das Amin mit NaOH frei, dest. es in einer besonderen Vorr. (Abb.), fängt es in absol., auf -80° abgekühltem CH<sub>3</sub>OH auf u. leitet CH<sub>3</sub>Cl ein, wobei die Kühlung nicht mehr nötig ist: N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>Cl = (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl krist. aus dem CH<sub>3</sub>OH aus, der im Vakuum verjagt wird. Die Ausbeute der hygroskop. Verb. beträgt 95%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16, 832—34. Nov./Dez. 1949. Paris, Service de Chimie Générale, Commissariat à l'Énergie Atomique.) WESLEY. 910

C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy und Harold Shalit, Die Darstellung einiger aliphatischen Azonitrile und ihr Zerfall in Lösung. (Vgl. MILAS u. WINNECK, C. 1950. II. 166.) Es werden einige aliph. Azobisalkylnitrile über die entsprechenden Hydrazinverbb. dargestellt, um den Einfl. ster. u. polarer Effekte auf ihren Zerfall zu untersuchen u. sie auf ihre Eignung als Radikalquelle für Polymerisationen zu prüfen (s. untenst. Formel). Als erste Reaktionsstufe wird die Addition von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> an das Keton zu einem Aminoalkohol angenommen, nicht die Bldg. eines Cyanhydrins; über den weiteren Reaktionsverlauf ist nichts Näheres bekannt. Modellstudien zeigen, daß nur eine trans-Konfiguration der Azoverbb. möglich ist; der zunächst unscharfe F. der Verbb. läßt darauf schließen, daß stets 2 Formen, wahrscheinlich die meso- u. d.l.-Form, entstehen; es konnte jedoch nur immer eine Form rein isoliert werden. Die Spaltung der Azonitrile (vgl. THIELE u. HEUSER, Liebigs Ann. Chem. 290, [1896.] 1), die eine Rk. 1. Ordnung ist, ist eine gute Meth. für die Gewinnung von tetrasubstituierten Succinonitrilen. Deren Entstehung, sowie die Tatsache, daß die Spaltung in Lsg. von der Polarität des betreffenden Lösungsm. kaum beeinflusst wird u. daß ferner die Azonitrile die Vinylpolymerisation einzuleiten vermögen, läßt darauf schließen, daß bei der Spaltung zunächst Dissoziation in freie Radikale eintritt. Bei der Spaltung in Lsg. hängt die Art der Endprodd. dann ab von der Art u. dem Anteil der Rk. zwischen diesen Radikalen u. dem Lösungsmittel. Größenordnungsmäßig ist die Zerfallsgeschwindigkeit bei den Verbb. mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, u. n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> etwa gleich groß, während sie bei R = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (I) um etwa das 5fache vergrößert u. bei der aus Cyclohexanon gewonnenen Verb. um das 20fache verkleinert ist, was mit ster. Effekten erklärt u. an Mol.-Modellen erläutert wird. Auch die Aktivierungsenergien wurden bestimmt u. für I am geringsten gefunden.



Versuche (alle FF. korr.): Die substituierten Hydrazine werden in Anlehnung an THIELE u. HEUSER aus 0,185 Mol Hydrazinsulfat, 0,37 Mol NaCN u. 0,33 Mol Keton in wss. Lsg. (bei in W. unlösl. Ketonen Zusatz von 60 cm<sup>3</sup> Dioxan) durch 2tägiges Schütteln u. übliche Aufarbeitung dargestellt. Benzoate, Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate u. Pikrate wurden nur ölig erhalten. Bei der Vakuumdest. der Hydrazine werden pro Mol. 2 Mol HCN abgespalten unter Bldg. der entsprechenden Azine. — 1,2-Bis-[2-cyano-propyl-2]-hydrazin; Ausbeute 80%, F. 92—93°. — 1,2-Bis-[2-cyanoäthyl-2]-hydrazin,



Öl; *Hydrochlorid*, Ausbeute 80%, F. 107° (Zers.). — *1.2-Bis-[2-cyanopentyl-2]-hydrazin*, Öl. — *1.2-Bis-[2-cyano-3-methylbutyl-2]-hydrazin*, Öl; *Hydrochlorid*, Ausbeute 47%, F. 94 bis 96° (Zers.). — *1.2-Bis-[1-cyclopropyl-1-cyanoäthyl-1]-hydrazin*, Ausbeute 36%, aus Ae., F. 94—95° (unkorr.); *Hydrochlorid*, F. 111—113° (Zers.). — *1.2-Bis-[2-cyanoheptyl-2]-hydrazin*, Öl. — *1.2-Bis-[2-cyano-4-methylpentyl-2]-hydrazin*, Ausbeute 11%, aus Ae., F. 95—96° (unkorr.). — *1.2-Bis-[1-cyanocyclohexyl-1]-hydrazin*, Ausbeute 95%, F. 139,5 bis 140,5° (A.). — Die Oxydation zu den Azonitrilen in wss. Phase (A) wurde nach THIELE u. HEUSER bzw. DOX (C. 1925. II. 1347) durchgeführt. Es konnte jedoch auch in gesätt. absol. alkoh. HCl gearbeitet werden, indem in der Kälte alkoh. Br-Lsg. (4 g in 100 cm<sup>3</sup>) zugepfropft u. auf Eiswasser gegossen wurde (B); Rohausbeuten 70—90%. Weniger geeignet ist die Oxydation mit NaNO<sub>2</sub> in wss. alkoh. HCl. — *2.2'-Azobis-[isobutyronitril]*, Ausbeute 71% (A), F. 103—104° (Ae.). — *2.2'-Azobis-[2-methylbutyronitril]*, Ausbeute 79% nach Verf. A (bezogen auf Methyläthylketon), F. 49—51° (Ae.). — *2.2'-Azobis-[2-cyclopropylpropionitril]*, dargestellt nach A, F. 77—78° (Ae.). — *2.2'-Azobis-[2-methylvaleronitril]*, Ausbeute 90% (B), F. 73—74,5° (A.). — *2.2'-Azobis-[2-isopropylpropionitril]*, Ausbeute 71% (B), F. 68,5—70° (A.). — *2.2'-Azobis-[2-methylcapronitril]*, Ausbeute 78% (B), F. 55,5—57° (Ae.). — *2.2'-Azobis-[2-isobutylpropionitril]* (I), Ausbeute 86% (B), F. 74 bis 76° (Ae.). — *1.1'-Azobis-[1-cyclohexancarbonsäurenitril]*, Ausbeute 92% (A), F. 114 bis 115° (A.). — *symm. Dimethyl-diäthylsuccinonitril*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, nach THIELE u. HEUSER, Ausbeute 59%; Kristalle aus Ae., F. 96—98°. — *1.1'-Dicyano-1.1'-bicyclohexyl*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, aus der Azoverbb. durch 1std. Erhitzen auf 120° unter Durchleiten von N<sub>2</sub>; wegen Explosionsgefahr darf nur mit kleinen Mengen (Vf. nehmen 0,008 Mol) gearbeitet werden; Ausbeute 98%; Kristalle aus Aceton, F. 224,5—225°. — *symm. Dimethyl-di-n-propylsuccinonitril*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, aus Hexan Kristallpulver, F. 83—83,5°. — Die UV-Absorptionsspektren der Azoverbb. wurden aufgenommen. — Nach 5½ std. Kochen einer Lsg. aus 1 g 2.2'-Azobisisobutyronitril, 20 g *Styrol* u. 200 g Bzl., Eintropfen in CH<sub>3</sub>OH u. Umfällung aus Methyläthylketon mittels CH<sub>3</sub>OH wurde ein Polymeres mit dem ungefähren Mol.-Gew. 1310 gewonnen. Ähnlich wurde *Butadien* zu einem klaren, viscosen Öl polymerisiert. — Der Zerfall der Azoverbb. wurde bei 80,2° in Toluol durch volumet. Messung des entwickelten N<sub>2</sub> verfolgt, für das Isobutyronitrilderiv. auch in Isobutanol, Anilin u. tert. Amylalkohol. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2661—66. Aug. 1949. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn, Inst. of Polymer Res.) HAUSCHILD. 910

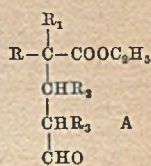
Owen A. Moe und Donald T. Warner, *1.4-Additionsreaktionen*. 3. Mitt. *Addition cyclischer Imide an α,β-ungesättigte Aldehyde*, Synthese von β-Alaninhydrochlorid. (2. vgl. C. 1949. II. 1178). *Acrolein* (I), *α-Methylacrolein* (*Methacrolein*) (II) u. *Crotonaldehyd* (III) lagern sich an *Phthalimid* (IV) in Ggw. alkal. Katalysatoren leicht unter prim. 1.4-Addition an, es bilden sich Verb. vom Typ A. *Succinimid* (V) reagiert analog, die Ausbeuten sind in allg. gut, sie liegen bei III-Derivv. am niedrigsten.

Nach Hydrierungsverss. kann bei der Rk. 1.2-Addition nur in geringem Umfang stattgefunden haben. — Das Additionsprod. aus I u. IV gibt bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> u. saurer Hydrolyse glatt β-Alaninhydrochlorid.

Versuche: β-*Phthalimidopropionaldehyd* (VI), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, aus I u. IV in A. bei Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. Neutralisation mit Essigsäure, Reinigung durch Sublimation im Vakuum, F. 119—120°; *Phenylhydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 121,5—122,5°, *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, aus wss. Aceton, F. 209—210°. — α-*Methyl-β-phthalimidopropionaldehyd*, aus II u. IV wie VI, Öl; *Phenylhydrazon*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 119 bis 121°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, aus A.-Aceton (1:1), F. 193—194°. — β-*Methyl-β-phthalimidopropionaldehyd*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus III u. IV wie VI, aus Skellysolve C, F. 105—108°; *Phenylhydrazon*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 98—99°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, aus Aceton, F. 180,5—181°. — β-*Succinimidopropionaldehyd* (VII), aus I u. V wie VI, Öl; *Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus wss. A., F. 201—202,5°; *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus A.-Aceton, F. 221—223°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, aus A.-Aceton (1:1), F. 183,5—184,5°. — α-*Methyl-β-succinimidopropionaldehyd*, aus II u. V, Öl; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, aus Aceton, F. 196,5 bis 197°; *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Aceton, F. 184—185°. — β-*Methyl-β-succinimidopropionaldehyd* (VIII), aus III u. V; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, aus Äthylacetat-Aceton, F. 165—166°. — *2-Methyl-β-succinimido-1-propanol*, durch Hydrierung von VIII in A. bei Ggw. von RANEY-Ni bei 70—80°; *3.5-Dinitrobenzoesäure*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>, F. 104—105° (A.). — β-*Succinimidopropionsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, aus VII in NaOH bei 8° mit KMnO<sub>4</sub>, Nadeln aus A., F. 131—132°. — β-*Alaninhydrochlorid*, aus VI durch Oxydation wie vorst. (→ *N-Phthalyl-β-alanin*, aus A. F. 141—142°, aus W. F. 149,5—151°) u. Hydrolyse mit 20% ig. HCl, Nadeln aus Isopropanol, F. 121,5—123°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1251—53. April 1949. Minneapolis, Minn., General Mills Inc.) KRESS. 930



Donald T. Warner und Owen A. Moe, *1,4-Additionsreaktionen*. 4. Mitt. *Addition von Malonestersystemen an alkylsubstituierte Acroleine*. (3. vgl. vorst. Ref.) Acrolein addiert Malonester (III) u. seine Deriv. prim. in 1,4-Stellung. Vff. haben jetzt die gleiche Rk. bei Methacrolein (I) u. Crotonaldehyd (II) mit III, Äthylmalonester, Acetamidomalonester u. Acetamidocyanessigester durchgeführt u. Verb. vom Typ A erhalten, die Versuchsbedingungen waren dabei die gleichen, wie früher beschrieben. — Frühere Ergebnisse von FARMER<sub>2</sub> u. MEHTA (J. chem. Soc. [London] 1931. 1561) bei der Kondensation von II mit III erscheinen nach den jetzigen Erfahrungen zweifelhaft. — Dargestellte Verb.:  $\gamma$ - $\gamma$ -Dicarbäthoxy- $\alpha$ -methylbutyraldehyd, Kp.<sub>0,05</sub> 76—77°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 91—92°. —  $\gamma$ - $\gamma$ -Dicarbäthoxy- $\alpha$ -methylhexaldehyd, Kp.<sub>0,07</sub> 77—80°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 79—81°. —  $\gamma$ -Acetamido- $\gamma$ -dicarbäthoxy- $\alpha$ -methylbutyraldehyd (IV), Öl; Phenylhydrazon, F. 147°. —  $\gamma$ -Acetamido- $\gamma$ -cyan- $\gamma$ -carbäthoxy- $\alpha$ -methylbutyraldehyd, F. 112—113°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 193°. —  $\gamma$ - $\gamma$ -Dicarbäthoxy- $\beta$ -methylbutyraldehyd, Kp.<sub>0,1</sub> 80—83°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 90 bis 91°. —  $\gamma$ - $\gamma$ -Dicarbäthoxy- $\beta$ -methylhexaldehyd, Kp.<sub>0,6</sub> 80—92°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 116°. —  $\gamma$ -Acetamido- $\gamma$ -dicarbäthoxy- $\beta$ -methylbutyraldehyd, F. 88—89°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 150°. —  $\gamma$ -Acetamido- $\gamma$ -cyan- $\gamma$ -carbäthoxy- $\beta$ -methylbutyraldehyd, F. 175—177°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 201°. — IV kann in A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 100° zu 4-Acetamido-4,4-dicarbäthoxy-2-methyl-1-butanol hydriert werden; 3,5-Dinitrobenzoesäure, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, aus A. F. 123—124°. Die Verb. besitzt Interesse als mögliches Zwischenprod. bei der Synth. von  $\delta$ -Oxyleucin. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2586—87. Juli 1949.)



KRESSE. 930

Luigi Canonica und Cesare Cardani, *Über die Kondensationsprodukte von aromatischen Aldehyden mit Nitroparaffinen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 1842.) Die durch Umsetzen von substituierten Benzaldehyden mit Nitromethan erhaltenen substituierten Nitrophenylmethylcarbinole zeigen je nach den Substituenten Unterschiede im chem. Verh., z. B. bei der Oxydation u. bei der Acetylierung.

Versuche: Na-Salz des *p*-Dimethylaminophenylnitromethylcarbinols, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>·N<sub>2</sub>Na, aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. Nitromethan (I) mit Na-Äthylat in absol. A., Kristallpulver. Wird beim Lösen in W., Eisessig oder 5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in *p*-Dimethylaminobenzaldehyd gespalten. — Na-Salz des *p*-Isopropylphenylnitromethylcarbinols, aus *p*-Isopropylbenzaldehyd u. I wie oben. Sehr instabile Substanz. — *o*-Nitrophenylnitromethylcarbinol, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus *o*-Nitrobenzaldehyd u. I mit methanol. KOH, nach Ansäuern mit Essigsäure Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 63° (Zers.). Acetylderiv., beim Lösen in Acetanhydrid + wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Blättchen, F. 109°. — *o*-Nitrophenylnitromethylketon, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Eisessig-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle aus Bzl., F. 135°. — *m*-Nitrophenylnitromethylcarbinol, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus *m*-Nitrobenzaldehyd u. I wie bei vorst., Kristalle aus Bzl., F. 63°. Acetylderiv., Kristalle aus A. u. dann aus Eisessig, F. 82°. Daneben entsteht *m*-*o*-Dinitrostyrol, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 125°, das auch bei Oxydationsvers. des Carbinols erhalten wurde. — *p*-Nitrophenylnitromethylcarbinol, aus *p*-Nitrobenzaldehyd u. I wie oben, erstarrendes Öl, das sich sehr schnell in *p*-*o*-Dinitrostyrol, gelbe Nadeln F. 199°, umwandelt. Bei Oxydationsvers. mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht *p*-Nitrobenzoesäure, F. u. Misch-F. 238°. — Piperonylnitromethylcarbinol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, aus Piperonal u. I, wie oben, gelbe Prismen aus Bzl. + Bzn., F. 91°, Ausbeute 78,5%. Geht mit Acetanhydrid in 3,4-Methylendioxy- $\omega$ -nitrostyrol, F. 155° über. — Piperonylnitromethylketon, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus dem Carbinol mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 3 Stdn., Nadeln aus Eisessig, F. 163°. — *o*-Methoxyphenylnitromethylcarbinol, aus *o*-Methoxybenzaldehyd u. I wie oben, nicht erstarrendes schweres Öl. — *o*-Methoxyphenylnitromethylketon, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus vorst. mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus Eisessig, F. 116°. (Gazz. chim. ital. 97. 262—70. April 1949. Mailand, Univ., Ist. di Chim. industr.) K. FABER. 1050

J. Harley-Mason, *Die thermische Zersetzung von Phenacyltrimethylammoniumhydroxyd*. Vff. stellt fest, daß Phenacyltrimethylammoniumhydroxyd (I) sich in alkoh. Lsg. im Gegensatz zu Phenacylbenzyl-dimethylammoniumhydroxyd [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]OH  $\rightarrow$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH < + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N + X<sub>2</sub>O (vgl. STEVENS u. Mitarbeiter, C. 1929. I. 901) nicht umlagert u. auch durch therm. Zers. bei 200° keine Wanderung einer CH<sub>2</sub>-Gruppe stattfindet, dabei bildet sich nur 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH <  $\rightarrow$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CHCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{CHCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$  (II), neben (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, W. u. etwas von einem nicht identifizierten roten Prod., vermutlich nach nebenst. Reaktionsschema.

Versuche: I, beim Schütteln von Phenacyltrimethylammoniumchlorid mit Ag<sub>2</sub>O in W., Abfiltrieren vom AgCl u. Eindampfen des Filtrats im Vakuum. — II, beim



Erhitzen von I auf 180°, wobei (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N u. W. entweichen, weiteres 5 Min. Erhitzen auf 200° u. 1std. Kochen in A., Nadeln aus Eisessig, F. 217°, ident. mit den von PAAL u. SCHULZE (C. 1903. II. 502) erhaltenen Produkt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 518—19. Febr. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) REISNER, 1250

M. Asscher, *Eine neue Synthese von ω-Amino-p-oxyacetophenonen und ihre Reduktion zu den entsprechenden Aminoäthanolten*. Die Darst. einer Reihe von ω-Amino-p-oxyacetophenonen gelingt in nur einer Reaktionsstufe durch Umsetzung von Aminoacetonitrilen (I), NC—CH<sub>2</sub>—NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> oder ihren Salzen mit Phenol (II) oder Phenolderiv. nach HOESCHT u. HOUBEN. Katalyt. Hydrierung der erhaltenen Prodd. ergibt in 70—88% ig. Ausbeute entsprechende Aminoäthanole. — Bzgl. des Mechanismus der Rk. zwischen I u. II nehmen Vff. Anlagerung eines Protons an die Salze von I unter Bldg. eines Nitrilium-Ions an, das in seiner elektrophilen Grenzform  $\text{HN}=\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_1\text{R}_2\text{H}$  mit II reagiert. •

Versuche: *Isopropylaminoacetonitril, Hydrochlorid* (III), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl. Eine Lsg. von Isopropylaminhydrochlorid in 40% ig. HCHO wird (unter Außenkühlung mit A. + festem CO<sub>2</sub>) mit wss. NaCN versetzt. Extraktion mit Bzl., nach Abdest. des Bzl. im Vakuum, Aufnehmen in alkoh. HCl (Temp. nicht >8°) u. Ae.-Zugabe, aus A. + Methyläthylketon Nadeln, F. 168—169°. — *p-Oxy-ω-isopropylaminoacetophenon, Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl. Zu einer Lsg. von gepulvertem AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol werden III u. II gegeben u. bei 30—40° 3 Stdn. trockenes HCl-Gas durchgeleitet. Eingießen in W. ergibt Nd., aus W. Kristalle, F. 258—260°; Ausbeute 64%. — *p-Oxy-ω-methylaminoacetophenon* (IV), durch Einw. von Methylaminoacetonitrilhydrochlorid (V) (vgl. BILTZ u. SLOTTA, J. prakt. Chem. 113. [1926.] 252) auf II analog der vorst. Verb., Eingießen in W., Waschen des Nd. mit Aceton, dann Lösen in wss. Na-Lactatlg. u. NH<sub>4</sub>OH-Zugabe bis p<sub>H</sub> 8, kristallines Pulver, F. 142—144° (Zers.). *Hydrochlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus 20% ig. HCl Kristalle, F. 242 bis 244° (Zers.). *N-Acetylverb.*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus W. Kristalle, F. 191,5—192,5°. — *p-Oxy-ω-aminoacetophenon, Hydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, Darst. analog IV aus Aminoacetonitrilhydrochlorid u. II, F. 249—251°. — *p-Benzoyloxy-ω-methylaminoacetophenon, Hydrochlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl. Darst. analog IV aus Phenylbenzoat u. V, aus A. + Methyläthylketon Kristalle, F. 243—245° (Zers.). — *p-Methoxy-ω-methylaminoacetophenon, Hydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus Anisol u. V; der beim Eingießen in W. erhaltene Nd. wird mit absol. A. extrahiert, F. 211—214° (Zers.). — *Diäthylaminoacetonitril, Hydrochlorid* (VI) (vgl. Org. Syntheses 27. [1947.] 20), F. 187—188°. — *Methylbenzylaminoacetonitril* (VII), Kp., 108—112°. — *p-Oxy-ω-methylbenzylaminoacetophenon*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N·H<sub>2</sub>O, aus dem Hydrochlorid von VII u. II analog IV, aus verd. A. Kristalle, F. 102—110° (Schäumen). *Hydrochlorid*, F. 223—225°. — *p-Methoxy-ω-diäthylaminoacetophenon, Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, aus Anisol u. VI; Eingießen in W., nach Reinigen der wss. Schicht mit konz. HCl im Rohr von starkem Alkali u. Extraktion mit Essigester, dann Pikrinsäure zusetzen, aus Essigester gelbe Nadeln, F. 142—143°. — *p-Oxy-ω-diäthylaminoacetophenon, Hydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NCl, durch Demethylierung des Hydrochlorides der vorst. Verb. (Sirup durch Schüttern des Essigesterextraktes mit verd. HCl) beim 3std. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr bei 150°, aus A. + Methyläthylketon Kristalle, F. 187—189° (Zers.). — *N-Benzoylmethylaminoacetonitril*, Darst. analog Hippursäurenitril (vgl. KLAGES u. HAACK, Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 1646), aus Bzl. + PAe. Kristalle, F. 75—76°. — *α-Amino-α-phenylpropionitril, Hydrochlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl (vgl. Org. Syntheses 24. [1944.] 9), aus Methyläthylketon + wenig A. Kristalle, F. 116—118° (Sintern bei 109°). — *α-Methylaminopropionitril, Hydrochlorid*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Cl, Darst. analog III aus 30% ig. Acetaldehyd, Methylammoniumchlorid u. NaCN-Lsg., Ae.-Extraktion u. Einw. von alkoh. HCl, aus A. + Methyläthylketon Blättchen, F. 124,5—125,5°. — Die vorst. drei Nitrile konnten mit II nicht kondensiert werden. — *1-[p-Oxyphenyl]-2-methylaminoäthanol* (VIII), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N, durch Hydrierung einer Lsg. von IV in verd. HCl in Ggw. von RANEY-Ni (oder PdO + 6% PtO<sub>2</sub>), nach Absaugen NH<sub>4</sub>OH-Zugabe, aus 50% ig. A. Nadeln, F. 189,5—190,5° (Zers.). *Tartrat*, durch Hydrierung des neutralen Tartrates von IV (F. 193—195°, Zers.) mit RANEY-Ni, aus A. Kristalle, F. 188—189° (Zers.). — Analog VIII erhält man: *1-[p-Oxyphenyl]-2-aminoäthanol, Hydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 177—179° (Zers.). — *1-[p-Oxyphenyl]-2-isopropylaminoäthanol*, F. 136—138°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 960—68. Nov. 1949. Weesp. N. V. Philips-Roxane, Chem. Labor.) HENKEL, 1250

Gennady M. Kosolapoff, *Orientierung in aromatischen Phosphorverbindungen*. 1. Mitt. *Nitrierung von Benzylphosphonsäure-di-n-butylester. p-Nitrobenzylphosphonsäure-di-n-butylester*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NP, durch Nitrieren von Benzylphosphonsäuredibutylester mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + konz. HNO<sub>3</sub> bei 0—2° oder mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) bei 0°, Kp.<sub>3</sub> 210—211°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5058; Ausbeute 91 bzw. 86%. — *p-Nitrobenzylphosphonsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>NP, durch Verseifen des vorst. mit sd. konz. HCl, aus W. F. 226°. — Die Anwesenheit geringer Mengen isomerer Ester konnte nur vermutet werden. — *p-Aminobenzylphosphonsäure-di-n-butyl-*



ester, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>NP, durch Red. mit Fe u. verd. Essigsäure bei 75–80° als nicht kristallisierendes Öl. — *p*-Aminobenzylphosphonsäure, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NP, durch Verfein des Vorst. mit sd. verd. HCl, F. 324–325° (Zers.); Ausbeute 93%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1876. Mai 1949. Auburn, Ala., Polytechn. Inst., Ross Chem. Labor.) GOLD. 1300

W. L. Jensen und C. R. Noller, *Die Darstellung von Phosphorylchloriden durch Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff*. Wie früher beschrieben (CLAYTON u. JENSEN, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 3880) reagieren KW-stoffe mit PCl<sub>3</sub> bei Durchleiten von O<sub>2</sub> unter Bldg. von Phosphorylchloriden RPOCl<sub>2</sub>; als Neben-Rk. wird ein Teil des PCl<sub>3</sub> zu POCl<sub>3</sub> oxydiert. Vff. prüfen jetzt den Anwendungsbereich der Meth., die Phosphonylchloride werden zur Unters. dabei gleich zu den entsprechenden Phosphonsäuren hydrolysiert. Toluol gibt mit 13% Ausbeute *Phenylmethanphosphonsäure*, aus W., F. 167,4–169,0°, Diphenylmethan *Diphenylmethanphosphonsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P, (2,3%), F. 234–237°, Triphenylmethan reagiert nicht, Phenylgruppen vermindern also die Reaktionsfähigkeit der H-Atome am gleichen C-Atom bei der Rk. mit PCl<sub>3</sub>. Das zeigt auch das Verh. von Äthylbenzol; hier bildet sich zu 11% *β*-Phenyläthanphosphonsäure, F. 136–138°, *n*-Propylbenzol u. sek.-Butylbenzol ergaben nur Isomergemische. — Bei der Rk. von Cyclohexan entsteht außer der Monophosphonsäure auch ein Gemisch der *Cyclohexandiphosphonsäuren*, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, vom F. 233° (Zers.), die aus der Mutterlauge durch Eindampfen isoliert wurden. Analog bildet Neopentan *Neopentanphosphonsäure*, C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P (22%), F. 140–141,5° (CCl<sub>4</sub>) u. *Neopentandiphosphonsäure*, C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, aus Dioxan mit Ae., F. 160–167°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2384–85. Juli 1949. Stanford, Calif., Stanford Univ.) KRESSE. 1300

J. D. M. Simpson und S. S. Israelstam, *Die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Zimtsäurephenylester*. Durch Einw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> bei Raumtemp. u. bei 180° wurde *Zimtsäurephenylester* der FRIEßschen Verschiebung unterworfen unter Bldg. von *p*-Oxyphenylstyrylketon (I) bzw. *o*-Oxyphenylstyrylketon (II) (vgl. ROSENMUND u. SCHNURR, C. 1928. I. 1652).

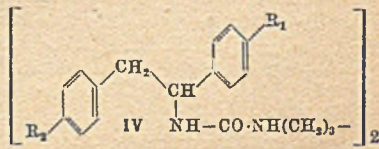
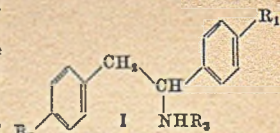
Versuche: I, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: 2 g AlCl<sub>3</sub> wurden auf eine Lsg. von 2,5 g Zimtsäurephenylester in 30 cm<sup>3</sup> trockenem C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>NO<sub>2</sub> bei Zimmertemp. 48 Stdn. zur Einw. gebracht. Nach Versetzen mit HCl unter Kühlung, Wasserdampfdest., Behandeln des nicht flüchtigen Anteils mit verd. NaOH-Lsg. u. Ansäuern wurden 17% I gewonnen; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 171–172°. — II, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 180° erhitzt u. analog aufgearbeitet; Ausbeute 40% goldene Nadeln, F. 87–88°. (J. South African chem. Inst. [N. S.] 2. 109–110. Sept. 1949. Johannesburg, Univ. of the Witwatersrand, Dep. of Chem. and Chem. Engng.) FAASS. 1500

V. A. Slabey, P. H. Wise und L. C. Gibbons, *Synthese von Isopropylcyclopropan*. Vff. stellen nach einem ähnlichen Verf. wie dem von VAN VOLKENBURGH u. Mitarbeiter (C. 1950. I. 2224) aus Methylcyclopropylketon über das *Dimethylcyclopropylcarbinol* das *Isopropenylcyclopropan*, F. –102,34°, Kp.<sub>760</sub> 70,33°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,42550, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,75153, dar; daraus entsteht *Isopropylcyclopropan* (I), durch Hydrieren unter Druck bei 100–130° in Ggw. eines Katalysators aus Kupferchromit mit Ba als Promotor, F. –113,17°, Kp.<sub>760</sub> 58,37°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,38639, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,69829, mit einem Reinheitsgrad von 99,5%. Die Maxima des Infrarotspektr. von I werden tabellar. festgelegt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1518–19. April 1949. Cleveland, O., National Advisory Committee for Aeronautics, Lewis Flight Propulsion Labor.) REISNER. 1810

W. J. P. Nelsh, *Einige Urethan- und Diureidderivate von α,β-Diaryläthylaminen*. Die Darst. einer Reihe von α,β-Diaryläthylaminen (I, R<sub>3</sub> = H) wird beschrieben. Zur Unters. auf Wirksamkeit gegen Krebs (vgl. DUSTIN, C. 1948. II. 631) wurden daraus durch Umsetzung mit *Chlorameisensäureäthylester* (II) bzw. *Hexamethylendiisocyanat* (III) die entsprechenden *N*-substituierten Urethane (I, R<sub>3</sub> = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bzw. die *Diureide* IV hergestellt.

Versuche: α,β-Diphenyläthylamin (V), *Hydrochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NCl. Das durch Red. von Benzoin mit Sn + Cu + HCl in A. erhaltene *Desoxybenzoin* (F. 54–56°) wird in sein *Oxim* (F. 97–98°) übergeführt u. dieses in heißem A. allmählich mit Na-Amalgam versetzt, wobei die Lsg. durch Eisessigzugabe stets sauer gehalten wird. F. 254–256°. — 4,4'-Dimethoxy-α,β-diphenyläthylamin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N, Darst. analog V aus Anisoin, aus wss. A. Kristalle, F. 104–105°.

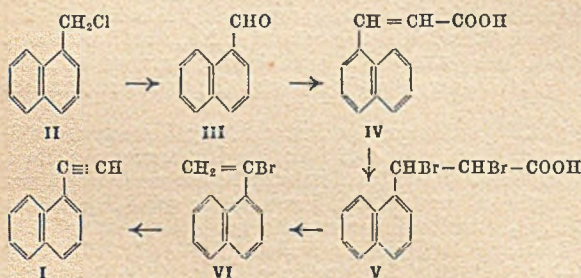
*Hydrochlorid*, F. 212°. — 4,5,4',5'-Dimethylendioxy-α,β-diphenyläthylamin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N, Darst. analog V aus Piperoin über das *Desoxypiperoin* (F. 144°) u. sein *Oxim* (F. 158 bis





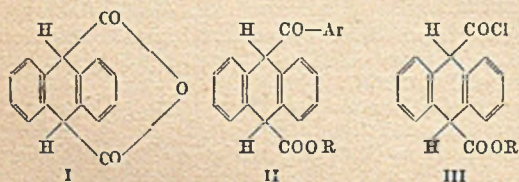
159°), aus wss. A. Kristalle, F. 110—112°. — 4'-Methoxy- $\alpha$ - $\beta$ -diphenyläthylamin, Hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ONCl. Das durch Kondensation von Anisaldehyd mit Phenylnitromethan erhaltene 4'-Methoxy-7-nitrostilben wird nach der Meth. von LETTRÉ u. FERNHOLZ (vgl. C. 1943. II. 323) in 4'-Methoxydesoxybenzoinoxim (F. 94—95°) übergeführt u. dieses wie unter V red., F. 208—209°. — 4-Methoxydesoxybenzoinoxim, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, durch Erhitzen von 4-Methoxydesoxybenzoin mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin, aus 50% ig. A. Flocken, F. 115—116°. — 4-Methoxy- $\alpha$ - $\beta$ -diphenyläthylamin, Hydrochlorid, durch Red. der vorst. Verb. wie unter V, aus W. Kristalle, F. 215—217°. — Die im folgenden aufgeführten Urethane (I, R<sub>3</sub> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) erhält man durch Zugabe von 1 Mol II zu 2 Molen Amin in Äther. Die Aufarbeitung erfolgt durch Absaugen des Amin-Hydrochlorids, Eindampfen der Ae.-Lsg. u. mehrfaches Umkristallisieren aus W. + A. (1:1). — R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, F. 75—76°. — R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>O; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>O, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, F. 104°. — R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>O, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, F. 108—109°. — R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>O; R<sub>2</sub> = H, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, F. 114—115°. — R<sub>1</sub> = O—CH<sub>2</sub>—O (4.5); R<sub>2</sub> = O—CH<sub>2</sub>—O (4'.5'), C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N, F. 103°. — Die nachst. aufgeführten Diureche vom Typ IV entstehen bei der Einw. von 1 Mol III auf 2 Mole Amin in Benzol. Durch Umkristallisieren aus A. oder Bzl. erhält man Pulver. — R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H, C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 181—182°. — R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>O; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>O, C<sub>10</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 174—175°. — R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>O, C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 138—140°. — R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>O; R<sub>2</sub> = H, C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 193—194°. — R<sub>1</sub> = O·CH<sub>2</sub>·O (4.5); R<sub>2</sub> = O·CH<sub>2</sub>·O (4'.5'), C<sub>41</sub>H<sub>42</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, F. 153°. (Reucil Trav. chim. Pays-Bas 68. 337—44. Mai 1949. Sheffield 10, Univ., Dep. of Pathol.) HENKEL 2380

Daniel Bertin,  $\alpha$ -Naphthylacetylen.  $\alpha$ -Naphthylacetylen (I) konnte nach folgendem



2,3-dibrompropionsäure (V), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus IV mit Br<sub>2</sub> in Chl., F. 188—189°; Ausbeute 90%. — 2-[ $\alpha$ -Naphthyl]-1-bromäthylen (VI), C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br, aus V mit 10% ig. wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Zimmertemp., Kp.<sub>4,5</sub> 141,5—142°, D<sub>0</sub> 1,4424, D<sub>20</sub> 1,4230, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6780, Mol.-Refr. 61,763. — I, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, aus VI mit Phenyl-Li u. Zers. der entstandenen Li-Verb. mit W. nach WITTIG u. WITT (vgl. C. 1942. I. 611), Kp.<sub>4</sub> 92° F. 1—2°, D<sub>0</sub> 1,0660, D<sub>20</sub> 1,0513, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6360, Mol.-Refr. 51,896; Mercuriverb., C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>Hg, aus Bzl. + A., F. 180—181° u. 186 bis 187°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 660—62. 3/10. 1949.) GOLD. 2700

Jean Rigaudy, Die Darstellung von Ketoestern und Ketosäuren des Mesodihydroanthracens durch die Blaise-Reaktion. Infolge der Empfindlichkeit des meso-Dihydroanthracendicarbonsäureanhydrids (I) gegen AlCl<sub>3</sub> ist die Darst. von meso-Dihydroanthracenketosäuren u. deren Ester (II) nach FRIEDEL-CRAFTS nur in beschränktem Umfange möglich (vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. [1947.] 1327). Dagegen ergab die Umsetzung von Organometallverb. mit Halbesterchlorid (III) nach BLAISE



u. KOEHLER (Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 7. [1910.] 215) gute Ausbeuten an II. — meso-Dihydroanthracenphenylketosäuremethylester (II, R = CH<sub>3</sub>, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 128—129°. — meso-Dihydroanthracenphenylketosäureäthylester, (II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 122—123°. Weniger reaktionsfähig als III ist I. — meso-Dihydroanthracenphenylketosäure (II, R = H, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus I u. Phenylzinkchlorid in sd. Toluol, F. 199°; Ausbeute 40%. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 662—63. 3/10. 1949.) GOLD. 2800

Kliem Alexander und George H. Smith jr., Hydrierungsprodukte von Furfuralaceton. Furfuralaceton (I) (vgl. WEYGAND u. STROBELT, C. 1936. I. 36), durch Kondensation von Furfural mit 2-Acetylfuran (V) erhalten, unterworfen Vff. einer selektiven



Hydrierung zu *1,3-Difurylpropanol-(1)* (III), *1,3-Difurylpropanon-(1)* (II) u. *1,3-Ditetrahydrofurylpropanol-(1)* (IV). IV als vollständig hydrierte Verb. kann auch aus II über III gewonnen werden. Die Hydrierungsprodd. wurden durch Darst. verschied. Derivv. charakterisiert.

Versuche: *2-Acetylfuran* (V) wurde nach HARTOUGH u. KOSAK (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 3093) in 77% ig. Ausbeute aus 68 g Furan, 204 g Essigsäureanhydrid u. 10 g 85% ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 45–60° erhalten. — *Furfuralacelofuran* (I), C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> zu einer auf 5–10° gekühlten Mischung von 300 cm<sup>3</sup> W., 225 cm<sup>3</sup> A., 110 g V u. 96 g frisch dest. Furfural wurde eine wss. Lsg. von 50 g NaOH gegeben; Ausbeute 89%; hellgelbe Kristalle aus wss. A., F. 89–90°. — *1,3-Difurylpropanon-(1)* (II), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, konnte durch Hydrieren von 94 g I in alkoh. Lsg. unter Druck in Ggw. eines Ni-Kieselgurkatalysators bei 45–65° als eine orangefarbige Fl. gewonnen werden, Kp.<sub>0,5</sub> 104–110°; n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,5400; D.<sup>27</sup> 1,1642. Oxim, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, Nadeln, F. 83–84°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, feine rote Nadeln aus A.-Essigester, F. 157,5–159,5°; Ausbeute 80–85%. — *1,3-Difurylpropanol-(1)* (III), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, wurde aus 94 g I in absol. alkoh. Lsg. unter Druck in Ggw. von CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 90–115° gewonnen. Die Rk. wurde nach Aufnahme von 2 Mol H<sub>2</sub> abgebrochen, Kp.<sub>0,25</sub> 99–100°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5133; D.<sup>25</sup> 1,1388; Ausbeute 91%. Durch weitere Hydrierung von III in Ggw. von RANEY-Ni wurde *1,3-Ditetrahydrofurylpropanol-(1)* (IV) in guter Ausbeute erhalten. — III-*3,5-Dinitrobenzoat*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 93,5–94,5°. — IV, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, konnte durch Hydrieren von 62,7 g I in alkoh. Lsg. in Ggw. von RANEY-Ni bei 130° unter Druck in 95% ig. Ausbeute erhalten werden; Kp.<sub>0,3</sub> 108–112°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4727; D.<sup>25</sup> 1,0617; Mol.-Refr. 53,41; lösl. in jedem Verhältnis in W. u. allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. *Benzoessäureester*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, wurde aus IV u. überschüssiger Benzoessäure in trockenem Toluol mit p-Toluolsulfonsäure durch azeotrope Entwässerung dargestellt, Kp.<sub>0,3</sub> 182–183°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5158; D.<sup>25</sup> 1,1038. IV-*3,5-Dinitrobenzoat*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, F. 93–94° (A.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 735–37. Febr. 1949. Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor.)

FAASS. 3051

P. Karrer und P. Portmann, *Reduktion von l-Tryptophanmethylester mit LiAlH<sub>4</sub>*. Vff. erhielten aus *l*-Tryptophanmethylester mit LiAlH<sub>4</sub> in Ae. in 90% ig. Ausbeute *l-Tryptophanol*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, viscoses Öl, Kp.<sub>0,035</sub> 155–165° (Luftbad), [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> –2,77° (2,67% ig. A.), gereinigt über das *Oxalat*, (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>)<sub>2</sub> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Kristallpulver aus A./Methanol, F. 170 bis 171° (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> –25,34° (3% ig. wss. Lsg.). Ein zweites in Methanol schwer lösl. *Oxalat*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, schmolz bei 204–205° (Zers.). (Helv. chim. Acta 32. 1034–35. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

LINDENBERG. 3091

Max Erne, *Über die Kondensation von 5-Methylthiazol mit Benzaldehyd*. (Vgl. C. 1949. I. 834.) Bei der zur Bldg. von *2-Benzyl-5-methylthiazol* (I) führenden, in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> bei 160° durchgeführten Kondensation von *5-Methylthiazol* (II) mit Benzaldehyd entsteht als Nebenprod. *5-Methylthiazolyl-(2)-phenylcarbinol* (III). Zum Vgl. wurde III aus I synthetisiert.

Versuche: II, ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsatz, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Zn, krist. aus der Reaktionsmasse, die nach 15std. Erhitzen von II u. Benzaldehyd auf 160° im Autoklaven erhalten wird, aus A. Nadeln, F. 190–191°. — *2-Benzoyl-5-methylthiazol* (IV), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ONS, durch Oxidation von I mit SeO<sub>2</sub> in Dioxan + wenig W., aus Pentan + wenig Ae. schwach gelbliche Prismen, F. 45°, Kp.<sub>0,03</sub> 90–92°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S, aus Eisessig orangefarbene Blättchen, F. 240–241°. — III, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ONS, a) der fl. Anteil der Darst. des ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsatzes von I wird nach Alkalisieren ausgeäthert u. unverändertes II im Vakuum abdest.; b) durch Red. von IV nach MEERWEIN-PONNDORF, aus Ligroin + Bzl. (4 : 1) Blättchen, F. 89°, Kp.<sub>0,005</sub> 84–86°; *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S, aus A. gelbe Nadeln, F. 119 bis 120° (Helv. chim. Acta 32. 2205–07. 15/10. 1949. Basel, Univ., Anst. für anorgan. Chem.)

HENKEL. 3142

L. P. Kyrides und M. F. Zienty, *N,N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N'-[2-furfuryl]-äthylendiamin*. Furfurylchlorid, das in 75% ig. Ausbeute aus Furfuralkohol durch Behandeln mit Thionylchlorid in äther. Lsg. bei –15 bis 20° erhältlich ist, setzt sich bei Zimmertemp. in Benzollsg. mit dem Li-Salz des N,N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-äthylendiamins glatt um u. liefert nach 1std. Sieden, Entfernen des ausgefallenen LiCl u. Dest. in 52% ig. Ausbeute *N,N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N'-[2-furfuryl]-äthylendiamin*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, als hellgelbes, bei Zimmertemp. beständiges Öl vom Kp.<sub>0,2</sub> 117,5–118°. Aus methanol. Lsg. läßt sich mit methanol. Citronensäure durch Ae. das *Dihydrogencitrat* (aus Methanol-Ae., F. 95–97°), aus Essigester mit methanol. HCl das *Monochlorhydrat* (aus Äthylacetat Nadeln, F. 117 bis 119°) fällen. Die Angaben von VAUGHAN u. ANDERSON (C. 1949. I. 51) über die große Instabilität der Verb. u. ihr Unvermögen zur Bldg. mineralaurer Salze haben sich nicht bestätigt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1122. März 1949. Elkhart, Ind., Sumner Chemical Co., Inc.)

NAFZIGER. 3221



S. Dixon, Hilda Gregory und L. F. Wiggins, *Friedel-Crafts-Reaktionen mit Itaconsäureanhydrid-6-phenyl-4-methyl-3-pyridazon*. Wenn Itaconsäureanhydrid (I) mit Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$  nach FRIEDEL-CRAFTS behandelt wird, entsteht eine krist. Verb., für die durch Vgl. des Absorptionsspektr. mit den Spektren ähnlicher bekannter Verbb., durch Hydrolyse zu Acetophenon u. durch Hydrierung zu  $\beta$ -Benzoylisobuttersäure (III) die Struktur  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -methylacrylsäure (II) bewiesen wurde. II bildet mit Hydrazin 6-Phenyl-4-methyl-3-pyridazon (IV), dessen Verschiedenheit von dem gleichfalls dargestellten 6-Phenyl-4-methyl-3-pyridazinon durch Vgl. der Spektren gezeigt wurde.

Versuche:  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -methylacrylsäure (II),  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , aus Itaconsäureanhydrid (I) (aus der Säure mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) mit Bzl. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  durch 3std. Erwärmen, aus A.-W. lange Nadeln, F. 155°; 78% (Ausbeute). Semicarbazon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus A. Nadeln, F. 218°. — 6-Phenyl-4-methyl-3-pyridazon (IV),  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , aus II in heißer nNaOH mit Hydrazinsulfat durch 2std. Erwärmen auf dem Wasserbad, aus wss. A. blaßgelbe Plättchen, F. 189°; 11,4%. — Die alkal. Hydrolyse von II gab Acetophenon, identifiziert als Semicarbazon, F. 198°. —  $\beta$ -Benzoylisobuttersäure (III), durch Hydrierung von II in Ggw. von Pd-Kohle, aus verd. A. Nadeln, F. 140°. — Methylbernsteinsäure, durch Hydrierung von Itaconsäure in W. in Ggw. von RANEY-Ni, aus Bzl.-Ae. Prismen, F. 111°; 82%. — III wurde auch aus Methylbernsteinsäureanhydrid (aus der vorst. Säure mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) mit Bzl. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  erhalten, aus A.-W. lange Nadeln, F. 140°; 60%. — 6-Phenyl-4-methyl-3-pyridazinon, aus III in nNaOH mit Hydrazinsulfat, aus A. Nadeln, F. 157°; 96%. — IV wurde auch aus vorst. Verb. durch Bromierung u. HBr-Abspaltung erhalten, F. 189°; 23%. —  $\beta$ -Benzoylacrylsäure, aus Maleinsäureanhydrid u. Bzl. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  während 3 Stdn. bei 60°, F. 64°; 75%. (J. chem. Soc. [London] 1949, 2139—42. Sept. Edgbasten, Birmingham, Univ., A. E. Mills Labor.)

CORDS, 3252

R. E. Deriaz, M. Stacey, Ethel G. Teece und L. F. Wiggins, *Desoxyzucker*. 1. Mitt. Die Dische-Reaktion der 2-Desoxy-pentosen. Das von DISCHE (Mikrochemie 8. [1930.] 4) beschriebene Reagens aus einer Mischung von Diphenylamin, Eisessig u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt unter genau einzuhaltenden Bedingungen mit Desoxyribonucleinsäure (I), 2-Desoxyribose (II) (u. Derivv.), d- u. l-Arabinol (III) u. Furfurylalkohol (IV) eine charakterist. Blaufärbung, deren Intensität proportional der Menge an Zucker ist. Andere Zucker u. deren Derivv. geben keine oder andere Färbungen. Vff. beweisen, daß nur I, II, III u. IV durch Säuren in  $\omega$ -Methoxylävalinaldehyd (V) übergeführt werden, der dann mit Diphenylamin eine Blaufärbung mit charakterist. Absorptionsspektr. (Maximum bei 5800 Å) gibt. Dieses Blau ist verschied. von Diphenylbenzidinviolett (Maximum bei 5500 Å), das durch Oxydation von Diphenylamin entsteht. Mit einem DISCHE-Reagens, das mehr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, wird eine Blaufärbung auch von Ketonzuckern gegeben, doch konnte ein Abbau zu V nicht nachgewiesen werden.

Versuche:  $\omega$ -Methoxylävalinaldehyddimethylacetal (VI),  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ , a) aus Furfurylalkohol (IV) durch 3std. Kochen mit 0,1% ig. methylalkoh. HCl, Fl., Kp. 89—90°;  $n_D^{18}$  1,4236, identifiziert als  $\omega$ -Methoxylävalinaldehydbis-2,4-dinitrophenylhydraceton,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_6$ , aus Essigester gelbe Nadeln, F. 221°; b) aus l-Arabinol (III) wie a); c) aus 2-Desoxyribose (II) durch Erhitzen auf 180° mit 0,1% ig. methylalkoh. HCl im Rohr, Ausbeute 10% VI u. 90% Lävulin säuremethyl ester, der auch aus VI durch Kochen mit 2% ig. methylalkoh. HCl darstellbar ist; 2,4-Dinitrophenylhydraceton, F. 141°; d) aus Nucleinsäuren mit 0,5% ig. methylalkoh. HCl bei 135°, ohne daß VI rein isoliert werden konnte. — Diphenylbenzidinviolett, aus Diphenylamin mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 11n $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Die Kondensation von DISCHE-Reagens mit II, III u. IV wird ausführlich beschrieben, im letzten Fall wurde das Prod. durch Chromatographie in Fraktionen zerlegt, von denen die Absorptionsspektren gemessen wurden, ohne daß die Konst. des für die Blaufärbung verantwortlichen Farbstoffes bisher ermittelt werden konnte. (J. chem. Soc. [London] 1949, 1222—32. Mai. Birmingham, Univ., A. E. Hills Labor.)

ZIMMER, 3400

P. W. Kent, M. Stacey und L. F. Wiggins, *Desoxyzucker*. 2. Mitt. Synthese der 2-Desoxy-d-ribose und 3-Desoxy-d-xylose aus d-Arabinose. (1. vgl. vorst. Ref.) 2,3-Anhydro- $\beta$ -methyl-d-ribosid (HONEYMAN, J. chem. Soc. [London] 1946, 990) wird durch Ringspaltung mit HBr in ein Gemisch von 2-Brom- $\beta$ -methyl-d-arabinosid (I) u. 3-Brom- $\beta$ -methyl-d-xylosid (II) übergeführt, die sich durch Kristallisation u. durch chromatograph. Adsorption an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trennen lassen. I ergibt durch katalyt. Hydrierung mit RANEY-Ni u. anschließender Hydrolyse mit Essigsäure 2-Desoxy-d-ribose. Diese Synth. liefert nur eine geringe Ausbeute. Die Konst. von II wird durch seine Rkk. bewiesen.

Versuche: 2-Toluol-p-sulfonyl- $\beta$ -methyl-d-arabinosid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}$ , aus 2-Toluol-p-sulfonyl-3,4-isopropyliden- $\beta$ -methyl-d-arabinosid (JONES, KENT u. STACEY, C. 1948. I. 1408) durch Kochen mit n. Essigsäure, aus Chlf., F. 53—55°;  $[\alpha]_D^{19}$  —177,4° (c = 3,4



in Methanol);  $[\alpha]_D^{22} - 111,1^0$  ( $c = 0,2$  in Chlf.). — *2,3-Anhydro- $\beta$ -methyl-d-ribosid*,  $C_6H_{10}O_4$ , aus vorst. Verb. durch Behandlung mit Na-Methylat in Methanol u. Chlf., aus Ae.-Ligroin, F. 46°;  $[\alpha]_D^{22} - 35,8^0$  ( $c = 0,6$  in Chlf.). — *2-Brom- $\beta$ -methyl-d-arabinosid* (I) u. *3-Brom- $\beta$ -methyl-d-xylosid* (II),  $C_6H_{11}O_5Br$ , aus vorst. durch Ringspaltung mit HBr. II krist. zum Teil aus, F. 101—102°;  $[\alpha]_D^{18} - 16,4^0$  ( $c = 0,4$  in Methanol), gibt keine Rk. mit Bleitetraacetat. Weitere Trennung von I u. II durch Behandeln mit Aceton u.  $H_2SO_4$ , wobei I in *2-Brom-3,4-isopropyliden- $\beta$ -methyl-d-arabinosid*,  $C_9H_{15}O_4Br$ ,  $n_D^{17} 1,4517$ ;  $[\alpha]_D^{17} - 47,1^0$  ( $c = 0,3$  in Methanol), übergeführt wird, während II unverändert bleibt u. auskrist.; Trennung von I u. II auch durch chromatograph. Adsorption an  $Al_2O_3$ . — *2-Desoxy- $\beta$ -methyl-d-ribosid*,  $C_6H_{12}O_4$ , aus I durch Hydrierung in Methanol mit RANEY-Ni in Ggw. von  $Ca(OH)_2$ , Kp.<sub>0,02</sub> 112° (Badtemp.);  $n_D^{24} 1,4665$ . — *2-Desoxy-d-riboseanilid*,  $C_{11}H_{18}O_3N$ , aus vorst. durch Hydrolyse mit verd. Essigsäure u. anschließender Kondensation mit Anilin in A., aus A. Kristalle, F. 165—166°. — *3-Desoxy- $\beta$ -methyl-d-xylosid* (III),  $C_6H_{12}O_4$ , aus II durch Hydrierung mit RANEY-Ni in Ggw. von KOH, Sirup, Kp.<sub>0,01</sub> 110—112° (Badtemp.);  $n_D^{20} 1,4566$ ;  $[\alpha]_D^{19} - 13,3^0$  ( $c = 3,0$  in W.). — *2,4-Bis-3',5'-dinitrobenzoyl-3-desoxy- $\beta$ -methyl-d-xylosid*,  $C_{20}H_{16}O_{11}N_4$ , aus vorst. mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin, Kristalle aus A., F. 157—158°. — *3-Desoxy-d-xylose* (IV), aus III durch Kochen mit 0,05N HCl; red. FEHLINGSche Lsg.;  $n_D^{16} 1,4610$ ;  $[\alpha]_D^{24} - 6,3^0$  ( $c = 1,3$  in W.). — *3-Desoxy-d-xylose-p-nitrophenylhydrazon*, aus vorst. durch Erhitzen mit p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig, rote Kristalle aus A., F. 253—255°. — *3-Desoxyxylyl*,  $C_5H_8O_4$ , aus IV durch Hydrierung mit RANEY-Ni, Kristalle aus Ae.-Ligroin, F. 68—69°;  $n_D^{22} 1,4730$ ;  $[\alpha]_D \pm 0^0$  ( $c = 4,1$  in A.). — *Tetrabenzoxy-3-desoxyxylyl*,  $C_{33}H_{23}O_8$ , aus vorst. mit Benzoylchlorid in Pyridin, Kristalle aus A., F. 104—105°;  $[\alpha]_D \pm 0^0$ . (J. chem. Soc. [London] 1949. 1232—35. Mai.)

ZIMMER, 3400

W. G. Overend und M. Stacey, *Desoxyzucker*. 3. Mitt. *Methansulfonylderivate der d-Arabinose*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. versuchen, in 2-Methansulfonylderiv. der d-Arabinose die Methansulfonylgruppe mit NaJ durch Jod zu ersetzen (HELPERICH u. GNÜCHTEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 71. [1938.] 712), um dann die entstandene 2-Jodarabinose zur Desoxyribose zu reduzieren. Jedoch gelang hier in keinem Falle der Ersatz der Methansulfonylgruppe durch Jod. Eine Reihe von Methansulfonylderiv. der d-Arabinose wird beschrieben.

Versuche: *2,3,4-Trimethansulfonyl- $\beta$ -methyl-d-arabinosid*,  $C_9H_{15}O_{11}S_3$ , aus  $\beta$ -Methyl-d-arabinosid (II) mit Methansulfonsäurechlorid in Pyridin, Nadeln aus A., F. 123°;  $[\alpha]_D^{13,5} - 333,3^0$  ( $c = 0,102$  in Chlf.). — *2,3,4-Trimethansulfonyl- $\alpha$ -methyl-d-arabinosid*, aus  $\alpha$ -Methyl-d-arabinosid (VI) wie vorst., Nadeln aus Chlf.-Pyridin, F. 186—187°;  $[\alpha]_D^{18} - 86,95^0$  ( $c = 0,184$  in Chlf.). — *3,4-Isopropyliden- $\beta$ -methyl-d-arabinosid*,  $C_9H_{16}O_6$ , aus II mit Aceton u. 0,5%  $H_2SO_4$  oder  $P_2O_5$ , Fl., Kp.<sub>0,01</sub> 115° (Badtemp.);  $n_D^{17} 1,4617$ ;  $[\alpha]_D^{18,5} - 197,6^0$  ( $c = 0,344$  in Chlf.). — *2-Acetyl-3,4-isopropyliden- $\beta$ -methyl-d-arabinosid*,  $C_{11}H_{18}O_6$ , aus vorst. mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin, Kristalle aus W., F. 76,5—77,5°;  $[\alpha]_D^{16} - 125^0$  ( $c = 0,416$  in W.). — Vers. zur Darst. von *2-Jod-3,4-isopropyliden- $\beta$ -methyl-d-arabinosid* aus 2-Methansulfonyl-3,4-isopropyliden- $\beta$ -methyl-d-arabinosid (I) (JONES, KENT u. STACEY, C. 1948. I. 1408) mit NaJ in Aceton führten nicht zum Ziel. Ausgangsmaterial bleibt unverändert. — *2-Methansulfonyl- $\beta$ -methyl-d-arabopyranosid* (III),  $C_7H_9O_5S$ , aus I durch Hydrolyse mit 5N HCl in Methanol, aus A.-W. Würfel, F. 69 bis 70°;  $[\alpha]_D^{17,5} - 161,3^0$  ( $c = 0,310$  in Chlf.). — *2-Methansulfonyl-3,4-diacetyl- $\beta$ -methyl-d-arabinosid* (IV),  $C_{11}H_{18}O_7S$ , aus vorst. mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin, Würfel aus A.-W., F. 103—104°;  $[\alpha]_D^{21,5} - 312,5^0$  ( $c = 0,048$  in Chlf.). — Vers. zur Darst. von *2-Jod- $\beta$ -methyl-d-arabinosid* aus III oder von *2-Jod-3,4-diacetyl- $\beta$ -methyl-d-arabinosid* aus IV mit NaJ ohne Erfolg. — *2-Methansulfonyl-d-arabinose* (V),  $C_6H_{12}O_7S \cdot \frac{1}{2} C_2H_5OH \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , aus I oder aus III mit n.  $H_2SO_4$ , Platten aus A.-W., F. 65—66°;  $[\alpha]_D^{17} - 187,6 \rightarrow 203,7^0$  nach 12 Min. ( $c = 0,373$  in 5 Chlf. u. A. 5:1), red. FEHLINGSche Lösung. —  $\beta$ -*Äthyl-d-arabopyranosid*,  $C_7H_{14}O_6$ , aus d-Arabinose durch Kochen mit absol. A., der 1% HCl enthält, Platten aus A., F. 134,5—135,5°;  $[\alpha]_D^{23} - 251,9^0$  ( $c = 1,3$  in W.). — *3,4-Isopropyliden- $\beta$ -äthyl-d-arabinosid*,  $C_{10}H_{18}O_6$ , aus vorst. mit Aceton, daraus Platten, F. 89 bis 91°;  $[\alpha]_D^{23,5} - 188,1^0$  ( $c = 0,404$  in Chlf.). — *2-Methansulfonyl-3,4-isopropyliden- $\beta$ -äthyl-d-arabinosid*,  $C_{11}H_{20}O_7S$ , aus vorst. mit Methansulfonylchlorid in Pyridin, Sirup,  $[\alpha]_D^{22} - 172,6^0$  ( $c = 0,464$  in Chlf.), läßt sich nicht mit NaJ zu *2-Jod-3,4-isopropyliden- $\beta$ -äthyl-d-arabinosid* umsetzen, wird durch Hydrolyse mit  $H_2SO_4$  in V übergeführt. — *3,4-Isopropyliden- $\alpha$ -methyl-d-arabinosid*,  $C_9H_{16}O_5$ , aus VI mit Aceton u.  $H_2SO_4$ , Öl, Kp.<sub>0,01</sub> 125° (Badtemp.);  $[\alpha]_D^{22} - 27,8^0$  ( $c = 1,798$  in W.);  $n_D^{19,5} 1,4543$ . — *2-Methansulfonyl-3,4-isopropyliden- $\alpha$ -methyl-d-arabinosid*,  $C_{10}H_{18}O_7S$ , aus vorst. mit Methansulfonsäurechlorid, Nadeln aus absol. A., F. 135° (sintert bei 118—120°);  $[\alpha]_D^{17,5} - 81,5^0$  ( $c = 0,466$  in Chlf.), reagiert nicht mit NaJ zu *2-Jod-3,4-isopropyliden- $\alpha$ -methyl-d-arabinosid*. — *2-Methansulfonyl- $\alpha$ -methyl-d-arabopyranosid*,  $C_7H_{11}O_5S$ , aus vorst. durch Hydrolyse mit



HCl, kleine Kristalle aus A.-W., F. 176—178°;  $[\alpha]_D^{19,5} - 150^{\circ}$  ( $c = 0,10$  in Methanol), (J. chem. Soc. [London] 1949. 1235—38. Mai.) ZIMMER. 3400

W. G. Overend, M. Stacey und L. F. Wiggins, *Desoxyzucker*. 4. Mitt. *Eine Synthese von 2-Desoxy-d-ribose aus d-Erythrose*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Übertragung der Synth. von 2-Desoxy-d-glucose aus d-Arabinose von SOWDEN u. FISCHER (C. 1949. I. 892) auf *d-Erythrose* (I) führt zu 2-Desoxy-d-ribose. Zur Durchführung dieser Synth. untersuchen Vff. die Darst. u. Reinigung von I.

Versuche: Die Oxydation von Stärke mit Perjodsäure bei 20—25° gibt ein Pulver, das FEHLINGSche Lsg. stark red.,  $[\alpha]_D^{21} + 9,5^{\circ}$  ( $c = 0,209$  in W.), u. durch HCl beim Kp. hydrolysiert wurde. Hydrolysat mit Brom zu *Erythronsäure* oxydiert, letzteres als amorphes *Brucinerythron* isoliert. — 2,3-Diacetyl-d-erythronsäurelacton, aus vorst. durch Abspalten des Brucins mit Oxalsäure u. Acetylieren mit Acetanhydrid + HCl, Kp.<sub>12</sub> 200° (Badtemp.), aus W. Kristalle, F. 50—51,5°; (Ausbeute) 22%. — Calcium-d-arabonol, aus d-Arabinose durch Oxydation mit Brom u. Kochen mit CaCO<sub>3</sub>, Nadeln, F. 99—101° (W.);  $[\alpha]_D^{21} - 6,8^{\circ}$  ( $c = 2,645$  in W.); 85,2%. — *d-Erythrose* (I), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. durch Abbau mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + FeSO<sub>4</sub>, schwachgelber Sirup, red. FEHLINGSche Lsg.;  $[\alpha]_D^{14,5} - 1,23^{\circ}$  — 18,5° (nach 97,23 Stdn.) ( $c = 3,244$  in W.); 46%. — 2,3-Isopropyliden- $\alpha,\beta$ -methyl-d-erythrosid, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus I mit Aceton, Methanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CuSO<sub>4</sub>, Sirup, Kp.<sub>10</sub> 100° (Badtemp.);  $[\alpha]_D^{14,5} - 55,5^{\circ}$  ( $c = 0,054$  in Chlf.), gibt durch Hydrolyse mit n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder I. — *d-Erythrophenylosazon*, aus I mit Phenylhydrazin in A. u. Essigsäure, gelbes Pulver aus A., F. 160—162,5°. — 1,4,6-Triacetyl-pseudoglucal (II), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, aus Triacetylglucal durch Umlagerung in sd. W. u. anschließende Acetylierung, schwachgelber Sirup, Kp.<sub>0,01</sub> 115—125°;  $[\alpha]_D^{18,5} + 66,8^{\circ}$  ( $c = 0,898$  in Chlf.);  $n_D^{19} 1,4839$ , entfärbt Bromwasser. — 1,4,6-Triacetyl-2,3-didesoxyglucose, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, aus vorst. durch katalyt. Hydrierung mit Pd, Öl, Kp.<sub>0,01</sub> 120—130° (Badtemp.);  $[\alpha]_D^{15} + 32,63^{\circ}$  ( $c = 0,8587$  in Chlf.). — 2,4-Diacetyl-d-erythrose, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, durch Ozonisation von II in Eisessig bei 12° u. anschließendes Kochen mit Zn-Staub in Ae., Sirup;  $n_D^{16} 1,4711$ ;  $[\alpha]_D^{17,5} - 20,9^{\circ}$  ( $c = 0,572$  in Chlf.); 95,4%; liefert durch Verseifung I. — 1,2-Isopropylidenglucofuranose-5,6-carbonat (III), aus Glucose mit Aceton u. Phosgen, aus A. Nadeln, F. 226° (nach Sintern bei 215—216°);  $[\alpha]_D^{20} - 37,4^{\circ}$  ( $c = 0,560$  in A.). — 3-Methansulfonyl-1,2-isopropylidenglucofuranose-5,6-carbonat, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>S, aus III mit Methansulfonylchlorid in Pyridin, Nadeln aus A., F. 136—137°;  $[\alpha]_D^{18,5} - 22,1^{\circ}$  ( $c = 0,452$  in Chlf.). — Glucofuranose-5,6-carbonat, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus III mit alkoh. HCl bei 70—75°, aus Methanol kleine Kristalle, F. 179°;  $[\alpha]_D^{17} + 18,1^{\circ}$  ( $c = 0,442$  in W.); 68,3%. — 1,2-Isopropylidenglucofuranose, aus III durch Hydrolyse mit Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg., F. 158—159°;  $[\alpha]_D^{16,5} - 13,6^{\circ}$  ( $c = 0,292$  in W.). —  $\beta$ -Methylglucofuranosid-5,6-carbonat, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. Carbonat mit Methanol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle aus Methanol-Ae., F. 142—144°;  $[\alpha]_D^{22} - 64^{\circ}$  ( $c = 0,7$  in W.). Oxydation mit Bleitetraacetat führt zu sirupöser I. — 1-Nitro-d-erythro-3,4,5-triacetoxypenten-(1), C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N, aus I durch Umsatz mit Nitromethan in Ggw. von Na-Methylat u. anschließende Acetylierung, gelbes Öl,  $n_D^{18} 1,4553$ ;  $[\alpha]_D^{20} - 8,6^{\circ}$  ( $c = 1,156$  in A.); 65,2%; nach 3 monatigem Stehen krist., F. 116—118°. — 2-Desoxy-d-riboseanilid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus vorst. durch Hydrierung mit Pd-Schwarz, Entacetylierung, Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Kondensation mit Anilin, gelbliche Kristalle, F. 175—176°;  $[\alpha]_D + 20,5^{\circ}$  ( $c = 1,05$  in A.). — 2-Desoxy-d-ribose, aus dem Anilid durch Spaltung mit Oxalsäure, Kristalle, F. 87—90°;  $[\alpha]_D^{22} - 55,2^{\circ}$  ( $c = 0,90$  in W.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1358—63. Juni.) ZIMMER. 3400

R. E. Deriaz, W. G. Overend, M. Stacey, Ethel G. Teece und L. F. Wiggins, *Desoxyzucker*. 5. Mitt. *Eine Überarbeitung der Glykalmethode für die Synthese der 2-Desoxy-d- und -l-ribose*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Ausbeute der Darst. von 2-Desoxyribose (I) aus Arabinose über *Acetobromarabinose* u. *Arabinal* wurde von 5 auf 10% verbessert. Die Mutarotation von *d*- u. *l*-I wird untersucht; durch Säuren wird die Einstellung des Gleichgewichtes beschleunigt. Mit Mercaptanen u. HCl bildet I Mercaptale, die nach der Meth. von PASCU u. GREEN (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 1205; 60. [1938.] 2056) in 2-Desoxyriboside übergeführt werden, wobei das Reaktionsprod. ca. 10% der pyranonischen Form enthält. Weiter stellen Vff. aus I das Anilid u. durch Oxydation das 2-Desoxyribonsäurelacton dar, das mit Phenylhydrazin das 2-Desoxyribonsäurephenylhydrazid bildet.

Versuche:  $\alpha$ -Tetraacetyl-l-arabinose (II), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>, aus *l*-Arabinose mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat bei 70—80°, Kristalle, F. 88—92°;  $[\alpha]_D^{20} + 42,4^{\circ}$  ( $c = 3,16$  in Chlf.). Das  $\beta$ -Deriv. bleibt sirupös. — Acetylierung von *d*-Arabinose nach der Perchlorsäuremeth. (NICHOLAS u. SMITH, C. 1948. II. 1416) liefert Kristalle, F. 166—168°;  $[\alpha]_D^{20} - 75,7^{\circ}$  ( $c = 1,8$  in Chlf.), die noch nicht identifiziert werden konnten. —  $\beta$ -Acetobrom-l-arabinose, aus II in Eisessig mit HBr bei 0°, Kristalle, F. 138°;  $[\alpha]_D^{20} + 282,0^{\circ}$  ( $c = 3,67$  in Chlf.). — 3,4-Diacetyl-l-arabinal, aus vorst. durch Red. mit Zn-Staub in Essigsäure, Fl., Kp.<sub>0,01</sub> 110 bis 140°;  $[\alpha]_D^{19} - 231^{\circ}$  ( $c = 1,6$  in Chlf.). — *l*-Arabinal, aus vorst. durch Entacetylierung,



hygroskop. Nadeln aus Bzl., F. 79—81°;  $[\alpha]_D^{20}$  —196,0° ( $c = 3,54$  in W.). —  $\beta$ -2-Desoxy-*l*-ribose ( $\beta$ -*l*-I), aus vorst. durch Behandeln mit  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°, Kristalle, F. 92—95°. Die Mutarotation in verschied. Lösungsmitteln wird verfolgt. —  $\beta$ -2-Desoxy-*d*-ribose ( $\beta$ -*d*-I), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus  $\beta$ -*d*-Arabinose wie  $\beta$ -*l*-I, Kristalle, F. 96—98°, zeigt Mutarotation, die verfolgt wird. — 2-Desoxy-*l*-ribosediäthylmercaptal, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, aus *l*-I mit Äthylmercaptal u. konz. HCl bei 0°, Sirup, Kp.<sub>0,06</sub> 170—175°;  $[\alpha]_D^{20}$  +8,8° ( $c = 0,96$  in A.). — 2-Desoxy-*l*-ribosidibenzylmercaptal, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, aus *l*-I mit Benzylmercaptal u. konz. HCl bei 0°, Kristalle aus Ae.-PAe., F. 66—70°;  $[\alpha]_D^{20}$  —12,0° ( $c = 1,6$  in Chlf.). — Äthyl-2-desoxy-*l*-ribosid, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus dem Diäthylmercaptal mit HgCl<sub>2</sub> u. HgO in A., Sirup, Kp.<sub>0,1</sub> 110—120°;  $[\alpha]_D^{21}$  —26,5° ( $c = 4,5$  in A.). — 2-Desoxy-*l*-riboseanilid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus *l*-I durch Kochen mit Anilin in A., Nadeln aus A., F. 169,5—170,5°. — 2-Desoxy-*d*-riboseanilid, wie vorst. aus *d*-I, F. 168°;  $[\alpha]_D^{20}$  +19,5° ( $c = 0,21$  in A.). — 2-Desoxy-*l*-ribonsäurelacton, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus *l*-I durch Oxydation mit Br<sub>2</sub>;  $[\alpha]_D^{20}$  —13,8° → —14,5° nach 8,29 Tagen (in W.);  $n_D^{20}$  1,4821. — 2-Desoxy-*l*-ribonsäurephenylhydrazid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit Phenylhydrazin in Ae., gelbe Kristalle, F. 145—146°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1879—83. Juli.) ZIMMER. 3400

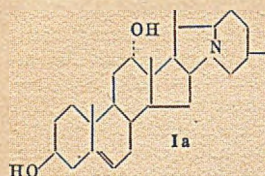
E. Schlittler, K. Heusler und W. Friedrich, *Über die Alkaloide des Buchsbaums, Buxus sempervirens L.* 1. Mitt. Aus 10 kg getrockneten Blättern von Buxus sempervirens werden durch Extraktion mit CH<sub>3</sub>OH + 5% Eisessig 19 g schwache u. 83 g starke Basen erhalten u. die letzteren mittels 10% ig. alkoh. Oxalsäure in 28 g schwerlös. u. 77 g leichtlös. Oxalate aufgeteilt. Aus der in A. schwerlös. Fraktion werden isoliert: 0,8 g Alkaloid A, C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>ON<sub>2</sub>, F. 247°;  $[\alpha]_D$  +124° (Chlf.); 0,4 g Alkaloid B, C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>ON<sub>2</sub>, F. 205—207°; 0,35 g Alkaloid C, C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>ON<sub>2</sub>, F. 212—214°;  $[\alpha]_D$  +60 bis +83° (Chlf.), wahrscheinlich nicht einheitlich; 0,26 g Alkaloid D, C<sub>25</sub>H<sub>50</sub>ON<sub>2</sub>, F. 182—183°;  $[\alpha]_D$  +50° (Chlf.). Die leichtlös. Fraktion liefert 1,14 g krist. Alkaloidgemisch u. 0,5 g Alkaloid L, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>, F. 198—203°;  $[\alpha]_D$  +77° (Chlf.) (alle FF. auf dem KOFLER-Block u. korrr.) (Helv. chim. Acta 32. 2209—26. 1/12. 1949. Basel, Univ., Organ.-chem. Anstalt.) BOIT. 3500

K. Heusler und E. Schlittler, *Über die Alkaloide des Buchsbaums, Buxus sempervirens L.* 2. Mitt. *Über die Struktur des Alkaloids A.* (1. vgl. vorst. Ref.) Alkaloid A (I), C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>ON<sub>2</sub>, F. 247°;  $[\alpha]_D$  +124° (Chlf.), ist eine zweisäuerige Base mit 2 (N)—CH<sub>3</sub>- u. 2 C—CH<sub>3</sub>-Gruppen, deren Salze mit Ausnahme des neutralen Oxalats in CH<sub>3</sub>OH leicht lösl. sind: Dihydrojodid, C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>ON<sub>2</sub>J<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 274—278° (Zers.); Sulfat, Zers. ab 270°; Oxalat, F. 282—285°; Perchlorat, F. 238—240°. Bei der Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig entsteht Dihydro-I, C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>ON<sub>2</sub>, F. 217°; Dihydrojodid, C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>ON<sub>2</sub>J<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 282—285° (Zers.). Beide N-Atome liegen als —NHCH<sub>3</sub>-Gruppen vor, wie aus der Bldg. eines *N,N'*-Bisphenylthioharnstoffs, C<sub>39</sub>H<sub>52</sub>ON<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 180—182° u. 216—219°, mit Phenylsenföhl u. eines *N,N'*-Dimethylderiv., C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>ON<sub>2</sub>, F. 193—194°, mit HCHO + HCOOH hervorgeht. Die Bldg. eines (neutralen) *N,N'*-O-Triacetylderiv., C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 246—248° u. eines *N,N'*-Dimethyl-O-acetylderiv., C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 175—176°, aus I bzw. *N,N'*-Dimethyl-I u. Acetanhydrid + Pyridin zeigt an, daß das O-Atom als alkoh. OH-Gruppe vorliegt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine prim. Gruppe, denn die Oxydation von *N,N'*-Dimethyl-dihydro-I (aus *N,N'*-Dimethyl-I durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig, F. 218—220°) mit CrO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert eine Verb. C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>, F. 197—199°, die vermutlich durch Oxydation zur Carbonsäure u. Decarboxylierung entstanden ist. *N,N'*-Dimethyl-I-monojodmethylat, C<sub>28</sub>H<sub>49</sub>ON<sub>2</sub>J, F. 230—231°, welches als Dihydrojodid, C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>ON<sub>2</sub>J<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 217 bis 222°, aus I, CH<sub>3</sub>J u. methanol. KOH oder aus Dimethyl-I u. CH<sub>3</sub>J in A. oder Chlf. erhalten wird (im letzteren Falle in der Wärme neben wenig *N,N'*-Dimethyl-I-dijodmethylat, C<sub>29</sub>H<sub>52</sub>ON<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, F. 234° [Zers.]), lieert beim HOFMANN'schen Abbau mit KOH in Äthylenglykol unter Freiwerden von Trimethylamin 40% *Des-N'*-base (II), C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>ON, F. 167 bis 168° (isoliert als Hydrochlorid, C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>ONCl, F. 275° (Zers.)); Jodmethylat, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>ONJ, F. 229—231°, 23% *Isodes-N'*-base (C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>ON, mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig hydriert zur Tetrahydroisodes-*N'*-base, C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>ON, F. 130—131°) u. 30% einer Base C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>ON<sub>2</sub> (oder C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>·ON<sub>2</sub>), F. 233—235°. II wird mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig zur Tetrahydrodes-*N'*-base, C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>ON, F. 157—159°, hydriert u. deren Jodmethylat, C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>ONJ, F. 251—253°, welches neben dem Hydrojodid, C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>ONJ, F. 292°, einer ätherlös. Base mittels CH<sub>3</sub>J in Chlf. unter Druck erhältlich ist, durch KOH in Äthylenglykol zu Trimethylamin u. einem ungesätt. Alkohol C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O, F. 119—120°, abgebaut. Bei der Se-Dehydrierung von I wird ein *KW*-stoff C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>, Kp.<sub>0,01</sub> 90—95°, isoliert, der mit dem Dehydrierungsprod. des Samandarins (SCHÖPF u. KOCH, C. 1943. I. 160) Ähnlichkeit besitzt. Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, daß I u. seine Begleitbasen zu den Sterinalkaloiden gehören (alle FF. auf dem KOFLER-Block u. korrr.) (Helv. chim. Acta 32. 2226—40. 1/12. 1949.) BOIT. 3500

Yoshio Sato und Walter A. Jacobs, *Veratrum-Alkaloide.* 29. Mitt. *Die Struktur von Rubijervin.* (28. vgl. JACOBS, C. 1949. II. 1202.) Rubijervin (I) bildet mit Benzoylchlorid



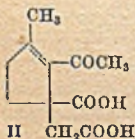
in Pyridin ein 3-Monobenzoat, C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>N, F. 260—262°, u. ein Dibenzoat, C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>O<sub>4</sub>N, F. 186—187,5°. Das erstere wird durch CrO<sub>3</sub> in Essigsäure zu Δ<sup>5</sup>-Solaniden-3(β)-ol-12-onbenzoat, C<sub>34</sub>H<sub>45</sub>O<sub>3</sub>N, F. 214—216°, u. 233—236° (verseifbar zu Δ<sup>5</sup>-Solaniden-3(β)-ol-12-on, C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>N, F. 236—238°; [α]<sub>D</sub> + 45° (Chlf.), oxydiert, dessen Semicarbazon, C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 265° (Zers.), bei der WOLFF-KISHNER-Red. Solanidin, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>ON, F. 214—218°; [α]<sub>D</sub> - 27° (Chlf.) (Acetylderiv., C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>N, F. 207—209°), liefert. Dihydrorubijervin läßt sich durch CrO<sub>3</sub> zu Solanidan-3,12-dion, C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>N, F. 215° u. 242—244°; [α]<sub>D</sub> + 119° (Chlf.), oxydieren, dessen Disemicarbazon, C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 300° (Zers.), bei der WOLFF-KISHNER-Red. Solanidanol-(3), C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>ON, F. 218—220°; [α]<sub>D</sub> + 31° (Chlf.), u. wahrscheinlich Solanidan, F. 164—166°; [α]<sub>D</sub> + 36° (Chlf.), liefert. Dihydrorubijervin-3-benzoat, C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>N, F. 187—190°, welches neben dem Dibenzoat, C<sub>41</sub>H<sub>53</sub>O<sub>4</sub>N, F. 266—269°, bei der Benzoilylierung von Dihydrorubijervin entsteht, wird durch CrO<sub>3</sub> zu Solanidan-3(β)-ol-12-onbenzoat, C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>N, F. 236—241°, oxydiert. I ist demnach ein Oxyolanidin; die zusätzliche sek. OH-Gruppe befindet sich, worauf u. a. die Anwendung der Meth. der mol. Rotationsdifferenzen hinweist, wahrscheinlich in 12α-Stellung, so daß I als Δ<sup>5</sup>-Solaniden-3(β)-12(α)-diol (Ia) formuliert werden kann. (J. biol. Chemistry 179, 623—32. Juni 1949. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)



BOIT. 3500

L. N. Owen, *Lanceol*, ein Sesquiterpenalkohol aus dem Öl von *Santalum lanceolatum*. 2. Mitt. Einige Beobachtungen über das Abbauprodukt. (1. vgl. C. 1937. I. 2781.) BRADFIELD u. Mitarbeiter (1. Mitt., l. c.) erhielten bei der Oxydation des *Lanceols* eine ungesätt. Säure A, F. 174°, der sie die Formel C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> zuschrieben. Durch Ozonspaltung erhielten sie daraus Hexanon-(5)-dicarbonsäure-(1,2) (I). Von den für A in Betracht kommenden Verb. synthetisierten sie zwei, von denen sie annehmen, daß es sich um 2-Carboxy-3-methylcyclopenten-(2)-essigsäure-(1) u. 4-Methylcyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1,3) (III) handelte. Mit A waren sie jedoch nicht identisch. Vf. griff das Problem von der synthet. Seite erneut auf. Durch katalyt. Hydrierung über Ni wurde 2-Carbäthoxy-5-methylcyclopentanon-(1)-essigsäure-(2)-äthylester (IV) zu der entsprechenden Oxyverb. (V) reduziert. Bei der schwierigen Wasserabspaltung aus V mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Bzl. trat ein Gemisch auf, das nach der Verseifung zur Hauptsache isomere Lactonsäuren u. zum geringen Teil 3-Methylcyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (VI) enthielt. Durch Dest. wurde eine unvollständige Trennung in die Komponenten erzielt. Bei der spektroskop. Unters. zeigte A λ<sub>max</sub> = 2390 Å. Da die von BRADFORD als III angesehene Säure nicht in diesem Bereich absorbiert, kann dieser Säure nicht die Konst. III zukommen. Beim Ozonabbau liefert sie aber auch I u. ist demnach sicherlich als das β,γ-ungesätt. Isomere 4-Methylcyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,3) (VII) anzusehen. Beim Erhitzen mit konz. wss. Alkali wird VII teilweise in III isomerisiert, das dann bei 2280 Å absorbiert, III wurde von Vf. zum anderen aus 4-Methylcyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) durch Umsetzung mit Acetylchlorid in Ggw. von SnCl<sub>4</sub>, anschließende HCl-Abspaltung u. Oxydation mit NaOBr erhalten. Bei neuerlicher Darst. von A zeigte sich, daß es sich um eine Keto-säure handelt von der Zus. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, auf Grund spektroskop. Vgl. u. anderer Befunde ist II offenbar die wahrscheinlichste Struktur für diese Säure.

Versuche: 2-Carbäthoxy-5-methylcyclopentanon-(1)-essigsäure-(2)-äthylester (V), C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, durch Red. von 2-Carbäthoxy-5-methylcyclopentanon-(1)-essigsäure-(2)-äthylester (IV) mit RANEY-Ni in A. bei 100°/50 at während 6 Stdn., Kp.<sub>15</sub> 166—168°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4610. Mit Al-Isopropylat konnte IV nicht zu einem einheitlichen Prod. red. werden. — 3-Methylcyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (VI), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, V mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Bzl. dehydratisieren, den ungesätt. Ester mit alkoh. KOH verseifen, in die Säure überführen u. den Vakuumtrocknenrückstand mit sd. Aceton ausziehen. Die Säure wird bei 10<sup>-5</sup> mm destilliert. Nach 1 Jahr krist. sie. Aus W. Nadeln, F. 158—159°. Ozonspaltung von VI lieferte Hexanon-(5)-dicarbonsäure-(1,2) (I), F. 118°. Der nicht kristallisierende Anteil schien zur Hauptsache aus einer isomeren Lactonsäure zu bestehen. — 3-Acetyl-4-methylcyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, 4-Methylcyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) fein gepulvert unter Rühren zu einem Gemisch von SnCl<sub>4</sub> u. Acetylchlorid in CS<sub>2</sub> bei -15° zusetzen, auf Zimmertemp. erwärmen lassen u. am anderen Tag mit Eis zersetzen. Die Chloroformauszüge werden nach dem Trocknen u. Einengen 3 Stdn. mit Diäthylanilin bei 180° erhitzt, in verd. HCl gelöst u. mit Ae. extrahiert. Die Dest. des Auszuges gab neben dem Ausgangsmaterial die Verb., aus Bzl./PAE. Nadeln, F. 78°; λ<sub>max</sub> = 2440 Å. Beim Ozonabbau entsteht I. — 4-Methylcyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1,2) (III), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, durch Oxydation der vorst. Verb. mit NaOBr unterhalb 0°, aus sd. W. feine Nadeln, F. 230°; λ<sub>max</sub> = 2240 Å. Ozonolyse gibt I. — Säure A, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus W. Tafeln, F. 174°; λ<sub>max</sub> = 2390 Å. Di-p-





phenylphenacylester, C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 105—106°; Semicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>·½ H<sub>2</sub>O, aus W. Prismen, F. 154°. — Hydrierung von A mit Pd-Kohle in 50%ig. Essigsäure gab die Dihydrosäure C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus Essigester/PAE. Prismen, F. 138°. — Einw. von wss. Alkali auf 4-Methylcyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,3) (VII) gab zum geringen Teil III (J. chem. Soc. [London] 1949. 1582—86. Juni. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol.)

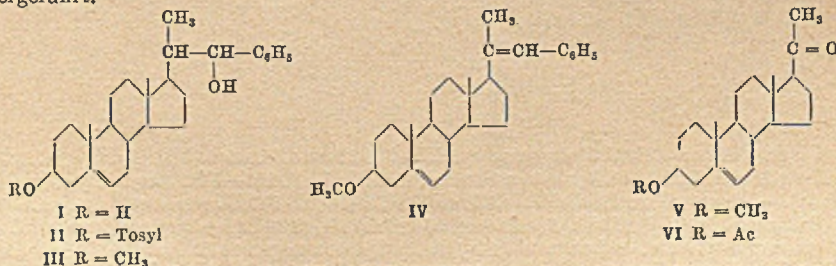
NEZEL, 3550

P. Karrer und A. R. Naik, *Vom Δ<sup>3,5</sup>-Cholestadien-7-on abgeleitete Verbindungen*. (Vgl. Helv. chim. Acta 31, [1948.] 1617. 2244.) Nach erschöpfendem Ausziehen eines mit W. extrahierten Rindsleber-Trockenpulvers mit PAe., Wasserdampfdest. der unverseifbaren Anteile des Rückstandes der Petrolätherlsg. u. Dest. des mit Wasserdampf flüchtigen Anteils bis zu 160° Luftbadtemp./0,05 mm wurden aus dem Rückstand *Cholesterin*, Δ<sup>3,5</sup>-Cholestadien-7-on (I) u. 2 Verb. mit den FF. 76—77° bzw. 93—94° erhalten, von denen die erste wahrscheinlich ein höherer, unverzweigter aliph. Alkohol, vielleicht *Trikosanol* oder *Cerylalkohol*, ist. — I gibt mit Bromsuccinimid eine Monobromverb., der die Konst. eines 2-Brom-Δ<sup>3,5</sup>-cholestadien-7-ons (II) (u. nicht einer 8-Bromverb.) zukommen muß, da sie durch Entbromung hauptsächlich ein Trienon (III) liefert, das 3 bzw. 4 H<sub>2</sub> katalyt. aufnehmen kann u. beim Erhitzen über den F. eine Verb. bildet, die keinen akt. H enthält, mit PtO<sub>2</sub> nicht hydrierbar ist u. der nur die Konst. eines 1-Methyl-Δ<sup>1,3,5</sup>(10)-nor<sup>10</sup>-cholestatrien-7-ons (IV) zugeschrieben werden kann; sie ist auch das Nebenprod. bei der Entbromung von II. III ist demnach Δ<sup>1,3,5</sup>(<sup>6</sup>)-Cholestatrien-7-on.

Versuche: 2-Brom-Δ<sup>3,5</sup>-cholestadien-7-on (II), C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>OBr, aus 8 g trockenem Δ<sup>3,5</sup>-Cholestadien-7-on in CCl<sub>4</sub>, 4 g Bromsuccinimid u. 0,4 g Dibenzoylperoxyd durch 4std. Kochen; aus PAe. gelbe Nadeln, F. 132—133°; Ausbeute 2,8 g; [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> —675°. — 2 g II geben nach 3std. Kochen mit 5 cm<sup>3</sup> Collidin, Verdünnen mit PAe., mehrfachem Waschen, Aufnehmen des Destillationsrückstandes in CH<sub>3</sub>OH u. Reinigung durch Chromatographie aus PAe. 1,1 g gelbe Blättchen von Δ<sup>1,3,5</sup>(<sup>6</sup>)-Cholestatrien-7-on (III), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O, F. 121° (CH<sub>3</sub>OH); [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> 784°; bei PtO<sub>2</sub>-Hydrierung werden in A. 3 H<sub>2</sub>, in Eisessig 4 H<sub>2</sub>, aufgenommen. Das bei der Chromatographie als farblose Substanz erhaltene Nebenprod. ist ident. mit 1-Methyl-Δ<sup>1,3,5</sup>(10)-nor<sup>10</sup>-cholestatrien-7-on (IV), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O, erhalten aus 200 mg III durch langsames Erhitzen auf 160° u. Umkristallisieren aus Essigester; Ausbeute 130 mg; Nadeln, F. 203°; [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> —442°. *Oxim*, C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>ON, aus IV dargestellt in Pyridin durch 20std. Kochen mit NH<sub>2</sub>OH·HCl, Aus Ae.-A., F. 221—225° (Zers.); [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> —491° (Helv. chim. Acta 32. 2392—96. 1/12. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

NITZSCHKE, 3650

F. W. Heyl, M. E. Herr und A. P. Centolella, *Dehydration von 22-Phenyl-3-methoxy-22-oxybisor-5-cholen*. Um eine Doppelbindung in C-20.22 der Seitenkette einzuführen, wurde 22-Phenyl-3-methoxy-22-oxybisor-5-cholen (III) nach WUYTS (Bull. Soc. chim. belg. 26. [1912.] 304) zum Dien IV dehydratisiert. III wurde aus 22-Phenyl-3,22-dioxybisor-5-cholen (I) u. p-Toluolsulfonylchlorid über das *Monotosylat* II hergestellt (vgl. C. 1948. I. 584; J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2953). Die 5,6-Dibromverb. von IV wurde zum *Pregnen-3β-ol-20-onmethyläther* (V) ozonisiert u. in das *Pregnen-3β-ol-20-onacetat* (VI) übergeführt.



Versuche: 22-Phenyl-3,22-dioxybisor-5-cholen-3-tosylat (II), C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>S, I in Pyridin mit p-Toluolsulfonylchlorid versetzt wurde nach 24std. Stehen (37°) auf Eis u. NaHCO<sub>3</sub> gegossen u. mit Bzl. extrahiert, aus Bzl./Hexan, F. 157—159° (Zers.); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —38,9° (79,1 mg in 10 cm<sup>3</sup> Chlf.). — 22-Phenyl-3-methoxy-22-oxybisor-5-cholen (III), C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>, II in Methanol wurde 3 Stdn. am Rückfluß gekocht, aus Methanol-Chlf., F. 205 bis 206°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —45,7° (96,23 mg in 10 cm<sup>3</sup> Chlf.). — 22-Phenyl-3-methoxy-22-chlorbisor-5-cholen, C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>OCl, III in Bzl. mit Thionylchlorid 1 Stde. am Rückfluß erhitzt, aus Hexan, F. 189—190°. — 22-Phenyl-3-methoxy-22-acetoxibisor-5-cholen, C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, aus III in Pyridin mit Essigsäureanhydrid, aus Chlf.-Methanol, F. 216—217°. — 22-Phenyl-3-methoxybisor-5,20-cholestadien (IV), C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O, III in Toluol, mit Phenol versetzt u. erhitzt, bis Phenol

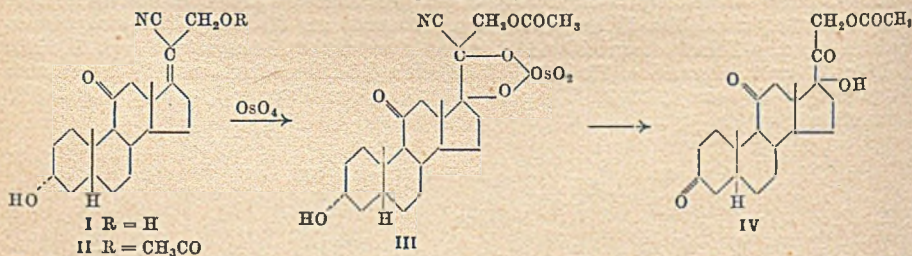


in Lsg. war, p-Toluolsulfonsäure zugesetzt u. 18 Stdn. am Rückfluß gekocht. Der in Bzl. gelöste Rückstand chromatographiert, aus Methanol-Chlf., F. 166—169°. — *Semicarbazon des Pregnen-3 $\beta$ -ol-20-onmethyläthers*, C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, zu IV in Chlf. wurde unter Kühlen Br in Chlf. zugetropft u. 30 Min. ozonisiert (7,2 mg Ozon pro Min.), der in Eisessig aufgenommene Rückstand mit Zn-Staub debromiert, das Prod. mit Ae. extrahiert u. das Semicarbazon von V hergestellt, aus Methanol-Chlf., F. 235—237°. — *Pregnen-3 $\beta$ -ol-20-onmethyläther* (V), C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, das in Methanol gelöste Semicarbazon wurde mit 5nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, am Rückfluß gekocht, mit W. verd. u. mit Ae. extrahiert. Aus verd. Aceton, F. 124—125°. — *Pregnen-3 $\beta$ -ol-20-onacetat* (VI), aus V mit p-Toluolsulfonsäure u. Essigsäureanhydrid. Aus verd. Methanol, F. 143—744°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 247—49. Jan. 1949. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) SCHORRE. 3650

Charles W. Marshall und T. F. Gallagher, *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -Dioxyätiöcholan-16-on*. (Vgl. C. MARSHALL, KRITCHEVSKY, LIEBERMANN u. GALLAGHER, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1837.) Ozonisierung des Enolacetats *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -20-Triacetoxy- $\Delta^{17}$ -pregnen* (I) gibt neben dem erwarteten *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -Diacetoxyätiöcholan-17-on* noch *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -20-Triacetoxy- $\Delta^{17}$ -pregnen-16-on* (II), das durch alkal. Hydrolyse in *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -Dioxyätiöcholan-16-on* übergeführt wird. Vff. begründen die Bldg. von II damit, daß die C<sub>17</sub>—C<sub>20</sub>-Doppelbindung in I durch die beiden Acetoxygruppen an C<sub>12</sub> u. C<sub>20</sub> sowie die angulare Methylgruppe an C<sub>13</sub> abgeschirmt wird; O<sub>3</sub> kann daher die reaktive Methylgruppe an C<sub>16</sub> ohne Sprengung der  $\Delta^{17}$ -Bindung angreifen.

Versuche (FF. korr.): *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -20-Triacetoxy- $\Delta^{17}$ -pregnen-16-on* (II), C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>, *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -20-Triacetoxy- $\Delta^{17}$ -pregnen* (I) wurde in Methanol-Essigester (1:1) entweder schnell bei -70° oder langsamer bei -40° bis zum Durchleiten von 3 Äquivalenten O<sub>3</sub> ozonisiert. Danach wurde die Mischung mit Pd—CaCO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>-Atmosphäre geschüttelt u. nach Filtration u. Entfernung des Lösungsm. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Aus den ersten Eluaten mit PAe. u. 5—25% Bzl. in PAe. wurde II mit 15,5% Ausbeute erhalten, aus PAe., Ae. u. PAe.-Essigester rechteckige Prismen, F. 219—220,5°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup> +40° (Chlf.). — Die späteren Fraktionen mit 50% ig. Bzl. lieferten *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -Diacetoxyätiöcholan-17-on*. *3 $\alpha$ .12 $\alpha$ -Dioxyätiöcholan-16-on*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, durch Hydrolyse von II mit 1nNaOH in 75% ig. A. unter N<sub>2</sub>, aus PAe.-Essigester u. Ae. Prismen, F. 219—220°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup> -108° (Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2325—26. Juli 1949. New York, N. Y., Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res., u. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Biochem.) SCHORRE. 3700

L. H. Sarett, *Darstellung von Pregnan-17 $\alpha$ -diol-3.11,20-trionacetat*. Partielle Acetylierung von  *$\Delta^{17}$ -20-Cyanpregnen-3 $\alpha$ .21-diol-11-on* (I) führt zum 21-Monoacetat (II), das mit OsO<sub>4</sub> in den Ester (III) übergeht. Die hier beständige Osmiumbrücke erlaubt eine Oxydation der OH-Gruppe in 3-Stellung. Hydrolyse von III liefert IV.



Versuche:  *$\Delta^{17}$ -20-Cyanpregnen-3 $\alpha$ .21-diol-11-on-21-acetat* (II), C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>N, aus I mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, aus verd. A. u. Bzl., F. 151—152° (korr.); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> +16° (Aceton). — *Pregnan-17 $\alpha$ .21-diol-3.11,20-trionacetat* (IV). II in Bzl. wurde mit OsO<sub>4</sub> u. etwas Pyridin nach 16std. Stehen im Vakuum eingedampft, mit Essigsäure, die etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthielt, versetzt u. eine Lsg. von CrO<sub>3</sub> in Essigsäure zugetropft. Nach 45 Min. wurde die Lsg. in eine wss. Lsg. von KHCO<sub>3</sub> gegossen u. solange gerührt, bis die CO<sub>2</sub>-Entw. aufhörte. Danach wurden eine wss. Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. KHCO<sub>3</sub>, Bzl. u. Methanol zugegeben. Nach Ansäuern auf p<sub>H</sub> 6 u. Einengen wurde die wss. Suspension mit Chlf. extrahiert. Aus A., F. 227—229°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2443—44. Juli 1949. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Labor.) SCHORRE. 3750

Gertrude B. Eliot, Amos E. Light und George H. Hitchings, *Die Darstellung von Xanthopterin*. Xanthopterin (2-Amino-4,6-dioxypteridin) (I), dargestellt aus Leukopterin (II) nach der Meth. von TOTTER (J. biol. Chemistry 154. [1944.] 105) enthält bei nicht sehr sorgfältigem Arbeiten, bes. bei längerem Stehen der Ansätze, Verunreinigungen, die auf das Wachstum von Lactobacillus casei purinähnliche Wrkg. besitzen, während reines I u. Dihydroxanthopterin (III) das Wachstum nur lindern. Die Wrkg. beruht weder auf der



Ggw. von II noch auf der des Ausgangsmaterials für II, 2,4,6-Triamino-6-oxypyrimidin oder seines Oxalylderivates. Vff. beschreiben eine Modifikation der Darstellungsmeth., bei der das durch Red. von II mit Na-Amalgam als Zwischenprod. auftretende Na-Salz von III wie auch III selbst isoliert werden, sie erhalten so auch im biol. Test reines I. (J. Amer. chem. Soc. 71. 741. Febr. 1949. Tuckahoe 7, N. Y., Wellcome Res. Labor.)

KRESSE. 3800

Edward L. Ricketts, Norman G. Brink, Frank R. Koniuszy, Thomas R. Wood and Karl Folkers, *Vergleichende Angaben über Vitamin B<sub>12</sub> aus Leber und aus einer neuen Quelle, Streptomyces griseus*. 3. Mitt. (2. vgl. Science [New York] 108. [1948.] 134; C. vgl. auch 1948, II. 1317.) Es werden Präpp. von krist. Vitamin B<sub>12</sub> (I), dargestellt aus Leber u. eine rote, krist. Verb. aus Streptomyces griseus, hinsichtlich ihrer Identität verglichen. Das Bakterienpräp. verlor seine rote Farbe bei ca. 212° u. schmolz nicht bis zu 320°, für I aus Leber lagen die entsprechenden Zahlen bei 210—220° bzw. bei 300°. Die Refraktionsindizes der neuen Verb. ( $\alpha = 1,619$ ,  $\beta = 1,649$ ,  $\gamma = 1,659$ ) entsprachen denen von I ( $\alpha = 1,616$ ,  $\beta = 1,652$ ,  $\gamma = 1,664$ ); gleich I wies das Präp. aus S. griseus auf Grund der Emissionsspektalanalyse einen Geh. an Co u. P auf. Bei gleichen Löslichkeitsverhältnissen war die neue Substanz als Wuchsfaktor bei L. lactis in Mengen von  $11,7 \cdot 10^6$  U/mg (I =  $111 \cdot 0^6$  mg) wirksam, gleich I zeigte sie optimale „animal protein factor“-Aktivität am Huhn in Mengen von 30  $\gamma$ /kg Diät, im klin. Vers. ging die Wrkg. bei perniciöser Anämie der von I parallel. Vff. schließen aus diesen Verss., daß die Kristalle mikrobieller Herkunft ident. mit denen des I aus Leber sind. (Science [New York] 108. 634—35. 3/12. 1948. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Labor.)

SCHORMÜLLER. 3800

Norman G. Brink, Donald E. Wolf, Edward Kaczka, Edward L. Ricketts, Frank R. Koniuszy, Thomas R. Wood und Karl Folkers, *Vitamin B<sub>12</sub>*. 4. Mitt. *Weitere Charakterisierung von Vitamin B<sub>12</sub>*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vitamin B<sub>12</sub> enthält ein Co- u. ein P-Atom. Die ebullioskop. Mol.-Gew.-Best. in Methanol ergab einen Wert von  $1490 \pm 150$ . Nach der Analyse hat B<sub>12</sub> die Zus. C<sub>61-64</sub>H<sub>86-92</sub>O<sub>13</sub>N<sub>14</sub>PCo, wobei C<sub>62</sub>H<sub>88-90</sub>O<sub>13</sub>N<sub>14</sub>PCo u. C<sub>63</sub>H<sub>89-92</sub>O<sub>13</sub>N<sub>14</sub>PCo zahlenmäßig mit den analyt. Ergebnissen übereinstimmen.  $[\alpha]_D^{23}{}_{5893} -59 \pm 9^\circ$ . Der Vgl. der Absorptionsmaxima von B<sub>12</sub> (2780, 3610 u. 5500 Å), die sich nicht wesentlich beim Wechsel des p<sub>H</sub> änderten, u. der von Pteroylglutaminsäure zeigte, daß B<sub>12</sub> keine Pterinstruktur besitzt. Ferner bewiesen die nach saurer Hydrolyse von B<sub>12</sub> ausgeführte Papierchromatographie u. die mikrobiol. Verss., daß B<sub>12</sub> keine Aminosäuren enthält u. folglich kein Peptid ist. Die durch Alkalischnmelze erhaltenen Prodd. reagierten mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, was auf gewisse cycl. 5-gliedrige N-enhaltende Verbb. schließen läßt.

Versuche: Prüfung der B<sub>12</sub>-Hydrolysate auf Aminosäuren. 6,3 mg B<sub>12</sub> wurden mit 6nHCl in 16 Stdn. bei 180° hydrolysiert. Der nach Filtrieren u. Eindampfen erhaltene Rest wurde in W. gelöst, auf ein p<sub>H</sub> von 6,5 gebracht u. die Lsg. auf 8 cm<sup>3</sup> verdünnt. Weder Leucin, Isoleucin noch Valin konnten durch mikrobiol. Verss. nachgewiesen werden. *Alkalischnmelze von Vitamin B<sub>12</sub>*: 10 mg B<sub>12</sub> wurden mit 100 mg NaOH verrieben, mit W. benetzt u. langsam auf 250° erhitzt. Das wss. Destillat reagierte nicht mit EHRLICHS Reagens. Die Schmelze wurde weiter mit freier Flamme erhitzt, wobei die am oberen Rand des Rohres sich ansammelnden Tropfen mit EHRLICHS Reagens sofort eine tiefrote Farbe bildeten. In einem weiteren Vers. wurde die Alkalischnmelze unter vermindertem Druck ausgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1854—56. Mai 1949. Rahway, N. J., Merck & Co., Res. Labor.)

SCHORRE. 3800

Edward Kaczka, Donald E. Wolf und Karl Folkers, *Vitamin B<sub>12</sub>*. 5. Mitt. *Identifizierung von kristallisiertem Vitamin B<sub>12a</sub>*. (4. vgl. vorst. Ref.) Durch katalyt. Red. von Vitamin B<sub>12a</sub> (I) wurde ein kristallines Prod. erhalten, das ebenfalls hämatopoet. Wirksamkeit bei perniciöser Anämie zeigt, wenn auch etwas schwächer als Vitamin B<sub>12</sub> selbst. Es wird als Vitamin B<sub>12</sub> (II) bezeichnet. — 26,3 mg I in 15 cm<sup>3</sup> W. wurden mit PtO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> während 20 Stdn. geschüttelt, wobei die rote Farbe in dunkelbraun überging. An der Luft tritt wieder Rotfärbung als Zeichen eines Wertigkeitswechsels des Co-Ions auf. Nach Filtration u. Eindampfen wurde Aceton zugeben u. die sich bildenden roten Kristalle successive entfernt. Ausbeute 12 mg II. Co- u. P-Geh. zeigen keine große Veränderung gegenüber I. Spekt. einer wss. Lsg.: Breites Band bei 2700—2770 Å ( $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  137); 3150 Å (80); 3525 Å (150); 4150 Å (29); 5300 Å (58). Das Spekt. ist ähnlich, aber deutlich verschied. von dem von I. In II lassen sich so 10% I, in I 30% II leicht nachweisen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1514—15. April 1949. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Labor.)

Norman G. Brink und Karl Folkers, *Vitamin B<sub>12</sub>*. 6. Mitt. *5,6-Dimethylbenzimidazol, ein Abbauprodukt des Vitamins B<sub>12</sub>*. (5. vgl. vorst. Ref.) Durch Säurehydrolyse von Vitamin B<sub>12</sub> entstand 5,6-Dimethylbenzimidazol (I), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, F. 205—206°; Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 273—275°. Bei der Behandlung des Abbauprod. mit Benzoylchlorid nach BAMBERGER



u. BERLÉ (1893) entstand 4,5-Dibenzamido-1,2-dimethylbenzol, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 262—262,5°. Synthetisiert wurde I aus 4,5-Diamino-1,2-dimethylbenzol u. HCOOH. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2951. Aug. 1949. Rahway, N. J., Merek & Co., Inc., Res. Laborr.) NEZEL. 3800

J. V. Pierce, A. C. Page jr., E. L. R. Stokstad und T. H. Jukes, *Kristallisation des Vitamins B<sub>12b</sub>*. Aus Streptomyces aureofaciens wurden durch Adsorption an Kohle u. Chromatographie an der SiO<sub>2</sub>-Säule zwei rosa Banden mit Vitamin B<sub>12</sub> ähnlicher Wirksamkeit erhalten. Fraktionierte Fällung mit Aceton lieferte aus der ersten kleine stäbchenförmige Kristalle, die Co u. P enthielten u. deren Absorptionsspektr. von Vitamin B<sub>12</sub> verschieden war. Im Hühnchenvers. waren die Kristalle biol. aktiv. Die Kristalle werden mit Vitamin B<sub>12b</sub> bezeichnet (vgl. vorverst. Ref.) Die zweite Bande lieferte nadelförmige Kristalle, deren Form u. Spektr. dem von Vitamin B<sub>12</sub> glichen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2952. Aug. 1949. Pearl River, N. Y., Amer. Cyanamid Co., Lederle Laborr. Div.) NEZEL. 3800

Yves-René Naves und Pierre Ardizio, *Untersuchungen über flüchtige Pflanzenstoffe*. 88. Mitt. *Spektralabsorption der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Jonone und Irone*. (87. vgl. C. 1950. I. 1861.) Es werden die Absorptionsspektren der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Jonone u. Irone gemessen; die Werte weichen zum Teil von denjenigen ab, die BRAUDE u. JONES (J. chem. Soc. [London] 1945. 498) u. DJERASSI u. RYAN (J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 1000) angeben, was Vff. auf mangelnde Reinheit der von diesen Autoren benutzten Präpp. zurückführen.

Versuche (die eingeklammerten Zahlen bedeuten  $\lambda_{\max}$   $\mu$  in A. bzw. in Chlf.):  $\alpha$ -Jonon-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 151° (376). —  $\beta$ -Jonon-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 128,5—129° (385). — 2'-Methyl- $\alpha$ -jonon-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 163,5—164° (376, 382). —  $\alpha$ -Iron-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 125,5—126° (378, 382). — Neo- $\alpha$ -iron-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 153,5—154° (376, 380). —  $\beta$ -Iron-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 135—136° (385, 390). (Helv. chim. Acta 32. 1228—30. 15/6. 1949. Vernier-Genf, L. Givaudan & Cie., Soc. An., Labor. de rech.) SPAETH. 3900

Yves-René Naves, *Untersuchungen über flüchtige Pflanzenstoffe*. 89. Mitt. *Über die Semicarbazone der Irone*. (88. vgl. vorst. Ref.) Während Neo- $\alpha$ -iron u. Iso- $\alpha$ -iron gut krist. Semicarbazone liefern, wurden aus  $\alpha$ -Iron nur ein kleiner Teil krist. Deriv. neben einer größeren Menge amorphen Prod. mit viel niedrigerem F. u. aus Neo- $\gamma$ -iron nur ein amorphes Prod. erhalten. Die Semicarbazone wurden durch Kochen mit Anilin in die 4-Phenylsemicarbazone übergeführt u. auch durch Überführung in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone identifiziert.

Versuche (unter Mitarbeit von Pierre Ardizio bei der Messung der Spektren; FF. korr., Absorptionsspektren in A.):  $\delta$ - $\alpha$ -Ironsemicarbazon, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>, 90%, F. 103 bis 104°;  $\lambda_{\max}$  = 262,5  $\mu$ ; 10%, F. 193—194° (CH<sub>3</sub>OH);  $\lambda_{\max}$  = 263,5  $\mu$ . 4-Phenylsemicarbazon, F. 157,5—158°. — Neo- $\alpha$ -ironsemicarbazon, F. 164—165° (PAe., CH<sub>3</sub>OH);  $\lambda_{\max}$  = 262,5  $\mu$ ; 4-Phenylsemicarbazon, F. 181,5—182°. — Iso- $\alpha$ -ironsemicarbazon, F. 157 bis 158° (CH<sub>3</sub>OH);  $\lambda_{\max}$  = 264,9  $\mu$ . 4-Phenylsemicarbazon, F. 174,5—175,5°. — Neo- $\gamma$ -ironsemicarbazon, F. 115—116°;  $\lambda_{\max}$  = 262,0  $\mu$ . 4-Phenylsemicarbazon, F. 178—179°. (Helv. chim. Acta 32. 1230—32. 15/6. 1949.) SPAETH. 3900

Yves-René Naves, *Untersuchungen über flüchtige Pflanzenstoffe*. 90. Mitt. *Gegenwart von Apocynin (Acetovanillon) im ätherischen Öl aus Iris*. (89. vgl. vorst. Ref.) Das äther. Irisöl enthält in dem Anteil der mit Sodalsg. isolierten Fraktion, der sich nicht mit CH<sub>3</sub>OH verestern läßt, ca. 0,5% (bezogen auf das gesamte Öl) Apocynin (Acetovanillon, 4-Oxy-3-methoxyacetophenon) (I).

Versuche (FF. korr.): Apocynin (I), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Aus 2,500 g Irisöl wurde die Hauptmenge der Säuren mit Li-Acetat entfernt u. die verbleibende Ae.-Lsg. mit Sodalsg. ausgeschüttelt. Die Sodalsg. wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abgetrieben u. der Rückstand mit Ae. extrahiert. Der aus der Ae.-Lsg. erhaltene Rückstand wurde 5 Stdn. mit CH<sub>3</sub>OH in Ggw. von etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisation mit Na-Acetat u. Entfernung des überschüssigen CH<sub>3</sub>OH wurde mit Ae. aufgenommen u. das Prod. aus der Ae.-Lsg. mit Sodalsg. ausgeschüttelt. Durch Ansäuern wurden 13 g erhalten, aus Bzl., dann W., feine Nadeln, F. 115—115,5°. Semicarbazon, F. 172—173° (W.). Das Spektr. von I in A. wird angegeben u. mit dem von Vanillin verglichen. (Helv. chim. Acta 32. 1351—53. 15/6. 1949.) SPAETH. 3900

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

V. Desreux, *Systematische fraktionierte Extraktion von Polymeren*. (Vgl. C. 1950. I. 299.) Vf. beschreibt eine vollautomat. App. zur systemat. Extraktion von Polymeren. — Es werden einige typ. Kurven angegeben, die bei Polyäthylen, Nitrocellulose u. Acetylcellulose erhalten wurden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 789—806. Sept./Okt. 1949. Liège, Univ., Labor. de Chimie-Physique.) LANTZSCH. 4000



H. A. Stuart, *Physikalische Methoden zur Bestimmung der Größe und Form von Fadenmolekülen in Lösung*. Bei Lsgg. von Fadenmoll. werden für eine Reihe von Erscheinungen (künstliche Doppelbrechung, Viscosität, Depolarisationsgrad des molekularen Streulichtes) die Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad u. von der Form (Stäbchenform u. statist. Grenzfälle) angegeben. Ferner werden Methoden zur Unters. von Verzweigungen u. zur Best. der Mikroform mitgeteilt. (Makromol. Chem. 3. 176—99. Juli 1949. Hannover.)

LANTZSCH. 4000

M. S. Muthana und H. Mark, *Die Löslichkeit von Polyäthylen in Xylol*. Mol.-Gew.-Bestimmungen an sechs verschied. stark verzweigten Polyäthylenen. Mit zunehmender Verzweigung nimmt D, ab u. die  $\mu$ -Werte nehmen zu. —  $\mu$  ist eine halb empir. Konstante, die charakterist. ist für die Wechselwrkg. der Lösungsmittelmoll. mit den Segmenten der Makromoll., u. ist daher ein Maß für die Löslichkeit des Polymeren (vgl. DOTY, BROWNSTEIN u. SCHLENDER, J. Physic. Chem. 53. [1944.] 213). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 756—58. Sept./Okt. 1949. Polytechn. Inst. of Brooklyn.)

LANTZSCH. 4010

M. S. Muthana und H. Mark, *Osmotische Messungen an isomeren Polyvinylisobutyläthern*. SCHILDKNECHT, ZOSS u. CLYDE (C. 1947. 528) beschreiben eine weiche u. eine harte Modifikation von Polyvinylisobutyläther (I). Osmot. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Toluol ergaben für weichen I ein Mol.-Gew. von  $5,54 \cdot 10^5$  u. für die harte Modifikation von I  $2,12 \cdot 10^6$ . Grundviscosität (intrinsic viscosity) für weiches I = 2,95 u. für hartes I = 3,90.  $\mu$ -Wert des weichen I = 0,455 u. des harten I = 0,481. — Berechnung von M u.  $\mu$  nach  $\pi/C_2 = RT/M_2 + RT/v_1 d_2^2 (\frac{1}{2} - \mu)$ ;  $\pi =$  osmot. Druck in g/cm<sup>2</sup>,  $v =$  Molvol.,  $d_2 = D$ . des gelösten Stoffes.,  $c_2 =$  Konz. in g/100 cm<sup>3</sup>. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 754—55. Sept./Okt. 1949. Brooklyn, Polytech. Inst.)

LANTZSCH. 4010

H. Neukom, *Über Nebenvalenzgele des Polyvinylalkohols*. Wss. Lsgg. von Polyvinylalkohol (I) gelieren auf Zusatz von Zucker (65%), ähnlich wie dies Lsgg. von Pektin u. Tamarindenschleim tun. Der Restacetylgeh. des I ist von großem Einfl. auf die Gelierfähigkeit. Zuviel Acetylgruppen (z. B. 7,6%) verhindern die Bldg. eines durchgehenden Gelnetzes. Bei acetylfreiem I tritt infolge erhöhter Assoziationsstendenz zwischen den Fadenmoll. Ausflockung ein. (Helv. chim. Acta 32. 1233—38. 15/6. 1949. Zürich, ETH, Agrikulturchem. Inst.)

LANTZSCH. 4010

F. Zapf, *Über die  $K_m$ -Werte von Zellstoffnitrat und Zellstoffen*. 333. Mitt. *Über makromolekulare Verbindungen*. 98. Mitt. *Über Cellulose*. (332. vgl. STAUDINGER C. 1949. I. 1183.) Durch Aufstellung der Verteilungskurve wurde festgestellt, daß Zellstoffnitrate aus zwei Komponenten zusammengesetzt sind, während das polymerhomologe Gemisch der Baumwollcellulosenitrate aus einer einheitlichen Cellulose resultiert. Da die Nitrate durch polymeranaloge Umsetzung erhalten wurden, sind die Verteilungsfunktionen auch für die Ausgangscellulose gültig. Es ergibt sich, daß die für Baumwollcellulose gültige  $K_m$ -Konstante für Zellstoffe nicht angewandt werden kann. (Makromol. Chem. 3. 164—75. Juli 1949. Freiburg i. Br., Univ.)

LANTZSCH. 4050

H. Staudinger, G. Bier und G. Lorentz, *Viscositätsuntersuchungen an niedermolekularen Estern mit verzweigten Molekülen*. 334. Mitt. *Über makromolekulare Verbindungen*. (333. vgl. vorst. Ref.) Es werden Viscositätszahlen ( $Z\eta$ ) einer großen Zahl niedermol. Verbb. angegeben. (Die Viscositätsmessungen sind zum Teil im chem. Schrifttum schon veröffentlicht, zum Teil sind sie in der Dissertation von G. LORENTZ, Freiburg i. Br., 1943 u. den Diplomarbeiten von G. BIER, Freiburg i. Br., 1943, u. U. EGGERS, Freiburg i. Br., 1942, entnommen.) — Bei Diethylmalonestern u. Cetyllessigestern hat die Länge der Estergruppe keinen Einfl. auf die Größe von  $Z\eta$ . Bei substituierten Malonsäurediethylestern bzw. -distearylestern ändert sich dagegen  $Z\eta$  mit der Länge der in der  $CH_2$ -Gruppe substituierten Alkylreste, u. zwar ist  $Z\eta$  bei kurzketigen Substituenten kleiner, bei langgliedrigen größer als bei den unsubstituierten Verbb. gleicher Kettenlänge. Dasselbe Verh. zeigen  $\alpha$ -alkylsubstituierte Stearinsäureester. — Es wird ferner untersucht, inwieweit das EINSTEINsche Viscositätsgesetz in abgeänderter Form zur Klärung dieses Viscositätsverh. herangezogen werden kann. (Makromol. Chem. 3. 251—80. Juli 1949. Freiburg i. Br., Univ.)

LANTZSCH. 4050

H. Deuel und G. Huber, *Über die Quellung von vernetzten Pektinstoffen verschiedenen Veresterungsgrades*. Aus mit Formaldehyd vernetztem Oxypropylester der Pektinsäure werden durch alkal. Verseifung Na-Salze verschied. Veresterungsgrades gewonnen. Die Quellung dieser Präpp. in W. nimmt mit steigendem Veresterungsgrad deutlich zu. Diese Erscheinung wird auf eine Streckung der Fadenmoll. bei Einführung von Estergruppen zurückgeführt. (Helv. chim. Acta 33. 10—13. 1/2. 1950. Zürich, ETH, Agrikulturchem. Inst.)

LANTZSCH. 4050

Alfons Schöberl, *Zusammenhänge in der Chemie schwefelhaltiger Naturstoffe*. Übersichtsf. unter bes. Berücksichtigung früherer Arbeiten des Verfassers. Die Zusammen-



hänge der S-haltigen Aminosäuren mit einigen S-haltigen Biokatalysatoren werden gezeigt. (Naturwiss. 36. 121—25. 1949. ausg. Juni, Würzburg.) BECKER. 4070

Elkan R. Blout und Melvin Fields, *Absorptionsspektren*. 7. Mitt. *Infrarotspektren einiger Nucleinsäuren, Nucleotide und Nucleoside*. (6. vgl. C. 1948. II. 1053.) Die in den Nucleoproteinen enthaltenen Nucleinsäuren sind nach LEVENE (LEVENE u. BASS, *Nucleic acids*, American Chemical Soc. monograph. Series, New York 1931) u. anderen als Polymere von Nucleotiden (Purine oder Pyrimidin-Zucker-Phosphate) erkannt worden. Zum Zwecke der Aufklärung struktureller Einzelheiten untersuchen Vff. die Infrarotspektren zwischen 2—15  $\mu$  zweier Typen von Nucleinsäuren, *Ribonucleinsäure* aus der Hefe u. *Desoxyribonucleinsäure* der Thymusdrüse, deren Zuckerkomponenten d-Ribose bzw. 2-Desoxyribose sind. Oberhalb 9  $\mu$  weichen beide Spektren in bemerkenswerter Weise voneinander ab, während sie im übrigen weitgehend ähnlich sind. Eine Zuordnung der beobachteten Absorptionen wurde nicht versucht. Weiterhin sind die Spektren von drei Nucleotiden (*Adenyl-, Cytidyl- u. Guanylsäure*), drei Nucleosiden (*Adenosin, Guanosin u. Xanthosin*) u. *d-Ribose* angeführt. Der Einfl. der verschied. Techniken zur Herst. absorbierender Schichten aus dem zu untersuchenden Material wird diskutiert u. an einem Beispiel (Guanylsäure) demonstriert. (J. biol. Chemistry 178. 335—43. März 1949. Cambridge, Mass., Polaroid Corp., Chem. Res. Labor.) WISSEROTH. 4070

Roy Markham und John D. Smith, *Chromatographie von Nucleinsäurederivaten*. *Purin* (I)- u. *Pyrimidin*(II)-Deriv. sind durch intensive UV-Absorption bei 2650 Å charakterisiert u. noch in Mengen von  $\leq 10 \mu\text{g}$  auf photograph. Wege nachweisbar. Zu den Unters. wurde das Licht einer Hg-Quarzlampe durch 2 Quarzfilter von 35 bzw. 30 mm Schichtdicke, die mit trockenem Cl<sub>2</sub> bzw. einer Salzlsg. aus 350 g NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O u. 100 g CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/Liter gefüllt waren, geleitet. Das hindurchgelassene sichtbare Licht hat keinen Einfl. auf das photograph. Material, während das UV-Licht (hauptsächlich 2537 Å u. 2650 Å) durch I u. II absorbiert wird. I u. II werden mit n-Butanol u. in NH<sub>3</sub>-Atmosphäre auf WHATMEN-Papier Nr. 1 entwickelt. Nach dem Trocknen wird das Papier über Ilford-Reflex-Dokumentpapier Nr. 50 gespannt, in 120 cm Abstand dem UV-Licht 1½ Min. ausgesetzt, entwickelt mit dem Entwickler Kodak D 153, fixiert, gewaschen u. getrocknet. Die entsprechenden Papierflecken werden herausgeschnitten oder mit H<sub>2</sub>O extrahiert u. spektrophotometr. bestimmt. Während die Lagen der verschied. I, II u. Nucleoside mit den von HOTCHKISS (J. biol. Chemistry 175. [1938.] 315) beobachteten übereinstimmen, fanden Vff. die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten stark abhängig von der Konz. des NH<sub>3</sub> in der Dampfphase. So können die relativen Lagen von Uridin u. Cystidin durch Änderung des NH<sub>3</sub>-Dampfdrucks vertauscht werden. Ebenso fanden Vff., daß *Guanin* (III) in genügender Verdünnung schneller wandert als Guanosin, u. vermuten daher, daß im „*Epiguanin*“ von HOTCHKISS III vorliegt. — Bei der Hydrolyse von *Hefevirusnucleinsäuren* mit NH<sub>3</sub> konnte nur ein Teil der Bausteine nachgewiesen werden; das Verf. ist also für die quantitative Hydrolyse von Nucleosiden nicht geeignet, jedoch anwendbar zur Unters. ihrer Kinetik. (Nature [London] 163. 250—51. 12/2. 1949.) HANSON. 4070

A. F. Hollemann, *Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie*. Eine Anleitung für Studierende, Lehrer an höheren Schulen und Seminaren sowie zum Selbstunterricht. 6., verm. u. verb. Aufl. von L. Schuler. Berlin: de Gruyter. 1949. (XV + 171 S.) DM 4,80.

Paul Karrer, *Traité de chimie organique*. Neuchâtel (Suisse): Editions du Griffon. (965 S.)

R. V. V. Noholls, *An Introduction to Practical Organic Chemistry*. 2nd edn. Toronto and London: Isaac Pitman & Sons, Ltd. 1949. (X + 226 S.) s. 15, —.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

C. A. Tobias, *Bestimmung des Ablaufs biochemischer Reaktionen*. Mathemat. Meth. zur Behandlung des Umlaufs radioakt. Zeigerelemente bei Pflanzen oder Tieren. (Physic. Rev. [2] 75. 1460. 1/5. 1949. Berkeley, Univ. of California.) KIRSCHSTEIN. 4102

M. Ingram und S. W. Barnes, *Beobachtungen am Blut von Cyclotronarbeitern*. Vff. berichten über ungewöhnliche Zellen im Blut von Personen, die an dem 130-in.-Cyclotron in Rochester gearbeitet hatten. Es handelt sich hierbei um einkernige Zellen u. um Zellen, die Lymphocyten mit doppelten Kernen zu sein scheinen. Bes. die letzteren treten nur in sehr kleiner Anzahl auf. Die einkernigen Zellen sind groß (Durchmesser ca. 18 bis 20  $\mu$ ), sind peroxydasenegativ, haben ein stark basophiles Cytoplasma u. keine Nucleolen. Die Lymphocyten mit den doppelten Kernen sind etwas größer als die typ. großen Lymphocyten. Die Kerne lassen sich leichter anfärben als die der anderen Lymphocyten, sind



aber ähnlich in ihrer Konsistenz u. haben keine Nucleolen. Das Cytoplasma ist klar, basophil u. peroxydasenegativ. Während einkernige Zellen dieser Art auch in n. Blut beobachtet wurden, sind Lymphocyten mit zwei Kernen bis jetzt nicht beschrieben worden. (Physic. Rev. [2] 75. 1765. 1/6. 1949. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Radiation Biol. and Phys.)  
GOTTFRIED. 4102

H.-G. Bode, W. Paul und G. Schubert, *Elektronentherapie menschlicher Hautcarcinome mit einem Betatron von 6 Millionen Elektronen-Volt*. Es wurden mit einem Versuchsaппar der SIEMENS-REINIGER-Werke, der Elektronen bis zu 6 MeV-Energie kontinuierlich liefert, menschliche Carcinome bestrahlt. Die prakt. Reichweite der Elektronen im Gewebe u. damit ihre Eindringtiefe steigt linear mit der Energie an; die differentiale Ionisation ist prakt. konstant u. mit  $\sim 6 \cdot 10^4$  Ionen/cm im Gewebe ca. 10mal kleiner als bei den üblichen therapeut. Röntgenstrahlen. Der geringere biol. Effekt wird deutlich überkompensiert durch die Dosiszunahme in der Tiefe. Die Ergebnisse der Bestrahlung sind bisher ermutigend gewesen, da alle bestrahlten Geschwülste (24 Basalzellenkrebs, 27 verhornende Plattenepithelkrebs) symptomfrei wurden u. auch geblieben sind. (Strahlentherapie 81. 251—66. 1950. Göttingen, Univ., Hautklinik, II. Physikal. Inst. u. Frauenklinik.)  
HOENADEL. 4160

H. Bleek, W. Dittrich, H. Fass, W. Paul, H. J. Schmermund, G. Schubert und A. Stadtmüller, *Wirkungen schneller Elektronen eines 6-MeV-Betatrons auf das Ehrlich-Carcinom der weißen Maus*. Vergleichende Verss. mit Röntgenstrahlen, schnellen Elektronen- u.  $\gamma$ -Strahlen des Mesothoriums am EHRlich-Carcinom der Maus. Es bestehen nur quantitative, aber keine spezif. Unterschiede in der Wrkg. der verschiedenen Strahlenarten. Nach Elektronenbestrahlung ist die Kern- u. Bindegewebsquellung stärker als nach Röntgenbestrahlung; dagegen ist die Chromosomenverklumpung nach Elektronenbeschuß seltener. Ein ähnliches Verh. besteht zwischen Elektronen- u. Mesothoriumbestrahlung. Die gleichen Zell- u. Gewebsveränderungen finden sich auch manchmal bei langlebenden unbehandelten Mäusen u. sind als Zeichen einer gewissen spontanen Heilungstendenz aufzufassen. Ein geringer Unterschied zwischen der Lebensdauer bestrahlter Tiere gegenüber derjenigen von unbestrahlten kann mit Hilfe der Streuungsbreite nur schwach gesichert werden. (Strahlentherapie 81. 233—50. 1950. Göttingen, Univ., Frauenklinik u. II. Physikal. Inst.)  
HOENADEL. 4160

H. Lings, *Können durch die Behandlung mit cytostatischen Stoffen die Erfolge der Röntgentherapie wesentlich verbessert werden?* Bericht über einige günstige Erfolge kombinierter Urethan-Röntgen-Behandlung bei multiplen Myelomen. Die Resultate mit *Stickstofflost* in Kombination mit Röntgenstrahlen waren beim Bronchialcarcinom fraglich, bei Lymphogranulomatose u. Leukämie der Strahlenbehandlung allein unterlegen; dagegen haben sich die gegengeschlechtlichen *Sexualhormone* zur Unterstützung der Strahlentherapie bei jüngeren Patientinnen mit Ovarialcarcinomen, Chorionepitheliomen u. Portiocarcinomen bewährt. (Strahlentherapie 81. 379—83. 1950. Recklinghausen, Knappschaftskrankhs., Röntgenabt.)  
HOENADEL. 4160

Gustav Rohde, *Die Bekämpfung des Krebses durch Vitamin M (Folsäure)*. Bei Resorptionsstörungen der Leber oder des Darms treten Mangelerscheinungen, bes. Anämien u. krebsige Entartungen der menschlichen u. tier. Zelle auf. Für alle n. Zellen ist *Folsäure* (I) (in der Leber aus Xanthopterin gebildet) ein lebensnotwendiger Stoff, für die Krebszelle soll sie jedoch ein Mitosegift sein. Bei Impftumoren der Maus wurden bei täglicher intravenöser Injektion von 5  $\gamma$  I 43% der behandelten Mäuse geheilt. Wie I in den Stoffwechsel der Krebszelle eingreift, ist noch nicht geklärt; es wird angenommen, daß I die Wrkg. des Zn im Zellstoffwechsel hemmt. Krebszellen sollen im Protoplasma viel Zn, wahrscheinlich keine I, im Kern kein Fe enthalten. Auf eine zu I entgegengesetzte physiol. Wrkg. des Vitamins A (II) wird hingewiesen. II soll im Zellkern angereichert sein, als Coferment eines Zn-haltigen Ferments, das wahrscheinlich das dort vorhandene Fe hemmt. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 949—50. 22/9. 1949. Blankenfelde, Krs. Teltow.)  
HOENADEL. 4160

D. Brück, *Kasuistischer Beitrag zur Carcinombehandlung mit Plenosal*. Bericht über die befriedigende Wrkg. von *Plenosol* (I) bei zwei Patienten mit inoperablen Carcinomen. Die intravenösen Injektionen sind schwer zu dosieren u. müssen nach dem Zustand des Patienten variiert werden. Bei Hautcarcinomen konnten mit intratumoralen I-Injektionen die Tumoren ausnahmslos beseitigt werden. (Hippokrates 21. 76—79. 15/2. 1950. Rodenberg/Deister.)  
HOENADEL. 4160

R. Schaefer und H. Lehner, *Zur N-Lost-Behandlung der Mykosis fungoides*. Nachdem bereits verschiedentlich Tumoren des lymphat. Syst. u. Reticuloendothels durch *N-Lost* beeinflußt werden konnten, wurde die Wrkg. auf die Mykosis fungoides untersucht. Nach kurzer Besprechung des Krankheitsbildes u. der vermutlichen Ursachen wird auf die



ältere Therapie eingegangen, die hauptsächlich in einer As-Behandlung bestand. Erst *Neo-Stibosan* u. *Äthylurethan* vermochten vorübergehende Erfolge hervorzurufen. Vf. erprobte N-Lost (Handelspräp. CIBA 6866, Trockenampullen mit je 10 mg Substanz + NaCl). Dieses Präp. wurde in 1% ig. wss. Lsg. intravenös injiziert. Laufende Blutbildkontrolle ist erforderlich, um einen zu starken Abfall der Leukocyten zu verhindern. Die Behandlung führte eine Besserung herbei, die jedoch nur von begrenzter Dauer war. Trotzdem erscheint die chemotherapeut. Beeinflussung maligner Tumoren für die Zukunft recht aussichtsreich. (Med. Klin. 44. 1274—77. 7/10. 1949. Mannheim, Städt. Krankenhaus, Dermatolog. Abt.)  
HILDEGARD BAGANZ. 4160

Friedrich Gauwerky, *Die Bedeutung des Lebensalters für die Heilbarkeit von Uteruscarcinomen*. Bericht über ein Krankengut von insgesamt 2758 Collumcarcinomen, die mit zunehmendem Alter eine sinkende Heilungstendenzen zeigten u. damit in Übereinstimmung stehen mit Angaben von über 5700 Fällen der Literatur u. einem früheren Bericht des Vf., in dem bereits darauf hingewiesen wurde, daß die jüngeren Patientinnen offenbar günstigere Aussichten auf Heilung haben als die älteren (bis 50 Jahre 40%, über 50 Jahre 30,5%). Nur die schwachbesetzten Altersklassen zwischen dem 20. u. 30. Lebensjahr zeigen Widersprüche, deren Bedeutung noch unklar ist. Selbst wenn die natürliche Sterbewahrscheinlichkeit der älteren Jahrgänge berücksichtigt wird, bleibt eine statist. gesicherte Restdifferenz der Heilungsziffern. Als Deutung werden ungünstigeres biol. Verh., vielleicht auf hormonaler Basis, u. Herabsetzung der natürlichen Resistenz mit zunehmendem Lebensalter genannt (Parallele zu anderen, bes. den Infektionskrankheiten). (Strahlentherapie 81. 335—52. 1950. Hamburg, Allg. Krankenhaus St. Georg, Strahleninst.) HOHENADEL. 4160

Carl Max Hasselmann und Hans Otto Johné, *Über primär multiple Hautcarcinome bei gleichzeitiger tertiärer Lues*. Bericht über einen Fall prim. multipler Hautcarcinome, die nur in 1,84% aller Krebsfälle vorkommen. Inwieweit einer gleichzeitig vorliegenden tertiären Lues eine auslösende Rolle zugerechnet werden kann, wird diskutiert. Störungen des Cholesterin-Stoffwechsels bei lange bestehender Lues u. bei Krebs werden in Beziehung gebracht zur chem. Verwandtschaft der physiol. Substanzen Cholesterin, Gallensäure, Desoxycholsäure mit den cancerogenen Stoffen Cholanthren u. Methylcholanthren. Die Notwendigkeit spezif. Behandlung aller Syphilisfälle, am besten mit Penicillin, wird ausdrücklich betont. (Arch. Dermatologie Syphilis 188. 693—707. 1950. Erlangen, Univ. Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.)  
HOHENADEL. 4160

B. Dürken, *Die Hauptprobleme der Biologie*, 4., erw. Aufl. München: Ehrenwirth. 1949. (VIII + 298 S. m. 68 Abb.) DM 10,80.

—, VIIIe Congrès de Chimie biologique. (Paris, 6, 7 et 8 oct. 1948.) T. 1, Compte rendu général du Congrès. Conférences, 1 vol. Paris: Masson et Cie. 1949. (240 S.)

—, VIIIe Congrès de chimie biologique. 2e vol. Communactions. Paris: Masson et Cie. 1950. (568 S.) fr. 900,—.

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

J. Edelman und J. S. D. Bacon, *Die Wirkung eines Enzympräparates aus Helianthus tuberosus L. (Jerusalemartischocke) auf die in den Knollen vorhandenen Kohlenhydrate*. In Knollen von *Helianthus tuberosus* wurde ein Enzym nachgewiesen (u. teilweise gereinigt), welches aus den Kohlenhydraten der Knolle reduzierende Zucker bildet. (Biochemic J. 45. XXIX. 1949. Sheffield, Univ.)  
HESSÉ. 4210

André Lwoff, Hélène Ionesco und Antoinette Gutmann, *Synthese und Verwertung von Stärke bei einem chlorophyllfreien, zur Verwertung von Zuckern unfähigen Flagellaten*. Der Flagellat *Polytomella coeca* vermag keine Zucker als C-Quelle zu verwerten. Bei der Züchtung diente Essigsäure oder Äthanol als C-Lieferant. Wie viele andere Flagellaten baut *P. coeca* Stärke auf u. verwendet sie, ohne daß Glucose, außer als *Glucose-1-phosphat* (I), auftritt. Es wurde eine *Phosphorylase* nachgewiesen, welche aus lösl. Stärke u. mineral. Phosphat I aufbaut. Die Synth. erfolgt vielleicht aus *Dioxyaceton-phosphorsäure* u. *d-Glycerinaldehyd*. Hexose-diphosphat wurde von Enzympräp. aus dem Flagellaten nicht angegriffen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 270—75. Jan. 1950. Paris, Inst. Pasteur, Service de Physiol. microbienne.)  
K. MAIER. 4210

A. McCance, A. O. Hutchinson, R. F. A. Dean und P. E. H. Jones, *Die Aktivität der Cholinesterase im Serum von neugeborenen Lebewesen und im Colostrum*. Bei neugeborenen Menschen, Ratten, Kaninchen u. Katzen nimmt die *Cholinesterase* (I) im Serum bald zu u. zeigt die Tendenz, auf die höheren Werte der Erwachsenen zu kommen. Bei Meerschweinchen ist das nicht der Fall. — Das Colostrum hat beim Menschen u. bei der Katze nur einen zu vernachlässigenden Geh. an I. — Bei jungen Hunden nimmt die I innerhalb von 3 Tagen nach der Geburt auf den 25fachen Wert zu. Dies scheint auf den sehr hohen



Geh. im Colostrum der Hündin zurückzuführen zu sein. (Biochemic. J. 45. 493—96. 1949. Cambridge, Univ.) HESSE. 4210

J. N. Walop und L. M. Boot, *Studien über die Cholinesterase in Carcinus maenas*. In *Carcinus maenas* wurde eine *Cholinesterase* (I) gefunden, die bes. im Nervensyst. in hohen Konz. vorliegt ( $b_{30}' = 1300$  gegenüber 90 im nächstakt. Gewebe, dem Beinhmuskel;  $b_{30}' = \mu\text{l CO}_2$ , freigesetzt in 30 Min. durch die Enzymmenge in 100 mg Gewebe). — Die I ist im abdominalen Nervenknoten in fünfmal höherer Konz. als in Gehirnnervenknoten vorhanden. — Die I verhält sich als wahre Cholinesterase: *Acetylcholin* u. *Acetyl- $\beta$ -methylcholinchlorid* werden gut gespalten, dagegen werden Benzoylcholin u. Methylbutyrat nicht hydrolysiert. 50%ig. Hemmung durch *Physostigmin* tritt bei denselben Konz. auf wie bei der wahren menschlichen Cholinesterase. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 566—71. Febr. 1950. Amsterdam. Univ., Dep. of Comparative Physiol. and Physiol. Chem.) HESSE. 4210

F. Kalsbeek und J. A. Cohen, *Die Aktivität der wahren Gehirnocholinesterase physostigminvergifteter Ratten*. Untersucht wurde die wahre *Cholinesterase* (I) (vgl. MENDEL u. RUDNEY, C. 1943. II. 1638), wobei eine Parallelität zwischen den klin. Symptomen bei Vergiftung mit *Physostigmin* u. der Aktivität der I festgestellt wurde: diese ist gegenüber derjenigen bei n. Ratten stark vermindert; bei Ratten, die eine solche Vergiftung überstanden haben, ist die Aktivität höher als bei solchen, die noch Symptome der Vergiftung zeigen, jedoch niedriger als bei n. Tieren. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 559—65. Febr. 1950. Leyden, Nat. Defence Res. Council T.N.O.) HESSE. 4210

Lynda M. H. Kerr, J. G. Campbell und G. A. Levvy,  *$\beta$ -Glucuronidase als Index des Wachstums im Uterus und anderen Organen*. Die Aktivität der  *$\beta$ -Glucuronidase* (I) in Leber oder Niere der Maus steht nach LEVY, KERR u. CAMPBELL (C. 1949. I. 312) in Beziehung zum Grad der Proliferation der Zellen. MILLS (C. 1949. I. 312) zeigte, daß die I der Ochsenmilz in zwei Fraktionen, A u. B, mit leicht verschied.  $p_H$ -Optima bei der Hydrolyse von Menthylglucuronid, aufgeteilt werden kann. Dieselben Fraktionen fanden Vff. in Leber u. Niere von Mäusen; im Uterus ist dagegen nur die A-Form nachweisbar. — Im Uterus wie in anderen Organen spiegeln sich Änderungen im Geh. an I in Änderungen im Wachstum wieder; die Wrkg. von *Östron* (II) gegenüber I wird durch *Testosteron* (III) antagonist. beeinflußt. II bewirkt eine merkliche Zunahme der Aktivität der I sowie der Zellteilung in der Leber von ovariektomierten Mäusen. Dieser Wrkg., welche auch bei n. u. bei kastrierten Männchen nachweisbar ist, wirkt III ebenfalls antagonist. entgegen. — Während der Regeneration der Leber, welche auf Vergiftung durch  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$  oder auf partielle Hepatektomie folgt, nehmen Uterusgewicht u. Aktivität der I bei ovariektomierten Mäusen in Abwesenheit von Östrogen zu. (Biochemic. J. 44. 487—94. 1949. Edinburgh, Univ., Dep. of Biochem. and Poultry Res. Centre.) HESSE. 4210

M. Földi, I. Ruznyák und G. Szabó, *Über die hemmende Wirkung von Antistin auf Hyaluronidase*. Vff. bestätigen die Angaben von MAYER u. KULL (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 66. [1947.] 392) über die Hemmung der *Hyaluronidase* (I) durch *Antistin* (II). Die Möglichkeit einer durch II bewirkten Hemmung von *Histamin*, das als Verunreinigung der I vorkommt oder histaminähnlicher Nebenprodd. der Zers. der Zelle, ist ausgeschlossen. — Die in vivo-Wrkg. von II — in vitro wird keine Hemmung beobachtet — wird auch durch hypodermale Injektion nachgewiesen. — Das Einfließen der hypodermalen Injektion wird durch Histamin beschleunigt u. durch reines II nicht verlangsamt. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 579—83. Febr. 1950. Budapest, Univ.) HESSE. 4210

C. Anagnostopoulos, *Vergleich der Wirkung von Aminogruppenreagenzien gegenüber verschiedenen sauren und alkalischen Phosphatasen*. Die Wrkg. von *Keten*,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCHO}$  sowie *Phenylisocyanat* auf folgende Enzyme wurde untersucht: alkal. Phosphatase von Niere u. Leber des Ochsen; saure Phosphate der Samen des weißen Senfes, der Weizenkleie, der menschlichen Prostata u. der Ochsenleber sowie die saure Phosphatase vom Typus III aus Takadiastase. — Die alkal. Phosphatasen sowie die saure Leberphosphatase werden durch alle genannten Reagenzien vollständig inaktiviert. Die sauren Phosphatasen werden nur durch die ersten beiden Reagenzien sehr langsam geschwächt u. durch einen Überschuß von  $\text{HCHO}$  oder *Phenylisocyanat* teilweise inaktiviert. Man könnte annehmen, daß die Aminogruppen für die Wrkg. der sauren Phosphatasen nicht unentbehrlich sind, oder daß eine unterschiedliche Reaktivität dieser Gruppen bei den sauren Phosphatasen vorliegt. Eine Entscheidung ist noch nicht möglich. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 584—95. Febr. 1950. Paris, Fac. des Sciences.) HESSE. 4210



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

Robert Cruickshank, *Infektionsschutz und Seuchenkontrolle*. Die Entw. der Bakteriologie, Epidemiologie, Immunologie u. Infektionstherapie während der letzten 50 Jahre wird dargestellt. (Brit. med. J. 1950. I. 25—30. 7. Jan. London, St. Mary's Hosp. Med. School.) SCHLOTTMANN. 4300

Monica Lindsay, T. V. O'Donnell und N. L. Edson, *Die Oxydation von Brenztraubensäure und Fettsäuren durch Mycobacterium ranae*. Der Brenztraubensäure(I)- u. Fettsäurestoffwechsel von *Mycobacterium ranae* wurde untersucht. I u. Essigsäure (II) wurden mit etwa gleicher Schnelligkeit oxydiert, *n*-Valeriansäure etwas schneller. Die O<sub>2</sub>-Aufnahme bei Propionsäure, *n*-Buttersäure u. Capronsäure lag über dem doppelten Wert der bei I gefundenen. Die verwendeten Substrate wurden nur zum Teil verbrannt; der verbleibende Anteil wurde assimiliert. Unter anaeroben Bedingungen wurden I u. II von *Mycobact. ranae* nicht verwertet. Die Oxydation der Fettsäuren wurde durch Jodessigsäure (III) (0,002 mol.), Na-Arsenit (IV) (0,004 mol.) u. Hydroxylamin. HCl (0,02 mol.) blockiert. Bei II als Substrat bewirkte HCN (0,005 mol.) ebenfalls starke Hemmung, während Na-Azid, Na-Fluorid u. Na-Malonat (0,002—0,01 mol.) nur Hemmungen von höchstens 38% ergaben. Die I-Oxydation wurde durch III hingegen nur unvollständig unterdrückt (63%). IV bewirkte jedoch vollständige Blockade der O<sub>2</sub>-Aufnahme, während HCN, Na-Fluorid u. Na-Malonat nur schwächer wirksam waren. In Ggw. von III wurde I quantitativ zu II oxydiert; der Assimilationsvorgang wurde unterbunden. Vorst. Rk. wurde durch IV blockiert. — Abgetötete Bakterien oder Bakterienextrakte sind nicht befähigt, die Oxydation von I u. II durch O<sub>2</sub> zu ermöglichen. — Die Verss. wurden in der WARBURG-App. bei 38° aerob bei einem pH von 7,4 (Phosphatpuffer) durchgeführt. Substrate u. Inhibitoren wurden in Form der Na-Salze angewendet. (Biochem. J. 46. 248—57. Febr. 1950. Otago, New Zealand, Univ., Med. School, Biochem. and Travis Labor.)

IRRGANG. 4330

Walter Gros und Ehrhard Zieschank, *Über den immunbiologischen Nachweis von pathologischen Eiweißkörpern*. Vff. gelang es mit der serolog. Präcipitin-Rk. mit Kaninchenantiserum einen patholog. Eiweißkörper im Lymphgranulomserum nachzuweisen, der im n. Serum nicht vorhanden ist. Erwähnt werden muß, daß das verwendete Lymphgranulomserum schon eine starke Flockung mit 1 Tropfen der HAYEM-schen Lsg. ergab. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1293—94. 28/10. 1949. Tegernsee, Kreis-krankenhaus.) DÖRNER. 4370

R. I. Belkin, *Die Einwirkung des Starrkrampf-Anatoxins und des Starrkrampf-Toxins auf den Axolotl*. Axolotl wurde mit Tetanus-Anatozin (I) geimpft (3—4 Injektionen intraperitoneal in Abständen von 6—9 Tagen in Mengen von 0,25—1,0 cm<sup>3</sup>). Nicht immunisierte Tiere gingen bei Injektion von I unter Lähmungserscheinungen zugrunde. Es war dabei gleichgültig, ob das Gift intraperitoneal oder intramuskulär eingeführt wurde. Bei 20—22° Außentemp. gehen die Tiere in rund 16—21 Tagen zugrunde. Bei einer Außentemp. von 7—8° traten die Krankheitserscheinungen erst nach 40 Tagen ein, die Tiere blieben länger als 152 Tage am Leben. Die 240 mit I geimpften Axolotl erkrankten u. gingen zugrunde (bei Außentemp. 20—22°), u. zwar einige Tage früher als 80 nicht geimpfte Kontrollen. Die Impfung mit I verliet also hier keine Immunität, eher entstand eine Sensibilisierung gegenüber dem Tetanusgift. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 70. 887—90. 11/2. 1950.) DU MANS. 4371

M. Sch. Promyslow und D. F. Pletzityi, *Der Stickstoff-Stoffwechsel im Gehirn beim Starrkrampf*. Vff. verfolgten den N-Stoffwechsel im Gehirn von mit Tetanustoxin vergifteten Kaninchen. Beim lokalen Starrkrampf lag der Koeff. des Zerfalls der N-haltigen Verb. noch innerhalb der Norm (nicht über 8,67% gegenüber 8,30—8,70% der Norm). Bei generalisiertem Tetanus war der Koeff. etwas erhöht (bis 9,69%), ohne jemals die bei Diphtherieintoxikation beobachteten Werte (bis zu 16,89%) zu erreichen. Der Anteil der Lipide im Gehirn von Kaninchen geht dabei etwas zurück. Gleichzeitig vermindert sich auch der Lipid-N im Vgl. zu dem Gesamt-N des Gehirns. Vff. nehmen daher eine Verminderung der N-haltigen Lipide beim generalisierten Tetanus an. Dementsprechend liegt der %-Geh. an N in Gehirnlipoiden bei diesem Krankheitsbild unter der Norm. Die Werte des Eiweiß-N bleiben normal. Das entspräche der Vorstellung, daß das Tetanustoxin eine schwere funktionelle Störung der Zellen des zentralen Nervensyst. hervorruft, ohne sie organ. zu schädigen. Daher das Fehlen des erhöhten Eiweißzerfalls bei gleichzeitiger Erhöhung des durch gesteigerte Tätigkeit erhöhten Zerfalls der Lipide. Im Stadium des lokalen Starrkrampfes wird das Gehirn der Versuchstiere überhaupt nicht in den Krankheitsprozeß einbezogen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 70. 271—73. 11/1. 1950. Inst. für allg. u. exp. Pathologie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) DU MANS. 4371



R. Bercks, *Serologische Untersuchungen über das X-Virus in Kartoffelpflanzen*. Vf. untersuchte die Ausbreitung des X-Virus in sek. kranken Kartoffelpflanzen mit Hilfe der früher beschriebenen Blättchenmethode. In sehr jungen Pflanzen (Sorte Erstling) war das Virus zunächst nicht nachweisbar. Mit zunehmendem Alter der Pflanzen wurde es im Freiland bald in allen Blättern (manchmal mit Ausnahme der Spitzenblätter) gefunden, während im Gewächshaus häufig Verzögerungen auftraten, so daß der Nachw. nur bei den unteren Blättern gelang. Erst in späterem Stadium waren diese Pflanzen ganz befallen. Verss., gesunde Pflanzen der Sorte Flava durch Infektion mit dem auf Tabak gezüchteten Stamm Cs 35 krank zu machen, mißglückten: das Virus vermochte kaum Fuß zu fassen, woraus vielleicht folgt, daß das Virus bei Tabak u. Kartoffel nicht völlig ident. ist. (Phytopathol. Z. 16. 71—85. Dez. 1949. Braunschweig-Gliesmarode, Inst. für Bakteriologie u. Serologie.)

ERXLBEN. 4374

Bernhard Schneider, *Über weitere Varianten der Typen A und B des Maul- und Klauenseuchevirus unter besonderer Berücksichtigung des Seuchenzuges 1948/49 in Westdeutschland*. Durch Vgl. von 6 verschied. Stämmen teilt Vf. den Typ A des Maul- u. Klauenseuchevirus (I) in 2 serolog. gut unterscheidbare Varianten A<sub>1</sub> u. A<sub>2</sub> auf. Ebenso wurden vom B-Typ die weiteren Varianten B<sub>1</sub> u. B<sub>2</sub> serolog. spezifiziert. Die Unters. des Seuchenzuges von I 1948/49 ergab, daß in Westdeutschland in der Hauptsache die Variante A<sub>1</sub> auftrat, u. nur ganz vereinzelt B<sub>1</sub>, die auch in Mischinfektionsgebieten typenrein blieben u. ihre Antigenstruktur während der ganzen Zeit unverändert erhielten. Vf. glaubt, daß die neu ermittelten Varianten für die akt. Immunisierung bedeutungsvoll sein werden. (Berliner u. Münchener tierärztl. Wschr. 1950. 47—48. März. Marburg/Lahn, Behringwerke.)

ARMBRUSTER. 4374

C. Levaditi, *Antibiotiques d'origine fongique, bactérienne ou végétale*. J.-B. Baillière et fils. 1950. (158 S.) fr. 675.—

A. Veldner, *Lehrboek der bacteriologie en immunologie*. 4e herz. verm. druk. Haarlem: Erven F. Bohn N. V. 1949. (XI + 545 S., 10 Abb., 180 Flg.) hfl. 30.—

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

F. Schwanitz, *Der Gigascharakter der Kulturpflanzen als Ursache für die schlechten Leistungen künstlich polyploid gemachter Nutzpflanzen*. Die Erwartung, daß es möglich sei (etwa mittels Colchicin), durch künstliche Herst. polyploider Rassen unserer Kulturpflanzen (I), die selbst nicht polyploid sind, schnell neue Zuchtsorten mit wesentlich erhöhten Leistungen zu erhalten, hat sich nicht erfüllt. Die Unters. zahlreicher Wildformen mit den von ihnen abgeleiteten I ergab, daß wir alle I, auch die nicht polyploiden, als Gigas(II)-Formen ansehen dürfen. Daher muß ein Polyploidmachen dieser Pflanzen zu einer erheblichen Verstärkung des II-Charakters führen. Durch Ergebnisse der experimentellen Polyploidieforschung ist jedoch erwiesen, daß bei nochmaliger Steigerung der II-Eigg. die Leistungsfähigkeit der Pflanzen rasch nachläßt. Daher dürfen wir den II-Charakter der I als die entscheidende Ursache dafür ansehen, daß durch künstliche Polyploidisierung wesentliche Leistungssteigerungen nicht mehr zu erreichen sind. (Naturwiss. 37. 115—16. März 1950. Alderbach, Ndby.)

WALCKER. 4400

W. Je. Ssokolowa und O. N. Ssaweljewa, *Besonderheiten in Wechsel und Länge der Vegetationsperiode verschiedener Kartoffelsorten*. Die Sortenunterschiede hinsichtlich der Frühreife hängen stark ab von dem Grade der Übereinstimmung des Temperaturrhythmus der jeder Sorte eigenen fermentativen Prozesse mit den tatsächlichen Temperaturverhältnissen. Dies zeigen die Temperaturkurven der Stärke-Bldg. in den Blättern u. Knollen einer mittelspäten u. einer Frühkartoffel. Die mittelspäte Sorte reift in Aserbeidshan früher als die frühe Sorte. Bei der Aufnahme der täglichen Temperaturkurven der Stärkebldg. zeigten sich in der ersten Hälfte der Vegetationsperiode starke Unterschiede. Bei der mittelspäten Sorte war das Temperaturoptimum 30°. Bei 10° war die Intensität auf ein Zehntel vermindert. Bei der frühen Sorte lag das Optimum der Stärkebldg. in den Blättern bei 10°, bei 30° sank die Intensität auf die Hälfte, u. es begannen Prozesse des Stärkezerfalls. Bei den Verss. mit Knollen ergab sich ein entsprechendes Bild. Es ist daher verständlich, daß die Entw. der Frühsorte im Süden verzögert, die der Spätsorte beschleunigt wird. Die Entwicklungsdauer hängt mithin davon ab, daß die Temperaturverhältnisse dem Temperaturregime entsprechen, dem der Stoffwechsel der betreffenden Sorte angepaßt ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 671—73. 1/2. 1950. Biochem. Bach-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

JACOB. 4450

T. F. Andrejewa und L. Je. Subkowitsch, *Der Einfluß einiger Fermentgifte auf die photochemische Aktivität isolierter Chloroplasten. Hydroxylamin, Natriumazid, Natriumdiäthylthiocarbamat* unterdrücken die photochem. Rk. der Chloroplasten. Monojod-



*essigsäure* u. *Natriumfluorid* haben keine Wrkg., wirken aber auf die Umwandlungen des P ein. Diäthylthiocarbamat, ein Gift für Cu-haltige Oxydasen, wirkt erst bei höheren Konzentrationen. Die stärkste Wrkg. sowohl auf die Katalasen, wie auf die Oxydasen übt das Hydroxylamin aus. Die Aktivität der Katalasen ist nicht maßgebend für das Sinken der photochem. Aktivität der Chloroplasten. Durch Zusatz von Katalase wird die photochem. Aktivität nicht erhöht. Es wird der Schluß gezogen, daß die Verminderung der Aktivität der Chloroplasten bei längerer Aufbewahrung der Suspension auf Zerstörung solcher Fermente beruht, die mit dem Lipoid-Protein-Komplex der Chloroplasten eng verbunden sind. Diese können der Suspension nicht in Form von Blattextrakten zugeführt werden. Wahrscheinlich sind diese Fermente Oxydasen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 525—28. 21/1. 1950.)

JACOB. 4460

P. F. Botschkarew, K. K. Wotinzew und W. N. Jassnitzki, *Über die Energie der Photosynthese einiger Makrophyten des Baikalsees*. Bei den untersuchten Algenarten des Baikalsees (*Draparnaldia baicalensis* Meyer, *Dr. simplex* M., *Dr. arenaria*, *Tetraspora cylindrica* M., *Ulothrix zonata* Kütz) vermindert sich die Intensität der Photosynthese mit der Tiefe ihrer Versenkung in W., wobei diese Verminderung ungleichmäßig u. — bezogen auf verschied. Algenarten — verschied. stark ist. In einer Tiefe von 40—60 cm hört die Photosynth. bei Algen völlig auf. Die Produktivität der Photosynth. im Laufe eines Tages während der Hochsommerperiode betrug bei verschied. Arten 68—217 mg O<sub>2</sub> je 1 g Trockensubstanz der Algen. Der tägliche Zuwachs (nach Abzug der Atmungsenergie stellte sich auf 13—15% vom Gewicht ihrer luftgetrockenen M. (30—148 mg/1 g Trockensubstanz). Die größte Intensität der Photosynth. wurde bei den Arten *Draparnaldia* u. *Ul. zonata*, die geringste bei *T. cylindrica* beobachtet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 519—22. 21/1. 1950.)

GORDIENKO. 4460

A. W. Peterburgski, *Über die Aufnahme von Nährstoffen durch Hafer aus einer Lösung und aus Adsorbenten*. Um die Aufnahmefähigkeit von Nährstoffen in adsorbierter Form durch Pflanzen zu untersuchen, wurden Gefäßverss. in Sandkultur durchgeführt, denen die Nährstoffe in Form von Adsorptionsprodd. mit *Amberlit* (synthet. Aminophenol-Formaldehydharz) zugesetzt waren. Dabei trafen die Wurzeln nicht immer auf die nährstofftragenden Schnitzel, so daß der Ertrag zurückblieb. Steigende Gaben verbesserten die Nährstoffversorgung, niedrig blieb aber stets die Aufnahme von Ca u. Mg, die als 2wertige Ionen vom Adsorbenten bes. fest gebunden wurden. Die besten Erträge wurden erzielt, wenn die Nährstoffe sowohl als Lsg. als auch in adsorbierter Form verabfolgt wurden; an 2. Stelle standen die Gefäße mit Nährlsgg.; an 3. Stelle die, welche die Nährstoffe in adsorbierter Form bekommen hatten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 675—78. 1/2. 1950. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.)

JACOB. 4470

Helmut Bezler und Erwin Bünning, *Tagesschwankungen der Wuchsstoffabgabe aus Blättern von Kurz- und Langtagpflanzen*. Um die Beziehung zwischen Wuchsstoffabgabe (WA) u. endogener Tagesrhythmik bei photoperiod. verschiedenartigen Objekten zu zeigen, entfernten Vff. von Keimpflanzen eins der zwei Keimblätter. Die dadurch resultierende einseitige WA zum Epikotyl bedingt dessen Krümmung. Aus ihrem Verlauf wurde auf den Verlauf der WA geschlossen. Die Verss. wurden a) mit einer Kurztagpflanze (Soja, Sorte Pecking), b) mit einer Langtagpflanze (*Hyoscyamus niger*) durchgeführt. Bei beiden wurde der Krümmungsverlauf der Epikotyle, der gewissen Schwankungen unterliegt, in einer Dunkelkammer verfolgt. Obwohl bei a) die Blatthebung morgens u. die Blattsenkung abends eintritt, während bei b) das Umgekehrte der Fall ist, ergab sich, daß in beiden Fällen trotz dieses Unterschieds die stärkere WA immer in der photophilen Phase erfolgt, obgleich diese Phase bei Kurztag- u. Langtagpflanzen ganz anders vom Lichtdunkelwechsel einreguliert wird. (Naturwiss. 37. 92. Febr. 1950, Tübingen, Univ., Bot. Inst.)

WALCKER. 4485

F. Laibach und F. J. Kribben, *Der Einfluß von Wuchsstoff auf die Blütenbildung der Gurke*. Vff. hatten festgestellt (Ber. dtsh. bot. Ges. 62. [1950.] 53 u. Beitr. Biol. Pflanzen 28. [1950.] 64), daß durch Behandlung von Topfpflanzen der Gurke (*Cucumis sativus* L.) mit Wuchsstoffen, bes.  $\alpha$ -Naphthyllessigsäure, die Zahl der ♀ Blüten in den Achseln der ersten 7 Blätter stark erhöht werden kann. Außerdem wird die Gesamtzahl der Blüten herabgesetzt u. die Seitensprossenbildung gefördert. Neue Verss. führten zu dem Ergebnis, daß bei der Gurke axilläre Sproßanlagen sich durch gesteigerten Wuchsstoffzufluß zu ♀ Blütenknospen oder Laubknospen entwickeln können, während sie sonst zu ♂ Blütenknospen geworden wären. Danach scheinen die ♀ Blüten bzgl. ihrer Determinierungsbedingungen mehr zu den Laubsprossen hinzuneigen als die ♂ Blüten. — Die Frage aber, ob das Entstehen von ♂ Blüten, ♀ Blüten oder Laubsprossen eine bloße Wuchs-



stoffdosierungsfrage ist, oder ob man den Wuchsstoff als Antagonisten des Blühstoffs aufzufassen hat, konnte noch nicht beantwortet werden. (Naturwiss. 37. 114—15. März 1950. Limburg/Lahn, Biol. Forsch.-Anst.)  
WALCKER. 4485

A. Gerhard Winter, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Ophiobolus graminis und anderen Organismen mit Hilfe der Aufwuchsplattenmethode*. Im natürlichen Boden wurde ein regelmäßiger Bewuchs der Hyphen von *Ophiobolus graminis* (I), des Erregers der Schwarzbeinigkeit des Weizens, mit Bakterien, Aktinomyzeten u. Pilzen festgestellt, wobei alle Übergänge von der Parabiose bis zum Parasitismus mit Zerstörung des I-Myceles auftreten können. In partiell sterilisierten Böden tritt meist durch Überentw. von Aktinomyzeten ein Zerfall des I-Myceles ein. Gegenseitige Beeinflussung der verschied. Bodenmikroben (antibiot. Wrkg.) u. Einfl. der Pflanzenwurzeln auf I werden diskutiert. — 26 Abbildungen. (Arch. Mikrobiol. 14. 240—70. 1949. Bonn, Univ., Inst. für Pflanzenkrankh.)  
HARTIG. 4490

W. O. James, *Elements of Plant Biology*. Revised, 3rd ed. London Allen & Unwin Ltd. 1949. s. 21, —.

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

Ferdinand Hartl, *Anatomische Befunde an inkretorischen Drüsen, besonders an den Hoden bei der sogenannten „Prostatahypertrophie“*. Auf Grund von 60 Sektionsbefunden ließ sich bei Männern über 70 Jahren histolog. eine Korrelation zwischen Prostatahypertrophie u. Hodenatrophie erkennen, während hypophysäre Minderleistungen nicht ohne weiteres nachweisbar sind. Dagegen wird die Annahme wahrscheinlich gemacht, daß die Keimdrüse älterer Männer vermindert androgene Wirkstoffe produziert, wodurch der physiol. Hormonquotient eine Verschiebung zugunsten des weiblichen Anteils erfährt. Der letztere bereitet durch seine stimulierende Wrkg. zwar den Boden für das Fibroadenom vor, ohne jedoch dessen Bldg. auszulösen. (Z. Urol. 42. 316—34. 1949. München, Univ., Patholog. Inst.)  
KLOCKMANN. 4559

H. R. Catchpole, I. Gersh und S. C. Pan, *Einige Eigenschaften des Ovarialbindegewebes und Veränderungen des Parenchyms*. Änderungen, die sich im Bindegewebe von Ovarien von Ratten nach der Anregung mit gonadotropem Hormon vollziehen, beruhen auf dem Vorgang der Depolymerisation der Mucopolysaccharid-Komponente des Bindegewebes (durch verstärkte Färbbarkeit des Gewebes nachweisbar). Die cycl. Änderungen des Bindegewebes während des Östruseyclus sind physiol. zu erklären als Rk. auf die hormonale Anregung u. funktionell als ein Mechanismus, der das Wachstum des Parenchyms u. die strukturelle Umwandlung im Ovar ermöglicht. Die Änderungen werden vermutlich durch Enzyme aus der Klasse der Mucinasen herbeigeführt. (J. Endocrinology 6. 277—80. Jan. 1950. Chicago, Univ. of Ill., Coll. of Med., Inst. für Pathol.)  
BRAUKMANN. 4559

P. L. Krohn und S. Zuckerman, *Die Wirkung von Androgen und Östrogen auf die Hoden von infantilen Affen*. Die Samenkanäle von infantilen Rhesus-Affen (16—30 Monate alt), die mit Testosteronpropionat behandelt worden waren, waren größer als normal. Die Zellteilung in den Spermioyonien war vermehrt. Östrogen hatte, wenn kurze Zeit verabfolgt, keine Wirkung. Verlängerte Behandlung hemmte die Entw. der Samenkanäle. Das Androgen wirkt vermutlich direkt auf die Hoden u. nicht indirekt über die Hypophyse ein; analog der entgegengesetzten Wrkg. von Östrogen, die kaum über die Hypophyse zustande kommen kann. Gestützt wird diese Annahme durch die weitere Beobachtung, daß diese Hormone entsprechenden anregenden bzw. hemmenden Einfl. auf die Ovarien von Rhesus-Affen haben. (J. Endocrinology 6. 256—60. Jan. 1950. Birmingham, Univ., Inst. of Anatomy.)  
BRAUKMANN. 4559

W. S. Bullough, *Die mitogene Wirkung von Stärke und Östron auf die Epidermis der ausgewachsenen Maus*. Die mitogene Wrkg. von Stärke (I) u. Östron (II) (vgl. C. 1950. II. 67) u. die Gründe für den Unterschied in dem Grad der Mitogenese der Epidermis bei ♂ u. ♀ Mäusen werden näher untersucht. Einzelheiten über Fütterung, Heizung, Beleuchtung, über die Technik des Scheidenabstrichs, Östroninjektion, der Entnahme der Ohrproben, über die Bestimmungsmeth. der Mitosen der Epidermis vgl. BULLOUGH (Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B 231. [1946.] 453). Ergebnis der Verss.: Am 1. Tag des Diöstrus entwickelt die Ohrepidermis verhältnismäßig wenig Mitosen, von denen jede mehr als 2 Stdn. zur vollständigen Entw. braucht. Bei Zuckermangel treten weniger Zellen in das Stadium der Prophase ein. Diejenigen aber, die eintreten, vollenden ihre Teilung mit der n. Geschwindigkeit. Bei Injektion von 20 mg I wird die Mitogenese soweit angeregt, daß doppelt soviel Mitosen entstehen wie bei den Kontrolltieren. Die Vollendung der Teilung erfolgt jedoch mit der n. Geschwindigkeit. Die bei der Um-



setzung des Zuckers freiwerdende Energie dient anscheinend nur dazu, den Teilungsvorgang einzuleiten. Bei der Injektion von 0,025 mg II werden mehr Mitosen gebildet als bei der Injektion von I. Die Geschwindigkeit der Weiterentw. der Mitosen ist jedoch geringer. Die Geschwindigkeit einer jeden Zellteilung wird erhöht. Die Wrkg. des II erstreckt sich direkt auf die Zellen. Werden I u. II zusammen injiziert, so behalten sie ihre Einzelwrkg. bei, so daß sich ihre anregende Wrkg. summiert. Wenn während des Ostrus im Körper viel Östrogen kreist, so zeigt die Epidermis viele Mitosen, von denen jede in weniger als einer Stde. beendet ist. Im Gegensatz dazu dauert diese Teilung bei den Männchen mehr als 2 Stunden. (J. Endocrinology 6. 350—61. Jan. 1950. Sheffield, Univ., Inst. of Zoology.) BRAUKMANN. 4559

**J. Bieniarz, Schwangerschaftsnachweis mit dem männlichen Frosch (*Rana esculenta*) und seine klinische Verwendung.** Harn von 200 Schwangeren u. 112 Nichtschwangeren wurde in den Monaten Dezember bis März nach der GALLI-MAININI-Technik geprüft. Bei Injektion einer Harnmenge entsprechend  $\frac{1}{20}$  des Froschgewichts konnte durch Spermatozoenzählung die Intensität der Rk. bestimmt werden. Für jede Probe wurden 3—5 Frösche benutzt. Falsche positive Ergebnisse wurden niemals beobachtet. Ein schwach positiver Test in der 4.—12. Schwangerschaftswoche, wo normalerweise der Test stark positiv ist, deutet auf gefährdete oder abnorme Schwangerschaft. Alle negativen Ergebnisse wurden an einer 2. Froschgruppe kontrolliert, u. bei wiederum negativem Ergebnis wurden die Frösche auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen Chorion-Gonadotropin geprüft u. gegebenenfalls die Ursache der Unansprechbarkeit histolog. untersucht. Auf diese Weise konnten falsche negative Teste, die in der 8.—20. Woche bes. bei abnormalen Schwangerschaften vorkommen, korrigiert werden. Bei so gewissenhafter Kontrolle erwies sich die an sich sehr einfache u. billige Meth. als absol. zuverlässig. (Lancet 258. 299—302. 18/2. 1950. Gdansk, Med. Akad., Gynäkol. Klin.) OETTEL. 4559

**J. A. Loraine, Die Bestimmung von Chorion-Gonadotropin im Urin von schwangeren Frauen. Mit einem Nachtrag über Fehlerquellen von J. H. Gaddum.** Der Verwendung der Prostata als Testobjekt zur Best. von Chorion-Gonadotropin soll zu genaueren Ergebnissen führen als das bei den bisher benutzten Testobjekten der Fall war. Der Harn von Schwangeren wird infantilen Ratten eingespritzt u. nach einiger Zeit das Prostatagewicht ermittelt, das ungefähr dem Log. der Hormonkonz. in I. E. proportional ist. Die Meth. soll den Vorteil haben, daß Östrone aus dem Harn vor der Testung nicht entfernt zu werden brauchen, da sie in den Konz., in denen sie vorliegen, das Wachstum der Prostata nicht beeinflussen. Untersucht wird eine Probe des in 24 Stdn. gesammelten u. ohne Konservierungsmittel bei 4° aufbewahrten Urins. Als Versuchstiere dienten (15) Ratten im Alter von 19—22 Tagen mit einem Gewicht von 30—45 g. Für den Ausfall der Verss. war das Rattengewicht der entscheidendere Faktor. An drei aufeinanderfolgenden Tagen wurde je einmal subcutan injiziert u. 96 Stdn. danach wurden die Tiere getötet; Prostata u. Samenbläschen wurden herausgenommen, gewogen u. auf 100 g Rattengewicht bezogen. Verschied. Methoden zur quantitativen Extraktion bzw. Konz. von Chorion-Gonadotropin u. zur quantitativen Entfernung von Östrogen werden erwähnt. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. kurvenmäßig wiedergegeben. In einem Anhang werden die möglichen Fehlerquellen der vorliegenden Untersuchungsmethoden u. die Wege zu ihrer Kompensation bzw. Verringerung besprochen. (J. Endocrinology 6. 319 bis 331. Jan. 1950. Edinburgh, Univ., Med. Res. Council's Clinical Endocrinology Res. Unit.) BRAUKMANN. 4559

**Ingeborg Stehle, Cyren-Implantation bei Psychosen.** Es wird die Behandlung von Psychosen depressiven Charakters im Klimakterium durch Implantation von Follikelhormon beschrieben. 5 Patientinnen wurden mit Cyren-A-Pressling behandelt (subcutan unter die Bauchhaut). Eine Zustandsänderung der klimakter. bzw. involutiven Psychosen wurde nicht bewirkt. (Psychiatric, Neurol. med. Psychol. 2. 43—50. Febr. 1950. Greifswald, Univ., Nervenklinik.) RUBENOW. 4559

**V. Friedberg, Zur Therapie des Fluor.** Es wird auf die verschiedenen Ursachen des Fluor hingewiesen. Zur Behandlung des exogenen Fluors wird *Sufortan* empfohlen. Bei endogenem Fluor, der u. a. auf Konstitutionsanomalien beruht, erwiesen sich *Follikelhormon*-Styli als günstig. Bes. geeignet erscheint ein Hormonpräp. der Fa. BOEHRINGER, Mannheim, das neben 400 E. *Stilbetan Milchzucker* u. *Stärke* enthält. (Dtsch. med. Rdtsch. 4. 243—45. 4/3. 1950. Mainz, Univ.-Frauenklinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4559

**D. H. P. Streeten, Behandlung der rheumatischen Arthritis.** 2 männliche Patienten mit rheumat. Arthritis, deren Deformationen an Akromegalie denken ließen, bekamen 3mal täglich eine Woche lang 30 mg *Methyltestosteron* peroral. In einem Fall ließen die Schmerzen u. Schwellungen sofort beträchtlich nach, beim anderen Patienten erst nach einer anfänglichen Verschlimmerung. (Lancet 258. 277. 11/2. 1950. Oxford, Univ., Dep. of Pharmacol.) OETTEL. 4559



W. R. M. Alexander und J. J. R. Duthie, *Progesteron bei der Behandlung rheumatischer Arthritis*. Bei 5 Patienten, darunter 1 Mann, mit rheumat. Arthritis versagte die von anderer Seite vorgeschlagene Behandlung mit *Progesteron* (I) (100 mg täglich 14 Tage lang) an Stelle von *Cortison* (II). I bewirkte im Gegensatz zu II u. corticotropem Hormon auch keine Senkung der Eosinophilie. Remissionen einer Arthritis während der Schwangerschaft müssen also durch andere Sterine zustande kommen. (Lancet 258, 297—98. 18/2. 1950. Edinburgh, Northern General Hosp., Rheumatic Unit.) OETTEL 4559

Leif Hallberg, *Wirkung von Desoxycorticosteron und Methylenblau auf rheumatische Arthritis. Ein Versuch, die Wirkung von Ascorbinsäure auf Desoxycorticosteron zu erklären*. Durch kombinierte Behandlung rheumat. Erkrankungen mit *Deoxycorton* (= *Desoxycorticosteron*) (I) u. *Ascorbinsäure* (II) läßt sich in kurzer Zeit Schmerzbesitzung erzielen. Es wurde nun untersucht, ob eine wirksame Komplexverb. aus I u. II gebildet wird, oder ob Red. bzw. Oxydation von I durch II eintritt. Da letzteres für wahrscheinlich gehalten wurde, wurde II durch *Methylenblau* (III) ersetzt. Die Behandlung mit 5 mg I intramuskulär u. 8 ml 5%ig. III intravenös zeigte, daß eine Besserung gleich schnell zu verzeichnen war wie bei der Anwendung von II. Die Wrkg. hielt jedoch nicht solange an, was auf die geringere Oxydationsfähigkeit der injizierten III-Menge zurückzuführen ist. Nach Anwendung von II oder III allein konnte in vielen Fällen eine geringe Besserung beobachtet werden. I rief diesen Effekt nie hervor. Es wird daher angenommen, daß II physiol. die Aufgabe hat, in der Nebenniere die Steroide zu akt. Hormonen zu oxydieren. (Lancet 258. 351—52. 25/2. 1950. Örnköldsvik, Sweden, County Hospital.)

HORST BAGANZ. 4561

A. A. Wojtkewitsch, *Änderung der Schilddrüse unter der Einwirkung von Thiouracil und Sulfidin*. Vf. hat 262 Hühnern im Alter von 5—180 Tagen *Thiouracil* (I) oder *Sulfidin* (II) in Mengen von 5—60 bzw. von 5—100 mg je 100 g Körpergewicht eingeführt. Die Dauer der Verss. betrug 10—30 Tage. Bei 15-tägigen Kücken, die 10 Tage lang eines der beiden Präpp. erhielten, trat proportional der Dosis eine starke Verkleinerung der Thymusdrüse im Vgl. zur Norm ein, wobei II stärker als I wirkte. Da II auf die Schilddrüse der Hühner nicht wirkt, kann man einen Zusammenhang der Hemmung im Thymuswachstum mit der Hemmung der Schilddrüse ausschließen. Dementsprechend war auch die gleichzeitige Verabreichung von KJ ohne Wirkung. Noch stärker war der Rückgang des Thymus bei 40-tägigen Vögeln. Mkr. fand man in erster Linie Veränderungen des Rindenteils der Drüse mit Verminderung der HASSALLSchen Körperchen. Auch hier waren die Veränderungen stärker bei den älteren Tieren. Das allg. Wachstum der Kücken blieb zurück. Nach einer nur kurzen Verabreichung der beiden Proben wurde der Thymus nach dem Aufhören der Behandlung wieder größer. Doch konnten auch solche Tiere den n. Entwicklungsgang nicht einholen. Decerebration war ohne Einfl. auf den Vorgang. Bei n. wie kastrierten 6 Monate alten Hähnchen wirkte I in gleicher Weise, obwohl der Thymus der Kastraten etwas größer war. Bei Einführung von Geschlechtshormon verstärkten sich die regressiven Vorgänge im Thymus auch bei den Kastraten. Vf. vergleicht die Veränderungen im Thymus mit den Verschiebungen des weißen Blutbildes unter Einw. von Thioharnstoffderiv. u. Sulfonamiden u. lehnt die innersekretor. Natur der Thymusdrüse ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 351—54. 11/1. 1950. Alma-Ata, Kasachstaner Med. Molotow-Inst.)

DU MANS. 4562

C. Montag, *Über die Wirkung von Methylthiouracil und Röntgenstrahlen auf die Schilddrüse*. In Tierverss. mit Ratten, denen *Methylthiouracil* (I) als 5%ig. wss. Lsg. subcutan injiziert wurde, ergaben die histolog. Bilder der Schilddrüse ein hochakt. Organ, obwohl klin. bei den Tieren die Symptomenkomplexe einer Hypothyreose vorlagen. Vf. erklärt diese scheinbaren Widersprüche damit, daß thyreostat. Substanzen wie I die Synth. des Thyroxins hemmen, worauf es zu einer vermehrten Ausschüttung des thyreotropen Hormons des Hypophysenvorderlappens kommt, die zu einer Vermehrung der Follikelzellen u. damit zum histolog. Umbau in eine hochakt. Drüse führt. Allg. ist die Wrkg. des I nur temporär. Auch das ursprüngliche histolog. Bild u. das n. physiol. Gleichgewicht der Ratten stellt sich bald nach Absetzen des Mittels wieder her. Eine Kombination von I mit Röntgenbestrahlung (II) führte zu dem interessanten Ergebnis, daß selbst 5 Wochen nach II bei einsetzender I-Verabreichung noch die charakterist. Kernveränderungen (seltene Kernformen, Pyknosen, Riesenkerne mit mehreren Einbuchtungen) auftreten, die stets erscheinen, wenn II vorangeht, jedoch nicht bei gleichzeitiger u. nachfolgender Applikation. Durch II mag es zu Chromosomenschädigung kommen, aber erst bei Stimulierung der Teilungsvorgänge, wie sie durch I erfolgt, werden diese Schädigungen als Teilungsstörungen sichtbar. Der Mechanismus der Röntgenwrkg. auf die Basedow-Schilddrüse wird vom Vf. folgendermaßen gedeutet: Durch Strahlenwrkg. auf



die Mitochondrien u. Grenzflächen des Zellplasmas kommt es zunächst zu einer Behinderung der gesteigerten Resorption u. durch Wrkg. auf den Zellkern zum Untergang von Follikelzellen; weiterhin wird die Durchblutung des Organs beeinträchtigt; die degenerativen Veränderungen am nervösen Endapparat in der Drüse dürften wohl vor allem eine Funktionsminderung der versorgten Zellen bedingen. (Strahlentherapie 81. 1—38. 1950. Marburg, Univ., Strahleninst.) U. JAHN. 4562

**Joachim Frey und Friedrich Werz**, *Abhängigkeit der renalen Ausscheidung der Chloride von derjenigen des Zuckers bei Diabetes mellitus*. Vf. weisen eine Reziprocität im Verlauf der Chlorid- u. Zuckerkonz. des Harns nach bei einer Glucosurie ohne Diurese. Die Harnunterss. zeigen, daß beim Diabetes mellitus die Vorgänge in der Niere bzgl. *Cl* u. *Glucose* wie im gesunden Organismus ablaufen. (Z. klin. Med. 146. 112—16. 1950. Freiburg/Br., Univ., Med. Klinik.) DOERNER. 4564

**Friedrich Müller**, *Insulinketose. Gleichzeitig ein Beitrag zur Komabehandlung*. Vf. beobachtet ein Anwachsen des Ketonspiegels nach Insulininjektion ohne gleichzeitige Kohlenhydratzufuhr. Erst wenn sowohl Insulin als auch Zucker vorhanden sind, kann die Ketose beseitigt bzw. verhindert werden. (Z. klin. Med. 146. 68—74. 1950. Greifswald, Univ., Med. Klinik u. Garz auf Rügen, Forschungsinst. für Diabetes.) DOERNER. 4564

**Ehrhard Böhlke**, *Über Insulinresistenz bei der Behandlung des Diabetes mellitus*. Vf. berichtet über zahlreiche Gründe, die für eine Insulinresistenz verantwortlich sein können. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 333—38. 16/3. 1950. Jena, Med. Univ.-Poliklinik.) DOERNER. 4564

**J. E. O'Loghlen**, *Insulin und Gelbsucht*. 20 Einheiten Insulin u. 30 g *Glucose* täglich erwiesen sich, vielleicht durch Erhöhung des Leberglykogens, bei Gelbsucht, bes. Hepatitis infectiosa als recht günstig: Appetenzsteigerung, schnelle Erholung. (Lancet 258. 279. 11/2. 1950.) OETTEL. 4564

**René Schubert**, *Erklärungsmöglichkeiten des Mechanismus bei der Serum- und Zellanierung mit Kollidon. Kollidon (Polyvinylpyrrolidon) (I) vermag zahlreiche wenig oder überhaupt nicht nierenfähige Stoffe an sich zu binden u. im Rahmen der „Serumwäsche“, d. h. durch seine eigene Nierenfähigkeit mit dem Urin zur Ausscheidung zu bringen. Hierbei tritt es in Konkurrenz zu den Serumweißkörpern. Nach intravenöser Infusion von I u. einem Farbstoff (z. B. *Trypanrot*) wurden Aderlässe durchgeführt u. das so erhaltene Serum dann elektrophoret. untersucht. *Trypanrot* zeigt bei isolierten Elektrophoren sowohl Bindung an die Albumine u. Globuline als auch an I, aber bei der Mischelektrophorese ist entsprechend den Ausscheidungsbedingungen in vivo die stärkste Farbintensität im I-Gebiet zu finden. Selbst selektiv gallenfähige Farbstoffe wie z. B. *Diaminrot 3B* werden im Rahmen eines „Abhängemechanismus“ von I abgefangen, wie sich aus Gallenfelsterverss. an Kaninchen ergab. Für Unterss. ähnlicher Art gibt Vf. eine Reihe von Monoazo-, Diazo- u. Triphenylmethanfarbstoffen an, die mit I die Niere permeieren, auch wenn sie an sich selektiv gallenfähig sind. Meerschweinchen zeigten nach Injektion von Diphtherietoxin histolog. viel schwerere Herzveränderungen als die mit I geschützten Kontrolltiere (außer Letalitätsherabsetzung). Ein ähnlicher Entgiftungsmechanismus des I wurde an Mäusen nach *Coli-Endotoxin* beobachtet. Mit Hilfe von *Diaminreinblau FF* ließ sich zeigen, daß I nicht nur eine Serum-, sondern auch eine Gewebswäsche bewirkt. Der vor längerer Zeit dem Kaninchen injizierte u. schon in die Gewebe abgewanderte Farbstoff erschien nach I-Infusionen plötzlich wieder im Gefäßraum, um dann durch die Nieren ausgeschieden zu werden. Ein exakter histolog. Nachweis der Gewebswäsche konnte durch einseitige Nephrektomie gegeben werden, wobei die belassene mit I „gewaschene“ Meerschweinchenniere fast keine granulären Farbstoffablagerungen in den Zellen mehr zeigte. Der I-Einfl. auf intracelluläre Ablagerungen läßt an eine direkte Hemmung u. Ausschwemmung schon intracellulär verankerter Toxine (z. B. bei Diphtherie u. Tetanus) denken. Während bei der Elektrophorese quantitative Bindung von Barbituraten an Albumine festgestellt wurde, wandert in Ggw. von I bes. *Veronal* (II) bevorzugt mit I. In Meerschweinchenverss. wurde ebenfalls die II-Wrkg. durch I abgeschwächt, doch war eine Entgiftungstendenz bei Luminalkaum, bei Morphin- u. Strychninvergiftung überhaupt nicht vorhanden. Andererseits werden Sulfonamide (*Badional*, *Elkosin*, *Gantrosan*, *Globucid*, *Irgafen*) durch I nicht beschleunigt ausgeschieden, was ja auch therapeut. wegen der Gefahr einer Auskristallisation unerwünscht wäre. (Acrztl. Forsch. 4. 1/42—46. 25/1. 1950. Tübingen, Univ., Med. Klinik.) U. JAHN. 4574*

**C. Gopalan**, *Antidiuresefaktor im Harn von Patienten mit Ernährungsödem*. Der 24-Stdn.-Harn von 12 Patienten (zwischen 25 u. 50 Jahren) mit Hunger- oder anderem Ernährungsödem (ausschließlich *Beri-Beri*) wurde nach der Dialyse bei Zimmertemp. auf 50 cm<sup>3</sup> konzentriert u. nach BURN an Ratten auf Antidiuresewrkg. untersucht.



Ratten, die nach der Injektion von Normalharn von eingegebenem W. 72,5% in 4 Std. ausschieden, entfernten nach Injektion des Harns Ödemkranker 47,6% Wasscr. (Lancet 258. 304—06. 18/2. 1950. Coonoor, South India, Nutrition Res. Labor.) OETTEL. 4577

H. Weise, *Die differentialdiagnostische Bedeutung des Liquorzuckers*. Der n. Liquorzuckerspiegel (I) entspricht etwa dem n. Blutzuckerspiegel (50—70 mg%), wobei zu berücksichtigen ist, daß I in den Ventrikeln, also an der Bildungsstelle des Liquors, etwas höher liegt als im durch Lumbalpunktion gewonnenen Liquor. Vf. zeigt an Kurven, daß I bei Entnahme kleiner Mengen durch Ventrikelpunktion, Suboccipitalpunktion u. Lumbalpunktion von oben nach unten etwas abfällt, bei Entnahme größerer Mengen aber — entsprechend dem Nachfließen von oben nach unten — ungefähr gleiche Werte zeigt. Differentialdiagnost. läßt sich der I-Wert nicht verwenden, da er bei allen Erkrankungen von Gehirn u. Rückenmark geändert sein kann, aber nie bei einer bestimmten Erkrankung spezif. verändert ist. Lediglich bei Arachnitis (im Verlaufe der Streptomycinbehandlung der tuberkulösen Meningitis, bei anderen eitrigen Meningitiden) kann es durch Verklebung der Häute zu totalem Liquorstop kommen; dann werden die I-Werte im ventrikulären u. cisternalen Liquor bedeutend höher liegen als im Lumbalpunktat-Liquor. (Dtsch. med. Rdsch. 5. 120—22. 4/2. 1950. Düsseldorf, Med. Akad., Med. Klin.) WESSEL. 4587

Günther Lehmann, Erich A. Müller und Helmut Spitzer, *Der Calorienbedarf bei gewerblicher Arbeit*. (Vgl. C. 1949. II. 675.) In Diagrammen u. 37 Tabellen werden Energieverbrauch u. Calorienbedarf für 150 verschied. gewerbliche Berufe zusammengefaßt. Die Ergebnisse wurden während der letzten 10 Jahre an 437 Arbeitern in 1800 Respirationsverss. an 167 verschied. Arbeitsplätzen gewonnen. Aus einer Reihe von charakterist. Berufen (Steinkohlenbergbau, Baustoffindustrie, graph. Gewerbe, Ledergewerbe, Holzgewerbe, Preßstoffindustrie, Verkehr u. Hauswirtschaft) wurden zahlreiche Einzelwerte ermittelt, aus denen die Beziehungen zwischen Tätigkeit u. Energieverbrauch ersichtlich wurden. Aus dieser Kenntnis ließ sich ein Verf. zur Schätzung des Nahrungsbedarfes für die verschied. Berufstypen entwickeln. Es wurde eine Tabelle zur Errechnung des Leistungsrückganges bei unzureichender Ernährung aufgestellt. Die Stufung des Calorienverbrauches entsprechend den jeweiligen Leistungsspitzen im Laufe des Arbeitstages wird dargestellt. (Arbeitsphysiologie 14. 166—235. 1949/50. Dortmund, MaxPlanck-Inst. für Arbeitsphysiol.) E. LEHMANN. 4589

Heinrich Kraut, Richard Bauer, Werner Droese, Helmut Spitzer und Liesel Wildemann, *Die Abhängigkeit der Leistung von der Ernährung in der Eisenindustrie*. (Vgl. vorst. Ref.) Auswertung von laufenden Gesundheits- u. Gewichtskontrollen an ca. 1000 Fremdarbeitern der Eisenindustrie während des Krieges. Arbeiten an 25 verschied. Arbeitsplätzen u. von verschied. Schweregrad wurden kontrolliert, der Einfl. von Ernährungszulagen auf Gesundheitszustand u. Leistungssteigerung in seiner günstigen Auswrkg. eingehend studiert. Aus den zahlreichen, in Tabellen u. Diagrammen wiedergegebenen Einzelwerten wurde ein Schema für den Nahrungsbedarf eines Arbeiters bei Kenntnis seiner körperlichen Daten u. der von ihm geforderten Arbeit gewonnen. (Arbeitsphysiologie 14. 147—65. 1949—50. Dortmund, Max Planck-Inst. für Arbeitsphysiol.)

E. LEHMANN. 4589

Georg Lohmeyer, Friedrich Wilhelm Rittinghaus und Carl-August Sager, *Über eiweißfreie Ernährung und die biologische Wertigkeit von Eiweißpräparaten*. Bei Menschen wird nach bekannten Standardmethoden (THOMAS, LINTZEL) die biol. Wertigkeit, wahre Verdaulichkeit u. der physiol. Nutzwert von 2 Walfischfleischpräpp. bestimmt. Es ergibt sich, daß bis zu 7tägige Zufuhr von 3,3—5,3 g Walfisch-N zu einer stärker negativen N-Bilanz führt als in der eiweißfreien Periode. Ein deutlicher Gewichtsabfall trat ein; Blutdruck u. Serumweißwerte waren ohne Besonderheiten. Jedoch wurden die Faeces aller Versuchspersonen breiig u. kindspechähnlich. Das subjektive Befinden der Versuchspersonen war besser als in der eiweißfreien Periode, jedoch noch nicht normal. Aus der stark negativen N-Bilanz trotz Eiweißzufuhr muß gefolgert werden, daß der Körper über die N-Menge der eiweißfreien Periode + N des zugeführten Eiweißes hinaus noch N aus körpereigenen Substanzen ausgeschieden hat. Grundsätzliche Unterschiede konnten bei Verabreichung eines 2. Waleiweißpräpp., von dem 8—9 g Eiweiß-N zugeführt wurden, nicht festgestellt werden. Eine ausgeglichene N-Bilanz stellte sich bei allen Versuchspersonen rasch ein, nachdem der N des Walfisches durch Rindfleisch-N ersetzt wurde. Es wird rechnerisch gezeigt, daß während der Walfischperiode die endogene N-Ausscheidung etwas doppelt so groß ist wie in der eiweißfreien Periode. Die Ursachen für die schlechte Verträglichkeit der Walfischpräpp. u. ihre ungünstige Wrkg. auf den Eiweißstoffwechsel werden mit der Aufarbeitung des Walfisches in Zusammenhang gebracht. Sie werden in dieser Form als für die menschliche Ernährung unbrauchbar bezeichnet. (Klin. Wschr. 28. 53—58. 15/1. 1950. Kiel, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HANSON. 4589



Wolfgang Vollmer, *Über die biologische Wertigkeit eines Hefe-eiweißpräparates beim Menschen.* Unter Verwendung der N-Bilanzmeth. von THOMAS mit den Modifikationen nach LINTZEL wird die biol. Wertigkeit des Hefeprep. *Diätomin* (I), das zu 75% aus Trockennährhefe u. im Rest aus Keimlingsmehl, Trockenmilch u. Vitaminkonzentraten besteht, untersucht. Zugabe von 75 g I (= 5,355 g N) zu eiweißfreier Grundkost hat eine Besserung der N-Bilanz von -4,25 g auf -0,99 g zur Folge. Bei 100 g I pro Tag beträgt die N-Bilanz -1,76 g. I kann somit als alleiniges Nahrungsprotein bis 100 g täglich nicht das physiol. Eiweißminimum abdecken. Für I ergibt sich eine wahre Verdaulichkeit von 99,4 u. ein physiol. Nutzwert von 60,7. (Klin. Wschr. 28. 76—77. 15/1. 1950. Hamburg-Eppendorf, I. Med. Univ.-Klinik.) HANSON. 4589

F. L. Breusch, *Die Verbrennung der Fettsäuren im tierischen Organismus.* Eingehend durch das neuere u. neueste Schrifttum belegte, zusammenfassende Darst. über die verschied. möglichen Wege des Fettsäureabbaues im tier. Organismus. Krit. behandelt werden  $\beta$ -,  $\alpha$ -,  $\alpha\gamma$ -Oxydation, 9.10-Dehydrierung, Abbau durch Lipoxydasen,  $\omega$ -u. alternierende  $\beta$ -Oxydation (über Polyketosäuren). Zwischen höheren u. mittleren Fettsäuren bestehen im Abbaueg Unterschiede. Höhere Fettsäuren werden in der Leber unter Abspaltung von 2-C-Verbb.  $\beta$ -oxydiert bis herab zu C<sub>12</sub> oder C<sub>10</sub>; dann erfolgt alternierende  $\beta$ -Oxydation, ohne daß die Stufe der mittleren Fettsäuren nennenswert durchlaufen wird, wobei vor allem Acetessigsäure entsteht. Der Fettsäureabbau mündet in die Zuckerverbrennung ein u. muß in diesem Zusammenhang gesehen werden. Nach dem jetzigen Stand der Kenntnisse verbrannt allein die Leber mit ihren auf die alternierende  $\beta$ -Oxydation eingestellten Enzymen die Fettsäuren bis zur Acetessigsäure, während periphere Organe (Muskel, Nieren) mit ihrem Geh. an Citrogenase u. allen die Citronensäure abbauenden Enzymen die Acetessigsäure über den Citronensäure-Cyclus (Tricarboxylsäure-Cyclus) zu W. u. CO<sub>2</sub> abbauen. Der Fettsäureumsatz im tier. Körper ist an eine schrittweise u. abgestimmte Zusammenarbeit verschied. Organe gebunden u. mit dem Kohlenhydratstoffwechsel eng verknüpft. Die entwickelten Vorstellungen fügen sich gut in die klin. Beobachtungen am gesunden u. kranken Körper ein. (Angew. Chem., Ausg. A, 62. 66—72. 7/2. 1950. Istanbul, Univ., 2. Chem. Inst.) TÄUFEL. 4596

Günther Weitzel, *Biochemie verzweigter Carbonsäuren.* 1. Mitt. *Stoffwechselversuche mit alkylierten Adipinsäuren.* Die Löslichkeit der verzweigten Dicarbonsäuren in W. wird durch Einführung der Seitenkette zunächst erhöht, erst bei mehr als 4 C-Atomen erniedrigt. Wenn man F. u. Toleranzwerte gegen die C-Zahl der Seitenkette aufträgt, erhält man auffallend ähnliche

	Bernsteinsäure u. Derivv.		Adipinsäure u. Derivv.		
	L (1/1)	T (2)	L (1/1)	T (2)	
Bernsteinsäure	3,03	> 0,8	Adipinsäure	1,87	0,27
Methyl-	25,93	0,35	$\alpha$ -Methyl-		ca 0,95
Acethyl-	23,68	0,23	$\alpha,\beta'$ -Dimethyl-		ca 0,29
n-Propyl-	4,73	0,09	$\beta$ -Methyl-	26,41	0,16
n-Butyl-	2,57	0,07	$\beta$ -Acethyl-	196,60	0,13
n-Hexyl-	0,06	0,00	$\beta$ -n-Propyl-	6,29	0,11
			$\beta$ -n-Butyl-	0,81	0,15
			$\beta$ -n-Hexyl-	< 0,01	0,40
			$\beta$ -n-Decyl-		

(L): Löslichkeit in g pro 100 g W.; (1/1): bei 4°; (1/2): bei 20°.  
(T): Toleranz, d. h. Menge in g der von 1 kg Körpergewicht pro Tag verbrannten Säure.

Adipinsäure (I) u. ihren Derivv. mit kurzen Seitenketten bestätigen die Ansicht, daß I eine körperfremde Substanz ist. Auch der Abbau von *Cyclohexanol* (II), *1,3-Dimethylcyclohexen-(5)* (III) u. *Camphersäure* (IV) verläuft sicher nicht über eine Adipinsäurestufe; denn von II u. III wurde nichts mehr, auch keine Abbauprod. wie  $\alpha,\beta$ -Dimethyladipinsäure ausgeschieden, während IV zu 90% unverändert wiedergefunden werden konnte. — Die Verb. wurden aus den Harnen mit Ae. extrahiert u. rein dargestellt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 285. 58—77. März 1950. Leipzig, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) KLINGMÜLLER. 4596

Elisabeth Kiehme, *Über die Entstehung leukotaktisch wirkender Stoffe in der Dünndarmwand bei schweren nekrotisierenden Entzündungen.* Bei Kaninchen wurde experimentell Ischämie u. Nekrose von Jejunalabschnitten hervorgerufen. Die aus solchem



nekrot. Darmgewebe bereiteten Extrakte bewirkten bei gesunden Kaninchen starke Leukocytose u. Linksverschiebung im Differentialblutbild. Extrakte n. Dünndärme hatten keine Wrkg., Extrakte aus nekrot. Muskelgewebe eine sehr viel geringere. Der speziell in der nekrot. Dünndarmwand erzeugte leukotakt. Stoff verlor einen Teil seiner Aktivität durch Kochen, blieb jedoch bei Raumtemp. über 2 Monate wirksam. Er war in geringer Menge in der Leber von Tieren mit Darmnekrose nachzuweisen. (Z. ges. exp. Med. 115. 304—11. 1950. Westerstede, Landeskrankenanst., Innere Abt.)

ERXLEBEN. 4597

R. Mancke, *Die alkalische Sublimatfällung des Serums eine Probe für die Praxis.* Die von SOMMER u. Vf. vorgeschlagene alkal. Sublimatfällung stellt eine abgestufte TAKATA-Rk. dar, die eine gute serolog. Diagnose von Leberparenchymschäden ermöglicht. In 3 Reagenzgläsern werden je 0,1 cm<sup>3</sup> Serum mit 1,6, 1,3 bzw. 1 cm<sup>3</sup> 0,9%ig. NaCl-Lsg. gemischt u. mit je 0,4 cm<sup>3</sup> 10,0%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt. Darin werden 0,4, 0,7 bzw. 1,0 cm<sup>3</sup> 0,25%ig. Sublimatlg. zugegeben. Die Schnellflockung ist nach 30 Min., die Grenz-flockung nach 24 Stdn. abzulesen (wobei noch Röhrchen mit Zwischenkonz. anzusetzen sind, bei schwacher Schnellflockung mit 100 mg-% Sublimat z. B. ist eine Grenz-flockung bei 90 mg-% anzunehmen). — Die Werte der n. Seren liegen zwischen 120 u. 70 mg-%; Werte unter 50 mg-% sind als patholog. zu bewerten. Solche Seren geben stets auch positive TAKATA-Rk., so daß man aus der Kenntnis der Grenz-flockung ohne weiteres auf den Ausfall der TAKATA-Probe schließen kann. (Dtsch. med. Wschr. 75. 302—03. 3/3. 1950. Rendsburg, Stadtkrankenhaus, Med. Klin.) U. JAHN. 4597

K. Denninger und A. Goedtler, *Verhalten der Thymoltrübungsprobe bei verschiedenen Erkrankungen. (Ein Bericht über 720 Fälle.)* Die Thymoltrübungsprobe nach MACLAGAN wurde von Vf. an 720 Patienten geprüft u. erwies sich dabei nicht als leberspezifisch. (Thymol-Pufferlsg. vom pH 7,8; Vergleichslsg. n. Serum von bekanntem Eiweißgeh.). Außer bei Hepatitiden fiel die Rk. auch bei Malaria u. Sepsis lenta regelmäßig positiv aus. Für die spezielle Leberdiagnostik aber ist die Probe dennoch von Wert, da Infektionskrankheiten, die mit Leberschädigungen einhergehen (z. B. Typhus), stets zu positivem Ausfall führen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 169—71. 3/2. 1950. Würzburg, Julius-Spital, Inn. Abt.) U. JAHN. 4597

Henri Bénard, Alfred Gajdos et Marguerite Tissier, *Hémoglobine et pigments apparentés, myoglobines, catalases, peroxydases, cytochromes, porphyrines, pigments biliaires, étude physiologique et pathologique.* Paris: Masson. 1949. (VIII + 361 S.) fr. 1350,—

Heinrich Bernal, *Die Dystrophie.* Stuttgart: Georg Thieme. 1949. (III + 197 S. m. 34 Abb. u. 15 Tab.) DM 18,—

G. Mansfeld, *The Thyroid Hormones and their Action.* London: Frederick Muller. 1949. (167 S.) s. 24,—

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

Herbert Brettschneider, *Studien zur biologischen Wirkung des Ultraschalls auf die lebende Zelle.* 1. Mitt. *Über die Wirkung des Ultraschalls auf die Niere der weißen Maus.* Beschallung der linken Niere. Frequenz 175 kHz, Intensität 1—6 Watt/cm<sup>2</sup>, Einwirkungs-dauer 2 Minuten. Ein Teil der Versuchstiere wurde mit 1%ig. Trypanblaulsg. (0,5 cm<sup>3</sup>/20 g Körpergewicht) vital gefärbt. Die histolog. Unters. der Nieren ergab, daß die bei geringer Schallintensität auftretenden Kreislaufstörungen in Form einer Prästase bei Zunahme der Dosierung in Stase u. extravasäre Blutungen übergehen. Zuerst wird der glomeruläre Apparat betroffen, später kommt es jedoch auch zu sichtbaren Schäden am tubulären Apparat. Bei Trypanblauspeicherung mit nachfolgender Beschallung ist die Resistenz der Hauptstückepithelien im Vgl. mit den anderen Teilen des Nephrons herabgesetzt. Neben den Wrkgg. auf die linke Niere waren Fernschädigungen schwächerer Art an der rechten Niere, an Nebennieren, Leber u. Milz zu beobachten. Als Deutung dafür kommen in Frage: Durchblutungsstörungen, direkte Wrkgg. auf die Parenchymzellen, wobei verschied. Organe u. Organteile eine unterschiedliche Resistenz gegenüber der Beschallung aufweisen, sowie Beeinträchtigung nervöser Elemente. Der relativ schnelle Markzerfall der Nebenniere dürfte nicht ohne Einfl. auf die gefundenen Kreislaufstörungen gewesen sein. Die Fernschäden lassen sich vielleicht am besten durch die Affinität des Ultraschalls zum vegetativen Nervensyst. erklären. (Strahlentherapie 81. 135—42. 1950. Münster, Univ., Anatom. Inst.) U. JAHN. 4604

A. Baumann und H.-R. Presch, *Histologische Veränderungen nach Ultraschalleinwirkung auf gesundes Tiergewebe.* Versuchstiere Meerschweinchen; Frequenz 1000 kHz, maximale Leistung 26 Watt; abstrahlende Fläche 10 cm<sup>2</sup>. Ergebnisse: 1. Irreparable Schäden sind nur bei ortsfester, nicht bei streichender Beschallung, zu befürchten. 2. Gefäßschäden in allen Organen von leichter Dilatation bis zu Stase, Thromben-bldg. u. schwere Blutungen. 3. Ob die Ultraschalleinw. auch direkt Zellschäden setzt, ist noch zu entscheiden. — Bes. charakterist. sind die Veränderungen an Haut, Muskulatur, Magen-



Darm-Trakt, Leber u. Hoden. Starke Gefäßveränderungen führten dabei zu Ulcerationen der Magen-Darmschleimhaut, vakuoliger Degeneration der Leberzellen u. Depopulation der Hodenkanälchen. Eine direkte Einw. auf das Samenepithel ist jedoch bei der Ultraschall-Kastration morpholog. nicht nachweisbar, Vff. meinen deshalb, daß in diesem Falle die Wärmewrkg. des Ultraschalls eine bedeutsame Rolle spielen könnte, obwohl dieser Faktor bisher häufig bagatellisiert wurde. Alle morpholog. Veränderungen nehmen zur Tiefe hin schnell ab, können aber an der Grenze von Gewebsschichten auch tiefer liegen. (Strahlentherapie 81, 143—56. 1950. Hamburg-Altona, Allg. Krankenh., Med. Abt.)

U. JAHN. 4604

W. Schmidt, A. Schulte und H. Lapp, *Klinischer und pathologisch-anatomischer Beitrag zur Frage der Schädigung durch Thorotrast. (Panmyelopathie nach Thorotrastinjektion vor 10 Jahren)*. 10 Jahre nach einer Gehirnarteriographie mit Thorotrast (I) bildete sich bei einem 35jährigen Mann eine Panmyelopathie aus, die zu tödlichem Ausgang führte. Das Röntgenbild der Milz wies eine charakterist. Zeichnung auf, während die Sektion I-Ablagerungen in Milz, Lymphknoten, Leber u. Knochenmark ergab. Thorium schädigte also die reticuloendothelialen Organe u. das hämatopoiet. Syst.; histolog. ergaben sich Parallelen zu chron. Röntgen- u. Radiumschäden. (Strahlentherapie 81, 93—102. 1950. Gießen, Akad. f. med. Forsch. u. Fortbildg., Med. u. Nervenlinik.)

U. JAHN. 4604

A. A. Goldberg, M. Shapero und E. Wilder, *Das Eindringen von Phenylquecksilberdinaphthylmethandisulfonat in Haut- und Muskelgewebe*. Die für die Behandlung von Hautkrankheiten wichtigen kristalloiden Salze von Phenylquecksilberhydroxyd (bes. Nitrat u. Acetat) sind stark bactericid, permeieren aber nur gering. Vff. untersuchten die Eigg. des koll. Phenylquecksilberdinaphthylmethandisulfonates (I). Wenig wasserlös. löst sich I in wss. Alkalidinaphthylmethandisulfonat bei jedem pH-Wert. I dringt auf Grund seines koll. Anions schnell in die lebende Epidermis ein. In Haut u. Muskel finden sich in ca 1,5 bis 0,2 mm Tiefe bis zu 3fach höhere Konz. als in der Badflüssigkeit. Die Auswaschbarkeit ist gering. I scheint keine wesentliche biochem. Änderung zu verursachen, was Vff. aus geringer Veränderung der Muskelelastizität, Permeabilität des Darmes u. dem Phagocytose Index von Leukocyten ableiten. Bei 50 mg/kg Meerschweinchen (einmalig) wurden hämorrhag. u. nekrot. Herde in Leber u. Nieren gefunden. Andere Tiere zeigten nach 3 Monaten keinen Befund. Für Mäuse beträgt die DL. 50 oral 70 mg/kg, intraperitoneal 25 mg/kg. Die Toxizität liegt in der Größenordnung der des koll. Silbers u. ist geringer als die des Silbernitrats. (J. Pharmacy Pharmacol. 2, 89—97. Febr. 1950. Shepton Mallet, Somerset, Ward, Blenkinsop & Co.)

ZÜLLNER. 4608

G. Reissmann und K. Krug, *Unerwünschte Nebenwirkungen bei Behandlung mit Äthylurethan*. In 2 Fällen — einer mit 90 g Äthylurethan (I) behandelten aleukäm. Myelose u. einer mit 144 g I behandelten Lymphadenose — traten schwere Agranulocytosen auf, von denen die erste durch Bluttransfusionen u. Penicillin behoben werden konnte, während die zweite tödlich verlief. (Dtsch. Gesundheitswes. 5, 102—07. 26/1. 1950. Plauen i. Vogtl., Stadt Krankenhaus.)

MARSSON. 4608

W. Leipold, *Vom Wesen der Narkose*. Nach einer kurzen Definition der Narkose, ihrer Geschichte u. Theorie, Ausführung u. den möglichen Folgen behandelt Vf. die Wirkungsweise von Chlf., Ae., Chloräthyl, Lachgas, Äthylen, Narcylen, Avertin, Pernoclon, Evipan u. Eunarcon. (Dtsch. dentist. Z. 4, 138. 140—42. 1/3. 1950. München.)

KLESSE. 4614

M. H. Armstrong Davison, *Pentamethoniumjodid bei der Narkose*. Pentamethoniumjodid, = Antilusin = „C<sub>5</sub>“, das an Stelle von Prostigmin als Antagonist bei der curareartigen Muskelerschlaffung durch Dekamethonium, „C<sub>10</sub>“, eingeführt wurde, hat recht starke Blutdruckwirkung. Auch bei Normalen wird durch „C<sub>5</sub>“ (bis 100 mg) der Blutdruck etwa für 1 Stde. außerordentlich von der Lage abhängig. Während der Narkose gegeben, senken 10 mg „C<sub>5</sub>“ bereits den Blutdruck des liegenden Patienten in wenigen Min. für mindestens 15 Min. um etwa 50%. Gleichzeitig erfolgt Muskelerschlaffung, ähnlich wie sie nach Myanessin (Mephnesin) beobachtet wird, u. die Atmung wird unregelmäßig, was die Kollapsgefahr noch erhöht. Diese Nebenwirkungen machen „C<sub>5</sub>“ als Antagonist zu „C<sub>10</sub>“ ungeeignet für klin. Gebrauch. (Lancet 258, 252—53. 11/2. 1950. Newcastle upon Tyne, Dep. of Anaesthetics.)

OETTEL. 4614

A. R. Hunter, *Hexamethoniumbromid*. Hexamethylenbistrimethoniumbromid (I) hat eine 2fache Wrkg.: 1. Es vermindert stärker als Pentamethoniumjodid die depressive Wrkg. der entsprechenden Dekamethylenverb., des Dekamethoniums („C<sub>10</sub>“), beim Menschen aber nur hinsichtlich der Abdominalatmung. Es wirkt also weniger universell, als Prostigmin gegen Curare. 2. Es blockiert die autonomen Ganglien, wodurch beim Menschen bedrohliche Blutdrucksenkung zustande kommt, die aber durch 30—50 mg Ephedrin oder 10—20 mg Methedrin (Methylamphetamin) beseitigt bzw. verhindert



werden kann. Es ist bes. zu beachten, daß die blutdrucksenkende Wrkg. des I durch eine bestehende Anoxaemie bedeutend verstärkt wird. (Lancet 258. 251—52, 11/2. 1950. Manchester, Royal Infirmary.) OETTEL 4614

T. B. L. Roberts, *Dekamethoniumjodid*. Vf. berichtet über seine Erfahrungen mit *Dekamethoniumjodid* (I) als Anästheticum bei abdominalen Operationen. In allen Fällen war eine Lähmung der Atemmuskeln zu verzeichnen; fast immer setzte die Atmung vollständig aus. In diesem Effekt von I sieht Vf. einen Vorteil gegenüber anderen Anästhetica, da durch die völlige Atmungshemmung die Anwendung u. Kontrolle der künstlichen Atmung wesentlich erleichtert wird. Entgegen anderen Vff. wird die Ansicht vertreten, daß I dem *d-Tubocurarinchlorid* in mancher Hinsicht überlegen ist. (Lancet 258. 373. 25/2. 1950. Middlesex, Pinner.) HORST BAGANZ 4614

A. J. Gray, *Dekamethoniumjodid zur Muskelerlassung in der Bauch-Chirurgie*. *Dekamethylenbistrimethoniumjodid* = „C<sub>10</sub>“, wird wegen seiner muskelerlassenden Wrkg. bei der Narkose statt *Curare* (I) benutzt. Seine Vorteile vor I sollen eine kürzere, also besser zu steuernde Wrkg. u. die fehlende sek. Histaminwrkg. sein. Sein Nachteil ist das Fehlen eines geeigneten Antagonisten. *Pentamethoniumjodid* wirkt nur partiell antagonist. u. hat zu starke Nebenwirkungen, auch *Hexamethoniumjodid* ist nicht ganz befriedigend. C<sub>10</sub> wurde bei 146 Bauchoperationen geprüft: Nach 1 mg Testinjektion mit einer Sicherheitspause von 2 Min., die aber keinen Aufschluß über die Empfindlichkeit des Patienten gab, wurden weitere 2—3 mg intravenös gespritzt, gefolgt von den üblichen Narkotica (Thiopenton usw.). Künstliche Atmung wurde durch direkte Intubation ermöglicht. Fast stets wurden Stimmandspasmus u. Apnoe nach der Intubation beobachtet, die auf eine zentralerregende Wrkg. von „C<sub>10</sub>“ zurückgeführt werden. Bei längeren Operationen war die wiederholte Injektion von 1—2 mg „C<sub>10</sub>“ bis zur Gesamtdosis von 13 mg, bzw. wiederholte *Pethidin* (*Dolantin*)—*Thiopenton*-Injektion notwendig. Der Abstand zwischen vollständiger Entspannung u. Atmungslähmung war schmäler als bei I. In Anbetracht seiner Nebenwirkungen u. seiner ungleichmäßigen Entgiftung (2 bedrohliche Zwischenfälle u. 1 Todesfall trotz der erwähnten Vorsichtsmaßnahmen bei diesen 146 Operationen) wurde „C<sub>10</sub>“ in der Bauchchirurgie zugunsten von I wieder aufgegeben. (Lancet 258. 253—55. 11/2. 1950.) OETTEL 4614

F. G. Waddington, *Thiopenton als Narkoticum für Pferde*. 3 g *Thiopenton* auf 800 Pfund (ca. 8—10 mg/kg) als 10%ig. Lsg. möglichst schnell, am besten in 10 Sek. injiziert, führten innerhalb weniger Sek. zu tiefer Narkose des Pferdes, die ca. 9 Min. dauerte u. kurze Operationen, wie Kastrationen, ermöglichte. Bei langsamer Injektion trat die Narkose langsamer ein u. hielt etwas länger an. Das Mittel wird als ausgezeichnetes Kurznarkoticum für Pferde gelobt. (Veterin. Rec. 62. 100—01. 18/2. 1950. Watton, Norfolk.) OETTEL 4614

H. Zollenkopf, *Über intrasternale Evipanlangnarkosen*. Die von LOOSE eingeführte *Evipan*-Langnarkose, bei der eine nur 2%ig. Lsg. verwandt wird, ist bei schlechtem Zustand der Venen nicht möglich. Durch intrasternale Injektion fand Vf. einen Ausweg, der die Vorzüge des ursprünglichen Verf. beibehalten läßt. Trotz stark verd. Lsgg. erreicht man bei hoher psych. u. phys. Schonung tiefen Schlaf u. ausreichende Muskelentspannung. (Zbl. Chirurg. 75. 300—03. 1950. Itzehoe, Holstein, Städt. Krankenanst., Chirurg. Abt.) LAPP 4614

Edgar Passarge, *Die örtliche Betäubung der beginnenden akuten Lokalinfektion mit einem Novulox-Penicillin-Gemisch*. Die Infiltrationsanästhesie bei der Frühinzision lokaler Entzündungen hat sich gut bewährt. Durch Zugabe von *Penicillin* (I) zum *Novocain* (II) wird die Meth. erheblich verbessert. Es bleibt noch festzustellen, welche I-Menge als optimal anzusehen ist. Während Vf. 1000—3000 Einheiten pro cm<sup>3</sup> II-Lsg. benutzte, wurden in Italien 20000 Einheiten angewandt. (Zbl. Chirurg. 75. 314—17. 1950. Hamburg.) LAPP 4614

F. Eichholtz, *Wirkungsbereich der heutigen Antibiotica*. Übersicht über die Beeinflussung verschied. Infektionskrankheiten durch die gebräuchlichen *Antibiotica*. Zur Vermeidung von Arzneifestigkeit wird die gleichzeitige Verabreichung von *Sulfonamiden* empfohlen. Wichtig ist ferner die Erzielung eines gleichmäßigen Blutspiegels, der bei verschied. Erregern wechselnde Konz. erfordert. Abschließend wird auf die Toxizität der *Antibiotica* eingegangen. Bei gelegentlichen örtlichen Reizungen durch *Penicillin* finden als Gegenmittel *Antihistaminica*, wie *Antistin*, Verwendung. Diese werden auch bei allerg. Rk., hervorgerufen durch *Streptomycin*, angewandt. Zum Schutz gegen dessen neurotox. Eigg. ist bes. *Vitamin B<sub>1</sub>* geeignet. Weniger tox. soll *Dihydrostreptomycin* wirken. *Aureomycin* u. *Chloromycetin* üben lediglich auf Magen u. Darm einen störenden Einfl. aus. In schweren Fällen hat sich die gleichzeitige Verabreichung von *Al(OH)<sub>3</sub>* bewährt. (Dtsch. med. Rdsch. 4. 236—38. 4/3. 1950. Heidelberg.) HILDEGARD BAGANZ 4619



**Th. Schwonzen, Penicillin-Blutspiegel bei Anwendung von Depotpenicillin.** Vf. berichtet über *Penicillin*(I)-Blutspiegelunterss. mit einem deutschen Depot-I, das Procain-I, Ca-I, Sesamöl u. Bienenwachs bzw. Aluminiummonostearat enthält. Der I-Geh. betrug 100000 IE/cm<sup>3</sup> (eine Aufschlüsselung der Einheiten auf den Procain-I u. Ca-I-Anteil fehlt). Injiziert wurden stets 300000 IE. in 3 cm<sup>3</sup>, intraglütal. Die Mittelwerte aus 15 Blutspiegelkurven ergaben ein Maximum von 1 IE./cm<sup>3</sup> (nach ca. 1 Stde.); nach 24 Stdn. noch ca. 0,3 IE./cm<sup>3</sup>. Bei regelmäßiger Injektion obiger I-Menge alle 12 Stdn. schwankte der I-Blutspiegel zwischen 1,5 u. 0,15 IE./cm<sup>3</sup>. In der Kopplung von Procain-I u. Ca-I wird ein Vorteil gesehen, da durch Ca-I der Blutspiegel rascher in die Höhe getrieben wird. Für bes. resistente Keime wird vorgeschlagen, durch Depot-I einen Basispiegel zu legen u. auf diesen durch getrennte Ca-I-Injektion einen Spitzenspiegel aufzusetzen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 215—17. 10/2. 1950. Düren, Städt. Krankenanst., u. Stolberg, Bethlehem Hosp.) IRRGANG. 4619

**F. K. Friederiszick und G. Dorner, Penicillinisierung bei Scharlach im Kindesalter.** Vf. untersuchten bei insgesamt 30 scharlachkranken Kindern die optimal wirksame (u. nicht überflüssig hoch dosierte) *Penicillin*(I)-Menge. Vf. fanden an Hand eingehender I-Resistenzbestimmungen der aus dem Rachenabstrich stammenden Streptokokken ziemlich einheitliche Werte von 0,060 IE./cm<sup>3</sup> (höchste Resistenz) bis zu 0,010 IE./cm<sup>3</sup> (niedrigste Resistenz) u. als Mittelwert 0,036 IE./cm<sup>3</sup>. Daraus resultiert die ermittelte optimale Dosis von 12500 IE. 3stündlich, bis zu einer Gesamtdosis von 500000 IE. Bei 5 Recidivfällen ließen die Streptokokken keine erhöhte Resistenz erkennen, was für eine Reinfektion u. nicht für ein echtes Recidiv spricht. (Dtsch. med. Wschr. 75. 332—34. 10/3. 1950. Mainz, Univ., Kinderklinik u. Hautklinik.) WESSEL. 4619

**S. M. Mamedow, A. N. Taurow, S. S. Tagijewa, T. G. Gussein-Sade, M. A. Gussein-Sade und G. Ch. Wlasstopulo, Die Penicillintherapie eitriger Wunden.** Die intramuskuläre *Penicillin*(I)-Therapie bei sept. Peritonitis zeitigt gute Erfolge. Bei Karbunkeln der Oberlippe mit aufsteigender Infektion bewirkt I (intramuskulär) schnelle Zerteilung, Temperaturabfall u. allg. Besserung. Die örtliche I-Anwendung (500 bzw. 750 Einheiten/cm<sup>2</sup>) bei nichtheilenden Wunden führt zur Wundreinigung sowie zur Granulation u. Epithelisierung. Auch bei Ggw. I-resistenter Erreger verläuft der Heilungsprozeß rasch u. günstig. (Хирургия [Chirurgie] 1949. Nr. 9. 33—37. Sept. Aserbeidshan, Staatl. Med. Inst., Präpödeut.-chirurg. Klinik.) K. MAIER. 4619

**B. K. Schublade, Über die Penicillinbehandlung der Peritonitiden.** Die *Penicillin*(I)-Therapie zeitigte bei Peritonitiden gute Wirkung. Die Ausschaltung der I-empfindlichen Erreger macht die Abwehrkräfte des Organismus zur Bekämpfung der I-resistenten frei. Die Patienten erhielten zunächst intraperitoneal 500000—1000000 E. I in 20—30 cm<sup>3</sup> Lsg. u. anschließend 3stündlich 30—50000 E. intramuskulär oder intravenös über mehrere Tage. (Хирургия [Chirurgie] 1949. Nr. 9. 37—39. Sept. Taschkent, Med. Inst., Chirurg. Kinderklinik.) K. MAIER. 4619

**K. I. Matwejew und W. W. Akimowa, Die Wirkung von Penicillin und Streptomycin auf Wundinfektion hervorrufoende Bakterienmischfloren.** Bei Mäusen verlaufen durch subletale Dosen verschiedener Staphylokokken- u. Streptokokkenstämme in Verb. mit Darmbakterien oder *B. proteus* hervorgerufene Infektionen sehr bösartig u. zu einem hohen Prozentsatz tödlich. Eine Virulenzsteigerung der Kokken wurde nicht festgestellt. *Penicillin*(I) erwies sich bei diesen Mischinfektionen als unwirksam. Bei experimentellen Infektionen durch hämolyt. Streptokokken u. Darmbakterien (*B. coli* u. *proteus*) war *Streptomycin*(II) unwirksam, während gleichzeitige Anwendung von I u. II positive Ergebnisse zeitigte. Bei Mischinfektion von Mäusen durch *St. aureus* u. *B. proteus* war II allein ohne befriedigende Wrkg., die Kombination I + II dagegen wirksam. (Хирургия [Chirurgie] 1949. Nr. 9. 26—33. Sept. Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) K. MAIER. 4619

**Hugh Begg und A. W. Whiteford, Die Indikation zur direkten Penicillininjektion in das Euter.** Bei Mastitis durch *Str. agalactiae* ist die Injektion wss. *Penicillin*-Lsg. (100000 bis 500000 E. je 10 cm<sup>3</sup>) ins Euterparenchym indiziert, wenn die Injektion in den Milchgang nur lokalisierten Erfolg hatte oder wenn die Gefahr einer allg. Sepsis besteht. Bei Pyogenes-Mastitis ist die Behandlung ohne Erfolg. (Veterin. Rec. 62. 103—04. 25/2. 1950. Strathaven.) OETTEL. 4619

**H. Dörken, Studien bei gehäuftem Auftreten von Harnwegsinfektionen durch *Proteus vulgaris*.** Vf. stellt ein in der letzten Zeit sich häufendes Auftreten von (meist postoperativen) *Proteus*infektionen fest. *Penicillin*(I)-Therapie bis zu einer Gesamtdosis von 2 Mega blieb erfolglos. Bei I-Resistenzbest. blieben die Keime auch bei einer I-Konz. von 20 E./cm<sup>3</sup> u. mehr unbeeinflusst. Dagegen ergab die *Streptomycin*(II)-Behandlung bei Dosen von 3—10 g, über 3—7 Tage verteilt, gute Resultate. Die Injektion erfolgte intramuskulär.



Daneben wurden II-Lsgg. von 1000 E./cm<sup>3</sup> zu Blasenspülungen verwendet. — Mit *Baktolan* wurden Blasenspülungen ohne Nebenerscheinungen vorgenommen. (Zbl. Gynäkol. 72. 81—92. 1950. Lübeck, Städt. Frauenklinik.)  
IRRGANG. 4619

H. G. Arlt und H. Netzsch, *Erfahrungen in der Streptomycinbehandlung bei Kindern*. 1. Miliartuberkulose: Die *Streptomycin*(I)-Dosierung betrug im 1. Behandlungsmonat 45 mg/kg Körpergewicht u. im 2. Monat 30 mg/kg Körpergewicht. Die so errechnete Tagesdosis wurde auf 4 Einzelinjektionen (intramuskulär) verteilt. Bei Unverträglichkeitserscheinungen wurde die Dosis auf die Hälfte herabgesetzt bzw. die Behandlung kurze Zeit ausgesetzt. Bei Miliartuberkulose ist die I-Behandlung mindestens 6 Monate durchzuführen, im 7. Monat wird pausiert u. im 8. Monat noch eine 14tägige Kur angeschlossen. Bei den I-Blutspiegelunterss. ergab sich, daß 12 Stdn. nach der letzten Injektion noch 3 E./cm<sup>3</sup> vorhanden waren (mittlere Sensibilität der Tbc-Stämme  $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$  E.). Von 12 Kindern mit generalisierter miliarer Lungen-Tbc wurden in 6—8monatiger Behandlung 7 prakt. geheilt. Selbst unter I-Behandlung kann es zur Streuung in die Meningen kommen, deshalb ist laufende Lumbalpunktion dringend erforderlich. Streuungen ins Knochen-syst. bedeuten keine wesentliche Verschlechterung der Prognose, da sie durch I sehr gut beeinflußt werden. Als Nebenerscheinungen wurden manchmal Appetitlosigkeit u. Erbrechen, in einem Falle allerg. Hautexantheme festgestellt. Nierenschädigungen wurden bei laufender NaHCO<sub>3</sub>-Gabe nicht beobachtet. Eine ernstere Schädigung des blutbildenden App. konnte nicht festgestellt werden. — 2. Meningitis tuberculosa: Das Medikament wurde intralumbal sowie zusätzlich intramuskulär gegeben; Injektionen jeden zweiten Tag, nach Besserung des klin. Bildes (5. Woche) nur mehr zweimal wöchentlich; Behandlungsdauer ca. 12 Wochen. Einzeldosis 2 mg/kg Körpergewicht. Der I-Liquor-Spiegel betrug mindestens 4 E./cm<sup>3</sup>. Bei 9 von 23 Fällen wurde rasche Besserung beobachtet, 4 Fälle zeigten deutlich Rückgang der krankhaften Erscheinungen, 5 das Krankheitsbild einer Meningitis chronica, 5 endeten letal. Als schädigende Nebenerscheinungen wurde der Ausfall der Vestibularfunktion beobachtet. (Dtsch. med. Wschr. 75. 210—15. 10/2. 1950. München-Schwabing, Kinderkrankenhaus.)  
IRRGANG. 4619

W. E. Church, *Erythema exudativum multiforme und Pneumonie, behandelt mit Aureomycin*. In einem Fall eines bullösen, fieberhaften Exanthems nach 1jähriger Einnahme von 2mal täglich 30 mg *Phenobarbital* erwiesen sich *Penicillin* (250000 E. 4stündlich), *Phenergan* (25 mg 2mal täglich), kombiniert mit Lokalbehandlung (feuchte Kompressen, Schüttelmixtur oder Liniment mit 0,5% Kristallviolett) als nutzlos. Der Patient wurde komatös u. cyanot. (Bronchopneumonie). Nach 6stündlicher Gabe von 1 g *Aureomycin* erfolgte Heilung innerhalb eines Tages. (Lancet 258. 281. 11/2. 1950. Cars-holton, Surrey, St. Helier Hosp.)  
OETTEL. 4619

Anton Vorwerk, *Ergebnisse der Penicillin- und Supronalbehandlung bei der Sepsis puerperalis*. Mitt. über die Fortschritte in der Behandlung der Sepsis puerperalis mit *Penicillin* (+ *Supronal*). Während in den Jahren 1945/46 100% Todesfälle zu verzeichnen waren, konnten 1947 6 von 8 Frauen durch die erwähnte Therapie geheilt werden. (Dtsch. med. Rdsch. 4. 238—41. 4/3. 1950. Braunschweig, Städt. Krankenanstalten II, Med. Klinik.)  
HILDEGARD BAGANZ. 4619

John Harkness, *Die Wirkung von Sulfonamiden auf das Serumweiß, die Plasma-viscosität und die Erythrocyten-Senkungsgeschwindigkeit*. *Sulfanilamid* u. *Sulfapyridin* (4stündlich anfangs 2mal 2 g, dann 1 g, bis zur Gesamtdosis von 20 g) erhöhte bei Normalen innerhalb 24 Stdn. das Serumweiß u. die Viscosität um ca. 4—10%, die Senkungsgeschwindigkeit um durchschnittlich 100% der Ausgangswerte. Die Änderungen gingen in einigen Tagen zurück. Sie müssen bei der Behandlung Kranker mit Sulfonamiden berücksichtigt werden. (Lancet 258. 298—99. 18/2. 1950. Portsmouth, Central Labor.)  
OETTEL. 4619

W. Tonndorf, *Der Kampf gegen die Meningitis*. Vf. berichtet über 166 Fälle eitriger Meningitis, von denen durch Sulfonamid-Therapie 113 geheilt wurden. *Albucid*, *Eleudron*, *Cibazol*, *Tibatin* u. *Globucid* erwiesen sich als ziemlich gleichwertig, erhöhte Wirksamkeit zeigten *Debenal M* u. *Badional* u. ganz bes. *Supronal*. Einige Verss. mit dem neuen Präp. *Pyralcid* (SCHERING) fielen günstig aus. Es wurde grundsätzlich Dauerbehandlung durchgeführt, nach Möglichkeit peroral. Intralumbal wurde *Albucid* (1:10 bzw. 1:5 verd.) gut vertragen, in einem Falle z. B. 0,6 g täglich 32 Tage lang. — Die Gesamtmenge der verabfolgten Präpp. betrug bis zu 506 g (in 54 Tagen) im Einzelfall; 2 Kinder unter 14 Jahren erhielten zwischen 300 u. 400 g. Nennenswerte Schäden wurden nicht beobachtet. Für die Prognose wurde eine krit. Grenze im 45. Lebensjahr festgestellt (Todesfälle unter 45 J.: 26 von 117, oberhalb: 28 von 49 Patienten). Männer erkrankten häufiger als Frauen, aber von 106 Männern starben 28, von 60 Frauen dagegen 25. — Bes. hervorgehoben wird der Fall einer Frau im 9. Schwangerschaftsmonat, die innerhalb von 47 Tagen insgesamt



476 g an Sulfonamiden per os bzw. injiziert erhielt, davon 260 g vor der Geburt des Kindes: Heilung ohne Schaden für Mutter u. Kind. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 270—73. 2/3. 1950. Dresden-Friedrichstadt, Stadtkrankenhaus, Hals-, Nasen-, Ohrenklinik.)

E. LEHMANN. 4619

W. Tilling, *Zur Sulfaquanidin-Therapie der bacillären Dysenterie*. Vf. berichtet über die Erfolge mit *Sulfaquanidin* (I) bei bacillärer Ruhr. Nach peroraler Verabfolgung von 42 g I trat in 90% der Fälle Heilung ein. Auffallend war die rasch eintretende Wrkg., die bereits nach wenigen Stdn. zu beobachten war. Nach Verabreichung von insgesamt 25—30 g *Sulfathiazol* konnte demgegenüber erst nach einigen Tagen eine Besserung festgestellt werden. Trotz der geringen Resorption von I wird angenommen, daß die Wrkg. nicht lokaler Art ist, sondern auf dem Resorptionsweg erfolgt. Bei einem großen Prozentsatz der Kranken trat selbst bei hoher Flüssigkeitszufuhr u. NaHCO<sub>3</sub>-Gaben vorübergehend Nierenreizung auf. (Dtsch. med. Rdsch. 4. 230—31. 4/3. 1950. Mainz, Univ., Med. Klinik.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

P. L. Shanks, *Sulfamezathin bei der Behandlung der Enterotoxämie von Ziegen*. *Sulfamezathin*, 1 g auf 10 Pfund peroral in Milch, am nächsten Tag  $\frac{1}{4}$  der Dosis 4stündlich bis 24 Stdn. nach der letzten fl. Darmentleerung (meist innerhalb von 2 Tagen), war bei Enterotoxämie der Ziegen einer Serumbehandlung bedeutend überlegen. (Veterin. Rec. 62. 101. 18/2. 1950. Quarry Dene, Ministry of Agriculture and Fisheries.) OETTEL. 4619

Harvey S. Purchase, *Die Behandlung der Dirofilaria immitis (Leidy 1856) mit Hetrazan*. *Hetrazan* ist 1-Diäthylcarbamyld-4-methylpiperazin. Herst.: LEDEBLE LABOR., DIVISION OF THE AMERICAN CYANIDE CO. Ein vor 4 Jahren infizierter Labrador-Jagdhund wurde innerhalb von 5 Wochen wie folgt geheilt: In den ersten 14 Tagen 3 mg/kg u. Tag auf drei Dosen verteilt. Keine Überanstrengungen (Emboliegefahr). Nachdem sich diese Dosis als unzureichend erwies, wurden in den folgenden 3 Wochen die Filarien mit 5 mg/kg u. Tag zum Verschwinden gebracht. (Veterin. Rec. 62. 34. 21/1. 1950. Kenya, Kabete.)

LAUBSCHAT. 4620

Gylfe Vallentin, Erik Törnell, Allan Beskow, Bo Carstensen, Ragnar Thune, Gösta Helleberg und Jörgen Lehmann, *PAS bei Lungentuberkulose*. *PAS* = *p-Aminosalicylsäure* übt eine spezif. Wrkg. auf den Tuberkelbacillus aus; Temp. u. Allgemeinbefinden des Kranken werden günstig beeinflußt. Nur mehr oder weniger weit vorgeschrittene Fälle eignen sich zur Behandlung. Dosierung während 1 Monats 14 g/Tag in 4—6 Dosen, dann 3 Monate Beobachtung (Sputumunters. u. Röntgenaufnahmen, Gewichtskontrolle). Der Einfl. von *PAS* auf die Temp. wird bes. hervorgehoben, ferner Hämoglobin- u. Gewichtsanstieg. — Zahlreiche Röntgenaufnahmen u. Tabellen. (Tubercle 31. 2—10. Jan. 1950. Gothenburg, Schweden, Sahlgrenska Hosp.)

ROTHMANN. 4626

Ferdinand Jung, *Erfahrungsbericht über Behandlung der Urogenitaltuberkulose mit Conteben*. Bericht über Behandlungserfolge mit *Conteben* (*Thiosemicarbazon*, *Tb I/698*, BAYER) (I) an Hand von 10 histolog. bzw. bakteriolog. gesicherten Fällen, deren Verlauf einheitlich u. überschaubar ist. In allen Fällen ist die Wrkg. auf die Blasenschleimhaut subjektiv u. objektiv eindeutig. In einem Falle wurde das Kleinerwerden einer Nierenkaverne beobachtet, in 4 Fällen eine Rückkehr der Tbc-veränderten Ureteren zu n. Dynamik u. Weite. Außer einer relativen Eosinophilie in 2 Fällen (8 bzw. 19% Eos.) wurden keinerlei Nebenwirkungen beobachtet. Dosierung: 2—3mal täglich 0,025 g I-Tabletten über 15—140 Tage, zum Teil mit I-Puderinstillationen in die Blase kombiniert. Vf. weist auf die Einfachheit der Meth. hin im Vgl. zu der erheblich unangenehmeren Behandlung mit Streptomycin u. Chaulmoograöl, bei der mit erheblichen Nebenwirkungen gerechnet werden müßte. (Therap. Gegenwart 1950. 61—62. Febr. Berlin, St. Hedwig-Krankenhaus, Urolog. Abt.)

WESSEL. 4626

J. T. R. Evans, *Rinder-Trypanosomiasis im Sudan. Massenbehandlung mit Antrycid*. Gegen *Trypanosoma congolense*- u. *T. vivax*-Infektionen im südlichen Sudan bewährte sich eine subcutane Schutzinjektion von *Antrycid-Methylsulfat* (15% ig. wss. Lsg., 5 mg/kg), vorausgesetzt, daß alle Rinder eines bestimmten Gebietes „schutzgeimpft“ wurden. Obgleich bereits vor der Injektion wenigstens  $\frac{1}{4}$  der Tiere klin. Symptome der Infektion zeigten, erwiesen spätere Blutkontrollen bei den verschiedensten Tieren Trypanosomenfreiheit. (Veterin. Rec. 62. 59—60. 4/2. 1950. Sudan Veterinary Service.)

OETTEL. 4627

Julian L. Ambrus und Clara Ambrus, *Seekrankheit und Antihistaminica*. In Anbetracht der bekannten guten Wrkg. des *Dramamins* ( $\beta$ -Dimethylaminoäthylbenzhydryläther-8-chlortheophyllinat) bei Seekrankheit versuchte Vf. ein anderes Antihistaminicum, *Phenergan* (*N-Dymethylaminomethyläthylidibenzo-p-thiazin*) zur Prophylaxe u. Therapie der Seekrankheit. Es erwiesen sich Dosen von 25—50 mg einmal täglich, bes. in Kombination mit 0,6 mg *Scopolamin*, der einfachen Scopolaminbehandlung weit überlegen. (Lancet 258. 326. 18/2. 1950. Philadelphia, USA.)

OETTEL. 4628



Veit Brabetz, *Über die Therapie der profunden Dermatomykosen*. Die Behandlung von Pilzkrankungen der Haut stößt mitunter auf Schwierigkeiten, da die fungiciden Stoffe nicht tief genug in das Gewebe einzudringen vermögen, so daß innerlich angewandte Therapeutica sowie kaust. oder chirurg. Eingriffe nötig sind. Zur nachfolgenden Desinfektion werden 20%ig. *Thioglykolat*- bzw. *Polyglykollsg.* oder 0,1—0,5%ig. *Rivanollsg.* vorgeschlagen. Zur Förderung der lokalen Abwehrmaßnahmen sollen warme  $KMnO_4$ -Lsg. u. Bestrahlungen geeignet sein. Die oftmals in der Umgebung des Herdes auftretenden Ekzeme werden durch Toxine des prim. Herdes hervorgerufen u. können leicht durch ARNINGsche *Pinselfung*, *Anthrarobinlack* oder *Ekzefug* beeinflusst werden. Auf eine mögliche Immunität nach Ablauf einer Pilzkrankung wird hingewiesen. Um das tiefere Eindringen von Pilzen in die Haut zu verhindern, werden 20%ig. *Jodspiritus*, 2%ig. *Pyoktaninlsg.* u. 2%ig. *Brillantgrünlsg.* in A. zur Desinfektion empfohlen. Für die Therapie spielt 20%ig. *Albucidsalbe* sowie perorale *Sulfonamid*-Verabreichung die größte Rolle. Außerdem werden *Eigenblut*-, *Trichophytin*-, 10%ig. *Terpichin*- oder *Olobintin*-Injektionen angewandt. Auch *Pyriser* wird zur Umstimmung vorgeschlagen. Daneben wird auf die Erfolge mit *Rivanol-resorcinzinköl*, *Carbolsäure*, *CILUMSKYLLsg.* (*Phenolcampher*) u. 5%ig. *Salicylsalbe* mit *Ung. WILKINSON* u. *Ung. diachylon simplex* aufmerksam gemacht. Für stark nässende Herde empfiehlt sich eine Vorbehandlung mit 2%ig. *Borsäure*- oder *Resorcinlösung*. (Med. Klin. 45. 178—80. 10/2. 1950. Büdingen.) HILDEGARD BAGANZ. 4628

—, *Die Giftwirkung von Eisensalzen und Borsäure auf den menschlichen Organismus*.

1. *Eisensalze* werden relativ selten in Verb. mit Vergiftungen genannt. Erwähnung mehrerer Fälle; Tod infolge Leberschäden oder Korrosionserscheinungen der Magenschleimhaut. Gegenmittel: Alkalien. — 2. Vergiftungen durch *Borsäure* (I) per os u. nach Behandlung offener Wunden; hoher Anteil der Kleinstkinder, wenn die Mutter zur eigenen Körperpflege I-haltige Mittel benutzt. Störungen des Verdauungstraktes; Erbrechen, Schmerzen, Durchfall, zum Teil Krämpfe. Letale Dosis bei Kindern ca. 6 g, bei Erwachsenen 15—20 g. Gegenmittel hauptsächlich intravenöse Salzfusionen bzw. Plasmabehandlung. (Veterin. Rec. 62. 124—25. 4/3. 1950.) LÜPNITZ. 4650

H. Wiltz gall und B. Metzger-Rau, *Die Peritonealspülung als lebensrettender Eingriff (bei einem Fall von Tetrachlorkohlenstoffvergiftung)*. Patient nahm versehentlich nach vorausgegangenem Alkoholgenuß einige Schluck  $CCl_4$ . 1 Woche später Klinikaufnahme wegen Harnsperrung u. Icterus gravis. Befund: Rest-N 196 mg-%, Xanthoprotein 100, Indican vermehrt, Aminosäureausscheidung vermehrt. Wegen des desolaten, durch die übliche Therapie nicht zu behandelnden Zustandes Peritonealspülung. Nach Verbrauch von 22,5 Liter Spül-Fl. (RINGER-Lsg.; 42°) innerhalb von 24 Stdn. Rest-N 112 mg-%, Xanthoprotein 55 mg-%, Indican n., Diurese bereits zu Beginn überschießend. Die Spül-Fl. enthielt insgesamt 35,5 g Harnstoff. Wahrscheinlich wurden auch gewisse „Komagifte“ mit entfernt. Die Peritonealspülung ist indiziert bei Anurien jeder Art, vielleicht auch bei schweren Leberparenchymschädigungen mit beginnendem hepatorenalen Koma. Auf die Literatur wird eingegangen. (Therap. Gegenwart 89. 69—74. März 1950. Berlin, Martin-Luther-Krankenhs.) RENTZ. 4650

J. Cid dos Santos, *Das falsche Arzneimittel*. Einem 60jährigen Patienten mit Prostatahypertrophie wurden statt der beabsichtigten 5%ig. *Novocain*-Lsg. versehentlich 7 cm<sup>3</sup> einer 10%ig. *Cocain*-Lsg. in die Urethra instilliert. Da der Patient innerhalb von 1—2 Min. fibrilläre Zuckungen im Gesicht zeigte, wurde die Lsg. sofort wieder entfernt. Trotzdem starb der Patient innerhalb von 5 Min. unter Cyanose u. Krämpfen. (Lancet 258. 283. 11/2. 1950. Lissabon.) OETTEL. 4650

R. Meyer, *Zur Statistik der Fleischvergiftungen im Jahre 1948*. Tabellar. wird gebracht: Die Gesamtzahl der Fleischvergiftungen (I) unter Berücksichtigung der Ursachen, der Anteil der Fleischarten an I u. die gefundenen Erreger. Die meisten I wurden durch Rindfleisch beobachtet, die meisten Todesfälle durch Frischfleisch u. Wurst. — Vergiftungen durch Lebensmittel nicht tier. Herkunft werden kurz besprochen. (Mh. Veterinärmed. 5. 13—15. Jan. 1950. Berlin-Friedenau.) BALLSCHMIETER. 4650

Lasar Dunner, R. Hardy und D. J. T. Bagnall, *Staublungenerkrankung bei Umgang mit  $SO_2$  und Koksfeinstaub*. Die Koppelung der obigen Faktoren wurde bei einer Industriebevölkerung von 300000 zwar nur einmal im Jahr beobachtet; die Staubproben aus der Umgebung der Heizer zeigten aber eine Abmessung von 2  $\mu$ , also der aktivsten u. pathogensten Größenordnung. Der Röntgenbefund in der Lunge war außerdem so überzeugend, daß die Staublungenerkrankung bei Gaskoksfeinheizern nicht bezweifelt werden kann. (Lancet 258. 279—80. 11/2. 1950. Hull, Tuberculosis Dispensary.) OETTEL. 4671



## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Hans Kaiser**, *Aufgaben für den galenischen Teil des neuen Arzneibuches*. Vf. umschreibt in großen Zügen die Forderungen, die bei der Neubearbeitung des DAB hinsichtlich der galen. Zubereitungen Berücksichtigung finden müssen. Dabei wird auf die entsprechenden Bestimmungen ausländ. Arzneibücher bes. hingewiesen. Behandelt werden: Extrakte, Tinkturen, Dekokte u. Infuse sowie Salben. (Pharmaz. Ztg. 86. 125—29. 8/3. 1950. Stuttgart.) HOTZEL. 4754

—, *Pharmakopoe der USA*. Kurze Besprechung des 3. Nachtrages. Neu aufgenommen wurden Penicillin u. Vitamin B<sub>12</sub>. (Pharmac. J. 164. ([4] 110.) 109—10. 11/2. 1950.) HOTZEL. 4754

—, *Das National Formulary 1949. Ergänzungen*. Eine Reihe von Vorschriften des National Formulary 1949 findet sich auch in den neuen British Pharmaceutical Codex 1949 (I). Es wird bestimmt, daß in diesen Fällen I maßgebend ist. (Pharmac. J. 164. ([4] 110.) 110—22. 14/1. 1950.) HOTZEL. 4754

—, *Das National Formulary 1949. Bemerkungen über die neuen Ergänzungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Besprechung der Änderungen. (Pharmac. J. 164. ([4] 110.) 63. 23/1. 1950.) HOTZEL. 4754

**Alfred Mosig**, *Die Topinambur als Arznei- und Nutzpflanze*. Übersichtsbericht. (Apotheker-Ztg. 62. 11—13. Jan. 1950. Dresden.) HOTZEL. 4782

**J. M. Rowson**, *Die Pharmakognosie von Atropa belladonna L.* Übersicht über die Fortschritte in der Kultur, Anatomie, Kenntnis der Alkaloide u. ihrer Biogenese sowie der Varietäten von *Atropa belladonna L.* (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 201—16. April 1950. London, Museum of the Pharmac. Soc. of Great Britain.) NEUWALD. 4782

—, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Aminox-Granulat* (Farbwerke Hoechst, Frankfurt/Main): 1,5 g enthalten 1 g p-aminosalicylsaures Natrium. Zur Tuberkulosebehandlung. — *Ammi-Dent* (WERNET DENTAL MANUFACTURING CO., Welwyn Garden City): Ein Zahnpulver, das Ammonphosphat u. Harnstoff enthält u. vorbeugend gegen Caries wirken soll. — *Digima-Tabletten* (H. O. ALBERT WEBER, Magdeburg): Enthalten 0,00025 g Digitoxin = 54 F.E. — *Dyspepsol Fahlberg* (ORGANA FAHLBERG-LIST VVB, Magdeburg): Pflanzliches Diäteticum, Anwendung als Pulver u. fl. bei Durchfällen. — *Eukliman-Dragees* (Chem. Werke ALBERT, Wiesbaden, Biebrich): Enthalten 0,05 mg Belladonna-Alkaloide, 0,1 mg Nitroglycerin, 20 mg Phenyläthylbarbitursäure, 3,5 mg Mentholum valerianicum u. 0,25 mg Oleum Salviae. Indicationen: Vegetative Dystonien, Neurosen, Schilddrüsenüberfunktion, Tuberkulose, Uleus, Angina pectoris, klimakter. Störungen. — *Hirudoid* (LUITPOLD-Werk München): Salbe, die percutan resorbierbare antikoaguläm. Stoffe enthält, Thrombophlebitis, Thrombose, Furunkulose u. alle Krankheiten, bei denen es angezeigt ist, die Gerinnungswalenz des Blutes zu senken. — *Lakteusan* (Arzneiwerk BEYER, Saalfeld): Lactalbumin, angereichert mit Cystin u. Methionin. Anwendung bei Eiweißmangelzuständen. — *Mapha Cholagogum* (MANSFELD PHARMAZIE SCHNELL & TUSCH, Klostermansfeld): Enthält glyco- u. taurocholsaures Natrium, Hexamethylentetramin u. p-Dioxyphenylphthalid. — *Masigel* (Dr. KARL THOMAE GMBH., Biberach a. d. Riss): Tabletten zu 0,5 g Dimagnesiumtrisilicathydrat. Antacidum. — *Nerolan-Verbandmittel* (W. SÖHNGEN & CO., Wiesbaden): Enthalten Aktivkohle. — *Pyonamis-Salbe* (PHARM-UNION, PAUL PIETREK K. G., Berlin-Reinickendorf-Ost): Neuer Name für Ichthoestp-Salbe. — *Suprisen* (Farbwerke Hoechst, Frankfurt/Main): Jetzt auch in Tabletten zu 35 mg p-Oxyphenylmethylaminopanolhydrochlorid im Handel. — *Tuberkulin „GT“* (Hersteller wie vorst.): Ein von Ballaststoffen befreites Tuberkulin. Anwendung intracutan zur Frühdiagnose der Tuberkulose. — *Unguentovitan* (ALEXANDER SCHRÖDER, Berlin SO 36): Wundsalbe, die Vitamin A, Chlorophyll u. Fibrin enthält. — *Vauweform* (WALTER VOGT GMBH., Karlsruhe/Rhein): Grobdesinfektionsmittel. — *Vermezan-Tabletten* (Dr. HERMANN BERG GMBH., Altena/Westfalen): Enthalten 25 mg eines halogenierten KW-stoffes. Wurmmittel. — *Viperolan* (GERANA-WERK, Gera): Salbe zur Behandlung allerg., neuralg. u. rheumat. Erkrankungen. Sie enthält Viperaberus-Toxin u. Kieselsäure. (Pharmaz. Ztg. 86. 52. 25/1. 1950.) HOTZEL. 4800

**P. Oesterle**, *Der Sterilisationsapparat im Apothekenbetriebe*. Vf. erörtert die Gesichtspunkte, die, bes. im Hinblick auf das neue DAB, bei Sterilisationsapparaten zu berücksichtigen sind. Als Testmaterial wird Sporenerde als am besten geeignet angesehen. (Pharmaz. Ztg. 86. 93—95. 15/2. 1950.) HOTZEL. 4836

**E. Shotton und F. M. Simons**, *Die Sterilisation von Sulfanilamid-Pudern*. Sulfanilamid (I)- u. Sulfathiazol (II)-Puder wurden 1 Stde. bei 150° im Thermostat sterilisiert. I u. II aus W. umkrust. verfärbten sich nicht, während sie aus A. umkrust. misfarben wurden. Auf den Einfl. des Verpackungsmaterials u. des Feuchtigkeitsgeh. wird hin-



gewiesen. Der Zusatz von Substanzen, wie ZnO u. Kaolin, ist für die Erhaltung der Pudereigg. von Bedeutung. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 231—35. April 1950. Dartford, Wellcome Chemical Works.) NEUWALD. 4836

Dinah M. James, *Notiz über die Verwendung von freilebenden Protozoen als Testorganismen für Arzneimittel*. Kulturen von Colpidium colpoda (I) u. Paramaecium caudatum (II) werden zur Wertbest. von neutralen Lsgg. von Arzneimitteln gegen Protozoen vorgeschlagen. Es wird die Dosis letalis minima bestimmt. I ist resistenter als II, jedoch verläuft die Wrkg. der Arzneimittel bei I u. II parallel. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 226—28. April 1950. Cardiff, Welsh National School of Med., Dep. of Pharmacol.) NEUWALD. 4880

H. M. Burlage, J. B. Burt and L. W. Rising, *Laboratory Manual for Principles and Processes of Pharmacy*. 2nd ed. London: McGraw-Hill Book Co. 1949. (271 S.) s. 18,—.

R. Dequeker, *Pharmacognostische commentaar op de Belgische Pharmacopee IV en haar 1<sup>o</sup> bijvoegsel*. 3. uitg. Leuven: Laboratorium Pharmacognosie Artsenijkunde, Ed. van Evenstr. 1949. (XIII + 746 S.) fr. 665,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

L. Bertiaux, *Geräte zur Gaserzeugung*. Es werden 2 große Geräte u. 1 kleines Gerät aus Glas beschrieben, die mit einfachen Mitteln hergestellt werden können u. zur Erzeugung von H<sub>2</sub>S-, HCl-, SO<sub>2</sub>- u. CO<sub>2</sub>-Gas im Labor. dienen. (Chim. analytique [4] 32. 18—19. Jan. 1950.) WESLY. 5006

H. Römpp, *Chemische Präzisionsarbeit*. Überblick über empfindliche chem. u. physikal. Unters., wie qualitativer Nachw., Mikro- u. Ultramikroarbeitsweisen, Messung kleinster Voll. u. Gewichte, Elektronenmikroskopie, WILSON-Kameraufnahmen, GEIGER-Zählung, unter Angabe der Größenordnung der erfassbaren Anzahl von Atomen usw. (Mikrokosmos 39. 106—09. Febr. 1950.) BLUMRICH. 5010

R. Rometsch, *Über die Fraktionierung von Gemischen durch Gegenstromextraktion*. 1. Mitt. Vf. behandelt die Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei im Gegenstrom aneinander vorbeifließenden, nicht mischbaren Lösungsmitteln u. entwickelt zur kontinuierlichen Trennung eine 1 m-Laboratoriumsextraktionskolonne mit Substanzzufluß in der Mitte u. totaler Entnahme an beiden Enden (konstruktive Einzelheiten, Abb. im Original). Der Trenneffekt solcher Kolonnen ist rein rechner. infolge der Dispersität der Phasen nicht genau darzustellen, so daß es vorteilhafter erscheint, ihn mit Hilfe des Trennstufenbildes zu erfassen u. die Trennstufenzahl experimentell zu bestimmen; eine genaue Meth. hierfür wird angegeben. Die optimalen Bedingungen zur kontinuierlichen Trennung von Gemischen durch Extraktion werden eingehend diskutiert. Besondere Bedeutung kommt hierbei dem Geschwindigkeitsverhältnis  $\varphi$  der beiden Lösungsmittel zu. Für eine Kolonne mit vollständiger Entnahme an beiden Enden gilt die Gleichung: Trenneffekt =  $(1/k \varphi)^{n+1}$  in der  $n+1$  die minimale effektive oder, damit ident., die halbe theoret. Trennstufenzahl bedeutet. (Helv. chim. Acta 33. 184—98. 1/2. 1950. Basel, CIBA Aktien-ges., Forschungslabor.) KLOCKMANN. 5038

W. V. Loebenstein und V. R. Deitz, *Vereinfachte Technik zur Bestimmung der Oberflächengröße durch Adsorption von Stickstoff*. Zur Best. der Oberflächengröße eines festen Adsorptionsmittels nach der Meth. von BRUNAUER, EMMET u. TELLER (Adsorption von N<sub>2</sub> bei verschied. Drucken u. Temp.) machen Vff. von der Tatsache Gebrauch, daß aus einem He-N<sub>2</sub>-Gemisch bei tieferen Temp. bevorzugt N<sub>2</sub> adsorbiert wird. Gemessen wird bei konstanter Temp. (Temp. des fl. O<sub>2</sub>) u. bei verschied. He-Partialdrucken (bei konstantem Gesamtdruck) die N<sub>2</sub>-Aufnahme durch das Adsorptionsmittel. Die Meth. benötigt im Gegensatz zur bisherigen keine Vakuumanlage. Beispiel: Für die He-Partialdrucke 80, 79 u. 405 mm Hg wurden für die Oberfläche von 1 g Knochenkohle die Werte 60 bzw. 61 m<sup>2</sup> gefunden, in Übereinstimmung mit dem nach der bisherigen Meth. erhaltenen Wert 59 m<sup>2</sup>. (J. chem. Physics 17. 1004—05. Okt. 1949. Washington, D. C., Nat. Bur. of Standards.) FUCHS. 5048

F. W. Ssyromjatnikow, *Neuer Apparat (Exoklav) zur Untersuchung von Mineralien bei hohen Temperaturen und hohen Drucken*. Beschrieben wird ein Gerät für Mineralunters., bei dem der innere Druck nicht durch Erwärmung erzeugt wird. Die Druck-erzeugung u. -regulierung erfolgt durch den Stempel einer hydraul. Presse u. kann während des Vers. eingestellt werden. Das Gerät ist von einem Heizmantel zur Erzielung verschied. Temp. umgeben. Die Arbeitsgrenze liegt bei 800° u. ca. 1000 at. Wegen der Druck-erzeugung von außen wird der Name „Exoklav“ vorgeschlagen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 87—88. 1/1. 1950.) LEUTWEIN. 5048

G. Trümpler und D. Schuler, *Die Messung von Natriumamalgam-Potentialen mit Glaselektroden*. Basierend auf dem Prinzip, daß eine Metallelektrode, die mit einer völlig



dichten Schicht eines elektrolyt. leitenden Salzes des Elektrodenmetalls umgeben ist, zur Potentialmessung in Lsgg., welche die reine Metallelektrode angreifen würden, geeignet ist, führten Vff. Messungen der Potentiale von verd. Na-Amalgamen mit Konz. von 0,0005—0,6% gegen gesätt. NaCl-Lsg. durch. Als „Schutzelektrolyt“ diente Thüringer Glas in Gestalt von Reagensgläsern, die das fl. Amalgam enthielten. Zur Erzielung reproduzierbarer Potentialwerte war es erforderlich, die Reagensgläser zunächst im Vakuum bis zum Erweichungspunkt zu erhitzen u. in trockenem  $N_2$  erkalten zu lassen. Die Messungen erfolgten nach der Kompensationsmeth. mit einem Binantelektrometer bei  $25 \pm 0,2^\circ$ . Die Meßergebnisse sind in Tabellen u. graph. wiedergegeben. Sie zeigen bis herab zu einer Amalgamkonz. von ca. 0,001% befriedigende Übereinstimmung mit von anderen Vff. gefundenen Werten. (Helv. chim. Acta 32. 1940—47. 15/10. 1949. Zürich, ETH, Physikalchem. Labor.) FORCHE. 5054

**Konrad Bossert**, *Die Mikrophotographie im Dienste der chemischen Forschung*. Vff. zeigt u. bespricht eine Mikroaufnahme von aus Torfbitumen erhaltenen, fiederförmigen Kristallaggregaten der *Cerotinsäure*,  $C_{26}H_{52}O_2$ , im polarisierten Licht. (Mikrokosmos 39. 104—06. Febr. 1950.) BLUMRICH. 5056

**R. Meyer**, *Die Kontraststeigerung im Mikroskop, besonders das Phasenkontrastverfahren*. Die Dunkelfeldbeleuchtung u. das Phasenkontrastverf., die für die mkr. Kontraststeigerung wirksamer sind als Abbildung u. unscharfe Einstellung u. allgemeiner anwendbar sind als polarisiertes Licht u. Färbeverff. (nur tote Objekte), werden durch Zurückführen auf eine künstliche Veränderung des prim. Beugungsbildes in der Fokalebene des Objektivs erklärt. Die Brechungsunterschiede des als Phasengitter wirkenden Objekts lassen sich durch Abschwächung des Beugungsbildes nullter Ordnung mit einer mit ihm zur Deckung gebrachten „Phasenplatte“ in Helligkeitsunterschiede verwandeln (ZERNIKE u. ZEISS, Jena). — Vergleichsaufnahmen zeigen den auch an lebenden Objekten erzielbaren Effekt. (Mikrokosmos 39. 35—40. Nov. 1949.) BLUMRICH. 5056

**Heinrich Kaiser**, *Bemerkungen zum Verfahren der homologen Linienpaare*. (Vgl. G. 1942. I. 235.) Das GERLACH-SCHWEITZERSCHE Verf. der homologen Linienpaare wird untersucht. Es hat auch heute noch große prakt. Möglichkeiten für Analysen mit nicht bes. hoher Genauigkeit. Photometr. Prinzip u. leitprobenfreie Eichung sind die wesentlichen u. bleibenden Kennzeichen. Festlegung der Entladungsbedingungen durch ein „Fixierungspaar“ ist überholt. Verdampfung u. Anregung werden besser durch die Daten der elektr. Entladung übertragbar festgelegt. (Z. Naturforsch. 4a. 565—70. Nov. 1949. Dortmund, Staatl. Materialprüfungsamt Nordrh.-Westf.) LINDBERG. 5063

**S. M. Swerdlow**, *Eine neue Methode zur Untersuchung der Absorption und Lumineszenz von Mikroobjekten bei tiefen Temperaturen*. Vff. beschreibt eine Anordnung, die die Mikroskopierung bei  $-185^\circ$  ermöglicht. Das Objekt wird, ohne das Mikroskop zu berühren, an einem Metallträger befestigt, der mit fl. Luft in Verb. steht. Zur Verhinderung eines Wärmeaustausches über die Luft wird der ganze Raum um das Objekt, einschließlich Objektiv, evakuiert. Als Beispiel gibt Vff. Mikrophotogramme von  $UO_2 \cdot 3H_2O$ ,  $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  u.  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 543—46. 1/12. 1949. Staatl. Opt. Inst.) AMBERGER. 5063

**O. G. Koppius**, *Spektrochemische Analyse mit dem Geiger-Zählrohr*. Es wird ein Gerät zur schnellen Durchführung spektrochem. Analysen beschrieben, das bes. zur ständigen Überwachung des Pb-Geh. in der Luft entwickelt wurde. Zwischen 2 Cu-Elektroden wird eine Funkenentladung betrieben u. das Licht mit einem Quarzspektrographen zerlegt. In dem Cu-Spektr. tritt schon bei geringem Pb-Geh. der mit einem Ventilator vorbeigesaugten Luft die Pb-Linie 2203,51 Å auf, deren Intensität mit einem photoelektr. GEIGER-Zähler gemessen wird. Mit diesem Gerät können 0,6 mg Pb/cm<sup>3</sup> Luft nachgewiesen werden; der Vorteil gegenüber der an sich empfindlicheren photograph. Meth. besteht in dem kontinuierlichen Betrieb, der es gestattet, Konzentrationsänderungen sofort nachzuweisen. (Philips' techn. Rdsch. 11. 219—24. Jan. 1950. Irvington-on-Hudson, N. Y., Philips' Laborr., Inc.) E. REUBER. 5063

**N. W. Lobanova** und **G. N. Rautian**, *Große Felder in der Colorimetrie*. Vff. halten die Gefahr fehlerhafter Ergebnisse in der Colorimetrie bei Gesichtsfeldern über  $2^\circ$  für gering u. geben demgegenüber als Ergebnis ihrer am 3 Farben-Colorimeter bei Gesichtsfeldern von 1,9, 4,1, 5,3 (u. 10,6°) mit 2 Versuchspersonen mit n. Farbensinn durchgeführten Verss. eine Steigerung der Genauigkeit der Farbmessung um das 1,5fache bei einem Gesichtsfeld von 5—6° gegenüber dem n. mit  $2^\circ$  an. Bei Feldern von 2—6° ist die Streuung bei den Einstellverss. auf Farbgleichheit, die unter sonst gleichen Umständen von den beiden Beobachtern gemacht wurden, bedeutend größer als die Streuung bei der Einstellung auf Farbgleichheit durch dieselbe Versuchsperson. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 1025—28. 21/10. 1949.) AMBERGER. 5065



P. Corriez und A. Berton, *Gerät zur Messung der Löslichkeit von Gasen. Anwendung auf Arsenwasserstoff.* Ein zur Messung der Löslichkeit von Gasen dienendes einfaches Glasgerät wird beschrieben, das eine Berührung von Gas u. Lösungsm. auf breiter Oberfläche, das Schütteln u. die Einstellung einer bestimmten Temp. gestattet. Das Gerät wird angewandt auf die Best. der Löslichkeit von  $\text{AsH}_3$  in *W., chlorierten KW-stoffen, Nitrilen, Vaselineöl, Aceton, Tetralin, Mono- u. Triäthanolamin.* (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 43—45. Jan./Febr. 1950. Fac. de Pharmacie, Labor. de Prof. Lebeau.)

WESLY. 5086

## a) Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Fackler, *Methode zur Darstellung reiner Mikroreagenzien.* Vf. beschreibt die Herst. reiner Lsgg. flüchtiger Stoffe durch „Isothermendiffusion“ nach ABRAHAMCZIK (C. 1942. II. 2298) u. gibt als Beispiele Vorschriften für  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  u.  $\text{CH}_2\text{O}$ . (Mikrokosmos 39. 116—17. Febr. 1950.)

BLUMRICH. 5100

P. E. Wenger, D. Monnier und I. Pamm, *Halbquantitative Bestimmung der Schwefel-anionen (Sulfid-, Sulfit-, Sulfat-, Thiosulfat- und Persulfatanion).* Zur halbquantitativen Best. der oben angegebenen Anionen wird das Verf. der Grenze der Löslichkeit verwandt. Sulfid wurde mit Nitroprussid-Na, Ammoniummolybdat oder K-Antimonylvanadat, Sulfit mit Formol-Phenolphthalein, Malachitgrün,  $\text{ZnSO}_4$  + Nitroprussid-Na,  $\text{KJO}_3$  + Stärke nachgewiesen. Der Thiosulfatnachw. erfolgt mit  $\text{NaNO}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  +  $\text{KCNS}$  oder  $\text{J} + \text{NaN}_3$ , der Persulfatnachw. mit Methyleneblau oder Benzidin + Eisessig oder Anilinsulfat, der Sulfatnachw. mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  oder Ba-Rhodonat oder Benzidin + Viktoria-blau B. Über Nachw. nebeneinander u. Nachweisgrenzen vgl. Original. (Helv. chim. Acta 32. 1865—69. 15/10. 1949. Genf, Univ.)

ENSSLIN. 5110

H. Jurányi, *Zum Nachweis der schwefligen Säure und des Schwefeldioxyds.* Es wird ein Gaskammermikronachw. von  $\text{SO}_2$  beschrieben. Das durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  frei gemachte  $\text{SO}_2$  strömt gegen einen hängenden  $\text{KMnO}_4$ -Tropfen, dessen vom Rande zur Mitte fortschreitende Entfärbung die reduzierende Wrkg. des  $\text{SO}_2$  anzeigt (Vorprobe). Der endgültige Nachw. der entstandenen  $\text{SO}_4$ -Ionen erfolgt durch Überführung in  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oder Benzidinsulfat. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei  $1\gamma$   $\text{SO}_2$ . Ein weiterer Nachw. besteht in der Bldg. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ -Nädelchen, die zu rhomb. Bipyramiden von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oxydiert werden. Die Grenze der Nachweisbarkeit beträgt  $5\gamma$   $\text{SO}_2$ . Die störenden Einflüsse u. die Maßnahmen zu ihrer Vermeidung werden aufgeführt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 418—22. 15/10. 1949.)

WESLY. 5110

C. J. van Nieuwenburg und G. Uitenbroek, *Über den mikroskopischen Nachweis von Lithium.* Um Li in Gemischen mit anderen Alkalichloriden nachzuweisen, empfehlen Vf., das LiCl mit wasserfreiem Benzylalkohol, den sie Isoamylalkohol u. Dioxan vorziehen, zu extrahieren. Zur Identifizierung wird der Verdampfungsrückstand der Benzylalkohol-extraktion mit einer 5%ig.  $\text{HClO}_4$ -Lsg. behandelt. In Ggw. von Li bildet sich dabei  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das in charakterist. langen, stark doppelbrechenden, hexagonalen Nadeln kristallisiert. Die andern Alkalimetalle zeigen diese Rk. nicht, dagegen stören Mg- u.  $\text{NH}_4$ -Salze. In reinen Li-Lsgg. ist die Empfindlichkeit dieser Rk. ca. 1 Teil Li in  $10^5$  Teilen Wasser. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 572—77. Sept. 1949. Delft, Netherlands, Techn. Univ., Labor. for Analyt. Chem.)

FRETZDORFF. 5110

E. Bonnier, *Bestimmung des Lithiums in Gegenwart von Aluminium, Magnesium und Erdalkalimetallen.* Die verschied. bekannten Verff. zur Best. des Li u. seiner Trennung von anderen Elementen werden krit. besprochen. Die Fällung des Li als  $\text{Zn-UO}_2$ -Li-Triacetat verdient trotz der Schwierigkeit u. der Kostspieligkeit seiner Ausführung den Vorzug vor den anderen Verff., weil Fehlerquellen nur in der Anwesenheit von Na liegen, das man vorher abtrennen kann. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 804—07. Nov./Dez. 1949. Grenoble, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie.)

WESLY. 5110

E. Bonnier, *Wiederverwendung der Reagenzien und Rückgewinnung der Uransalze bei der Bestimmung von Natrium und Lithium als Triacetat.* Da das zur Fällung des Li verwendete Reagens im Überschuß zugesetzt u. davon nur  $\frac{1}{5}$  im Nd. enthalten ist, bewahrt man das Filtrat auf u. versetzt es mit der im Nd. enthaltenen entsprechenden Menge an frischen Salzen. Das gebrauchsfertige Reagens stellt eine wss. Lsg. von  $300\text{g}$   $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Zn} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u.  $100\text{g}$   $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dar. — Zur Wiedergewinnung des U löst man die gesammelten Ndd. in verd.  $\text{HCl}$ , dampft zur Trockne ein, erhitzt die Chloride bei Luftzutritt auf  $600^\circ$ , nimmt den Rückstand nach Entweichen der  $\text{ZnCl}_2$ -Dämpfe in  $\text{HNO}_3$  auf, fällt mit  $\text{NH}_3$ , löst den Nd. in  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , wiederholt Fälln u. Lösen mehrmals u. erhält durch Eindampfen  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das zum Ansetzen des Reagens verwendbar ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 807—08. Nov./Dez. 1949.)

WESLY. 5110







lösen nicht. In W. sind die Farbstoffe mit Ausnahme derer von VIII u. XII—XIV mäßig bis sehr schwer löslich. Mit Ausnahme von der Verb. aus XIV sind die Alkalisalze der Farbsäuren leicht in W. lösl., die Schwermetallsalze sind schwer löslich. Mit steigender Anzahl der C-Atome in den Monocarbonsäuren nimmt der hydrophobe Charakter zu, Anwesenheit von COOH- u. OH-Gruppen verschiebt nach der hydrophilen Seite. Die Unterschiede im Verteilungsverh. sind deutlich ausgeprägt, sie lassen sich aber durch Variierung des organ. Lösungsm. u. durch Zusätze von Salzen noch verstärken.

Versuche: *Mono- u. Dimethylester des 2.5-Disarkosino-1.4-benzochinons*: Lsg. von 0,01 Mol Sarkosinmethylester (I)-Hydrochlorid in  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,01$  Mol  $\text{NaOCOCH}_3$  + Lsg. von 0,015 Mol Chinon in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $40^\circ$ ; 3 malige heiße Extraktion des Nd. mit Chlf. u. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Aus 1. Chloroformextrakt u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Extrakten *Monomethylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ , rötliche Drusen, F.  $172^\circ$ ; aus Chloroformmutterlaugen *Dimethylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ , rote Prismen, F.  $202^\circ$ . — *Diäthylester des 2.5-Diglycino-3.6-dichlor-1.4-benzochinons*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus 0,01 Mol Glykokoll (II)-esterhydrochlorid in A. + 0,02 Mol  $\text{NaOCOCH}_3$  in A. + 0,005 Mol Chloranil in Dioxan, rotgelbe Platten aus Chlf., F.  $202^\circ$ . — *Dimethylester, des 2.5-Disarkosino-3.6-dichlor-1.4-benzochinons*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus 0,0025 Mol Chloranil in heißem Dioxan + Lsg. von 0,005 Mol I-Hydrochlorid in  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,01$  Mol  $\text{NaOCOCH}_3$ , braunrote Nadeln aus Chlf., F.  $153^\circ$ ; Ausbeute 50%. — *p-Benzolazophenylisocyanat (XVII)*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ , in Lsg. von 40 g p-Aminoazobenzol in 500 g Nitrobenzol leitet man trockenen HCl bis zur Sättigung, dann  $\text{COCl}_2$  unter Erwärmung auf  $80^\circ$  bis sich ein inzwischen gebildeter Nd. wieder gelöst hat. Überschüssiges  $\text{COCl}_2$  wird durch  $\text{CO}_2$  verdrängt; dann wird unter  $\text{CO}_2$  bis zur Hälfte eingedampft, gelbrote Nadeln, F.  $98^\circ$ ; leicht lösl. in Bzl. u. Dioxan. — *4.4'-Bis-[benzolazo]-carbanilid*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , durch Erhitzen der Lsg. von XVII in Pyridin + W., gelbrote glänzende Blättchen, F.  $274^\circ$  (Zers.). — *4-Benzolazocarbanilsäure (XVIII)-Methylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ , durch Erhitzen von XVII mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ , orange Prismen, F.  $122^\circ$ ; *XVIII-Äthylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ , F.  $153^\circ$ . — *XVIII-n-Propylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ , F.  $146^\circ$ . — *XVIII-Isopropylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ , F.  $174^\circ$ . — *XVIII-2-Methylpropanolester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ , F.  $131^\circ$ . — Allg. Darst. von *Benzolazoanilinoformylaminosäuren*: Aminosäure wird in äquivalenter Menge n. NaOH gelöst (Lsg. 1),  $1\frac{1}{4}$  Mol XVII wird in trockenem Dioxan gelöst (Lsg. 2). Zu Lsg. 1 gibt man in einem Guß Lsg. 2 bei  $20^\circ$  Aufarbeitung a) bei  $\text{pH}$  8—9: Nach Zusatz von W. u. verd. Alkali geht Aminosäurederiv. in Lsg., Ausschütteln von mitentstandenum Harnstoffderiv. mit Ae., Fällung des Azoderiv. aus der alk. Lsg. mit n. HCl. b) bei  $\text{pH}$  3—4: Ausfällung nach Zusatz von W. u. verd. HCl, Ausschütteln mit Ae., dann Überführung der Farbsäure in verd. NaOH. Mit Mineralsäure wird diese wieder in Ae. übergeführt u. aus diesem als krist. Rückstand gewonnen. — *p-Benzolazoanilinoformylglykokoll (XX)*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ , gelbrote Nadeln aus 65% ig. A., F.  $206^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformylsarkosin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbe Kristalle aus A.—Ligroin, F.  $143^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-(+)-alanin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$ , hellbraune glänzende Blättchen aus 55% ig. A., F.  $194^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-dl-alanin (XXI)*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbbraune Blättchen aus 70% ig. A., F.  $203^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(-)-phenylalanin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbe Nadeln aus A.—Ligroin, F.  $174^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-dl-serin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ , gelbe Kristalle aus 35% ig. A., F.  $202^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-dl-valin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbe Blättchen aus 45% ig. A., F.  $191^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(-)-leucin (XXII)*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbe Nadeln aus 65% ig. A., F.  $185^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(+)-isoleucin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbe Prismen aus 50% ig. A., F.  $190^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(-)-tyrosin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ , gelbe Nadeln aus Dioxan—W. bzw. A.—W. oder A.—Bzl., F.  $191^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-dl-methionin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$ , gelbe Blättchen aus 50% ig. A., F.  $165^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-taurin, Ba-Salz*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{SBA}_2$ , aus W. gelbe Kristalle. — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(-)-asparaginsäure (XXIII)*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$ ,  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , rosa Nadeln aus 20% ig. A., F.  $219^\circ$  (Zers.). — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(+)-glutaminsäure (XIX)*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4$ ,  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , hellbraune, verfilzte Nadeln aus 20% ig. A., F.  $184^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(-)-histidin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_6$ , gelbe Platten, F.  $191^\circ$ ; aus 65% ig. A. gelbrote Platten mit 1 Mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , F.  $166^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(-)-tryptophan*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_5$ , aus 80% ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  zitronengelbe Blättchen, F.  $200^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-dl-prolin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$ , orange Nadeln aus 45% ig. A., F.  $187^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformyl-l(-)-oxyprolin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbe Blättchen aus A.—W., F.  $201^\circ$ . — *Bis-[p-benzolazoanilinoformyl]-l(-)-cystin*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_8\text{S}_2$ , gelbrote Prismen aus Aceton—Bzl., F.  $188^\circ$ . — *Bis-[p-benzolazoanilinoformyl]-l(+)-lysin*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_8$ , gelbe Nadeln, F.  $222^\circ$ . — *Bis-[p-benzolazoanilinoformyl]-l(+)-ornithin*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_8$ , gelbe Nadelbüschel aus 90% ig. A., F.  $224^\circ$ . — *Bis-[p-benzolazoanilinoformyl]-l(+)-arginin*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_{10}$ ,  $2 \text{H}_2\text{O}$ , gelbe Nadeln aus Eisessig—Bzl. (1:1), F.  $210^\circ$ . — *p-Benzolazoanilinoformylglykokolläthylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$ , a) durch Veresterung von XX mit A. + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelbrote Nadeln aus Bzl., F.  $161^\circ$ ; b) aus XVII + II-Äthylesterhydrochlorid, orange Blättchen. — *3-[p-Benzolazophenyl]-hydantoinessigsäure-(5) (Hydan-*



toin von XXIII),  $C_{17}H_{14}O_4N_4$ , aus XXIII durch Kochen mit Eisessig + Acetanhydrid, gelbe Blättchen aus A.-Ligroin (1:2), F. 241°. —  $\gamma$ -Lactam der 3-[*p*-Benzolazophenyl]-hydantoin-propionsäure-(5) (XVI),  $C_{18}H_{14}O_3N_4$ , aus XIX wie vorst., goldgelbe Nadeln aus Eisessig, F. 255°. — 1-Acetyl-3-[*p*-benzolazophenyl]-2,4-dioximidazolidin (XV),  $C_{17}H_{14}O_3N_4$ , ebenso aus XX, gelbrote Nadeln aus absol. A., F. 190°. — Darst. der Hydantoin (XVa) aus *p*-Benzolazoanilinoformylaminosäuren: Lsg. von 0,5 g Aminosäureverb. in 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH 24 Stdn. mit äther. CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. (aus 1,5 g Nitrosomethylharnstoff) stehen lassen. Nach Verdünnen mit Ae. wird nicht umgesetzte Säure mit Sodalsg. ausgewaschen u. äther. Lsg. verdampft. Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH; Alanin (III)- u. Asparaginsäure (X)-Deriv. aus Pyridin-CH<sub>3</sub>OH. — Hydantoin von XX,  $C_{16}H_{12}O_3N_4$ , F. 228°. — Hydantoin von XXI,  $C_{16}H_{14}O_2N_4$ , F. 226°. — Hydantoin von XXII,  $C_{19}H_{20}O_2N_4$ , F. 197°. — Hydantoin des *p*-Benzolazoanilinoformyl-O-methyl-(-)-tyrosins,  $C_{23}H_{20}O_3N_4$ , F. 219°. — Hydantoin des XXIII-Methylesters,  $C_{18}H_{16}O_4N_4$ , F. 211°. — Hydantoin des XIX-Methylesters,  $C_{19}H_{16}O_3N_4$ , F. 175°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 1—19. Dez. 1949). K. F. MÜLLER. 5400

G. Sartori und A. Liberti, *Polarographische Untersuchung des Mercaptobenzthiazols*. Das Verh. von Mercaptobenzthiazol (I) an der Hg-Tropfelektrode wurde in wss. 25%ig. alkoh. Lsgg. von verschied. p<sub>H</sub> bei 25 ± 0,1° untersucht. Die Potentiale wurden gegen die gesätt. Kalomelektrode gemessen. Im p<sub>H</sub>-Bereich von 1—13 gibt I eine anod. Stufe, deren Halbstufenpotential mit steigendem p<sub>H</sub>-Wert um 0,055 V/p<sub>H</sub>-Einheit negativer wird u. bei p<sub>H</sub> 7 einen konstanten Wert von -0,255 annimmt. Die Rk. an der Tropfelektrode führt unter Beteiligung eines Elektrons zu einer HgI-Mercaptidverbindung. Der Wert des Diffusionsstromes ist bis zu einer I-Konz. von 7,5 · 10<sup>-4</sup> mol. prakt. p<sub>H</sub>-unabhängig u. der Konz. proportional. Bei höheren Konz. bleibt die Stufenhöhe unverändert u. ist vom p<sub>H</sub> u. der Art der Pufferlsg. abhängig. Vermutlich ist diese Erscheinung auf die Bldg. eines HgI-Mercaptidfilmes auf dem Hg-Tropfen zurückzuführen. Der Diffusionskoeff. von I in 0,1 mol. Acetatlsgg. von p<sub>H</sub> 4,9 wurde zu 6,3 · 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/sec berechnet. Für die Ionisationskonstante ergibt sich der Wert 6,3 · 10<sup>-8</sup>, der gut mit dem durch potentiometr. Titration ermittelten übereinstimmt. — In sauren Lsgg. mit p<sub>H</sub> < 5 tritt eine zweite anod. Stufe mit positiverem Potential auf, die jedoch keine reproduzierbaren Diffusionsströme liefert u. ein nicht zu unterdrückendes Maximum aufweist. — Die im p<sub>H</sub>-Gebiet von 2,5—7 auftretende kathod. Stufe mit einem nicht zu beseitigenden Maximum hat katalyt. Charakter u. ist der Erniedrigung der H-Überspannung durch das undissoziierte I zuzuschreiben. Die Stufenhöhe ist proportional der H-Ionenkonz. der Pufferlsg. u. hängt von der I-Konz. gemäß der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme ab. Unterhalb p<sub>H</sub> 2,5 fällt die Stufe mit der H<sub>2</sub>-Entw. zusammen; oberhalb p<sub>H</sub> 7 tritt keine kathod. Stufe auf. (J. electrochem. Soc. 97. 20—24. Jan. 1950. Rom, Univ., Chem. Inst.)

FORCHE. 5400

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Jörn Gleib und Karl Hinsberg, *Zur titrimetrischen Mikrobestimmung des Cholesterins nach Schmidt-Thomé und Augustin*. Die Meth. von SCHMIDT-THOMÉ u. AUGUSTIN zur Best. des Cholesterins (I) im Blutplasma bzw. Serum (vgl. C. 1942. II. 2921), die auf der Hämolyse der Erythrocyten durch Diglonin-Lsgg. u. deren Hemmung durch I beruht, wurde eingehend nachgearbeitet; auf ihre Vorzüge gegenüber anderen Methoden wird hingewiesen. Es werden die Fehlerquellen besprochen u. techn. Verbesserungen für die klin. Anwendung angegeben, so daß bis 15 Gesamtbestimmungen täglich ausführbar sind. Die Fehlerbreite von ±5—10% u. die Erfassbarkeitsgrenze (<1 γ I) werden bestätigt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 156—63. Dez. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Kinderklinik u. Physiol. Abt.)

K. F. MÜLLER. 5727

Dieter Mütting, *Die quantitative Bestimmung des Leucins in Eiweißhydrolysaten*. (Vgl. C. 1950. I. 207.) Es wird eine direkte spezif. Meth. zur Best. von Leucin beschrieben, die für klin. Reihenunterss. geeignet ist. Arbeitsvorschrift: 1—2 cm<sup>3</sup> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiertes Eiweißhydrolysat u. 20 mg CaCO<sub>3</sub> werden 15 Min. gekocht, heiß filtriert u. mit W. gewaschen. Das Filtrat wird 20 Min. auf Eis gekühlt u. wieder filtriert. Zum 2. Filtrat werden 5 cm<sup>3</sup> einer 20%ig. Cu-Acetatlg. u. 3 cm<sup>3</sup> 3%ig. Essigsäure gegeben, 15 Min. wird gekocht, mit 5 cm<sup>3</sup> absol. CH<sub>3</sub>OH oder A. gefällt, 20 Min. auf Eis gekühlt u. filtriert. Das Filter, auf dem sich das Leucin-Cu befindet, wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen u. sein Cu-Geh. jodometr. bestimmt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 271—72. Dez. 1949. Greifswald, Univ., Med. Klinik u. Poliklinik.)

K. F. MÜLLER. 5727

Dieter Mütting, *Die quantitative Bestimmung des Methionins in Eiweißhydrolysaten und im Serum*. Die Meth. von KOLB u. TÖNNIES zur Best. des Methionins (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12. [1940.] 723) wurde zu einer für klin. Reihenunterss. brauchbaren



Mikrometh. entwickelt u. verbessert, wobei nun *Trypophan*, *Cystin* u. *Cystein* nicht stören. Fehlerbreite:  $\pm 2\%$ . Arbeitsvorschrift: 0,1—1 cm<sup>3</sup> Serum oder Eiweißhydrolysat werden mit dest. W. auf 5 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, 1 cm<sup>3</sup> einer 0,08 mol. Lsg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 1 mol. HClO<sub>4</sub> wird zugegeben, durchgeschüttelt, mit einer Mischung von 5 cm<sup>3</sup> 0,001 mol. Ammoniummolybdatslg. + 5 cm<sup>3</sup> 0,005 mol. KJ-Lsg. versetzt u. 10 Tropfen einer 1% ig. Stärkelslg. in physiol. NaCl-Lsg. zugegeben. Titration mit n/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Vgl. mit entsprechender Eichkurve. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 272—74. Dez. 1949. Greifswald, Univ., Med. Klinik u. Poliklinik.) K. F. MÜLLER. 5727

M. Halász, *Zur Methodik der Bilirubinbestimmung im Harn*. 2. Mitt. *Vergleich der Methode von Jendrassik und Gróf mit der Methode von Goodson und Sheard*. (1. vgl. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283. [1949.] 258.) Es wurde die *Bilirubin*-Bestimmungsmeth. von JENDRASSIK u. GRÓF (C. 1938. II. 1434), die *Bilirubin* (I) nach dessen Adsorption als Disazofarbstoff photometr. bestimmt, mit der einfachen photometr. Meth. von GOODSON u. SHEARD (C. 1941. II. 3106), die die Diazotierung ohne Isolierung im Harn vornimmt u. so I-Verluste vermeidet, verglichen. Bei Anwendung des mit Standardlsgg. ermittelten Faktors 6,44 für E<sub>415</sub><sup>3</sup> ergibt die Meth. von GOODSON u. SHEARD höhere Werte als die von JENDRASSIK u. GRÓF. Wählt man als Faktor 5,60, so erhält man immer noch höhere Werte, jedoch gehen die Werte beider Methoden von einer I-Konz. von 0,25 mg-% (nach JENDRASSIK u. GRÓF) aufwärts parallel, während beim Faktor 6,44 die Differenz zu Beginn eine steile, später sanft ansteigende Zunahme aufweist. Da nach JENDRASSIK u. GRÓF I-Verluste möglich sind, lassen die höheren Werte von GOODSON u. SHEARD noch nicht den Schluß zu, daß nicht durch I bedingte Farb-Rkk. mit erfaßt werden. Absorptionskurven nichtikt. u. von I nach BOUMA (Dtsch. med. Wschr. 1902. II. 866) befreitem Harn zeigten nach der GOODSON-SHEARD-Meth. bei Filter S 53 Extinktionen, die einer I-Konz. von 0,3—1,2 mg-%, die im Harn nichtikt. Personen nicht vorkommt, entsprechen würden, womit bewiesen ist, daß der Fehler, der durch die Diazo-Rk. anderer Harnbestandteile bedingt ist, bei dieser Meth. nicht zu vernachlässigen ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 257—61. Dez. 1949. Pécs, Med. Univ.-Klinik.) K. F. MÜLLER. 5732

F. Bräutigam und A. Grabner, Beiträge zur Fluoreszenz-Mikroskopie. = Fluoreszenz-Mikroskopie. Nr. 1. = Mikroskopie. Sonderbd. 1. Wien: Fromme. 1949. (133 S. m. 26 Abb.) S. 66.—  
 Thomas P. Carney, Laboratory fractional distillation. New York: MacMillan. 1950. (IX + 260 S.) s. 42.—

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

A. Smirnow und M. Feldman, *Bekämpfung der Schimmelbildung in Kühlanlagen*. Zur Bekämpfung der Schimmelbildg. werden Anstriche mit einem Zusatz von ca. 2,5% *NH<sub>4</sub>F* empfohlen. (Холодильная Техника [Kälte-Techn.] 21. Nr. 3. 52. Juli/Sept. 1949. Moskau.) R. RICHTER. 5850

W. Kopaczewski, *Das Altern der Kolloide. Seine technische Bedeutung*. Allg. Übersicht über das Altern techn. wichtiger koll. Systeme, wie Öle, Lacke, Kautschuk, photograph. Schichten, Serum u. dergleichen. (Chim. et Ind. 63. 27—33. Jan. 1950.) HENTSCHEL. 5898

Aktiebotaget Separator-Nobel, Schweden, *Entfernung der Verunreinigungen aus mit Wasser emulgierten Ölen* durch Zentrifugieren. Die Verunreinigungen, die schwerer als das Öl sind, werden an der Außentrommelwand durch kleine Öffnungen abgeleitet. Um dabei den Verlust an mitgerissenem Öl weitgehend herabzusetzen, wird vor den Austrittsöffnungen W. oder eine andere Fl. zugeleitet, die das Öl verdrängt u. in die Trommel zurückführt. — Zeichnung. (F. P. 955 036 vom 3/11. 1947, atsg. 4/1. 1950. Schwed. Prior. 8/11. 1946.) F. MÜLLER. 5829

Standard Oil Development Co. (Erfinder: H. W. Scheeline), V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur fraktionierten Trennung von Kohlenwasserstoff-Gasgemischen* unter Verwendung von granulierter akt. Kohle, z. B. Cocosnußkohle, die in einem Turm in mehreren Behandlungszonen von oben nach unten dem aufwärts steigenden Gasstrom entgegengeführt wird. Dabei wird die Kohle in eine schwach vibrierende Bewegung gebracht, ohne daß die Kohleteilchen durcheinander gewirbelt werden. — Als Ausgangsmaterial verwendet man z. B. ein Gasgemisch aus 14,2(%) H<sub>2</sub>, 41,2 Methan, 12,7 Äthan, 31,4 Äthylen u. 0,5 schwereren KW-stoffen. Beim Durchleiten durch die akt. Kohle findet eine fast vollständige Trennung in ein KW-stoffgemisch von C<sub>2</sub>- u. schwereren KW-stoffen u. in ein Gasgemisch von H<sub>2</sub> u. Methan statt. — Zeichnung. (F. P. 953 735 vom 4/10. 1947, ausg. 12/12. 1949. A. Prior. 30/11. 1946.) F. MÜLLER. 5829



Jules Depallens, Schweiz, *Filtern und Reinigen eines Gas- oder Flüssigkeitsstroms*. Ein Diaphragma aus durchlässigem Stoff ist senkrecht zwischen zwei netzartigen Gittern angeordnet, u. dieses Sieb ist wasserdicht zwischen 2 feststehenden Werkstücken eingespannt, die je 2 absperrbare Anschlüsse besitzen. Zunächst wird der Gas- oder Flüssigkeitsstrom auf der einen Seite des Diaphragmas durch den oberen Anschluß ein- u. auf der anderen Seite durch den unteren Anschluß abgeleitet, während die beiden anderen Anschlüsse geschlossen bleiben. Nach einer gewissen Zeit werden Zu- u. Ableitung geschlossen u. durch Öffnen der beiden anderen Anschlüsse ein Luft- oder Dampfstrom zum Reinigen des Diaphragmas in entgegengesetzter Richtung geführt. Die Verunreinigungen sammeln sich im unteren Teil der Vorr. u. werden von dort mit dem Luftstrom entfernt. — Zeichnung. (F. P. 952 902 vom 9/5. 1949, ausg. 28/11. 1949. Schwz. Prior. 14/6. 1946.) HAUG. 5831

Etablissements Skoda, Tschechoslowakei. *Elektrostatische Gasreinigung*. Der Gasstrom wird durch ein elektr. Feld geleitet, dessen Gleichstromkomponente von einem schwächeren Wechselstrom überlagert ist, durch den die Staub- u. Flüssigkeitsteilchen zusammengeballt werden, während durch den Koronaeffekt des Gleichstroms die Teilchen zur Sammelelektrode u. aus dem Reinigungsraum gefördert werden. — Zeichnungen. (F. P. 953 703 vom 2/10. 1947, ausg. 12/12. 1949. Tschech. Prior. 4/10. 1946.) HOLM. 5847

American Air Filter Co. Inc., übert. von: Verner Dahlman, V. St. A., *Elektrostatische Gasreinigung*. Der Gasstrom trifft auf Ionisationsdrähte, die mit 12000—13000 V Gleichstrom beladen sind; die elektrost. beladenen Staubteilchen werden von paarweise im Zickzack angeordneten Netzfiltern angezogen, die etwa in der Mitte durch Drähte mit entgegengesetztem Potential beladen sind. Der Wirkungsgrad des Filters wird durch feine elektrost. Beladung von 20% auf ca. 90% erhöht. (F. P. 953 922 vom 7/10. 1947, ausg. 15/12. 1949. A. Prior. 18/10. 1946.) HOLM. 5847

Etablissements Skoda, Tschechoslowakei, *Isolator für elektrische Gasreiniger*. Die einen Teil des Innenraums von elektr. Gasreinigern bildenden Isolatoren werden gegen Verschmutzung geschützt, indem der Tragschaft für die isoliert aufgehängte Niederschlagselektrode durch eine halsartige Verengung unterhalb eines erweiterten Ringraums geführt wird u. gereinigtes Gas in den Ringraum gedrückt wird. Der Überdruck verhindert den Zutritt unreiner Gase. — Zeichnungen. (F. P. 953 726 vom 3/10. 1947, ausg. 12/12. 1949. Tschech. Prior. 4/10. 1946.) HOLM. 5947

Dow Corning Corp., V. St. A. (Erfinder: Ch. C. Currie), *Antischaummittel* zur Verhinderung des Schäumens bes. beim Dest. von alkal. Schwarzlaugen, beim Konz. von Kautschuklatex u. beim Wasserdampfdest. von Emulsionen von Mischpolymerisaten von Butadien u. Styrol, ferner bei der Verwendung von Schneidölemulsionen u. bei der Herst. von Lacken u. Firnissen. Es besteht aus einem anorgan. Gel, z. B. SiO<sub>2</sub>-Gel, u. einem polymerisierten Methylsiloxan (I). Man verwendet z. B. 30—100 Gewichtsteile I u. 7,5 SiO<sub>2</sub>-Gel. — Genannt sind ferner die Mischhydrolysate u. Mischkondensate von hydrolysierten Mono- u. Dimethylsilanen, wie Methyltrioxyasilan u. Dimethyldihalogensilanen. (F. P. 953 838 vom 22/8. 1947, ausg. 14/12. 1949. A. Prior. 22/8. 1946.) F. MÜLLER. 5865

Emil Kirschbaum, Destillier- und Rektifiziertchnik. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1950. (XVI + 465 S. m. 294 Abb. u. 23 Kurventaf.) DM 45,—.

A. Maurice et C. Maurice, Cours d'analyse des produits des industries chimiques. Paris: Dunod. 1950. (VI + 446 S.) fr. 2650,—.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

L. V. McCarty und E. W. Balis, *Die Verunreinigung von flüssigem Stickstoff durch Luftsauerstoff*. Häufig wird vermutet, daß nicht nur beim Arbeiten mit fl. Luft, sondern auch mit fl. N<sub>2</sub> Explosionsgefahr besteht infolge Aufnahme atmosphär. O<sub>2</sub>. Verss. zeigten jedoch, daß während der üblichen Laborarbeiten keine nennenswerte O<sub>2</sub>-Aufnahme erfolgt. Das Arbeiten mit fl. N<sub>2</sub> wird dann gefährlich, wenn im Ausgangsmaterial als Verunreinigung bereits reichlich O<sub>2</sub> enthalten ist. Verdampft ein solch verunreinigtes Gasgemisch, dann reichert sich im Rest O<sub>2</sub> noch erheblich an. Fl. N<sub>2</sub>, der anfangs 1 Mol-% O<sub>2</sub> enthielt, kann nach einer 50% ig. Verdampfung wohl nicht mehr als gefahrlos angesehen werden. Andererseits kann fl. N<sub>2</sub> mit einem O<sub>2</sub>-Geh. von <0,3 Mol-% eine Woche lang ohne nennenswerte O<sub>2</sub>-Anreicherung gelagert werden. Mit Hilfe der Orsat-Best. u. der massenspektroskop. Analyse wurde der O<sub>2</sub>-Geh. in den bei 200° plötzlich verdampfenden Tröpfchen fl. N<sub>2</sub> ermittelt. (Chem. Engng. News 27. 2612. 12/9. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) DÖHRING. 5910

H. Eibeler, *Neue Wege zur Bekämpfung von Textilrohstoffbränden*. Vorgeslagen wird die Verwendung von Netzmitteln als Zusatz zum Löschwasser. An Hand von Löschverss.



wobei Konz. von 0,5—5% Netzmittel zur Anwendung gelangten, wird die Wirkungsweise der verschied. Löschwässer untersucht. Die Ergebnisse werden in graph. Darstellungen wiedergegeben (9 Diagramme). Für den Grobeinsatz bei Textilrohstoffbränden genügt eine 1%ig. Zumischung. (Textil-Praxis 5, 158—60. März 1950.) P. ECKERT. 5932

Karl Daimler, *Brandbekämpfung in gefährdeten Betrieben*. Das Löschen der Brände von leichtsd. Lösungsmitteln usw. erfolgt am besten mit Schaumbildnern. (Farbe u. Lack 56. 66. Febr. 1950.) NOUVEL. 5932

E. Thornton, *Einige praktische Gesichtspunkte zum Problem der Anwendung von Schaum bei großen Tanks*. Beschreibung einer techn. Anlage zum Löschen brennender Öltanks mittels Schaum. (J. Inst. Petrol. 35. 829—40. Dez. 1949.) SYDOW. 5932

### III. Elektrotechnik.

—, *Metallisieren (Leitendmachen) von Glas und Kunststoffen*. Überblick über eine größere Anzahl bewährter Verfahren. Zus. der Lsgg., Nachbehandlung u. Durchführung der elektrolyt. Vernickelung. (Metalloberfläche 4. Nr. 1 Aug. B 2. 9—11. Jan. 1950.) MARKHOFF. 5956

C. L. Chapman, *Ein neuer Leichtgewicht-Akkumulator*. Beschrieben wird der alk. ANDRE-YARDENY-Ag-Zn-Akkumulator, der bei gleicher Kapazität nur halb so groß ist u. nur  $\frac{1}{3}$  des Gewichts eines Pb-Akkumulators hat. Die Elektroden aus Ag u. Zn mit eingelegten Drähten sind in ein semipermeables Material eingebettet. Als Behälter wird ein Kunststoff verwendet. Die Lsg. ist reinstes KOH. Beim Laden entweichen nur kleine Mengen  $H_2$ , der beim Entladen abgegebene  $O_2$  ist zu vernachlässigen. Die D. des Elektrolyten bleibt konstant. Die Zelle ist unempfindlich gegen völlige Entladung, gegen Kurzschluß u. gegen zu hohe Stromentnahme. Als Nennspannung wird 1,5 V beim Entladen angegeben. (Electr. Rev. 146. 345—47. 24/2. 1950.) J. FISCHER. 5984

Félicien Mailly, Seine-et-Oise, Frankreich, und Physap, Seine, Frankreich, *Herstellung elektrisch leitender plastischer Massen aus Polystyrol, Bakelit, Celluloseacetat usw.* Man mischt die plast. Massen mit größeren Mengen (ca. 75 Vol.-% u. mehr) elektr. leitender Pulver (z. B. Bronze-, Al-Pulver). Benutzt man feine Metallplättchen u. formt durch Spritzguß, so erhält man eine Anisotropie in der Leitfähigkeit; benutzt man  $Ag_2S$ ,  $CuO$ ,  $Se$  usw., so erhält man eine Gleichgewichtswirkung. Gewöhnlich ist die Oberfläche der Gegenstände leitend; erhitzt man die Oberfläche über Formtemp., so wird sie nichtleitend, ebenso bei Behandeln mit einer Lsg. der plast. M. oder einem Lösungsm.; die leitenden Oberflächen können galvan. mit einem Metallbelag versehen werden, der seinerseits weiterbehandelt u. oxydiert werden kann. (F. P. 953 433 vom 13/9. 1947, ausg. 6/12. 1949.) PANKOW. 5979

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, übert. von: Wayne E. Blackburn, Wilksburg, Pa., V. St. A., *Selengleichrichter*. Die auf einer Metallplatte aufgeschmolzene u. in üblicher Weise formierte Se-Schicht wird mit einer Metallplatte belegt u. unter Öl für einige Min. einer Gleichstrombehandlung unterzogen, bei der ein Strom in Sperrrichtung fließt. (A. P. 2 484 204 vom 25/7. 1942, ausg. 11/10. 1949.) KESSEL. 5991

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, übert. von: Wayne E. Blackburn, Wilksburg, Pa., V. St. A., *Selengleichrichter*. Auf der Oberfläche einer vorzugsweise amorphen Selenschicht, die von einer Trägerplatte (z. B. aus nickelplattiertem Stahl) gehalten wird, wird durch Aufdampfen einer dünnen CdS-Schicht eine Sperrschicht gebildet. Nach dem Aufbringen einer Gegenelektrode (z. B. aus Cd oder einer Cd-Sn-Legierung) wird das Ganze einer mindestens 6std. Wärmebehandlung unterworfen. (A. P. 2 488 369 vom 15/12. 1943, ausg. 15/11. 1949.) KESSEL. 5991

Radio Receptov Co., Inc., übert. von: Mac Goodman, New York, N. Y., V. St. A., *Selengleichrichter*. Die kristalline Se-Schicht wird mit einer stabilen Lsg. eines oxydierenden u. eines reduzierenden Mittels (vorzugsweise 1—10%  $H_2O_2$  u. 2—5% eines organ. Reduktionsmittels, wie Hydrazin oder Thioharnstoff), behandelt. Dabei wird in getrennten u. nacheinander ablaufenden Rkk. die Oberfläche des kristallinen Se zu  $SeO_2$  oxydiert u. dieses zu amorphem Se red., das eine homogene, fest haftende Sperrschicht ergibt. Diese wird mit einer Gegenelektrode aus einer eutekt. Legierung von Cd, Sn oder Bi versehen u. durch einen Strom in Sperrichtung formiert. (A. P. 2 481 739 vom 23/2. 1946, ausg. 13/9. 1949.) KESSEL. 5991

International Standard Electric Corp., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Frank Gray, London, England, *Selengleichrichter und Selenphotoelement*. Dem Se sind 1—3 Gew.-% eines thermoplast. Kunstharzes (z. B. eines Phenol-Formaldehyd-Abkömmlings) beigemischt. Das Kunstharz soll sich an durchschlaggefährdeten Stellen anreichern u. durch



Bldg. isolierender Schichten die Entstehung von Durchschlägen verhindern. (A. P. 2 485 589 vom 9/5. 1946, ausg. 25/10. 1949. E. Prior. 2/11. 1944.) KESSEL. 5991

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: George O. Smith, Maplewood, N. J., V. St. A., *Kupferoxydul-Kupfergleichrichter*, hergestellt aus einem Cu-Körper, der bis zu 0,3% Pb, bis zu 0,01% S, bis zu 0,15% Cl, Br oder J enthält. Die Zusätze werden der Cu-Schmelze als Pb oder PbO, Cu- oder Pb-Halogenide u. -Sulfide beigelegt. (A. P. 2 484 252 vom 7/11. 1944, ausg. 11/10. 1949.) KESSEL. 5991

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, übert. von: William H. Sutton, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Cu<sub>2</sub>O-Gleichrichtern*. Die ca. 30 cm langen, 1 cm breiten u. 1,25 mm dicken Cu<sub>2</sub>O-Platten werden von der Glühtemp. auf ca. Raumtemp. gekühlt, indem sie mittels eines Förderbandes mit einer Geschwindigkeit von 60—90 cm/Min. in ihrer Längsrichtung senkrecht in ein Kühlbad eingetaucht werden. (A. P. 2 488 445 vom 13/11. 1946, ausg. 15/11. 1949.) KESSEL. 5991

#### IV. Wasser. Abwasser.

R. H. Burns, *Chemische Beaufsichtigung und Kontrolle von Kesselanlagen*. Eingehende Schilderung der Eigg. von Kesselspeisewasser, Bldg. von Kesselstein, dessen Wrkg. u. Beseitigung, Wasserenthärtung nach dem Kalk-Soda- u. dem Permutit- bzw. Basenaustauschverf., ferner Überblick über Korrosionen von Kesselanlagen u. deren Verhütung, schließlich das Brüchigwerden der metall. Kesselwände durch Ätznatron. Chem. Kontrolle des W. ist notwendig. (Engng. Inspect. 13. 52—66. 1949.) GRAU. 6020

P. Hamer, *Kesselspeisewasserreinigung*. Überblick über den Stand der Speisewasserpflege. Bei Betriebsdrücken über 14 at u. bei erhöhtem SiO<sub>2</sub>-Geh. des Zusatzwassers ist ein Phosphatschutz von 32,5—65 mg/Liter P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Kesselwasser geboten. Nach Erfahrung ist Entgasung bei Drücken bis zu 17,6 at nicht unbedingt erforderlich, wenn die Gesamtkalilität im Kessel 15—20% des Salzgeh., der NaOH-Anteil  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  dieser Menge beträgt. Bei höheren Drücken ist therm. u. Restentgasung durch Sulfitzusatz bei 25,4 mg/Liter SO<sub>2</sub>-Überschuß im Kesselwasser notwendig. Schäden durch Laugensprödigkeit sind in England selten; falls Anzeichen dafür vorliegen, soll das Verhältnis Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaOH durch Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 2,5 eingestellt werden. Zur Vermeidung nassen Dampfes ist der Salzgeh. des Kesselwassers entsprechend dem Betriebsdruck, über 35,2 at auf 2500—1500, über 63,3 at auf 1000 mg/Liter zu begrenzen. (Text. Manufacturer 76. 110—12. März 1950.) MANZ. 6020

—, *Abwasserreinigung und verwandte Probleme*. Um Fischsterben in Vorflutern bei Verwendung von DDT u. Gammexane zur Fliegenbekämpfung in Tropfkörpern zu vermeiden, sollen die Körper nur zeitweise u. abwechselnd behandelt werden, so daß der Ablauf des behandelten Körpers ausreichend verd. wird. — Sandfilter entrierten bei 9,3 m/h Belastung aus dem Ablauf von Belebungs zwecken 90% der Schwebstoffe unter Verminderung des KMnO<sub>4</sub> um 25, des BSB um 70%. — Bei Abwässern der Apfelweinbereitung ergaben Tropfkörper mit Rücknahme des Ablaufes auch bei höherer Belastung bessere Ergebnisse. (Munic. Engng., sanit. Rec. munic. Motor 124. 323—24. 23/12. 1949.) MANZ. 6038

—, *Forschung über Wasserverschmutzung*. Nach Betriebsverss. in STIVICHAL COVENTRY verschlechterte die Beigabe von 0,4% erschöpften Gaswassers zu häuslichem Abwasser den Ablauf der Tropfkörper merklich. Auf dem mit Gaswasser beaufschlagten Körper bildete sich ein mehr als doppelt so starker u. rasch anwachsender braunschwarzer Algenbewuchs. — Nach dem Verf. von GEHM bzw. REIDL können bei 15—20° Beizereiblaugen mit 0,7—0,5% freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem von unten nach oben mit 117 m/h durchflossenen Kalksteinbett von 305 mm Höhe u. 25 mm Korngröße ohne Ausscheidung von Gips oder Fe-Salzen neutralisiert werden. Die ohne Ausscheidungen neutralisierbare Säurekonz. erhöht sich mit fallender Temp. der Ablauge. Das durch zu hohe Säurekonz. unwirksam gewordene Kalksteinbett kann durch Behandlung mit Ammoniumacetat, Natriumthiosulfat oder Na-Hexametaphosphat wieder aktiviert werden. Sollen auch die Fe-Salze entfernt werden, so empfiehlt es sich, zur Erzielung einer gut absetzbaren u. wasserarmen Flockung mit NaOH, Ätzkalk oder CaCO<sub>3</sub>-Schlamm bei pH 6,0—7,5 zu neutralisieren, dann langsam u. in kleineren Mengen Luft durchzuleiten; dabei wird Gesamtluftbedarf u. Schlammvol. geringer. (Coke and Gas 12. 26—28. Jan. 1950.) MANZ. 6042

—, *Die Verwertung des Schlammfalls in Wasserwerken*. Ergebnis einer Umfrage in engl. Wasserwerken. Der in Flockungsanlagen anfallende Schlamm hat infolge seines hohen Fe- u. Al-Geh. keine Düngerwrkg. u. wird meist in Becken entwässert, getrocknet u. vergraben. Der in Grundwasserenteisungsanlagen anfallende, stark Fe-haltige Schlamm hat für Gasentschwefelung an Stelle von Raseneisenerz noch keinen Eingang



gefunden. Bei Kalkungsanlagen empfiehlt es sich, den bei der Bereitung der Kalkmilch usw. anfallenden Rückstand von dem in den Fällungsbecken anfallenden Schlamm mit bis zu 94%  $\text{CaCO}_3$  getrennt zu halten, der zweckmäßig auf Schlammtrockenbeeten in Anlehnung an die Praxis der Klärwerke entwässert u. als Dünger, Ausgangsmaterial für Füllmaterial für Reifen, zur Neutralisierung saurer Abwässer usw. verwendet wird. In größeren Werken ist auch eine Wiederverwendung nach Aufarbeitung auf Branntkalk möglich; um die Anreicherung von  $\text{MgO}$  u. die damit verbundene Behinderung zu vermeiden, ist die Behandlung auf Zentrifugen u. die Entw. geeigneter Kalköfen von Wichtigkeit. (Civil Engng. publ. Works Rev. 44. 500—07. Sept. 1949.) MANZ. 6046

American Cyanamid Co. (Erfinder: William Arthur Blann), V. St. A., *Entkieseln von Wasser*. Der Si-Geh. des W. wird durch Zugabe eines lösl. Alkalifluorids ( $\text{NaF}$ ) in Kieselfluorwasserstoffsäure ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) bzw. deren Alkalisalz verwandelt. Danach wird das W. nacheinander durch einen Kationen- u. durch einen Anionenaustauscher (beide bes. auf Kunstharzbasis) geschickt. Der Lauf durch derartige Austauscherepaare kann erforderlichenfalls (mehrmals) wiederholt werden. Es empfiehlt sich, von vornherein den Gesamtgeh. des W. an ionisierbaren Salzen auf ca. 1% zu erhöhen, da dann das Verf. am wirksamsten ist. Man erhält ein dem dest. W. vergleichbares, gereinigtes Wasser. (F. P. 953 094 vom 3/9. 1947, ausg. 30/11. 1949. A. Prior. 7/9. 1946.) SCHREINER. 6017

## V. Anorganische Industrie.

Linde Air Products Co., O., übert. von: Leslie G. Jenness, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Sauerstoff*. Bei dem Verf. nach TESSIL DU MOTAY:  $\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{MnO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  wird ein Manganat benutzt, das durch Erhitzen (auf ca. 1000°) von Alkali- oder Erdalkalioxyden, -hydroxyden oder -carbonaten mit einem  $\text{O}_2$ -ärmeren Manganoxyd als  $\text{MnO}_2$  erhalten wird. (A. P. 2 486 530 vom 3/7. 1942, ausg. 1/11. 1949.) BRÄUNINGER. 6083

International Minerals & Chemical Corp., New York, übert. von: William E. Burke und William A. Smith, Carlsbad, N. Mex., und Paul D. V. Manning, Gleucoo, Ill., V. St. A., *Herstellung von Magnesiumchlorid*. Eine wss. Lsg., die neben  $\text{Mg}$ - u.  $\text{Cl}$ -Ionen noch unerwünschte  $\text{K}$ -,  $\text{Na}$ - u.  $\text{SO}_4$ -Ionen enthält, läßt man eindampfen. Bei ca. 60° (in der Lsg. sind ca. 80 Mol  $\text{MgCl}_2$  auf 1000 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  vorhanden) krist. Langbeinittkristalle ( $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) aus. Man trennt sie ab u. dampft weiter ein, bis die  $\text{Mg}$ -Ionenkonz. wieder ca. 80 Mol  $\text{MgCl}_2$  auf 1000 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Bei ca. 70° bilden sich dann Kieseritkristalle ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Diese trennt man ab u. führt sie in die 1. Verdunstungszone zurück, wobei sie wieder gelöst werden. Zu der Mutterlauge, aus der die Kieseritkristalle eben abgetrennt sind, gibt man eine  $\text{KCl}$ -Lsg. u. läßt erneut eindampfen. Schon bei 25° bilden sich Carnallitkristalle ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Diese werden bei verhältnismäßig niedriger Temp. in W. gelöst, so daß sich jetzt  $\text{KCl}$ -Kristalle in einer  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. bilden. Man entfernt sie u. konz. die  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Dabei scheiden sich noch Carnallitkristalle aus, die wieder abgetrennt werden. Aus der Endlauge gewinnt man zum Schluß reines  $\text{MgCl}_2$ . — Beispiel mit Zeichnung. (A. P. 2 479 001 vom 29/5. 1944, ausg. 16/8. 1949.) NEBELSIEK. 6131

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Miroslav W. Tamele, Oakland, Vanan C. Irvine, Richmond, und James F. Mahar, Berkeley, Calif., V. St. A., *Besichtigen von Alkali aus Tonerde*. Aluminiumhydrat, welches durch Alkali verunreinigt ist, wird in erster Verfahrensstufe calciniert, um den Wassergeh. auf ca. 6—14% zu red., anschließend mit einer Lsg., z. B.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , bei Zimmertemp. ausgewaschen, um den Alkaligeh. auf ca. 0,07% herunterzudrücken. Weiterhin wird mit W. ausgewaschen, getrocknet u. erneut mehrere Stdn. lang auf ca. 700° erhitzt. Man erhält eine  $\gamma$ -Tonerde, verwendbar zur Herst. von Molybdänoxid-Tonerde-Katalysatoren. — Beispiel: Natriumaluminatlg. wird calciniert bis zum Wassergeh. von 6%, dann mit einer 0,1-mol.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. bei Zimmertemp. ausgewaschen, bis der Alkaligeh. von 0,33% auf 0,07% red. ist. Dann wird mit W. ausgewaschen, getrocknet u. schließlich auf 700° 6 Stdn. lang erhitzt. Die Tonerde liegt dann in  $\gamma$ -Form vor. Man trägt sie in eine Ammonmolybdatlg. (12,9% Mo) bei Raumtemp. ein. Den Nd. trocknet man bei 120° u. erhitzt 2 Stdn. lang auf 500°, um das Ammonmolybdat in Molybdänoxid überzuführen. Der so entstandene  $\text{MoO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator enthält 6,09% Molybdän. (A. P. 2 478 675 vom 15/2. 1943, ausg. 9/8. 1949.) NEBELSIEK. 6135

Reymersholms Gamla Industri Aktiebolag, Schweden, *Umgestaltung von geschmolzenem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  in feste handliche Stücke*. Die geschmolzene M. wird bei einer Temp. von 105—115° in ein Abkühlungsbecken gegossen, in dem sie unter Zuhilfenahme eines Kühlmittels zu einem zusammenhängenden Barren erstarrt. Am Boden des Beckens



befindet sich ein Netz von herausragenden Rippen, wodurch sich im erstarrten Barren Rillen bilden. Der Barren wird nach dem Erstarren auf eine feste Platte gestürzt, er springt in feste, gleichmäßige Stücke auseinander. (F. P. 954 757 vom 29/10. 1947, ausg. 30/12. 1949.)

BEWERSDORF. 6135

Lorentz Angell Conradi, Ole Georg Gjösteen und Harald Wesenberg, Ardalstangen, Norwegen, *Gewinnung von Phosphor und Calciumaluminatschlacke aus Phosphor und aus Aluminiumoxyd enthaltenden Stoffen*. Ein Ca-Phosphat enthaltender Stoff, z. B. Apatit, u. ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltender Stoff, z. B. Wawellit, die beide noch Verunreinigungen von mindestens einem der Elemente F oder Alkalimetall enthalten, werden mit Koks gemischt. Zu dieser Mischung wird ein 3. Stoff, z. B. CaF<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in solcher Menge hinzugefügt, daß in der Endmischung das Verhältnis F:Alkalimetall (1,0—1,1):1 ist. Beim Erhitzen dieser M. auf genügend hohe Temp., z. B. bis zum Schmelzen, werden der gesamte P u. das gesamte Alkalifluorid verflüchtigt. Es verbleibt eine Ca-Aluminatschlacke, die durch Rekristallisation des Dicalciumaluminats aufgelockert ist u. aus der das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Auslaugen gewonnen werden kann. Wird das Molverhältnis F:Alkalimetall (1,0—1,1):1 nicht eingehalten, sondern ist weniger F vorhanden, als zur Bindung des Alkalimetalls erforderlich ist, entsteht eine dichte Schlacke, die nicht auslaugbar ist. (A. P. 2 488 078 vom 6/2. 1948, ausg. 15/11. 1949. Can. Prior. 19/9. 1946.)

MEYER-WILDHAGEN. 6135

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Nickel- oder Kobaltcarbonyl*. Auf Ni- oder Co-Salze läßt man unter Druck u. bei erhöhter Temp. CO in Ggw. von W., einer Schwefelverb. u. eines alkal. reagierenden Stoffes, wie wss. NH<sub>3</sub>-Lsg., einwirken. Beispiel: 240 (Teile) krist. CaCl<sub>2</sub>, gelöst in 250 W., werden mit einer Lsg. von 48 krist. Na<sub>2</sub>S u. 180 20%ig. wss. NH<sub>3</sub>-Lsg. versetzt, das Gemisch 20 Stdn. lang bei 150° unter einem CO-Druck von 150—200 atü im drehbaren Autoklaven behandelt, dann abgekühlt u. angesäuert. — 110 krist. Kobaltcarbonyl. (Schwz. P. 263 642 vom 21/2. 1947, ausg. 1/12. 1949.)

NEBELSEK. 6141

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

A. Hübler, *Die Malmittel und ihre Bedeutung für den Glasmaler*. Die Malmittel bewirken festes Auftrocknen der Farben der verschied. Techniken der Glasmalerei vor dem Einbrennen u. dürfen keine Erscheinungen zeigen, durch die die fertige Malerei fehlerhaft wird (Abblättern, Porigwerden usw.). W., mit Gummi arabicum oder Glycerin, Terpentinöl verschied. Reinheitsgrade u. flüchtige mineral. Öle (Testbenzin, Sangajol) als Ersatzmittel werden auf ihre Brauchbarkeit untersucht u. ihre wichtigsten Werte tabellar. wiedergegeben. Nelken-, Rosmarin- u. Lavendelöl, Kopaiva- u. Perubalsam, Elemi- u. Dammarharz sowie Kolophonium als evtl. Ersatz dafür werden ebenfalls besprochen. Auf die bei ihrer Verwendung auftretenden Fehler wird hingewiesen. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 47—50. 5/2. 1950.)

KÜHNERT. 6188

Saueressig, *Keramik als Wissenschaft und Grenzgebiet*. Es wird eine stärkere wissenschaftliche Durchdringung der keram. Technik gefordert. Bereits die Rohstoffe bedürfen der chem. Überwachung. Als bes. wirtschaftlicher Rohstoff wird Eruptivgestein empfohlen. Die Kaolinqualität muß verbessert werden. Kolloidchem. Erkenntnisse bedürfen dringend der Berücksichtigung. Die Mitverwendung von Metallpulvern eröffnet neue Möglichkeiten einer Metallkeramik. Aus Ersparnisgründen sollten neuere Brennvorf. bei 100—500° bevorzugt werden. Hochwertige Heizmaterialien sind erforderlich. Es werden die brenntechn. Unterschiede zwischen Kaolin u. Ton besprochen. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 29—32. 20/1. 1950.)

OVERBECK. 6206

C. Rochelsberg, *Ton-Trocknungsanlage und deren Brennstoffwirtschaft*. Beschreibung einer Ton-Trockendarre mit großer Beheizungsfläche. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 106—07. 20/3. 1950.)

OVERBECK. 6206

Rudolph Buchkremer, *Elektrotunnelöfen mit Korbförderung in der keramischen Industrie*. (Vgl. C. 1950. II. 93.) Beschreibung der Vorteile (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 122—25. 5/4. 1950. Nürnberg.)

WALCKER. 6210

Walter Kerstan, *Der Einfluß der Zwischenschicht im System Scherben-Unterglasurfarbe-Glasur auf die Rissebildung der Glasur*. An einer Feinsteingutglasur traten an den mit Unterglasurfarbe dekorierten Stellen Risse auf. Die Ursache lag darin, daß durch die Unterglasurfarbe die erforderliche Zwischenschicht unterbunden wurde. Der Fehler konnte durch Anwendung einer anderen Farbtype behoben werden. (Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. 74. 29—31. Febr. 1950. Frankfurt a. M.)

STEINER. 6212

Johann Krause, *Für den Praktiker: Anhaltspunkte zum Problem der Haarrissefreiheit*. Die Hauptursache für das Auftreten von Haarrissen liegt in der verschied. Aus-



dehnung von Glasur u. Scherben, die Spannungsunterschiede zwischen beiden bedingt. Um sie zu vermeiden, rät Vf., den Ausdehnungskoeff. der Glasur so klein zu wählen, daß diese auf dem Scherben unter Druckspannung zu stehen kommt. Damit eine Glasur, die unter Zugspannung steht, in eine solche unter möglichst großer Druckspannung stehende umgewandelt werden kann, muß durch Austausch der Glasurkomponenten mit hohem Ausdehnungskoeff. gegen solche mit kleinerem der Gesamtausdehnungskoeff. der Glasur erniedrigt werden. Vf. führt an Hand von Rechenbeispielen aus, wie dies zu erreichen ist u. weist darauf hin, daß bes. die Umwandlung von Quarz in Tridymit u. Cristobalit sich günstig auf die Haarrisselfreiheit auswirkt. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 85—88. 5/3. 1950.)  
WALCKER. 6212

Hans Kohl, *Die Materialprüfung keramischer Oberflächen, Farben und Überzüge*. Beschreibung bewährter Prüfverf. zur Messung von Teilchengröße, Farbe, Trübung, Glanz u. Schichtstärke keram. Oberflächen u. ihrer Bestandteile. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 101—04. 20/3. 1950. Frankfurt a. M., Keram. Labor. der Degussa.)  
OVERBECK. 6212

A. Dietzel und R. Boncke, *Über Titandioxyd und seine Wirkung in Emails, Gläsern und Glasuren*. 5. Mitt. *Titandioxyd in Schwarzemails*. (4. vgl. C. 1943. II. 161.) Als nach Zusatz von  $TiO_2$  bei einem bor- u. tonhaltigen Schwarzemail Farbaufhellungen aufgetreten waren, wurde gefunden, daß dies auf zu hohem Geh. an  $Al_2O_3$  beruht. Nach dessen Verminderung war der Fehler behoben. Bei borfreien Schwarzemails treten diese Störungen nicht auf. Die Farbvertiefung von FeO durch  $TiO_2$  zur Schwarzfärbung von Emails gelang nicht. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 82. 44. 5/11. 1949. Ostheim v. d. Rhön, Max Planck-Inst. für Silicatiforsch.)  
OVERBECK. 6212

Pieter Maarten de Wolff und Léone Walter-Lévy, *Struktur und Formel einiger Bestandteile des Sorel-Zementes*. Nachst. Mg-Salze werden dargestellt u. untersucht: 1.  $MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$ : Man gibt eine 0,25 mol.  $Mg(HCO_3)_2$ -Lsg. tropfenweise in eine sd. Lsg. von 1000 g  $MgCl_2$  in 200 cm<sup>3</sup> W., wäscht den Nd. mit A. u. Ae. u. trocknet ihn an der Luft. Die Analyse ergibt:  $Cl_2 : Mg \sim 1:4$ ;  $CO_3 : Mg \sim 2:4$ ;  $H_2O : Mg \sim 7:4$ ; D. 1,919; die Verb. krist. nach dem rhomboedr. System. Die Formel lautet:  $Mg_3(OH)ClCO_3$ . — 2.  $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ . Man läßt eine beim Sieden mit MgO gesätt. 3,5 mol.  $MgCl_2$ -Lsg. bei Zimmertemp. krist., wäscht die nach 1 Monat erhaltenen Kristalle mit A. u. Ae. u. trocknet sie an der Luft. Die Analyse ergibt:  $Cl_2 : Mg \sim 1:4$ ;  $H_2O : Mg = 11:4$ ; D. 1,859. Die Verb. krist. nach dem triklinen System. Die gefundene u. die berechnete D. stimmen nur dann überein, wenn man annimmt, daß das Elementargitter die Hälfte des durch die Formel mit 8 Mol W. wiedergegebenen Gewichts enthält. Daher ist die Formel:  $Mg_3(OH)_3 \cdot Cl \cdot 4H_2O$ . — 3.  $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ : Man läßt die Verb. in 48 (40 Stdn.) bei 2° (25°) aus einer 2,6 (3) mol.  $MgCl_2$ -Lsg., die 0,17 (0,2) Mol MgO enthält, auskrist., wäscht sie mit A. u. Ae. u. trocknet sie an der Luft. Die Analyse ergibt:  $Cl_2 : Mg \sim 1:6$ ;  $H_2O : MgO = 13:4$ ; D. 1,883 (1,888). Die Verb. krist. nach dem monoklinen System. Auch das Elementargitter dieser Verb. kann nur die Hälfte des durch die Formel mit 8 Mol W. wiedergegebenen Gewichts enthalten. Die Formel lautet daher:  $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 1232—34. 5/12. 1949.)  
WESLY. 6222

R. Busse, *Verbesserung des Frischbetons durch Überschall?* Vf. regt die Entlüftung des Frischbetons durch Ultraschall an Stelle des Rüttelns an. (Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. 74. 37. Febr. 1950. Berlin.)  
STEINER. 6224

A. Kruis und H. Späth, *Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Gipsstechnologie*. Ausgehend von den Gipsforschungen von LAVOISIER (1768), GAY-LUSSAC (1829), LE CHATELIER (1887), SCHOTT (1871), VAN'T HOFF (1903), CHASSEVENT (1926), BUDNIKOFF (1928) u. a. geben Vf. eine eingehende Darst. der Wechselwrkg. der Komponenten  $CaSO_4$  u. Wasser. Die Eig. als Bindemittel erhält der Gips durch die mögliche Bldg. verschied. Verbindungstypen: *Dihydrat* (Gips)  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (Mol.-Gew. 172,17, Kristallwassergeh. 20,93%), *Halbhydrat* ( $CaSO_4$ )<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Mol.-Gew. 290,30, Kristallwassergeh. 6,21), *γ-Anhydrit* (von VAN'T HOFF als „lösl.“  $CaSO_4$  oder „lösl.“ Anhydrit, von D'ANS als Halb-anhydrit bezeichnet)  $\gamma$ - $CaSO_4$  (Mol.-Gew. 136,14), *β-Anhydrit* („schwer lösl.“ oder „unlösl.“ natürlicher Anhydrit)  $\beta$ - $CaSO_4$  u. *α-Anhydrit* (Hochtemperaturanhydrit)  $\alpha$ - $CaSO_4$ . Es werden unter Heranziehung des GIBBSschen Phasengesetzes die Stabilitätsbedingungen dieser Formen, ihre Umwandlungspunkte an Hand der Löslichkeitskurven (Löslichkeit über Temp.) u. das technolog. Verh. der verschied. Modifikationen eingehend erörtert. Schließlich wird eine Übersicht über die Handelsgipse (Tabelle) mit von Vf. neu vorgeschlagenen Typenbezeichnungen gegeben. Ein Anhang bringt die Strukturbeschreibung der  $CaSO_4$ -Hydrate u. -Modifikationen. — 27 Literaturzitate. (Zement-Kalk-Gips 2. 209—15. Nov. 232—37. Dez. 1949. München u. Windsheim, Mittelfranken.)  
GEBAUER. 6226



K. Alberti, *Beitrag zur Erforschung der Erhärtung von Weißkalkmörtel*. Zur Klärung der Frage, ob die Erhärtung einer Carbonat-, Silicat- oder Kolloidbildg. zuzuschreiben ist, führte Vf. Erhärtungsverss. an zylindr. Prüfkörpern in  $\text{CO}_2$  bei verschied. Luftfeuchtigkeiten aus. Das Fortschreiten der Carbonatierung wurde durch Auftropfen von 2%ig. Phenolphthaleinslg. in W.-A. (1:2) auf die in der Längsachse aufgespaltenen Probekörper sowie durch quantitative  $\text{CO}_2$ -Best. ermittelt. Außerdem wurde die Änderung der Druckfestigkeit verfolgt. Auf Grund der Versuchsergebnisse scheidet eine Rk. zwischen dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. der Kieselsäure des Zuschlagstoffes aus. Die festgestellten hohen Mörtelfestigkeiten u. die Festigkeitszunahme mit fortschreitender Carbonatierung beweisen, daß die Verfestigung im wesentlichen auf einer Carbonaterhärtung beruht. Der relative Feuchtigkeitsgeh. der umgebenden Luft hat einen großen Einfl. auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u.  $\text{CO}_2$ . Die Mörtelfestigkeit wird durch den Bindemittelgeh. u. die Hohlräumigkeit des Zuschlagstoffes beeinflusst. (Zement-Kalk-Gips 3. 25—30. Febr. 1950. Braunschweig, TH, Inst. für Baustoffkunde u. Materialprüfung.) FORCHE 6226

F. Keil, *Betonsteinherstellung bei niedrigen Temperaturen*. Verwendung erwärmten Anmachwassers u. lufttrockener, längere Zeit im Fertigungsraum lagernder Zuschlagstoffe ermöglichen neben Benutzung eines schnell erhärtenden Zements der Zuschlagstufe Z. 325 die Betonsteinherst. bei niedrigen Temperaturen. Die frischen Formlinge sind vor dem umlaufenden kalten Luftstrom geschützt zu lagern. (Betonstein-Ztg. 1950. 52—53. März. Düsseldorf, Forschungsinst. der Zementindustrie.) STEINER. 6228

Joachim Endell, *Kohlenaschen. Ein Rohstoff für die Industrie der Steine und Erden*. Der mineral. Aufbau u. die chem. Zus. von ton-, gips- u. kalkhaltigen Kohlenaschen, ihr Anfall u. ihre Abscheidung werden beschrieben. Die Verwendungsmöglichkeiten in der Baustoffindustrie u. als chem. Rohstoff werden nach den neuesten Erkenntnissen besprochen. (Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. 74. 1—7. Jan. 1950. Bad Grund.) STEINER. 6228

Th. Schauer, *Optische Schnellbestimmung kleiner Mengen  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$* . Die bei  $\text{Ca}$ -u.  $\text{S}$ -Bestimmungen entstehenden feinteiligen u. schwerfiltrierbaren Fällungen von  $\text{Ca}(\text{COO})_2$  u.  $\text{BaSO}_4$  werden nicht filtriert, sondern es wird eine Spindel in das die suspendierte Fällung enthaltende Becherglas getaucht u. der Abstand von der Wandung gemessen, bei dem die Spindel gerade noch von der Seite her erkennbar ist. — Beschreibung der App. Das Verf. ist bei Schnellanalysen für Näherungswerte brauchbar. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 82. 45—47. 5/11. 1949.) OVERBECK. 6248

Rudolf Hayden, *Neue Versuche zur Bestimmung des freien Kalkes im Portlandzement*. Das beschriebene Verf. zur Best. des schädlichen  $\text{CaO}$  in Zementklinker beruht darauf, daß bei der Behandlung des Klinkermehls mit wss. A. nur der freie Kalk, nicht jedoch die anderen Klinkerminerale hydratisiert werden. Aus der Zunahme des Glühverlustes gegenüber unbehandeltem Klinkermehl läßt sich der Geh. an freiem Kalk berechnen. — 2—3 g Klinkerpulver werden mit  $48 \text{ cm}^3$  A. oder Methanol u.  $2 \text{ cm}^3$  W. im Wasserbad am Rückflußkühler 3 Stdn. lang gekocht, heiß durch eine Glasritennutsche filtriert, mehrmals mit absol. A. ausgewaschen u. bei ca.  $120^\circ$  getrocknet. Von dem so behandelten Material wird der Glühverlust bestimmt. Die Differenz zwischen dem gefundenen Glühverlust u. dem der unbehandelten Probe multipliziert man mit 3,111 u. erhält so den Geh. des Klinkermehls an freiem  $\text{CaO}$ . Zur Best. des  $\text{CaO}$  im fertigen Zement wird der störende Gips zuvor durch Erhitzen auf  $180$ — $200^\circ$  in Anhydrit übergeführt u. die nach vorst. Verf. behandelte Probe vor der Best. des Glühverlustes wiederum auf  $180$ — $200^\circ$  erhitzt. Die Differenz zwischen diesem Glühverlust u. dem des ebenfalls bei  $180$ — $200^\circ$  getrockneten Zementes ergibt dann das von dem freien  $\text{CaO}$  gebundene Wasser. (Zement-Kalk-Gips 3. 36—38. Febr. 1950. Gmunden, Ober-Österr., Gmündener Portlandzementfabrik Hans Hatschek.) FORCHE 6252

L'Électro Réfractaire, Seine, Frankreich, *Feuerfeste Körper mit großer Widerstandsfähigkeit gegen Glasschmelzen usw.* aus 15—60(%)  $\text{ZrO}_2$ , 10—60  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mehr als 10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5—25  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. ca. bis 4  $\text{SiO}_2$ . Der Geh. an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist stets niedriger zu halten als die Summe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Im Verlauf der Schmelze wird  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  weitergehend zu  $\text{FeO}$  red., ein bestimmter Teil durch die Elektroden zum metall. Eisen. Das elektr. Schmelzen verläuft in der für feuerfeste Körper üblichen Form. Nach dem Einbringen der M. in die Form u. Erkalten haben sich im feuerfesten Körper krist. Phasen aus  $\text{ZrSiO}_4$ , einer festen Verb. von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ — $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  u. von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet. Die feuerfesten Körper sind korrosionsfest u. in der Hitze in oxydierender oder neutraler Atmosphäre stabil. (F. P. 952 854 vom 10/9. 1947, ausg. 25/11. 1949.) BEWERSDORF. 6175

Libbey-Owens-Ford Glass Co., Toledo, O., übert. von: William H. Colbert und Arthur R. Weinreich, Brackenridge, Pa., und Willard L. Morgan, Columbus, O., V. St. A., *Herstellung von Metallspiegeln*. Um auf eine glatte  $\text{SiO}_2$ -haltige Unterlage, z. B. aus Glas,



Porzellan, Quarz, Glimmer oder dgl. feststehende Metallspiegel aufbringen zu können, wird die Unterlage vor dem Auftragen des Spiegelmetalls mit einer äußerst dünnen durchsichtigen Haftschrift aus einer Metallverb. bedeckt. Zur Herst. der Haftschrift können Metalloxyde, -sulfide, -sulfate oder -halogenide verwendet werden. — Abbildungen. (A. P. 2 482 054 vom 24/6. 1944. ausg. 13/9. 1949.) H. HOFFMANN. 6203

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Kermit H. Ballard, Perth Amboy, N. J., V. St. A., *Goldverbindung für keramische Dekore*. Eine wss. Goldchloridlg., die 75—125 (Teile) Gold in 225 Lsg. enthält, wird in Mischung mit 200—600 Terpen oder Pinenmercaptan einige Stdn. bei 40—100° gehalten, ein Verdünnungsmittel, wie Äthylacetat oder Aceton, kann zugegen sein. Es fällt eine harzartige, klebrige M. aus, die als Terpen-Goldmercaptid angesehen wird. Das Mercaptid wird von der Fl. befreit u. getrocknet. Es bildet eine hellfarbige M., die in äther. Ölen gelöst u. mit den gebräuchlichen Flußmitteln versetzt, z. B. als Glanzgoldlg., zum Dekorieren von keram. Gegenständen u. Glas, verwendet wird. Die Lsg. kann 7—27% Gold enthalten. (A. P. 2 490 399 vom 13/9. 1947. ausg. 6/12. 1949.) REINHART. 6213

Metal & Thermit Corp., New York, N. Y., übert. von: William W. Coffeen, Union, und Ralph R. Danielson, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Säurebeständige, weißgetrübbte Emaillefrille*. Die Fritte enthält als Trübungsmittel Ba-Antimonate, z. B. BaO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5BaO·3Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder 3BaO·2Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Das Trübungsmittel verbessert die Säurebeständigkeit des Emails u. besitzt trotzdem die gleiche Trübkraft wie die üblichen Mittel. Die Fritte ist z. B. folgendermaßen zusammengesetzt: 14,7 (Gewichtsteile) Na<sub>2</sub>O, 2,5 CaO, 4,2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 39,6 SiO<sub>2</sub>, 5,9 TiO<sub>2</sub>, 2,6 F<sub>2</sub>, 18,8 PbO, 3,9 BaO u. 8 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (A. P. 2 492 523 vom 20/1. 1948. ausg. 27/12. 1949.) MARKHOFF. 6213

United Aircraft Corp., East Hartford, Conn., und Ethyl Corp., Detroit, Mich., übert. von: Chester R. Austin, Columbus, O., und Edwin J. Rogers, Troy, N. Y., V. St. A., *Keramische Masse*. 92,5—98(%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5—3,0 CaO, in der Form von 3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,75—3,0 TiO<sub>2</sub> u. soviel SiO<sub>2</sub> u. einen Gesamtgeh. von 1,5—4,5 SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> zu ergeben, werden in Ggw. von gebräuchlichen Plastifizierungsmitteln, z. B. einem Ammoniumalginat, u. Feuchtigkeit, gemischt, geformt, getrocknet u. bei ca. 1680° gebrannt. Die gesinterten Erzeugnisse eignen sich als Zündkerzensteine, Tiegel, Schutzrohre für Pyrometer, Spinn- u. Verbrennungsdüsen. Schliffbild. (A. P. 2 494 276 vom 16/11. 1944. ausg. 10/1. 1950.) REINHART. 6219

Master Builders Co., Cleveland, O., übert. von: Donald R. MacPherson, University Heights, Wesley G. France, Columbus, und Fred M. Ernsberger, Ada, O., V. St. A., *Zementmischung*. Hydraul. Zemente werden mit 0,01—0,6% eines aus Sulfitablauge gewonnenen Rückstandes, der im wesentlichen aus Lignin besteht, vermischt. Zur Gewinnung dieses Rückstandes wird die Sulfitablauge dialysiert, so daß, ohne die Konz. der Lauge zu ändern, aus ihr die wasserlösl. Bestandteile entfernt werden. Aus derartigen Zementmischungen lassen sich verhältnismäßig wasserarme Mörtelmischungen von hoher Plastizität erzeugen, die nach dem Erhärten auch erhöhte Festigkeiten aufweisen. (A. P. 2 485 102 vom 29/11. 1945. ausg. 18/10. 1949.) H. HOFFMANN. 6233

Stancal Asphalt & Bitumuls Co., San Francisco, Calif., übert. von: Walter D. Buckley, Berkeley, und Paul E. McCoy, San Francisco, Calif., V. St. A., *Wasserdichte Mörtelmischung*. Aus Portlandzement, Gips oder dgl. Bindemitteln hergestellte Mörtel werden mit einer 50—70%ig. Emulsion eines wasserunlös. thermoplast. Stoffes, wie Petrolasphalt, Naturasphalt, Paraffinwachs, Kohlenteer, Kohlenteerpech, Stearinpech, synthet. Harzen oder dgl. vermischt. Die Emulsion wird mit Hilfe eines reinen Ligninderiv., das aus den Ablagen der Sulfatcellulosefabrikation gewonnen wird, als Emulgierungs- u. Stabilisierungsmittel hergestellt u. ist frei von wasserlösl. Alkalimetallsalzen u. organ. Verb. mit niedrigem Mol.-Gewicht. Sie weist einen p<sub>H</sub>-Wert zwischen 4,0 u. 7,5 auf u. wird beim Vermischen mit den Mörtelstoffen nicht gebrochen. (A. P. 2 483 806 vom 18/9. 1946. ausg. 4/10. 1949.) H. HOFFMANN. 6227

Pittsburgh Corning Corp., Allegheny County, Pa., übert. von: Walter D. Ford, Port Allegany, Pa., V. St. A., *Herstellen von porigen Leichtkörpern*. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> enthaltende Gesteine, wie Feldspat, Albit, Nephelin, Syenit, werden zu Pulver zerkleinert, mit 0,1 bis 2(%) Kohle u. 0,1—5 eines gasabgebenden Mittels, wie CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in feinverteiltem Zustand, evtl. unter Zusatz eines alkalireichen Schmelzmittels, vermischt, in Formen gefüllt u. bei Temp. von 800—1000° bis zum Erweichen u. Aufblähen der M. erhitzt. Nach langsamem Abkühlen werden Körper von sehr niedrigem Raumbgewicht erhalten, die z. B. als Wärmeisoliermittel u. Schwimmer für Netze u. Füllung von Rettungsflößen geeignet sind. (A. P. 2 485 724 vom 21/12. 1945. ausg. 25/10. 1949.) REINHART. 6229

Benjamin M. King jr., Evansville, Ind., V. St. A., *Herstellung von Kunststeinformlingen mit Zellenstruktur*. Eine Mörtelmischung aus einem hydraul. Bindemittel, der ein gas-



erzeugender Stoff, z. B. Al-Pulver, beigemischt ist, wird in einer Form der Einw. eines elektrost. Feldes ausgesetzt. Hierdurch wird in der Kunststeinmasse Wärme erzeugt, die die Gas-Rk. in Gang bringt. — Zeichnung. (A. P. 2 485 742 vom 3/3. 1948, ausg. 25/10. 1949.) H. HOFFMANN. 6229

Carl Hauser, Steffisburg, Schweiz, *Bauelement*. Ein Gemisch aus 40 (Teilen) Tuff, 40 Holzspänen u. 20 Zement wird nach dem Anfeuchten mit W. in eine Form gestampft u. gepreßt. Die Holzspäne werden zuvor mit einer 2—3% ig. wss.  $\text{CuSO}_4$  vorbehandelt. Specksteinpulver kann der M. zugesetzt werden; dgl. kann zum Anfeuchten an Stelle von W. eine 5—6% ig. Kalkmilch benutzt werden, wodurch die Säurebeständigkeit erhöht werden soll. (Schwz. P. 261 579 vom 14/1. 1948, ausg. 17/10. 1949.) H. HOFFMANN. 6229

Norton Co., Worcester, übert. von: Robert H. Hunter und Wallace H. Friberg, Auburn, Mass., V. St. A., *Diamantschleifkörper*. Diamantpulver u. Eisenpulver werden gemischt u. die Mischung in Formen gepreßt, die unter Pressung in oxydierender Atmosphäre auf mindestens  $540^\circ$  erhitzt werden, um soviel Eisen in Eisenoxyd, z. B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , überzuführen, daß es wenigstens 50 Vol.-% des Preßkörpers ausmacht. Als oxydierende Atmosphäre kann Luft oder Wasserdampf benutzt werden. Der Mischung kann Graphit oder Pulver von Nickeleisenmetallen zur Verbesserung der Bearbeitbarkeit zugesetzt werden. Gegebenenfalls wird der Mischung ein organ. Bindemittel zugegeben, das später ausgebrannt wird. Ein Teil des Eisens kann in metall. Form in der M. erhalten bleiben. — Schlibbild. (A. P. 2 495 257 vom 18/6. 1947, ausg. 24/1. 1950.) REINHART. 6239

Norton Co., Worcester, Mass., übert. von: Reinhold A. Schaefer, Rocky Hill, Conn., V. St. A., *Diamantschleifkörper*. Zur Verhinderung der Oxydation der Diamantkörner wird als Bindemittel ein gepulvertes Bleiborsilicatglas verwendet, das aus 20—55 (%) Kieselsäure, 10—40 Borsäure u. 15—55 Bleioxyd besteht u. bei Temp. zwischen  $500$  bis  $750^\circ$  erweicht. Die Oxydationstemp. des Diamant liegt oberhalb  $750^\circ$ . Die aus dem Gemisch aus Glas u. Diamantkörnern geformten u. unter  $750^\circ$  gebrannten Schleifkörper haben eine Volumporosität unter 15%. (A. P. 2 495 606 vom 3/8. 1948, ausg. 24/1. 1950. Can. Prior. 28/5. 1946.) REINHART. 6239

Norton Co., Worcester, Mass., übert. von: Reinhold A. Schaefer, Rocky Hill, Conn., V. St. A., *Diamantschleifkörper*. Durch Zusammenschmelzen eines Gemisches aus 25 bis 60 (%)  $\text{SiO}_2$  u. 40—70 Bleioxyd wird eine Fritte hergestellt, die zwischen  $500$ — $750^\circ$  erweicht. Nach Feinmahlen wird diese Fritte mit Diamantkörnern gemischt, die M. geformt u. die Formlinge bei Temp. unter  $750^\circ$  gesintert. Oberhalb  $750^\circ$  tritt Oxydation der Diamantkörner ein. Die Schleifkörper bestehen somit aus einem wasserbeständigen, verglasten Bindemittel u. nichtoxydiertem Diamant, der infolgedessen scharfe Schleifkanten besitzt. (A. P. 2 495 607 vom 3/8. 1948, ausg. 24/1. 1950. Can. Prior. 28/5. 1946.) REINHART. 6239

Pierre Gilard, *Traité de physico-chimie des silicates*. T. III: Les silicates dans l'industrie. Argiles, produits céramiques, ciments et laitiers. Bruxelles: Les Etudes des composés siliceux. 1949. (307 S.) fr. 300.— L. E. Millenet, *Manuel pratique de l'émaillage sur Métaux*. Paris: Dunod. 1950. (XVI + 136 S.) fr. 420.— W. A. Thorpe, *English glass*. 2nd edn. A. & C. Black. 1949. (303 S.) s 15.—

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

J. v. Schuylenborgh, *Kationen- und Anionengleichgewichte im Boden*. Vf. vermittelt einen zusammenfassenden Überblick aus 103 Arbeiten der Literatur über die Fragen der Ionen-Aufnahme durch die Pflanze, der Ionen-Absorption, der Festlegung vor allem von K- u.  $\text{PO}_4$ -Ionen im Boden u. der biol. Festlegung u. Mobilisierung von Phosphaten u. Stickstoff. Auf die Bedeutung der großen Nährstoffverluste durch die Auswaschung wird hingewiesen. (Chem. Weekbl. 46. 17—27. 14/1. 1950. Wageningen.) RABUS. 6304

W. Laatsch, *Die Bedeutung der Humusstoffe für Bodengefüge und Pflanzenernährung*. Besprechung der chem. Eigg. der Humin- u. Fulvosäuren u. deren Einfl. auf das Gefüge von Bodentypen. Nur durch den Abbau organ. Stoffe steht der Pflanze eine gleichmäßig fließende N-Quelle zur Verfügung. Die engere Bindung des Ammoniak-N an die Humusstoffe im Stapelmist bewirkt geringere N-Verluste. Die Phosphorsäure wird in gut mit organ. Stoffen versorgten Böden weniger festgelegt u. den Pflanzen in Form von Phytin oder als Kohlenhydrat- oder Nucleotidphosphorsäure leichter zugänglich gemacht. Im humusreichen Boden tragen die zahlreicheren Mikroorganismen zur stärkeren Mobilisierung der Spurenelemente bei, deren Verfügbarkeit für die Pflanze mit Ausnahme von Molybdän durch Kalkung oft sehr eingeschränkt wird. (Z. Acker- u. Pflanzenbau 91. 491—519. Jan. 1950. Kiel, Univ.) RABUS. 6304

H. Trefor Jones, *Magnesia-Kalkstein*. Durch Verss. mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMgO}_2$  u.  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  wurde festgestellt, daß die Wrkg. von Mg-haltigen Kalkdüngern der der



reinen Kalkdünger mindestens gleich kam, wobei gebrannter Mg-Kalk bes. günstig wirkte. (Agriculture [London] 56. 457—61. Jan. 1950. National Agricultural Advisory Service.)

WALCKER. 6304

**Georges J. Salles**, *Rationelle Bedingungen der Verwendung von Kalkdüngern*. Die Anwesenheit größerer Mengen von Kalkdünger im Boden, die für die Erzielung guter Ernten unerlässlich ist, wirkt sich gleichzeitig in einer unerwünschten Beschleunigung der biol. Verbrennung der organ. Materie des Bodens aus. Auf Grund von Überlegungen über die Dissoziation von Ca-Verbb. bei Ggw. von CO<sub>2</sub> u. W. empfiehlt Vf. die Anwendung von schwerlös. Ca-Verbb. als Dünger. (Chim. et Ind. 63. 40—43. Jan. 1950.)

GERHARD GÜNTHER. 6304

**G. D. Kraemer**, *Bekämpfung des großen braunen Rüsselkäfers, Hylobius abietis L., mit Kontaktinsecticiden*. Zur Bekämpfung erwies sich eine 2%ig., besser eine 5%ig. Gesarol-spritzbrühe während 14 Wochen als voll wirksam. E 605f zeigt in 0,2 u. 0,5%ig. Konz. 10 Wochen nach der Spritzung ganz bedeutenden Leistungsabfall. (Forstwiss. Cbl. 69. 22—27. Jan. 1950. München, Inst. für angew. Zoologie.)

DÖHRING. 6312

**B. A. Toms**, *Moskitobekämpfung: Eine Untersuchung natürlicher Oberflächenfilme in ihrer Beziehung zur Ausbreitung von larviciden Ölen auf Wasser*. Die Ausbreitung von larviciden Ölen auf Wasseroberflächen wird durch natürliche schon vorhandene Filme sehr behindert. Die Brauchbarkeit der Öle richtet sich nach ihrem Ausbreitungsdruck, der mindestens 30 dyn/cm betragen soll. (Bull. entomol. Res. 40. 503—10. Febr. 1950.)

LAPP. 6312

**G. G. Mer und S. Davidovici**, *Eine Methode zur Bestimmung der Giftwirkung von Kontaktinsecticiden auf Moskitos und Stubenfliegen*. Die Meth. basiert auf der zahlenmäßigen Ermittlung der Todesziffer u. Überlebenszeit von Moskitos u. Fliegen, die mit mit DDT verschieb. Konz. besprühten Glasplatten (Filmbldg.) in Berührung gebracht werden. (Parasitology 40. 87—92. Jan. 1950, Rosh-Pinna, Hebrew Univ., Malaria Res. Stat.)

OELSSNER. 6312

**Walther Kruehl**, *Mäusebekämpfung im Walde*. An chem. Giftstoffen (Fraßgifte) kommen vor allem Strychnin, Zinkphosphid, BaCO<sub>3</sub>, Tl, F u. Meerzwiebel in Verb. mit Köderstoffen in Betracht. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 4. 69—72. 1/3. 1950.)

DÖHRING. 6312

**Monsanto Chemical Co., V. St. A., Mittel zur Bekämpfung schädlicher Bakterien und Pilze an Pflanzen und Saatgut**. Mischungen aus 0,1—80 bes. 0,1—5 (zur Behandlung von Samen 40—80) Gew.-% der Metallverb. (I) eines 8-Chinolinolates (II), z. B. der Cd-, Mn-, Bi-, Co-, Ni-, bes. der Cu-, Zn- oder Fe-Verb., des 5,7-Dibrom (bzw. Dichlor-)8-chinolinols, von 0,1—10  $\mu$  mittlerer Teilchengröße u. einer festen feinpulverigen Trägermasse z. B. Talkum, Bentonit oder Sojamehl (20—60% Sojamehl bei der Behandlung von Saatgut), die gegebenenfalls ein das Festhaften an den behandelten Pflanzen begünstigendes Klebemittel, z. B. Kalk oder Sojamehl mit geringem Fettgeh. enthält, sind in Gartenbau u. Landwirtschaft zur Bekämpfung von Bakterien u. Pilzen auf Pflanzen, Saatgut u. im Boden, wie Rost, Schimmel, Braunfäule des Pfirsichs, Apfelschorf u. dgl. geeignet. Dabei kann I durch Zusammenbringen einer wss. Lsg. des betr. Metalls u. einer wss. Salzlsg. von II in situ auf den Teilchen der Trägersubstanz niedergeschlagen werden. Es können auch wss. Suspensionen, bes. aus 4,53—2,27 (0,227—0,907) kg I, 378,5 Liter W. mit einem Kleb- u. gegebenenfalls Benetzungsmittel oder Öl in W. Emulsionen aus 45,3—907 g I in 378,5 Liter Emulsion, angewandt werden. Die Mischungen können auch zusammen mit Insecticiden, z. B. Pb-Arsenat oder Dichlorphenyltrichloräthan zur Anwendung kommen. — Eine Suspension aus 1,8 (kg) Kalk u. 0,113—0,566 einer Verb. I in 378,5 Liter W. ist ein wirksames Mittel zur Bekämpfung von Apfelschorf. — Weitere Beispiele. (F. P. 953 845 vom 19/9. 1947, ausg. 14/12. 1949. A. Prior. 5/2. 1947.)

ASMUS. 6313

**Monsanto Chemical Co., V. St. A., Mittel zur Bekämpfung von Pilzen und dergleichen**. Salze von N-Alkyl-N-[2-cyanoalkyl]dithiocarbamidsäuren, bes. Zn-Salze von N-Alkyl-N-2-[cyanoäthyl]-dithiocarbamidsäuren u. Salze, bes. das Zn-Salz, der Äthylen-bis-[N-2-cyanoäthyl]dithiocarbamidsäure werden als Mittel u. Bekämpfung von schädlichen Pilzen auf Pflanzen, Früchten, Holz, Textilien, Leder usw. verwendet. — Aus 53 (Gewichtsanteilen) Acrylonitril u. 50 wss. 60%ig. Äthylendiamin wird bei < 60° Di-[N-2-cyanoäthyl]-äthylendiamin hergestellt. 28,5 davon werden in 300 W. mit 40 wss. 25%ig. NaOH-Lsg. behandelt. Das Reaktionsgemisch wird durch allmähliche Zugabe von 19 CS<sub>2</sub> bei 15—25° in das Na-Salz der Äthylen-bis-[N-2-cyanoäthyl]dithiocarbamidsäure übergeführt. Aus der Lsg. des Na-Salzes fällt beim Vermischen mit einer Lsg. aus 22,6 ZnSO<sub>4</sub> 89%ig. u. 400 W. das Zn-Salz. Dieses bildet ein wirksames Mittel gegen den Brand an Kartoffel- u. Tomatenpflanzen u. wird als Dispersion in einer Konz. von 2,4 kg/m<sup>3</sup> W. zerstäubt. —



Angabe weiterer cyanoalkylsubstituierter Dithiocarbamidsäuren u. weiterer Anwendungsarten. (F. P. 954 286 vom 15/10. 1947, ausg. 21/12. 1949. A. Prior. 1/5. 1947.)

ASMUS. 6313

La Theramo, Frankreich, Seine, *Gegen Insekten und Kryptogamen wirksames Mittel* besteht aus einer feinpulverigen (Sieb 200) Mischung aus 91 (Teilen) Mineral mit 10% S, präcip., 2 Derrispulver (mit 6% Rotenon), 2 Hexachlorcyclohexan u. 5 Cu-Oxychlorid. (F. P. 952 663 vom 3/9. 1947, ausg. 22/11. 1949.)

ASMUS. 6313

United States Rubber Co., V. St. A., *Mittel zur Bekämpfung pflanzenschädigender Parasiten. Durch Halogen substituierte Chinone oder Hydrochinone*, bes. Tetrachlorchinon (I) u. Tetrachlorhydrochinon (II) bzw. dessen Metallverb., auch *Naphthochinone*, bes. *Dichlorverb.*, z. B. 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, sowie Mischungen von I u. II sind zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, Pilzen oder Bakterien geeignet. Eine Mischung aus I u. Di-Na-Phosphat (als Stabilisierungsmittel) wird zum Beizen von Saatgut verwendet. Die wirksamen Stoffe können in fl. Form oder als Pulver, rein oder mit Stoffen wie Kaolin oder Talkum sowie anderen Bekämpfungsmitteln vermischt, angewandt werden. — Angaben über die Wrkg. der genannten Mittel. (F. PP. 952 677 u. 952 678, beide vom 22/7. 1947, beide ausg. 22/11. 1949. A. Prior. 14/10. 1938, 11/7. 1939 u. 13/1. 1942.)

ASMUS. 6313

Jacques Ducloux, La biologie des sols. Coll. „Que sais-je?“. III. Presses univ. de France. 1950. (128 S. m. 11 Fig.) fr. 90,—.

D. P. Hopkins, Chemicals, Humus, and the Soil: A Simple Presentation of Contemporary Knowledge and Opinions about Fertilizers, Manures, and Soil Fertility. London: Faber & Faber, Ltd. 1949. (278 S.) s. 12 d. 6.

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

H. Kalpers, *Dauerformen in NE-Metallgießereien*. In der Weiterentw. keram. Dauerform für Eisen- u. NE-Metallguß wird das BÜSSELMANN-Verf. unter Berücksichtigung der Anfertigung der Dauerformen u. der zu vergießenden Legierungen erörtert. Die Vorteile des Verf. werden an Beispielen geschildert. (Metall 3. 333—34. Okt. 1949.)

FENNEL. 6382

J. D. Fast, *Apparatur zur Herstellung kleiner Proben reinen Eisens, dem bestimmte Mengen von Verunreinigungen zugesetzt werden können*. Es wird eine App. beschrieben, in der Fe im Hochfrequenzofen unter Ar oder im Vakuum geschmolzen werden kann. C wird durch Schmelzen in O<sub>2</sub> entfernt, die letzten O-Spuren durch Schmelzen in H<sub>2</sub>. Eine besondere Vorr. ermöglicht es, diesem geschmolzenen reinen Fe bestimmte Mengen gasförmiger oder fester Verunreinigungen zuzusetzen, um den Einfl. dieser Beimengungen auf die mechan. Eig. des Fe zu untersuchen. (Vgl. auch C. 1950. I. 2330.) (Philips Res. Rep. 4. 370—74. Okt. 1949. Eindhoven.)

SARRY. 6392

—, *Kriechen und Relaxation von Metallen bei hohen Temperaturen*. Zusammenfassender Bericht über Arbeiten von A. E. JOHNSON. Es wird versucht, die experimentell gewonnenen Ergebnisse an Stählen über die Relaxation in Abhängigkeit der Zeit bei verschied. Temp. u. verschied. großer plast. Verformung sowie über das Kriechverh. theoret. abzuleiten. (Engineering 168. 237—39. 2/9. 1949.)

SCHAAL. 6408

Heinrich Arend und Werner Neuhaus, *Ein niedriglegierter Baustahl hoher Streckgrenze und Kerschlagzähigkeit in normalgeglühtem Zustand*. Ausgehend vom Baustahl St 52 wird ein Stahl mit höherer Streckgrenze beschrieben, der außerdem gute Zähigkeitseigg. aufweist. Die Zus. muß eine einwandfreie Schweißbarkeit verbürgen u. liegt in folgenden Grenzen: 0,15—0,20 (%) C, 0,4—0,6 Cr, 1,2—1,4 Mn, 0,1—0,2 V, bis 0,4 Si, bis 0,09 P + S. Wichtig ist die Einhaltung der Grenzen für den C-Gehalt. Die Summe der Gehh. an Cr, Mn, V u. Si soll > 2 liegen. Bei der Erschmelzung soll das Cr erst nach der Vordesoxydation, das V erst nach sorgfältiger Fertigdesoxydation mit Al (ca. 0,01%) in der Pfanne zugesetzt werden. Beim Walzen darf die Walztemp. nicht unter Ar<sub>3</sub> sinken, da sonst Sekundärzeilen entstehen, die die Zähigkeit ungünstig beeinflussen. Das Normalglühen soll 30 Min. bei 880° C stattfinden mit anschließender Abkühlung in Asche oder dgl. Hinsichtlich der geforderten Kerschlagzähigkeit wird auf die Bedeutung der Temperaturabhängigkeit des Steilabfalles zum Trennungsbruch hingewiesen. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 623—24. 22/12. 1949. Mülheim [Ruhr] bzw. Ebingen.)

HABEL. 6410

W. E. Bardgett und L. Reeve, *Die Festigkeitseigenschaften von niedriggeköhlten, niedriglegierten borhaltigen Stählen*. Angegeben werden die Festigkeitseigg. von mehreren Serien niedriggeköhlter (0,04—0,18% C), niedriglegierter Stähle mit B-Gehh. von 0,0016 bis 0,011%, die im normalisierten Zustand geprüft worden waren. Die Ergebnisse zeigen, daß Mo in Ggw. von B die Zerreißeig. u. Streckgrenze der Stähle stark erhöht. So konnte die Streckgrenze in den niedriggeköhlten B-haltigen Mo-Stählen fast ver-



doppelt werden, wobei die Stähle gleichzeitig eine gute Dehnung u. Zähigkeit beibehielten. Eine Unters. ergab, daß die hohe Festigkeit in den Stählen erhalten werden konnte, wenn der B-Geh. innerhalb bestimmter Grenzen (0,0016%) lag. Es werden auch Festigkeitseigg. von gewalzten Stählen angegeben, die entweder im Hochfrequenzofen oder in zwei bas. Siemens-Martin-Öfen erschmolzen waren. Auch diese Stähle bestätigen die gewonnenen Erkenntnisse. Die Stähle waren frei von Schweißrißbildung. (J. Iron Steel Inst. 163. 277—94. Nov. 1949. United Steel Comp. u. Appleby-Frodingham Steel Comp.)

HOCHSTEIN. 6410

F. W. Jones und W. J. Pumphrey, *Freie Energie und metastabile Zustände in den Eisen-Nickel- und Eisen-Mangan-Systemen*. Eine Unters. über die Umwandlungen, die in Fe-reichen Fe-Ni- u. Fe-Mn-Legierungen bei Erhitzungs- u. Abkühlungsgeschwindigkeiten von 10°/Min. auftreten, wurde angestellt u. das Fortschreiten der Umwandlungen beim kontinuierlichen Erhitzen u. Abkühlen dilatometr. verfolgt. Es wird eine quantitative Erklärung der Umwandlungen durch Anwendung thermodynam. Grundsätze auf das Gleichgewichtsdiagramm gegeben. Die Energie der Gitterspannung, die von den Umwandlungen herrührt, erscheint nicht als ausreichend, um die beobachtete Hysterese zwischen den Umwandlungen beim Erhitzen u. Abkühlen zu erklären. — Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 163. 121—31. Okt. 1949. Sheffield, Brown-Firth Res. Labor; Birmingham, Univ.)

HOCHSTEIN. 6410

H. Kalpers, *Die Verwertung von Aluminiumschrott*. Überblick über Anfall der verschied. Schrottsorten. Die Krätze wird durch Windsichten aufbereitet u. in Salzdrehöfen eingeschmolzen. Folienabfälle werden durch Preß-, Tauch-, Walz- u. Abbrennverf. verarbeitet. Die zu Paketen gepreßten Folien werden bei rund 400° durch Walzen zusammengesweißt. Eingeschmolzen wird in Herd-, Schacht- oder in als Trommel gebauten Drehöfen mit Salzbaddecke. Der Salzverbrauch liegt bei 20% des Durchsatzes. Bei Verwendung eines Leichtmetallkonverters zum Regenerieren u. Entgasen der Schmelze werden die zurückgebliebenen nichtmetall. Anteile herausgewaschen u. das im Konverter, dem sogenannten *Koval*, anfallende Metall wird darin gießfertig gemacht. Vorteilhaft ist auch das sogenannte fl. Gattieren: Einschmelzen von Altmetall im Salzdrehofen u. Verschneiden der Schmelze mit Hütten-Al. Hierdurch wird das doppelte Schmelzen umgangen. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 512—16. 13/10. 1949. Refrath.) MEYER-WILDHAGEN. 6442

Walter Bulian, *Über die Schweißrissigkeit von Leichtmetallblechen*. Die frühere Vortellung, wonach Schweißrisse auf Anschmelzerscheinungen der Korngrenzsubstanz beruhen, die ihrerseits ihrer Natur nach im wesentlichen von Zusatzlegierungsmetallen bestimmt ist, wird für den Fall des Mg erweitert: Sb bzw. Cd enthaltene Mg-Legierungen sind nicht schweißrissig, dagegen zeigen Ag bzw. Bi-haltige Mg-Legierungen Schweißrissigkeit. Beispiele mit Legierungszusätzen von Sn, Mg, Cu, Si, Ca, Ni, Fe, Sb, Mn u. Zn zu Rein-Al zeigen, daß auch hier die angegebene Regel zutrifft. Legierungen mit Zusätzen der vier zuerst genannten Metalle sind schweißrissig, die übrigen Al-Legierungen dagegen nicht. Gemäß der Regel kann vorausgesagt werden, daß bei Al durch Zusätze von Au, Ba, Be, Ce, Co, Cr, La, Mo, Pt, Se, Te, Th u. Ti keine Schweißrissigkeit erzeugt wird. (Z. Metallkunde 40. 427—28. Nov. 1949. Heringen-Werra, Metall-Labor. der Wintershall A.G.)

MEYER-WILDHAGEN. 6444

N. H. Polakowski, *Die Druckprüfung in ihrer Beziehung zum Kaltwalzen*. Einleitend wird die Bedeutung einer stat. Druckprüfung für Metalle besprochen, u. die starken Widersprüche in den bestehenden Vergleichswerten werden erörtert. Die meisten früher verwendeten Verf. für die Best. der grundlegenden Streckgrenzenkurve werden überprüft u. ihre Fehlerquellen angegeben. Es wird ein mehrstufiges Druckprüfungsverf. beschrieben, bei welchem die Proben nach jeweils etwa 25% Pressung einer maschinellen Bearbeitung zur Entfernung der Probenrandzonen u. zur Wiederherst. des ursprünglichen h/d-Verhältnisses unterzogen werden. Streckgrenzenkurven von handelsüblichem Al, Cu, Weich-eisen, unlegierten Stählen mit 0,07 bis 0,44% C sowie von zwei niedriglegierten Stählen wurden sowohl im Walzzustand als auch nach Ausglühen bei Verformungen von 83—91% aufgenommen. Diese Prüfungen zeigen, daß der Widerstand gegen gleichmäßigen Druck höher ist als die durch andere Verf. erhaltenen Werte. Aus dem Druckprüfverf. gewonnene Erkenntnisse werden auf das Kaltwalzen angewendet. (J. Iron Steel Inst. 163. 250—76. Nov. 1949. Swansea, University College.)

HOCHSTEIN. 6480

Heinrich Arend, *Die Verfestigung beim Tiefziehen zylindrischer Hohlkörper*. Der Verlauf der Dehnung u. der Härte bei aus Eisenblechen gezogenen Näpfchen wurden untersucht. Die größte Dehnung wurde gegen Ende des zylind. Teils u. im Übergang vom Boden zur Zarge gemessen. Mit zunehmender Blechstärke nehmen die Dehnungen im Übergang zu, während sie mit zunehmendem Stempelabrundungsradius abnehmen. Die Abhängigkeit der Härte von den zugehörigen Dehnungen gehorcht dem Verfestigungs-



gesetzt. Eine Ausnahme bildet die Höchststärke im Übergang, die nicht in die Zone höchster Härte fällt. In diesem Gebiet müssen also Verformungen auftreten, die durch die Dehnung erfaßt werden. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 508—10. 13/10. 1949. Mühlheim/Ruhr.)  
HABEL. 6490

Hilbert, *Die Verarbeitung plattierter Bleche durch Tiefziehen*. Es werden kurze Hinweise zur Vermeidung außergewöhnlicher Schwierigkeiten gegeben. (Werkstatt u. Betrieb 83. 31. Jan. 1950.)  
HABEL. 6490

Hermann Rauhaus und Paul Grüner, *Untersuchungen über die Entstehung von Gesenk-schmiedefehlern*. Behandelt werden lediglich die nicht werkstoffgebundenen Fehler. Es zeigt sich, daß die meisten Fehler durch unsachgemäßen Werkstofffluß verursacht werden. Auf den Werkstofffluß wirken sich ungünstig aus: scharfe Kanten, zu kleine Krümmungsradien, enge Querschnitte, geringe Konizität der Wandungen, rauhe Oberflächen an Werkstoff u. Gesenken sowie die Abkühlung des Werkstoffes an den Gesenkwandungen. (Stahl u. Eisen 70. 253—64. 30/3. 1950. Aachen.)  
HABEL. 6490

K. L. Zeyen, *Schweißforschung in England und in den USA*. Überblick über die neuzeitliche Entwicklung. (Werkstatt u. Betrieb 83. 33—35. Jan. 1950.)  
HABEL. 6506

Josef Heyes und Wilhelm Anton Fischer, *Über das elektrolytische Polieren von Stahl*. Beim elektrolyt. Polieren von Stahl in dem Essigsäureanhydrid-HClO<sub>4</sub>-Elektrolyt treten in dem zu polierenden Gegenstand erhebliche Temperatursteigerungen auf, die die Oberfläche anätzen. Bei Stählen mit heterogenem Gefüge wurde ein beträchtlicher Einfl. der Temp. auf die Güte der polierten Oberfläche festgestellt. Das Polieren dieser Stähle ist bei möglichst niedrigen Stromdichten durchzuführen. Der fertige Elektrolyt ist durch Einw., mit denen bei seinem Gebrauch zu rechnen ist, nicht zum durchgehenden explosiven Zerfall zu bringen. Die Gefahr einer Explosion besteht jedoch, wenn der Elektrolyt den Einw. eines Brandes ausgesetzt wird. Beim Ansetzen muß für eine gute Kühlung gesorgt werden. Es wurde eine Abnahme der Wechselfestigkeit beim elektrolyt. Polieren festgestellt, die auf den Abbau der von der Bearbeitung herrührenden Druckspannungen zurückzuführen ist. — Abbildungen. (Metalloberfläche 4. Ausg. A. 38—44. März 1950.)  
MARKHOFF. 6514

Aktiengesellschaft vormals Skodawerke in Pilsen, Prag, Tschechoslowakei, *Elektrostatische Trennung von körnigem Gut*, bes. von Kohle u. Erzen. Das Gut wird auf einer mit Metallstreifen versehenen, hin- u. herbewegten u. z. T. als Luftherd ausgebildeten Förderfläche aufgegeben u. den Wirkungen der Rüttelkraft, eines von unten kommenden Luftstromes u. des ungleichmäßig verteilten elektr. Feldes zwischen der schüttelnden Förderfläche u. einer über dieser angeordneten Gegenelektrode ausgesetzt. Die Materialteilchen werden durch Berührung mit den Metallstreifen der Förderfläche elektr. aufgeladen, unter der Wrkg. des elektr. Feldes hochgehoben u. durch die Raumladung, welche die unter dem Einfl. einer Wechselspannung auf der Gegenelektrode entstehenden Gasionen gebildet wird, umgepolt. Hierbei vollführen die Bestandteile des Gutes je nach ihren Eigg. verschied. Bewegungen im Raum u. auf der Förderfläche, so daß auf dieser das Gut zerlegt u. fächerförmig geordnet wird. (Schwz. P. 263 190 vom 13/2. 1947, ausg. 16/11. 1949.)  
WÜRZ. 6361

Charles M. Nokes, Salt Lake City, Charles G. Quigley, Garfield, und Robert T. Pring, Magna, Utah, V. St. A., *Differentielle Flotation von sulfidischen Erzen* sowie von Au- u. Ag-haltigen Mineralien, die zusammen mit Molybdänglanz, Graphit, Hydromagnesium- oder Al-Silicaten, wie Talk, Serizit, Glimmer oder Pyrophillit vorkommen. Die bisherigen Schwierigkeiten beim Ausflotieren dieser stark hydrophoben Begleitmineralien mit Hilfe der üblichen Öl- oder Alkohol-Sammler u. Schäumer, die darin bestanden, daß diese Flotationsreagenzien auch sammelnd auf die sulfid. Erze bzw. Edelmetalle wirken u. diese daher z. T. zusammen mit ihren Begleitmineralien zum Ausschwimmen brachten, werden vermieden durch Zusatz von anorgan. P-, As- oder Sb-Verbb., die O<sub>2</sub>, zweiwertigen S u. ein Kation (z. B. NH<sub>4</sub>) enthalten. Diese Verbb. (hergestellt z. B. durch Rk. von CaO mit H<sub>2</sub>O u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder von As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit konz. NH<sub>4</sub>OH) können als solche benutzt werden oder als Schwermetallverbb. nach Rk. mit CuSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> usw. Sie wirken in Ggw. der üblichen zum Ausschwimmen des Molybdänglances bzw. der genannten Begleitmineralien benutzten Sammler u. Schäumer als Drücker auf die Erze bzw. Edelmetalle, indem sie deren Schwimmfähigkeit beim Ausflotieren ihrer Begleitmineralien aufheben. — Keine Schwimmverluste. (A. P. 2 492 936 vom 16/10. 1948, ausg. 27/12. 1949.)  
WÜRZ. 6363

International Smelting and Refining Co., Montana, übert. von: William J. McKenna, Virgil Leseis, Tooele, Utah, und Ernest C. Petersen, Darwin, Calif., V. St. A., *Schaumflotation von oxydischen Zinkerzen*. Der vorzugsweise mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> schwach alkal. gemachten Trübe des zu 75% unter 200 Maschen zerkleinerten Erzes (z. B. Pb-Un-Erz) werden je t



Roherz 6—12 lbs. (2,7—5,4 kg) Na<sub>2</sub>S zusammen mit 0,1—0,5 lb. (0,05—0,23 kg) einer lösl. Verb. eines aliph. Amins mit 8—18 C-Atomen als Sammler zugesetzt. Bevorzugt Aminverb. dieser Art sind Aminacetat u. -hydrochlorid, z. B. Laurylamminhydrochlorid. Gegebenenfalls kann als Schäumer Pineöl, Methylamylalkohol oder dgl. zugegeben werden. Bei Komplexerzen, die neben oxyd. Zn-Mineralien sulfid. u. oxyd. Pb-Mineralien enthalten, empfiehlt sich eine dreistufige Flotation in der Weise, daß in der 1. Stufe zunächst ein PbS-Konzentrat ausgeschieden wird, worauf in der 2. Stufe nach Zusatz eines Sulfidierungsmittels u. Xanthatsammlers ein PbO-Konzentrat ausflotiert u. schließlich in der 3. Stufe nach Zusatz der eingangs genannten Sammlerreakenzen das Zn-Konzentrat gewonnen wird. — Reine Konzentrate bei hohem Ausbringen. (A. P. 2 482 859, vom 31/8. 1946, ausg. 27/9. 1949.) WÜRZ. 6363

Arthur F. Jackson und Claude B. Schneible, Detroit, Mich., V. St. A., *Form- und Kernsandaufbereitung*. Zur Aufbereitung von Gießerei-Form- u. Kernsanden wird zuerst eine Vormischung hergestellt. Sie enthält die gesamte Menge an Bindern, wie Ton u. Mehl, an Zusätzen, wie Steinkohlenstaub oder Petroleumprodd., sowie an W., jedoch nur etwa die Hälfte des Sandes. Die Fertigmischung erfolgt in einem weiteren Mischer unter Zusatz des restlichen Sandes. Es wird eine bes. intensive Mischung erzielt u. der Verlust von Zusätzen vermieden. (A. P. 2 487 139 vom 23/3. 1946, ausg. 8/11. 1949.) BÜLTMANN. 6383

American Metal Co. Ltd., übert. von: John C. Kalbach, New York, N. Y., V. St. A., *Staubschwimmverfahren zur Gewinnung von Zink*. Feingepulvertes, geröstetes Zinkerz oder ZnO enthaltendes Material wird mit ebenfalls feingepulvertem Red.-Mittel, wie Kohle, gemischt in einem trichterförmigen von außen beheizten Behälter durch von unten in den Behälter geleitetes reduzierendes Gas u. durch den bei der Red. freiwerdenden Zn-Dampf in der Schwebe gehalten bzw. nicht sehr langsam nach unten in den Behälter geführt u. untenseitlich aus dem Behälter abgeführt. Der abziehende Zn-Dampf gelangt nach Filtration in eine Kondensationskammer. Die Pulvermischung aus Erz u. Kohle wird im oberen Teil des Reaktionsbehälters eingeführt. Das Verf. kann auch in mehreren übereinander angeordneten Reaktionsbehältern durchgeführt werden. — Zeichnungen. (A. P. 2 485 604 vom 8/7. 1947, ausg. 25/10. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6427

Chase Brass & Copper Co., Inc., Waterbury, Conn., übert. von: Harry P. Croft, Cleveland Heights, und Edward J. Dunn, Euclid, O., V. St. A., *Kupferlegierungen* bestehen aus 3—5(%) Al, 2,5—4,5 Zn, 3—5 Pb, Rest Cu. Sie werden als Lagermetalle verwendet. Bevorzugt wird eine Legierung aus 4 Al, 4 Zn, 4 Pb, Rest Cu. (A. P. 2 492 786 vom 6/2. 1947, ausg. 27/12. 1949.) GÖTZE. 6433

Olin Industries, Inc., übert. von: John D. Berwick, Alton, Ill., V. St. A., *Kupferlegierungen* bestehen aus 4—15,5 (%) Zn, 3,5—6,5 Al, 1—2,5 Mn, Rest Cu. Bevorzugt wird ein Cu-Geh. von 85,5—88,5. Geringe Verunreinigungen an Fe oder Pb sind unschädlich. Die Legierungen besitzen hohe Festigkeit u. Härte u. eignen sich als Lagermetall. (A. P. 2 494 736 vom 20/10. 1945, ausg. 17/1. 1950.) GÖTZE. 6433

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: Edmund A. Anderson und David C. Jillson, Palmerton, Pa., V. St. A., *Mangan-Messinge* enthalten 50—72(%) Cu, 10 bis 24 Zn, 8—31 Mn, 0,25—1 Si, vorzugsweise 0,5—0,75 u. Al, wobei Cu, Zn u. Mn in einem bestimmten, aus einem beigefügten Diagramm ersichtlichen Verhältnis zueinander stehen müssen u. der Al-Geh. (maximal 0,6) von dem Cu-Geh. abhängig ist. Die Legierungen zeichnen sich durch hohe Zugfestigkeit u. Duktilität aus, verändern ihre Zus. während des Schmelzens nicht u. eignen sich bes. für Dampfarmaturen. Um sie besser bearbeitbar zu machen, kann bis 3 Pb zugesetzt werden. An Fe dürfen sie höchstens 0,16 enthalten. Nach der A. P. 2 479 596 enthalten dieselben Legierungen maximal 0,05 Si u. maximal 0,5 Al. — Diagramme. (A. PP. 2 479 595 u. 2 479 596 vom 20/12. 1947, ausg. 23/8. 1949.) GÖTZE. 6433

Norton Co., Worcester, Mass., V. St. A., übert. von: Harold R. Montgomery, Ontario, Canada, *Gegenstände aus Titanarbid*. Titanarbid, deren C-Gehalt etwa 1,1—1,5 Mol C auf 1 Mol Ti entspricht, werden feingemahlen u. unter einem Preßdruck von etwa 200 kg/cm bis auf eine Temp. von 2380° in induktiv beheizten Kohleformen gesintert. Es werden harte u. dichte Gegenstände erhalten, die als Schmelztiegel, Düsen für Raketen u. feuerfeste Körper verwendet werden. (A. P. 2 496 671 vom 14/9. 1948, ausg. 7/2. 1950.) REINHART. 6477

Udylite Corp., übert. von: Henry Brown, V. St. A., *Galvanisches Vernickeln*. Um einen feinkörnigen, glänzenden Ni-Überzug zu erhalten, werden dem salz- oder schwefel-sauren Ni-Bad, das auch HF, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, Citronensäure, Ameisensäure u. deren Salze enthalten kann, ungesätt. aliph. Verb. mit Sulfogruppen in der α- oder β-Stellung, oder arom. Sulfonamide, oder -imide, oder arom. Sulfonsäuren oder Salze der Säuren einzeln oder in Mischung zugesetzt. Der Geh. an Sulfonsäuren oder ihren Salzen beträgt > 0,1 g/



Liter, der von ungesätt. organ. Verbb.  $> 0,05$  g/Liter bis zur Sättigung. (In eine Tabelle über anzuwendende Gehh. des Bades an ungesätt. aliph. Sulfonsäuren u. an Ni-Salzen u. Säuren.) (F. P. 955 898 vom 21/11. 1947, ausg. 20/1. 1950. A. Prior. 7/7. 1945.)

HOLM. 6521

**Sprague Electric Co.**, übert. von: Stanley O. Dorst, North Adams, Mass., V. St. A., *Erzeugen von elektrisch isolierenden Schichten auf Leitern, wie Drähten*. Auf den Leiter wird elektrophet. eine keram. Schicht aufgebracht, die aus Glas, Email,  $Al_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , Bentonit u. anderen Stoffen bestehen kann. Die Schicht wird bei  $1000^\circ C$  gesintert. Dann wird in den Poren durch therm. Zers. einer wss. Al-Salzlsg.  $Al(OH)_3$  erzeugt. Schließlich wird in eine Lsg. von Silikon u. Stearinsäure getaucht, zur Polymerisation des Silikons erhitzt u. auf die Oberfläche eine dünne Schicht von Stearinsäure aufgebracht. Die entstandene Gesamtschicht ist dauerhaft, biegsam, reibfest u. gut isolierend. — Zeichnung. (A. P. 2 495 630 vom 20/5. 1944, ausg. 24/1. 1950.) MARKHOFF. 6529

**American Chemical Paint Co.**, übert. von: Frank Palin Spruance jr., Ambler, Pa., V. St. A., *Schutzüberzüge auf Aluminium und seinen Legierungen*. Die Gegenstände werden in einer Lsg. behandelt, die 1,5—300 (g/Liter)  $PO_4$ , 3,5—150  $Cr_2O_7$  u. 0,75—95 F-Ionen enthalten. Das Verhältnis  $Cr_2O_7$  : F soll zwischen 1 : 0,375 u. 1 : 5,45 liegen.  $p_H$ -Wert 3,2—7 (colorimetr. gemessen). Temp. der Lsg. 40— $100^\circ F$  (4— $38^\circ C$ ). Beispiel: 30 g  $NH_4(H_2PO_4)$ , 30  $NH_4F \cdot HF$  u. 20  $K_2Cr_2O_7$  werden in soviel W. gelöst, daß 1 Liter Lsg. entsteht,  $p_H$  3,4—3,6. Behandlungszeit 3—4 Minuten. Die Gegenstände werden dann gespült u. getrocknet. Die Schicht verbessert die Beständigkeit des Al gegen salzhaltige Luft u. bildet eine gute Haftschrift für weitere Anstriche (A. P. 2 494 910 vom 12/7. 1948, ausg. 17/1. 1950.) MARKHOFF. 6529

**American Chemical Paint Co.**, Ambler, übert. von: Frank Palin Spruance jr., Ambler, und James H. Thirks, Wyncoote, Pa., V. St. A., *Erzeugen von korrosionsbeständigen Schutzüberzügen auf Eisen- und Zinkoberflächen*. Die Oberflächen werden in einer Lsg. behandelt, die 0,9—12,5 (g/Liter) F-Ionen, 3,75—60  $CrO_3$  u. 2—285  $PO_4$  enthält; das Verhältnis Fluorid : Chromationen soll zwischen 0,135 u. 0,405 liegen.  $p_H$  1,6—2,2. Die gebildete Schicht wird ohne zu spülen getrocknet, wenn keine organ. Überzüge wie Lacke aufgebracht werden. Beispiel: 64 (g)  $H_3PO_4$  (75%ig), 5 NaF, 10  $CrO_3$  werden in soviel W. gelöst, daß 1 Liter Lsg. entsteht. Erwärmen der Lsg. auf  $180^\circ F$  ( $82^\circ C$ ) beschleunigt die Bldg. der Schicht von 5—10 auf 1—2 Minuten. Die Schicht ist fest auf der Unterlage angewachsen, korrosionsbeständig u. stellt eine gute Unterlage für Anstriche dar. — Diagramm. (A. P. 2 494 908 vom 7/2. 1947, ausg. 17/1. 1950.) MARKHOFF. 6529

**American Chemical Paint Co.**, Ambler, übert. von: Frank Palin Spruance, Ambler, und James H. Thirks, Wyncoote, Pa., V. St. A., *Erzeugen von Schutzüberzügen auf Kupfer, Messing, Weißblech, Magnesium, Zink und Eisen*. Die Gegenstände werden in einer Lsg. behandelt, die 0,9—12,5 (g/Liter) F-Ionen, 3,75—60  $CrO_3$  u. 3,24—462  $AsO_4$ -Ionen enthält. Das Verhältnis F :  $CrO_3$  soll zwischen 0,135 u. 0,405 liegen.  $p_H$  1,4—2,8 (mit einer Glaselektrode gemessen). Die Schicht wird dann getrocknet. Beim Aufbringen organ. Überzüge wird vor dem Trocknen gespült. Beispiel: 17,4 (g)  $H_3AsO_4$ , 3,1 NaF u. 3,6  $CrO_3$  werden in soviel W. gelöst, daß 1 Liter Lsg. entsteht. Erhöhung der Badtemp. auf  $180^\circ F$  ( $82,2^\circ C$ ) beschleunigt die Bldg. der Schicht von 5—10 auf 1—2 Minuten. Die Schicht verbessert die Beständigkeit der Metalloberfläche gegen See- u. Tropfenluft u. bildet eine gute Haftschrift für organ. Überzüge. — Diagramm. (A. P. 2 494 909 vom 28/2. 1947, ausg. 17/1. 1950.) MARKHOFF. 6529

**Cities Service Oil Co.**, Bartlesville, übert. von: Melvin J. Moyer, Pawhuska, und Joseph M. Harsh, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Korrosionsschutzmittel*. Die stark korrodierende Wrkg. der aus Ölbohrlöchern stammenden Öl-Solegemische auf metall. Rohrleitungen, Pumpen u. andere bei der Ölgewinnung verwendete Maschinen wird durch Zusatz des Reaktionsprod. von 5—20 (Teile) Formaldehyd u. 1  $NH_3$  zu dem Öl-Sole-Gemisch herabgedrückt. — Nach A. P. 2 496 595 setzt man dem Öl-Sole-Gemisch eine wss. Lsg. von Formaldehyd u. Hexamin zu. Die Lsg. enthält 60—95% W. u. Formaldehyd u. Hexamin im Verhältnis 3—40 : 1. — Nach A. P. 2 496 596 setzt man  $H_2S$  enthaltenden Öl-Sole-Gemischen eine wss. Lsg. von Formaldehyd u. einer Aminoverb. zu, wie Melamin, Thioharnstoff oder Monoarylammin. (A. PP. 2 496 594, 2 496 595 u. 2 496 596 vom 11/9. 1947, ausg. 7/2. 1950.) MARKHOFF. 6539

H. E. J. Butler, Electric resistance welding. A practical guide to spot, seam, projection and butt welding methods. Newnes. 1950. (182 S.) s. 17 d. 6.

André Caillon, La Fonderie des allages légers et ultra-légers. Paris: Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique. 1949. (II + VII + 224 S.) fr. 800.— = Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'air. Nr. 233.



## IX. Organische Industrie.

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland, William E. Ross und Eugene B. Fountain, V. St. A., *Katalytische Oxydation von organischen Verbindungen, die mindestens 1 ersetzbares H-Atom enthalten, zu Carbonsäuren, Alkoholen, Ketonen, Peroxyden und Hydroperoxyden* in Ggw. von HBr als Katalysator. Die Temp. wird im Reaktionsraum dadurch reguliert, daß eine Fl., die bei oder unterhalb der Reaktionstemp. verdampft, eingespritzt wird. Hierfür eignet sich eine inerte Fl. oder bes. die Verb., die oxydiert werden soll, selbst. In diesem Falle teilt man die zugeführte Fl. in 2 Ströme, von denen der eine verdampft, mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-haltigem Gas gemischt u. der andere als Fl. eingespritzt wird. — Als Ausgangsstoffe eignen sich aliph., arom., alicycl. KW-stoffe u. ihre partiellen Halogenierungsprodd., Nitrile, Ketone, Alkohole, Säuren u. vor allem Verb. mit tert., aliph. C-Atom u. ihre Halogenderiv., wie Isobutan (I), 2-Methylbutan, 2-Methylenpentan, 2-Äthylbutan, 1-Halogen-2-methylpropane, Isopropylbenzol, 1-Phenyl-1-oder-2-methylpropan u. a. mehr. — Die Temp. liegt z. B. bei 150—300°. Bei der Herst. von Hydroperoxyden u. Diperoxyden soll die Menge O<sub>2</sub> höchstens so groß wie die des KW-stoffs sein. Mit hoher Konz. an HBr entstehen aus verzweigten Paraffinen vorwiegend ditert. aliph. Peroxyde, mit weniger HBr unter sonst gleichen Bedingungen organ. Hydroperoxyde. — Beispiel für die Oxydation von I zu tert. Butylhydroperoxyd u. Di-tert-butylperoxyd. — Vorrichtung. (F. P. 949 112 vom 9/7. 1947, ausg. 22/8. 1949. A. Prior. 9/7. 1946.) DONLE 6583

Imperial Chemical Industries Ltd., John George Mackay Bremner und Frederick Starkey, England, *Herstellung gesättigter iso- und heterocyclischer Verbindungen*. Man hydriert kontinuierlich in fl. Phase bei erhöhter Temp. u. in Ggw. eines foraminierten Ni- oder Co-Katalysators eine Verb., die mindestens eine C=C-Doppelbindung im Ring enthält u. einer der folgenden Klassen angehört: alicycl. Mono- oder Polyene, wie Cyclopentadien; heterocycl. Verb., die nur C, H u. O enthalten u. deren Ring nur aus C u. O besteht, wie Furan, Silvan, 2,3-Dihydropyran u. Alkylsubstitutionsprodd.; Alkylbenzole, wie Toluol. Foraminierte Katalysatoren vgl. u. a. E. P. 570843. — Die Temp. sollen bei 50—300° u. die Drucke bei 10—400 at liegen. — Z. B. spritzt man in einen Behälter, in dem sich 4 Liter Ni-Katalysator befinden, bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 250 at u. bei 110° kontinuierlich Furan (0,22 Liter pro Stde. u. pro Liter Katalysator) ein u. reguliert die H<sub>2</sub>-Zufuhr so, daß pro Liter Furan 5 m<sup>3</sup> Gase abziehen. Fast vollständige Umwandlung in Tetrahydrofuran. — Aus 2,3-Dihydropyran Tetrahydropyran. — Aus Silvan 2-Methyltetrahydrofuran. — Aus Cyclopentadien Cyclopentan, usw. (F. P. 949 572 vom 17/7. 1947, ausg. 2/9. 1949. E. Prior. 17/7. 1946.) DONLE 6585

Cie. Française de Raffinage, Paris, übert. von: Jacques Alfred Olivier Antheaume, Saint-Gaudens, Frankreich, *Isomerisieren von n-Butan*. Man erhält eine gute Ausbeute an Isobutan, wenn man als Katalysator ein Gemisch von AlCl<sub>3</sub> u. KCl mit einem Mindestgeh. von 90% AlCl<sub>3</sub> verwendet u. bei Temp. zwischen 130 u. 150° arbeitet. Der Katalysator gelangt zweckmäßig in Aktivkohle absorbiert zur Anwendung. Der stündliche Durchsatz soll 4 Liter gasförmiges Butan auf 160 cm<sup>3</sup> Katalysator betragen. (A. P. 2 482 145 vom 12/7. 1946, ausg. 20/9. 1949. F. Prior. 17/7. 1945.) BEIERSDORF 510

Universal Oil Products Co., übert. von: Charles Churchill Watson, V. St. A., *Katalytische Dehydrierung von n-Butan zu Butadien* in 2 getrennten Reaktionszonen. Dabei wird in der 1. Zone das n-Butan partiell dehydriert unter Bldg. von n-Butylen u. Butadien. Letzteres in einer Menge von 10—30 Vol.-% der angewandten n-Butanmenge. Das Gemisch wird fraktioniert, u. das dabei gewonnene n-Butylen wird in einer 2. Reaktionszone zu Butadien dehydriert. Arbeitstemp. 565—675°. Der Katalysator der 1. Zone besteht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In der 2. Zone wird in Ggw. von Wasserdampf mit einem Katalysator gearbeitet, der zum größten Teil aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO u. K<sub>2</sub>O besteht. (F. P. 952 898 vom 11/9. 1947, ausg. 25/11. 1949. A. Prior. 29/10. 1943.) F. MÜLLER 520

Polymerisable Products Ltd., Ernst Bergmann und Max Sulzbacher, England, *Herstellung von Halogenalkoholen* durch Kondensation von Carbonylverb. mit Trihalogenmethanen in Ggw. von Komplexen aus KOH u. organ. Lösungsmitteln, die zwei ätherartig gebundene, durch höchstens zwei C-Atome voneinander getrennte O-Atome enthalten. Solche Lösungsmittel sind: Acetaldehyddipropyl- oder -dibutylacetal, Butyraldehyddimethyl- oder -dibutylacetal, Form- oder Acetaldehydäthylenglykolacetal, Aceton- oder Methyläthylketonäthylenglykolacetal, Äthylenglykoläthylbutyläther, -diäthyläther, -dibutyläther, Propylenglykoldiäthyläther, Phenyläthylenglykoldiäthyläther usw. — Z. B. gibt man zu 250 cm<sup>3</sup> Methylal bei —4° 51 g frisch geschmolzenes KOH, dann innerhalb 1 Stde. ein Gemisch von 107,5 g Chlf. u. 72 g Methyläthylketon bei —7 bis +5°. Nun rührt man 1 Stde. bei —4°, gießt das Prod. in überschüssige, eisgekühlte



33% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, extrahiert die wss. Schicht mit Methylal u. dest. die vereinigten u. getrockneten Methylalzusätze. Der Rückstand von Kp.<sub>20</sub> 98—99° ist *tert*-Trichloramylalkohol. — Aus Aceton u. Chlf. in Ggw. von KOH u. Acetal Acetonchloroform (*tert*-Trichlorbutylalkohol). — Aus Cyclohexanon u. Chlf. *1*-Trichlormethylcyclohexanol-(1), F. 50 bis 52°. — Aus Acetophenon u. Chlf. Methylphenyltrichlormethylcarbinol, Kp.<sub>20</sub> 145—155°. — Aus Methylisobutylketon u. Chlf. Methylisobutyltrichlormethylcarbinol, [*1.1.1*-Trichlor-2,4-dimethylpentanol-(2), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)(OH)·CCl<sub>3</sub>]. Kp.<sub>22</sub> 98—105° — Aus 2-Äthylhexanal u. Chlf. *1.1.1*-Trichlor-3-äthylheptanol-(2), CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)·CH(OH)·CCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>16</sub> 135—140°. — Aus Isobutyraldehyd u. Chlf. Trichlormethylisopropylcarbinol. (F. P. 947 934 vom 16/6. 1947, ausg. 18/7. 1949. A. Prior. 17/11. 1943. E. Priorr. 13/3. 1944 u. 7/2. 1945.)

DONLE. 560

General Mills, Inc., Del., übert. von: John Robert Roach, und Harold Wittcoff, Minneapolis, Minn., V. St. A., Äther mehrwertiger Alkohole. Man kondensiert CH<sub>2</sub>O (Paraformaldehyd) in alkal. Medium mit Verb., die aktivierende Gruppen, wie Carbyonyl- oder Nitrogruppen, enthalten u. befähigt sind Methylolgruppen zu bilden, zu mehrwertigen Alkoholen u. veräthert diese in konz., alkal. Medium mit Alkyl-, Aralkylhalogenverb. oder ungesätt., organ. Halogenverbindungen. Man erhält auf diese Weise Alkyl- oder substituierte Alkyl-, Aralkyläther sowie ungesätt. Äther. Diese erhält man auch durch Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auf mehrwertige Alkohole in Ggw. von alkal. Lösungen. (A. P. 2 483 739 vom 4/1 1946, ausg. 4/10. 1949.)

G. KÖNIG. 570

Petrocarbon Ltd. und Edwin Fenton Chandley, Herbert Steiner und Emanuel Zimken, England, Gewinnung von Chlorhydrinen aus ihren Lösungen, bes. von Äthylchlorhydrin, durch Extrahieren mit einer in W. unlösl. Ätherverb., die mindestens zwei Äthergruppen enthält, z. B. mit Äthylenglykoläthylbutyläther, Propylenglykoläthylpropyläther oder β,β'-Dibutoxydiäthyläther. Die Ätherverb. können auch halogeniert sein, z. B. β-Chlor-β'-methoxydiäthyläther (I) oder β-Chlor-β'-äthoxydiäthyläther. — Eine wss. 8% ig. Äthylchlorhydrinlsg. wird mit NaCl gesätt. u. im Gegenstrom mit I in einem vierstufigen Extraktionsapp. extrahiert. Dabei werden 97,5% des Chlorhydrins von dem Extraktionsmittel aufgenommen u. danach durch Dest. getrennt. (F. P. 954 671 vom 25/10. 1947, ausg. 29/12. 1949. E. Prior. 25/10. 1946 u. 22/9. 1947.)

F. MÜLLER. 570

Soc. An. d'Innovations Chimiques Sinnova ou Sadic, Meaux-Beauval, Frankreich, (Seine-et-Marne), Herstellung höhermolekularer Alkohole. Bei der bekannten Herst. höhermol. Alkohole durch Red. von Estern mittels Na in alkohol. Medium, erhält man fast quantitative Ausbeuten, wenn man kontinuierlich einen Strom von verflüssigtem Na mit einem Strom einer wasserfreien alkoh. Lsg. eines Esters (z. B. Cocosnußöl, Pottfischöl, Butylstearat) in einer Dispergiervorr. innig vermischt, wobei die Reaktionskomponenten einen Feuchtigkeitsgeh. unter 0,001% aufweisen sollen. Die Rk. wird unter Ausschluß von Luft u. gegebenenfalls bei erhöhtem Druck durchgeführt; der entweichende H<sub>2</sub> wird durch Absaugen ständig von dem Reaktionsprod. getrennt. Als Lösungsmittel für die Ester eignen sich Amyl- oder Butylalkohol, denen auch KW-stoffe zugesetzt sein können. — Beispiele; Vorrichtung. (Schwz. P. 261 973 vom 6/3. 1947, ausg. 1/9 1949. F. Prior. 28/6. 1946.)

BEIERSDORF. 580

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Robert Lee Craven, Westfield, N. J., V. St. A., Stabilisiertes Paraformaldehyd. Wss. HCHO-Lsg. (30—50%) versetzt man mit 0,1—10% an Hydantoin (I), Monomethylhydantoin (II), Dimethylhydantoin (III) u. N-Methylolderivv. von I, II u. III u. erhitzt die Lsg. unter Vakuum, um das W. zu entfernen. (A. P. 2 481 981 vom 23/6. 1948, ausg. 13/9. 1949.)

G. KÖNIG. 660

Publicker Industries Inc., Philadelphia, Pa., übert. von: Arthur A. Dolnick und Maxwell Potash, Philadelphia, Pa., V. St. A., Paraldehdydherstellung. Man leitet Acetaldehyd bei höchstens 50° über einen festen Säureaustauscher, wie „Amberlite I.R.-100“ (sulfonierte Phenol-Formaldehydharze); „Zeo-Karb“ (sulfonierte Kohlen) u. „Duolite“ (sulfonierte Kondensationsprod. von aromat. Oxyverb. u. Aldehyden), u. dest. anschließend die Reaktionsmischung. (A. P. 2 479 559 vom 16/8. 1947, ausg. 23/8. 1949.)

G. KÖNIG. 660

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland, Herstellung von Acetalen des Di- und Trichloracetaldehyds oder von freiem Di- oder Trichloracetaldehyd durch Chlorierung von A., dad. gek., daß A. in der Kälte mit einem Teil des erforderlichen Cl<sub>2</sub> umgesetzt u. dann die Reaktions-Fl. kontinuierlich bei erhöhter Temp. mit dem restlichen Cl<sub>2</sub> unter solchen Bedingungen behandelt wird, daß der Kontakt zwischen dem entstehenden HCl u. dem unveränderten A. nur von kurzer Dauer ist. Die zweite Chlorierungsstufe wird zweckmäßig in einem Behälter vorgenommen, in dem die aus der ersten Stufe kommende Fl. u. das Cl<sub>2</sub> einander im Gegenstrom treffen; die Temp. wird dabei zunächst zwischen 60 u. 70°, dann zwischen 90 u. 100° gewählt. — Beispiele, Vorrichtung. — Ausbeute an



Chloralalkoholat z. B. 70,2 Mol.-%, bezogen auf Alkohol. (F. P. 949 082 vom 8/7. 1947, ausg. 19/8. 1949. Holl. Prior. 10/7. 1946.) DONLE. 660

Distillers Co. Ltd. und Peter Lionel Bramwehe, Martin Mugdan und Herbert Muggleton Stanley, England, *Herstellung von Acetalen*, bes. von *Diäthylacetal*, durch Umsetzung eines niedermol. aliph. Aldehyds mit einem niedermol. aliph. Alkohol in Ggw. eines sauren Katalysators u. eines inerten u. mit W. nicht mischbaren Verdünnungsmittels mit einem Kp. zwischen 120 u. 200° bei Temp. unter 30°. — Ein Gemisch von 12,7 g Acetaldehyd u. 28 g absol. A. wird mit der dreifachen Volumenmenge Kerosin (Kp. um 190°) versetzt, worauf 20 cm<sup>3</sup> 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben werden u. 30 Min. bei 20° verrührt wird. — An Stelle von Kerosin kann auch n-Hexan als Verdünnungsmittel verwendet werden. (F. P. 952 873 vom 11/9. 1947, ausg. 25/11. 1949. E. Prior. 18/9. 1946.)

F. MÜLLER. 660

Carbide and Carbon Chemicals Corp. (Erfinder: Raymond Isaac Hoaglin und Samuel Friend Clark), V. St. A., *Herstellung von Alkoxyacetalen* durch Umsetzung eines Dialkylacetals eines Aldehyds, der wenigstens 2 C-Atome enthält, mit einem Alkyläther eines in  $\alpha,\beta$ -Stellung ungesätt. aliph. Alkohols in Ggw. von BF<sub>3</sub> als Katalysator bei 25–75°. — 459 (g) Vinyläthyläther werden in 4650 Diäthylbutyral, das 4 cm<sup>3</sup> einer Komplexverb. von BF<sub>3</sub> in Ae. mit einem Geh. von 35% BF<sub>3</sub> enthält, bei 43–51° verrührt, bis die exotherme Rk. beendet ist. Es entsteht *1.1.3-Triäthoxyhexan*, Kp. 85°. — Analog entsteht aus 2-Äthylhexal u. Vinyläthyläther das *1.1.3-Triäthoxy-4-äthyl-octan* u. aus Diäthylacetal u. Äthyl-1-butenyläther wird *1.1.3-Triäthoxy-2-äthylbutan* (I) (Kp. 76°) gebildet. — Die erhaltenen Alkoxyacetale lassen sich gleichzeitig hydrolysiere u. deäthanolisieren unter Bldg. eines ungesätt. Aldehyds. Aus der Verb. I entsteht dabei der  $\alpha$ -Äthylcrotonaldehyd. (F. P. 954 565 vom 22/10. 1947, ausg. 28/12. 1949. A. Prior. 26/10. 1946.)

F. MÜLLER. 660

General Mills, Inc., übert. von: Harold Wittoff, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Herstellung von Estern*. Man verestert Kondensationsprodd. aus Formaldehyd u. einem Keton, die mindestens 4 OH-Gruppen enthalten, mit vorwiegend gesätt. höheren Fettsäuren. — Aus 392 g Cyclohexanon, 660 g Formaldehyd, 3500 cm<sup>3</sup> W. u. 112 g CaO wird ein Gemisch hergestellt, daß nach anfänglichem Kühlen 2 Std. auf 50–55° gehalten wird. Nach Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird filtriert u. eingedampft, der erhaltene Syrup aus A. umkristallisiert, F. 130–131°. 50 g dieses *2.2.6.6-Tetramethylolcyclohexanols* (I) werden mit 324 g Stearinsäure unter Rühren auf 210° erhitzt. Man erhält so das *Pentastearat* von I als hartes, weißes Wachs, F. 59°. — Analog werden dargestellt das *Tetrestearat* des *Tetrahydro-3.3.5-trimethylol-5-methyl-4-pyranols* u. der *Laurinsäureester* von I. Als Ketone finden auch Aceton, Äthylmethylketon, als Fettsäure Caprylsäure Verwendung. (A. P. 2 480 348 vom 21/10. 1948, ausg. 30/8. 1949.)

BRÜSAMLE. 810

American Cyanamid Co. und Edward L. Kropa, V. St. A., *Reinigung von Acrylsäurenitril* durch Wasserdampfdest. in Ggw. einer nicht flüchtigen, mehrbas. Mineralsäure, wie H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eine Vorreinigung mit Bauxit oder ionakt. Substanzen ist zweckmäßig. Das Destillat wird zusammen mit mindestens 40 Vol.% W. aufbewahrt; auf diese Weise wird das Nitril vor Verfärbung u. Polymerisation geschützt. — Verss. über die Copolymerisation mit Isopropenyltoluol u. Acrylsäuremethylester bzw. mit Dimethylstyrol in Ggw. von Polyvinylalkohol u. Wasser. (F. P. 949 405 vom 16/7. 1947, ausg. 30/8. 1949. A. Prior. 21/6. 1945.)

DONLE. 810

American Cyanamid Co., Harold Simmonds Davis und Herbert Alfred Newey, V. St. A., *Abtrennung von Verunreinigungen, wie Divinylacetylen und Äthinybutadien, aus rohem Acrylsäurenitril*. Man behandelt das Material mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die rasch u. selektiv mit den Acetylenpolymeren reagiert, neutralisiert das Gemisch dann mit NH<sub>3</sub>, trennt das Nitril von Ndd. durch Dekantieren oder Filtrieren u. dest. es. Die Konz. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soll ca. 100%, die Temp. nicht mehr als 50° betragen. — Beispiele. (F. P. 949 084 vom 8/7. 1947, ausg. 19/8. 1949. A. Prior. 1/12. 1942.)

DONLE. 810

American Cyanamid Co. und Erwin Lookwood Carpenter, V. St. A., *Abtrennung von Acetylenpolymeren, wie Divinylacetylen und Äthinybutadien, aus rohem Acrylsäurenitril* durch Behandlung mit einer für die Halogenierung der Polymeren ausreichenden, für die Halogenierung wesentlicher Mengen des Nitrils aber unzureichenden Menge Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> bei ca. 0–30°, dann Dest. des unveränderten Nitrils aus dem Reaktionsgemisch. — Beispiele. (F. P. 949 085 vom 8/7. 1947, ausg. 19/8. 1949. A. Prior. 27/6. 1942.)

DONLE. 810

B. F. Goodrich Co. (Erfinder: Waldo L. Semon), V. St. A., *Herstellung von  $\alpha$ -Cyanalkylestern von Monocarbonsäuren* durch Umsetzung eines Dialkylecyanocarbinols (I) mit einem  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Monocarbonsäureester, z. B. Vinylester, wie Vinylacetat (III), -propionat, -benzoat, Isopropenylacetat, 1-Buten-2-acetat, Chloressigsäurevinylester. Von den Verbb. I sind erwähnt Dimethyl-, (II), Methyläthyl-, Methylbutyl-, Di-n-propyl-,



Dihexylcyanocarbinol. Die Rk. findet statt in Ggw. von ca. 3% eines schwach alkal. Katalysators, z. B. von Triäthylamin oder eines Alkalisalzes einer schwachen Säure, z. B. NaCN. — 85 (Teile) II, 94,5 III u. 4 Triäthylamin werden 40 Min. lang bei 65—75° unter Rückfluß erhitzt, u. danach wird fraktioniert destilliert. Dabei dest. der *Essigsäure- $\alpha$ -cyanoäthylester* bei 165—168° über. — Als weitere geeignete Katalysatoren sind u. a. genannt Tripropyl- u. Tributylamin, ferner Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. (F. P. 952 764 vom 5/9. 1947, ausg. 23/11. 1949. A. Prior. 11/9. 1946.) F. MÜLLER. 810

**American Cyanamid Co.**, New York, V. St. A., *Herstellung von Cyanamid*. Man führt eine Aufschlammung von Calciumcyanamid unter Einleitung von CO<sub>2</sub> bei Überdruck in eine Schleudertrommel ein, erzeugt durch Hindurchdrücken des Gemisches zwischen eng aneinandergestellten Schaufeln eines Rotors u. eines Stators einen innigen Kontakt zwischen der Aufschlammung u. dem Fällungsmittel u. bewirkt dadurch die Bildung von Cyanamid. Vorrichtung. — (Schwz. P. 262 477 vom 5/9. 1945, ausg. 17/10. 1949. A. Prior. 12/6. u. 23/6. 1942. Zus. zu Schwz. P. 253 009.) NEBELSIEK. 890

**Cie. Française Thomson-Houston**, Frankreich, und **Eugène G. Rochow**, V. St. A., *Herstellung von Orthokieselsäuremethylester Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>* (I) durch Umsetzung von Si oder Siliciden (Mg-Silicid) mit — vorzugsweise gasförmigem — Methanol in Ggw. von Cu; ferner seinen organ. u. anorgan. Salzen, seinem Hydroxyd, also Verbb., die im Laufe der Rk. durch Si oder Methylalkohol zu freiem Cu red. oder bei hoher Temp. zum Metall zers. werden können. — Z. B. mischt man 10 (Teile) Cu-Pulver u. 90 Si-Pulver, formt das Gemisch zu Pillen u. erhitzt sie in H<sub>2</sub> auf 1050°. Nun füllt man damit ein Rohr von 1 Zoll Durchmesser u. leitet bei 300° in 5 1/2 Stdn. 80 Methanol durch. Das abziehende Gemisch wird in mehreren Kondensiervorr. zerlegt u. erhält u. a. I in 40,2% ig. Ausbeute (bezogen auf Methylalkohol). — Weitere Beispiele. — Verwendung bei der Herst. von Methyl- oder Äthylmethoxysilanen; in Schutzüberzügen für Stein, in Leuchtmassen, Delustrierungsmitteln, bei der Erhöhung des Widerstandes von Papier gegen Feuchtigkeit. (F. P. 948 340 vom 25/6. 1947, ausg. 28/7. 1949. A. Prior. 26/6. 1946.) DONLE. 950

**Carbide & Carbon Chemicals Corp.** und **Thomas F. Carruthers**, V. St. A., *Herstellung von Phosphorsäure-2-äthylhexylestern*, bes. von *Phosphorsäuretri-(2-äthylhexyl)-ester*, Kp.<sub>3,5</sub> 203°, durch Rk. von POCl<sub>3</sub> mit 2-Äthylhexanol-(1) in einem inerten Lösungsm., wie Bzl., bei Ggw. von säurebindenden Mitteln, z. B. Pyridin. Fast farblose Fl., die als Weichmacher für Cellulosederivv., Polyvinylchlorid usw. verwendet werden. — Beispiel. (F. P. 949 601 vom 18/7. 1947, ausg. 5/9. 1949. A. Prior. 18/2. 1942.) DONLE. 950

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, Großbritannien, *Chloraryloxyalkylcarbon-säuren*. Man erhält sie durch Rk. der entsprechenden Phenolderivv. (I) (chlorierte alkylierte Phenole u. Naphthole mit einer oder mehreren OH-Gruppen u. Alkylsubstituenten) mit einer  $\alpha$ -Halogenalkylcarbon-säure (II),  $\alpha$ -Chlor-,  $\alpha$ -Brompropionsäure u. entsprechende Derivv. der Butter- u. Isobuttersäure) in Ggw. alkal. reagierender mit Phenolen Phenolate bildender Alkali- bzw. Erdalkaliverbb. (Hydroxyde, Carbonate), wobei II in einem wesentlichen Überschuß verwendet u. während der Rk. portionsweise zugesetzt wird u. wobei die Basen außerdem im Überschuß, bezogen auf I u. II, angewendet werden, wodurch sich bessere Ausbeuten ergeben. — 200 (Teile) 4-Chlor-2-methylphenol werden mit 132 Monochloressigsäure (III) u. 125 NaOH in 500 W. 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann mit weiteren 33 III u. 24 NaOH in 50 W. versetzt u. nochmals 1 1/2 Stdn. erwärmt, dann gibt man 100 W. zu, kühlt ab, setzt 286 20% ig. HCl zu (Kongorot), filtriert, wäscht mit W., trocknet bei 100° u. erhält 300 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure. Die Reinigung erfolgt durch Veresterung mit Methanol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Verseifung des Esters. — 1-Chlor-2-naphthol + III  $\rightarrow$  1-Chlor-2-naphthoxyessigsäure, rhombenförmige Platten, F. 169°. (Schwz. P. 261 357 vom 2/8. 1945, ausg. 16/8. 1949. E. Prior. 30/8. 1943.) KRAUSS. 1140

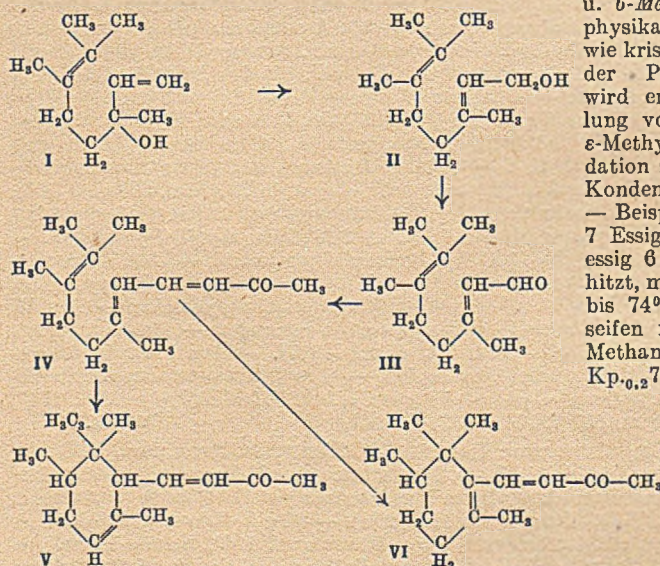
**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: Édouard Bessot und Jean Motte), Frankreich, *Herstellung der Alkalisalze von Chloraryloxyessigsäuren*, gek. durch die Umsetzung eines chlorierten Phenols mit überschüssiger Monochloressigsäure (I) in schwach-alkal. Medium (p<sub>H</sub> 9—10) u. Entfernung der geringen Menge unveränderten Chlorphenols aus dem rohen Reaktionsgemisch. — Z. B. erhitzt man ein Gemisch von 4075 (Teilen) 2,4-Dichlorphenol (II), 7330 NaOH (36° Bé) u. 2600 I unter Rühren 3 bis 8 Stdn. auf 80°, gibt weitere 670 NaOH zu, läßt abkühlen, filtriert das Na-Salz ab, wäscht es mit W., bis eine auf p<sub>H</sub> 4 angesäuerte Probe des Filtrats nicht mehr nach II riecht, u. gewinnt so 4860 Teile reines, geruchloses 2,4-dichlorphenoxyessigsäures Na. (F. P. 948 477 vom 13/6. 1947, ausg. 2/8. 1949.) DONLE. 1140

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: P. Gailliot und J. Baget), Frankreich, *Herstellung von 4-Melaminylphenylstibinsäure* (I) und ihren Derivaten. Man diazotiert 4-Melaminylanilin [II, F. 236°; erhältlich durch Einw. von 2,4-Diamino-6-chlortriazin auf Monoacetyl-p-phenylendiamin (III) u. Entacetylierung des 4-Melaminyl-



phenylacetylamins; oder aus Cyanurchlorid u. III, dann NH<sub>3</sub>], setzt die Diazoverb. mit SbCl<sub>5</sub> um, behandelt das Prod. mit Alkali in A. u. Glycerin oder Glykol, usw. — Z. B. diazotiert man bei +5° 108 g II mit 35 g NaNO<sub>2</sub> u. scheidet die Diazoverb. als Additionsprod. mit SbCl<sub>5</sub> ab, indem man eine Lsg. von 114 g SbCl<sub>5</sub> in 166 g konz. HCl u. 2 Liter W. zügigt. Die noch feuchte Additionsverb. wird in 640 g Methylalkohol u. 600 g Glycerin suspendiert, mit 400 g KOH (gelöst in 720 g Methylalkohol) bei -5° behandelt, das Gemisch mit 10 Liter W. verd., die Lsg. bis zum Verschwinden der Thymolphthaleinfarb-Rk. einem CO<sub>2</sub>-Strom ausgesetzt, die überschüssige antimonige Säure abfiltriert, das Filtrat auf je 100 Voll. mit 30 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dann 80 g Kohle versetzt. Man läßt absetzen, filtriert u. erhält eine farblose Fl., aus der sich beim Ansäuern bis pH 3,8 72 g I abscheiden. — Na-Salz. (F. P. 948 870 vom 24/6. 1947, ausg. 12/8. 1949.) DONLE. 1300

Firmenich & Cie., Successeurs de la Soc. An. M. Naef & Cie., Genf, Schweiz, 6-Methyl- $\alpha$ -jonon (V). Man cyclisiert  $\eta$ -Methylpseudojonon (IV) in Ggw. von 1 Teil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 4 Teile Essigsäure auf 1 Teil IV u. trennt V von dem erhaltenen stereoisomeren Gemisch aus V



u. 6-Methyl- $\beta$ -jonon (VI) durch physikal. oder chem. Methoden, wie kristallisierte Fraktionierung der Phenylsemicarbazone. IV wird erhalten durch Umwandlung von  $\gamma$ -Methyllyalol (I) in  $\epsilon$ -Methylgeraniol (II), dann Oxydation zu  $\epsilon$ -Methylcitral (III) u. Kondensation mit Aceton zu IV. — Beispiel: 10 (kg) I werden mit 7 Essigsäureanhydrid u. 7 Eisessig 6 Stdn. auf 150–155° erhitzt, man dest. 5,6 mit Kp.<sub>0,2</sub> 71 bis 74° ab. Nach 3 Stdn. Verseifen mit 3 KOH in 15 Liter Methanol erhält man 2,7 II; Kp.<sub>0,2</sub> 73–74°. *Allophanat*, F. 108 bis 109°. 2,7 II werden mit 3,4 Al-Isopropylat, 40 Liter Bzl. u. 40 Liter absol. Aceton 60 Stdn. erhitzt, man dest. Aceton u. Bzl. ab, kühlt auf 0°, hydrolysiert mit überschüssiger HCl in Ggw.

von Ae., wäscht neutral u. dest. IV, Kp.<sub>0,01</sub> 91–92°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5338; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9044. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 148–150°, 124° u. 141° (unkorr.), Verhältnis der Hauptfraktionen 6:3:1. — 1 IV wird in auf -4° gekühlte H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (D<sub>15</sub><sup>4</sup> 1,65) eingetragen, wobei die Temp. nicht über 0° steigen soll, dann hält man 20 Min. auf 0°, erhitzt 15 Min. auf 50–55°, verd. mit Bzl., gießt auf Eis u. trennt die Mischung aus V u. VI in üblicher Weise ab. Durch 2malige Dest. erhält man 680 g der Isomeren mit 15% VI; Kp.<sub>0,2</sub> 87–89°. Ca. 1/3 gibt ein V-Phenylsemicarbazon, F. 166–167°, das sich im Licht nicht verfärbt. Wird die Rohmischung der Isomeren nach GIRARD mit dem „Reaktiv T“ gereinigt, so geben mehr als 85% ein Phenylsemicarbazon. — Dihydro-V-semicarbazon, F. 145–147°, ein kleiner Teil hat den F. 169–171°, daraus durch Hydrolyse V; Kp.<sub>0,01</sub> 70–71°; n<sub>D</sub><sup>19</sup> 1,5012–1,5024; D<sub>15</sub><sup>19</sup> 0,9397–0,9332. Geruch nach natürlichem Iron. (Schwz. P. 262 269 vom 21/10. 1946, ausg. 1/10. 1949.) KRAUSS. 1860

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: Theo John West, Port Arthur, Tex., und James Pearson West, Chicago, Ill., V. St. A., Reaktivierung von Ag-Katalysatoren, die bei der Herst. von Olefinoxyden durch Oxydation von Olefinen Verwendung finden, erfolgt durch Überleiten eines NH<sub>3</sub>-Stromes bei Temp. von 170–325°. Man kann die Rk. auch in Ggw. von O<sub>2</sub> (Luft) u. von W. durchführen. (A. P. 2 479 883 vom 11/6. 1946, ausg. 23/8. 1949.) G. KÖNIG. 3030

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: Theo John West, Port Arthur, Tex., und James P. West, Chicago, Ill., V. St. A., Reaktivieren von Ag-Katalysatoren, die bei der Oxydation von Olefinen zu Olefinoxyden Verwendung finden, erfolgt mittels Halogenen (Cl, Br, J, F) oder diese Halogene enthaltenden organ. Verb. (CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) u. anschließend durch eine Behandlung mittels NH<sub>3</sub> (1–6 Mol.-%) in Ggw. oder Abwesenheit von O<sub>2</sub> (Luft) u. W. (6 Mol auf 1 Mol NH<sub>3</sub>) bei Temp. von



170—325°. Halogenmenge vorzugsweise 10<sup>-5</sup> Mol auf 1 g Ag. (A. P. 2 479 884 vom 11/6. 1946, ausg. 23/8. 1949.) G. KÖNIG. 3030

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: Theo John West, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Reaktivieren überhitzter Ag-Katalysatoren*, die bei der Oxydation von Olefinen zu *Olefinoxyden* Verwendung finden, erfolgt durch Behandeln bei Temp. zwischen 170 u. 325° in 2 Phasen: mittels Halogenen oder organ. Halogenverbb., wie CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, in der 1. Phase u. anschließend mittels NH<sub>3</sub> (1—6 Mol-%) in Ggw. oder Abwesenheit von O<sub>2</sub> (Luft) u. W. (6 Mol auf 1 Mol NH<sub>3</sub>) in der 2. Phase. Bevorzugt wird C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Halogenmenge soll vorzugsweise 10<sup>-5</sup> Mol Halogen auf 1 g Ag betragen. (A. P. 2 479 885 vom 11/6. 1946, ausg. 23/8. 1949.) G. KÖNIG. 3030

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von in 3-Stellung substituierten 5-Pyrazolonen* durch Behandlung von Hydrazinen mit Acylessigsäurenyliden, deren Acylrest mehr als 2 C-Atome enthält. Die Arylide sind grobenteils neue Verb. u. werden z. B. durch Behandlung von Verb. der allg. Formel A, in der R—CO einen Acylrest mit mehr als 2 C-Atomen u. —NH—R<sub>1</sub> den Rest eines prim., diazotierbaren Amins bedeuten, mit hydrolysierenden Mitteln gewonnen. Verb. A entstehen bei der Umsetzung von Alkalisalzen entsprechender Acetessigsäurearylide (2Mol.) mit Acylierungsmitteln (1 Mol.), die den Rest R—CO— enthalten. — Geeignete Ausgangsstoffe für die Synth. der Pyrazolone sind also: die Anilide u. ähnlichen Arylide von Benzoyl-, 2- oder 4-Chlorbenzoyl-, 3-Nitro-4-methoxybenzoyl-, Cinnamoyl-, 2,5-Dichlorbenzoyl-, 3-Nitrobenzoylessigsäure usw. — Z. B. erhitzt man 23,9 (Teile) Benzoylessigsäureanilid (I) mit 15,6 Hydrazinsulfat (II) u. 32,6 Na-Acetat in 200 A. u. 50 W. 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden u. isoliert aus dem Reaktionsgemisch 3-Phenyl-5-pyrazolon, F. 236°. — Aus 4-Chlorbenzoylessigsäureanilid u. II 3-(4'-Chlorphenyl)-5-pyrazolon. — Aus I u. *Methylhydrazinsulfat* (IV) 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon. — Aus 3-Nitro-4-methoxybenzoylessigsäureanilid (III) u. II 3-(3'-Nitro-4'-methoxyphenyl)-5-pyrazolon, F. 225°. — Aus III u. IV 1-Methyl-3-(3'-nitro-4'-methoxyphenyl)-5-pyrazolon. — Aus III u. Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-(3'-nitro-4'-methoxyphenyl)-5-pyrazolon. — Aus Cinnamoylessigsäureanilid u. II 3-Phenylvinyl-5-pyrazolon, F. 216—217°. — Aus Phenylhydrazinsulfonsäure u. I 1-Sulfophenyl-3-phenyl-5-pyrazolon. — Aus 2-Chlor-4-sulfophenylhydrazin u. I 1-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl)-3-phenyl-5-pyrazolon. (F. P. 949 597 vom 18/7. 1947, ausg. 2/9. 1949. Schwz. Priorr. 30/7. 1946 u. 23/5. 1947.) DONLE. 3102

Monsanto Chemical Co., übert. von: Ferdinand B. Zienty, St. Louis, Mo., V. St. A., *Herstellung von 4,5-Dihydro-2-imidazolthionen*. Man erhitzt eine N-Monoformylverb. eines Äthylendiamins, in welchem der nichtacylierte N wenigstens ein mit Säuren reagierendes H-Atom trägt, mit Schwefel bei Temp. um 115—250°. — 20 g N-Formyl-N,N'-dibutyläthylendiamin erhitzt man mit 4 g Schwefel unter Rühren auf 135°, bis die Entw. von W. aufhört, was nach ca. 2 Stdn. der Fall ist. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 50 cm<sup>3</sup> Methanol behandelt u. der nicht umgesetzte Schwefel abfiltriert. Dest. man die vereinigten Filtrate, so erhält man 17,3 g einer gelben Fl., welche das 1,3-Dibutyl-4,5-dihydro-2-imidazolthion Kp.<sub>3</sub> 183—185° darstellt. — Analog werden dargestellt: das 1,3-Dicyclohexyl-4,5-dihydro-2-imidazolthion, F. 225°, das 1,3-Dipropyl-, das 1,3-Didodecyl-, das 1,3-Dibenzyl-, das 1,3-Diphenyl-4,5-dihydro-2-imidazolthion, F. 187—188°, das 1,3-Di-(2'-methoxyäthyl)-, das 1,3-Diäthylhexyl-, das 1,3-Dinaphthyl- u. das 1,3-Dicyclopropyl-4,5-dihydro-2-imidazolthion. Die Prodd. haben vielfache Verwendungsmöglichkeiten, z. B. als Insektentötungsmittel. (A. P. 2 480 819 vom 11/6. 1945, ausg. 30/8. 1949.) BRÖSAMLE. 3102

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William F. Gresham, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von 5-Benzylhydantoin*. Man hydriert 5-Benzaldehydantoin (I) in Ggw. eines Ni-Al-Katalysators (II) bei 50—100° u. einem Druck von 50—1500 atü. — Ein Gemisch von 15,1 g I, 20 g II u. 200 cm<sup>3</sup> Methanol wird 1 Stde. mit H<sub>2</sub> bei 755 bis 760 atü auf 80—93° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert, das Filtrat zur Trockne verdampft. Man erhält 13,1 g 5-Benzylhydantoin (= 85,9%), F. 182—190°. (A. P. 2 479 065 vom 6/9. 1945, ausg. 16/8. 1949.) BRÖSAMLE. 3102

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Jack T. Thurston, Riverside, Conn., V. St. A., *Herstellung von Oxazolindinen*. In 3-Stellung substituierte 2-Imino-oxazolindine erhält man durch Umsetzung von Cyanhalogeniden mit sek. Monoäthanolaminen der Formel R·NH·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·OH, worin R ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Cycloalkylrest ist. — Es werden dargestellt: aus Cyanchlorid (I) u. Phenyläthanolamin 2-Imino-3-phenyloxazolidin, F. 99—100°; aus I u. Butyläthanolamin 2-Imino-3-butyl-oxazolidin, Kp.<sub>3</sub> 74—75°; aus I u. Dodecyläthanolamin 2-Imino-3-dodecyloxazolidin, Hydrochlorid F. 161—162°; aus I u. Cyclohexyläthanolamin 2-Imino-3-cyclohexyloxazoli-



din, Kp., 115—116°; aus I u. Octadecyläthanolamin 2-Imino-3-octadecyloxazolidin, Hydrochlorid F. 93—95°; aus I u.  $\beta$ -Carbamyläthyläthanolamin 2-Imino-3-( $\beta$ -carbamyl-äthyl)-oxazolidin, F. 190°; aus I u. p-Sulfonamidophenyläthanolamin 2-Imino-3-(p-sulfonamidophenyl)-oxazolidin, Hydrochlorid F. 168—171°; aus I u. p-Bromphenyläthanolamin 2-Imino-3-(p-bromphenyl)-oxazolidin, F. 114—115°; aus I u. p-Chlorphenyläthanolamin 2-Imino-3-(p-chlorphenyl)-oxazolidin, F. 97—98°; aus I u. 1-Phenyl-2-butylamino-äthanol 2-Imino-3-butyl-5-phenyloxazolidin, Hydrochlorid F. 148—149°; aus I u.  $\beta$ -(N-Octadecyl)-carbamyl-äthyläthanolamin 2-Imino-3-( $\beta$ -N-octadecylcarbamyl)-äthylloxazolidin, Hydrochlorid F. 139—140°; aus I u. Äthyläthanolamin 2-Imino-3-äthylloxazolidin, Kp., 59—60°. — Die 3-( $\beta$ -N-hexadecylcarbamyl)-äthyl-, 3-( $\beta$ -N-tetradecylcarbamyl)-äthyl- u. 3-( $\beta$ -N-dodecylcarbamyl)-äthyl-substituierten 2-Iminoxazolidine sind zähfl. Öle. (A. P. 2 479 525 von 23/1. 1946, ausg. 16/8. 1949.) BRÜSAMLE. 3122

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Richard R. Whetstone, Berkeley, Calif., V. St. A., Herstellung von Dihydropyranderivaten. Dihydropyranaldehyd erhält man, wenn man Aldehyde der Formel  $\text{CH}_2=\text{C(R)}-\text{CHO}$ , worin R einen Alkylrest oder H bedeutet, unter Zusatz eines die Polymerisation verhindernden Stoffes durch eine Reaktionszone von 140—250° mit einer Geschwindigkeit von 0,3—5 (reziproken Stdn.) u. bei einem Druck von ca. 42 kg/cm<sup>2</sup> leitet. — Acrolein, dem 1% Hydrochinon zugegeben wurde, wird bei 190° mit einer Geschwindigkeit von 2,1 unter einem Druck von 33,6—40,6 kg/cm<sup>2</sup> durch ein Reaktionsrohr geleitet u. dann fraktioniert dest., wobei 3,4-Dihydro-1,2-pyran-2-aldehyd in einer Ausbeute von 92% erhalten wird, bezogen auf das umgesetzte Acrolein. — Statt Acrolein können auch Methacrolein, das Dimethyl-3,4-dihydro-1,2-pyranaldehyd liefert,  $\alpha$ -Äthyl-,  $\alpha$ -Propyl-,  $\alpha$ -Isopropyl- oder  $\alpha$ -Butylacrolein eingesetzt werden. (A. P. 2 479 284 vom 15/3. 1947, ausg. 16/8. 1949.)

BRÜSAMLE. 3201

United States of America, übert. von: Roderick Koenig Eskew, Glenside, Pa., V. St. A., Gewinnung von Nicotin (I) aus Pflanzen. 240 kg (Grügewicht) Nicotiana rustica, die ca. 1,154 kg I enthalten, werden gemahlen u. im dampfbeheizten Vakuum getrocknet, bis der Wassergeh. noch 10,5 kg beträgt. Dann werden 24 kg Kalk zugegeben; es wird 15 Min. gerührt, dann bei Atmosphärendruck mittels Wasserdampf dest., bis kein Destillat mehr übergeht. Dieses enthält ca. 2,6% I. Nach Zugabe von 7,3 kg W. wird wieder dest., bis kein Destillat mehr übergeht. Dieses enthält nur noch 2% I. Nach Zugabe weiterer 7,3 kg W. erhält man ein 1,5%ig. Destillat. Schließlich wird im Vakuum zu Ende destilliert. Die vereinigten Destillate enthalten ca. 2,25% I, die Ausbeute beträgt ca. 95%. (A. P. 2 478 473 vom 22/8. 1947, ausg. 9/8. 1949.)

BRÜSAMLE. 3500

Michel Laurent, Frankreich, Herstellung von Derivaten höhermolekularer Kohlenhydrate. Das Ausgangsmaterial, wie Stärke, Cellulose, Inulin, wird nach Reinigung zunächst in W. oder ein mit W. mischbares Lösungsm., in dem die Reaktionsprodd. sich nicht lösen (Methyl-, Äthylalkohol, Methyl-, Äthylacetat, Aceton usw.), getaucht, dann mit 30—40%ig. NaOH mercerisiert, von überschüssiger NaOH befreit, mit Monochlorsäure (I) oder einer höheren homologen Säure, die vorzugsweise in einem der genannten Lösungsm. gelöst ist, behandelt, die M. abfiltriert u. mit W. u. Lösungsm. gewaschen. Die Rk. verläuft analog der Verätherung von Na-Methylat u. I. — Beispiel für die Umsetzung von Papierzellstoff mit I. — Die Prodd. ähneln im Aussehen den Ausgangsstoffen u. gehen mit W. klare, viscose Lsgg., aus denen sie durch die erwähnten Lösungsmittel u. durch Salze von Cu, Pb, Al oder Erdalkalien, ferner durch Säuren gefällt werden können. — Verwendung beim Appretieren u. Drucken von Geweben, Impermeabilisieren von Papier u. Geweben, für die Bereitung von Klebmitteln, Emulgiermitteln usw. (F. P. 949 474 vom 10/7. 1947, ausg. 31/8. 1949.)

DONLE. 4050

Donald E. Clark, San Diego, und Arnold B. Steiner, La Jolla, Calif., V. St. A., Herstellen faseriger, wasserlöslicher Alginate. Bei der Herst. von Alginaten nach den bisherigen Verf. geht die faserige Struktur der Alginsäure verloren. Man erhält nun wasserlös., faserige Alginate wenn man feste, faserige Alginsäure in einem Gemisch von W. u. einem flüchtigen organ. Lösungsm., in dem das gewünschte Alginat unlösl. ist. mit der berechneten Menge eines Salzes der Base behandelt, die das gewünschte Alginat liefert. Das Verhältnis von Lösungsm. zu W. soll nicht kleiner sein als 35:65. Nach Vollendung der Rk. wird von der Fl. getrennt u. getrocknet; mehrere Beispiele. — Vorrichtung. (A. P. 2 477 861 vom 28/11. 1945, ausg. 2/8. 1949.)

PETERSEN. 4090

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Théo Hannotte, Farbe und chemische Struktur. Der Einfl. der chem. Konst. auf die Farbe der Verb. wird an zahlreichen Beispielen erläutert. (Chim. Peintures 12. 404—10. Nov. 1949.)

FRANZ. 7000



—, *Beziehungen zwischen Färbetheorie und Praxis*. Kurzer Überblick über den heutigen Stand der Erkenntnisse auf dem Gebiet der Färbetheorie. Beschreibung eines Vers. zur Best. des Färbegleichgewichts zwischen Wolle u. sauren Wollfarbstoffen bei Zusatz von HCl bei 60 u. 80°. Best. der aufgezogenen Farbstoffmenge durch Abziehen mit Pyridin auf opt. Wege. Untersucht werden fernerhin Fragen der Verwendung mehrerer Farbstoffe in der Wolle sowie des Gleichmäßigfärbens u. der Waschechtheit. (Text. Manufacturer 76. 77—78. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7002

Ed. Justin Mueller, *Nachtrag zur Hydrosulfitfrage*. Versetzt man wasserfreies Na-Hydrosulfit (I) mit W. so wird ein Gemisch aus I Na-Bisulfit u. Na-Sulfoxyolat erhalten, das sehr unbeständig ist. Verwendet man dagegen Alkali, so werden unter Wasserabscheidung haltbarere Salze erhalten. Die Haltbarkeit der Salze hängt vom p<sub>H</sub>-Wert ab u. je höher dieser ist, um so beständiger ist das Produkt. Trotzdem tritt auch im alkal. Medium ein starker Verlust an SO<sub>2</sub> ein. Zur Vermeidung dieses Nachteils schlägt Vf. vor als Zusatz zu I in Natronlauge gelöstes Na<sub>2</sub>S zu verwenden. Weiterhin äußert sich Vf. über die Strukturformel des Formaldehydhydrosulfits. (Melliand Textilber. 30. 588. Dez. 1949.) P. ECKERT. 7006

—, *Neue Musterkarten. Serinyl Brilliant Scarlet RD*. (YORKSHIRE DYEWARE AND CHEMICAL CO., LTD.) Dispergiertes Farbstoff für Nylon mit guten Echtheitseigenschaften. Zieht auch sehr stark auf Acetatseide, doch sind die Echtheiten sehr schlecht. — *Serisol Brilliant Orange N 2 GD* (YORKSHIRE DYEWARE AND CHEMICAL CO., LTD.) Dispersionsfarbstoff für Nylon u. Acetat mit sehr klarem Ton u. mit Dampf nicht flüchtig. Lichtechtheit auf beiden Fasern gut, Ätzbarkeit vorzüglich. Hat bes. für den Druck Interesse. — *Cibanine Yellow V* (CIBA). Weiß ätzbare, grünlich-gelbe Farbe für Baumwoll-, Viscose- u. Zellwolldruck. — *Cibanone Brilliant Pink 2 R (P) Mikropaste*. Klares Rosa für den Druck auf Baumwolle u. regenerierte Cellulosekunstseiden mit guter Lichtechtheit. Die Drucke sind wasch- u. chlorecht, aber nicht mercerisierfest. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 102. 642. 2/12. 1949.) FRIEDEMANN. 7020

—, *Neue Farbstoffe, Chemische Präparate und Musterkarten. Tuhechtrot 2 Bl*, CIBA. (Zirkular Nr. 653.) Färbt Wolle u. Naturseide aus essigsauerm u. neutralem Bade in reinen, blautichigen Rottönen von guter Waschechtheit. — Hingewiesen wird auf Cibacetfarbstoffe (Musterkarte Nr. 2270), Orasolfarbstoffe der CIBA (Musterkarte Nr. 2186), ferner auf Farbstoffe für Nahrungs- u. Genußmittel der CIBA (Musterkarte Nr. 2265). — *Neolanrosa BE* der CIBA (Zirkular Nr. 654). Für Wolle, erschwerter u. unerschwerter Naturseide sowie für den Direktdruck. Licht-, wasch-, wasser-, karbonisier-, schwefel-, formaldehyd- u. dekaturrechthe Färbungen. — *Tuhechtbordeaux B* der CIBA (Zirkular Nr. 655) färbt auf Wolle lichtehtes, klares u. volles Bordeaux. Gute Allgemeinchtheiten. (Melliand Textilber. 31. 213. März 1950.) P. ECKERT. 7020

—, *Das Färben mit Copranin-Farbstoffen*. Ungekupferte Copranin-Farbstoffe lassen sich nach dem Zweibadverf. nach der Copraninsalz-Meth. oder der Kupfersulfat/Essigsäure-Meth. nachkupfern. Zur Verbesserung der Naßechtheiten wird die Nachbehandlung mit *Albatex PO* bzw. *PONkonz.* oder *Ultravon W* empfohlen. Zur Erzielung ganz besonderer maßechtheit ist eine weitere Nachbehandlung mit 1—2% *Lyofix SB* zweckdienlich. Weiterhin werden Hinweise bzgl. der Aufziehkurven der Copraninfarbstoffe gebracht. (Ciba-Rdsch. 1949. 3317—18. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7020

G. S. Marr, *Färben in der Kette*. Vortrag über prakt. Erfahrungen beim Färben in der Kette unter besonderer Berücksichtigung der Färbeapparate u. der Auswahl der geeigneten Farbstoffe u. Färbemethoden. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 108—20. Febr. 1950.) ZAHN. 7020

D. K. Ashpole, R. A. McFarlane und C. C. Wilcock, *Die Anwendung geschlossener Haspelkufen beim Färben von Kunstseide-Geweben*. Es wurden verbesserte geschlossene Haspelkufen aus Duraluminium gebaut u. vergleichende Betriebsverss. durchgeführt, welche eine von der Färbtemp., der Art des Heizens, der Färbedauer u. der Zahl der täglichen Färbungen abhängige Dampfersparnis der geschlossenen gegenüber der offenen Kufe ergaben. Um einen Anstieg des p<sub>H</sub>-Wertes zu vermeiden, wird Zugabe von 1/16% Ammonsulfat, bezogen auf das Flottenvol. empfohlen. Diskutiert werden außerdem folgende Faktoren: Geschwindigkeit der Farbaufnahme; Eindringen der Farbstoffe in die Garne; Färbedauer; Vorsichtsmaßnahmen, welche infolge der höheren Färbtemp. erforderlich sind; apparative Einzelheiten der geschlossenen Kufe. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 17—26. Jan 1950.) ZAHN. 7020

M. V. Campbell, *Färben von Fibro-Teppichgarnen mit Baumwollfarbstoffen in hartem Wasser*. In hartem W. können nur bestimmte Baumwollfarbstoffe (I) verwendet werden, da viele I entweder in hartem W. unlösl. sind oder beim Kochen der Lsgg. ausgefällt werden. Andere I sind gegen Elektrolyte zu empfindlich, so daß sie zu streifigem Anfärben



führen. Durch Zugabe von Calgon T läßt sich Chlorantinechtbraun BRLL, welches in hartem W. unlöslich ist, in Lsg. bringen u. das streifige Färben mit Chlorantinechtblau GLL 200 vermeiden. Die Löslichkeit von 45 Baumwollfarbstoffen in W. mit einer Gesamthärte von 296 Teilen je Million sowie in hartem W. nach Zusatz von 0,1—1,3 g/Calgon/Liter wurde ermittelt u. das Ergebnis der Färberverss. in Tabellen u. Farbphotos veranschaulicht. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 120—32. Febr. 1950. Stourport-on-Severn, T. Bond Worth & Sons Ltd.)

ZAHN. 7020

R. Haller, *Über die Bildung von Niederschlägen auf Gespinnstfasern*. Vf. gelangt auf Grund von durchgeführten Modellverss. zu der Ansicht, daß alle unter den bei der Veredlung bestehenden Bedingungen durchgeführten Pigmentfärbungen keine homogene Durchfärbung des Fasermaterials ergeben, sondern günstigen Falls homogene Auflagerungen, oft auch nur sehr oberflächliche Einlagerungen, als sogenannte Zonen zur Folge haben, nie aber eine eigentliche homogene Durchfärbung ermöglichen, vielmehr den allergrößten Teil der Fasermasse völlig ungefärbt lassen. Dies gilt sowohl für native vegetabil. Fasern als auch für Kunstseiden. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 5. 94—98. März 1950. Riehen, Basel.)

P. ECKERT. 7020

—, *Abziehen und Nachfärben ungenügender Wollfärbungen*. Prakt. Hinweise u. Arbeitsvorschriften. (Dtsch. Textilgewerbe 52. 179. 5/4. 1950.)

P. ECKERT. 7020

—, *Beitrag zum Küpenfarbstoffdruck*. Behandelt werden Küpenfarbstoffe vom Anthrachinon-, Indigoid- u. Thionidigoidtypus. Es wird als bes. wichtig vermerkt, daß die Art u. Weise des Zusatzes sowie die Auswahl der zuzusetzenden Hilfsmittel, wie Lösungs-, Weichmachungs- u. Antischaummittel usw. auf die Eigg. der Druckpasten von Einfl. ist. Auf keinen Fall sollen diese dem Stammverdicker zugesetzt werden. — Rezept. (Text. Manufacturer 76. 86—88. Febr. 1950.)

P. ECKERT. 7022

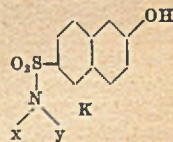
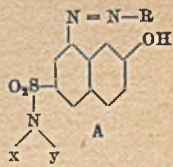
—, *Einfluß von Abkühlung und Trocknung*. Abkühlung u. Trocknung als Fehlerquellen im Zeugdruck. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 102. 681—83. 16/12. 1949.)

FRIEDEMANN. 7022

Paul Rabe, *Über Farbechtheit, ihre Bedeutung und Bewertung unter besonderer Berücksichtigung der Textilindustrie*. Nach einer kurzen Aufzählung der verschied. Gebrauchs- u. Fabrikationsechtheiten, behandelt Vf. die unechten Farben u. geht dann auf die heute in den verschied. Ländern gebräuchlichen Echtheitsprüfverf. ein. In diesem Zusammenhang wird die prakt. Durchführung der deutschen, der schweizer u. der engl. Methoden besprochen. Abschließend äußert sich Vf. zu den neuen Aufgaben der Deutschen Echtheitskommission. (Chemiker-Ztg. 74. 141—43. 16/3. 1950.)

P. ECKERT. 7026

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Monoazofarbstoffe* der allg. Formel A, in der R einen Benzolkern mit mindestens einer in o-Stellung zur Azogruppe befindlichen OH-Gruppe u. zudem mit mindestens einer Sulfonsäuregruppe; x einen Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylrest, u. y H oder einen Alkylrest bedeuten, durch Kupplung von Sulfonsäuregruppen enthaltenden o-Oxydiazoverbb. der Benzolreihe mit Kupplungskomponenten K, u. gegebenenfalls anschließende Behandlung der Farbstoffe mit metallabgebenden Mitteln. Die Komponenten sollen keine COOH-Gruppen enthalten. Sehr geeignete Diazoverbb. liefern 2-Amino-1-phenolmonosulfonsäuren, wie 2-Amino-1-phenol-4-sulfonsäure (I), 4-Chlor-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure (VII), 6-Chlor-2-amino-1-phenol-4-sulfonsäure. An Kupplungskomponenten sind u. a. genannt: 2-Oxy-naphthalin-6-sulfonsäureanilid (III), -o-anisidid (VI), -p-phenetidid (IV), -o-chloranilid, -N-methylanilid (VIII) -diäthylamid (II). Kupplung erfolgt in alkal. Medium. — Die Prodd. dienen bes. zum Färben u. Drucken von Wolle (B), Seide, Leder usw. — Metallisierung, z. B. Chromierung, in üblicher Weise. — I → II; auf B aus saurem Bad rot, bei Nachchromierung bordeaux. Analoges Prod. aus I → III. — 4-Methyl-2-amino-1-phenol-5-sulfonsäure (V) → IV; auf B rot, dann violett. Analoges Farbstoff aus V → VII. — VII → III, braun, dann blaviolett. Analoge Farbstoffe mit VI, IV, VIII, II. — 4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure → VIII, violett, dann violettbraun. — 6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfonsäure → VI; violett, dann violettbraun. Analoge Prodd. mit II oder III. (F. P. 949 531 vom 12/7. 1947, ausg. 1/9. 1949. Schwz. Priorr. 15/7. 1946 u. 7/5. 1947.)



DONLE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Azofarbstoff*. Man kuppelt 4-Nitro-6-acetylamino-2-amino-1-oxylbenzol mit 4-Methyl-1-oxylbenzol in alkal. Mittel in Ggw. von Pyridin u. erhält ein schwarzbraunes Pulver, das Wolle aus saurem Bade braun, nachchromiert echt dunkelbraun färbt (Schwz. P. 261 974 vom 1/10. 1946, ausg. 1/9. 1949.)

STARGARD. 7053



**Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Disazofarbstoffe.** Man kuppelt diazotierte 4-[4'-Aminobenzoylamino]-4'-oxy-3'-carboxy-1.1'-azobenzol-5'-sulfonsäure (I) mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II) bes. in alkalicarbonatalkal. Mittel u. erhält ein orange gelbes Pulver, das *Baumwolle* (A) sehr gut ätzbar grünstichig gelb färbt. I erhält man durch Kondensieren von 4-Amino-4'-oxy-3'-carboxy-1.1'-azobenzol-5'-sulfonsäure mit p-Nitrobenzoylchlorid u. Red. der NO<sub>2</sub>- zur NH<sub>2</sub>-Gruppe unter Bedingungen, bei denen die Azogruppe nicht angetroffen wird, z. B. mittels Alkalisulfiden (vgl. Schwz. P. 243 602). Ähnliche Farbstoffe entstehen analog aus: 4-[4''-Aminobenzoylamino]-3'-methyl-4'-oxy-5'-carboxy-1.1'-azobenzol-2-sulfonsäure → 1-[3'-Nitrophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, orangebraunes Pulver, A gelb; 4-[4'-Aminobenzoylamino]-4'-oxy-1.1'-azobenzol-3'-carbonsäure → 1-[4'-Sulfo-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, bräunlichgelbes Pulver, A gelb; I → 3-Methyl-5-pyrazolon, gelbbraunes Pulver, A grünstichig gelb; I → 1-[4'-Oxy-3'-carboxyphenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, gelbbraunes Pulver, A gelb. (Schwz. PP. 259 723, 259 724, 259 725, 259 726 u. 259 727, sämtlich vom 27/9. 1946, ausg. 16/6. 1949. — Sämtlich **Zus. zu Schwz. P. 254 807.)**

STARGARD. 7055

**Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Disazofarbstoffe.** Man kuppelt den diazotierten 4-Chlorbenzolsulfonsäureester des 1-Oxy-4-aminobenzols mit 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure, diazotiert weiter u. kuppelt die Diazoazoverb. mit 1-Phenylaminonaphthalin-8-sulfonsäure u. erhält ein dunkles Pulver, das *Wolle* lichtecht blau färbt. In gleichen Tönen färbt auch der analog hergestellte Farbstoff p-Toluolsulfonsäureester des 1-Oxy-4-aminobenzols → 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure → 1-[p-Tolylamino]-naphthalin-8-sulfonsäure. (Schwz. PP. 261 849 vom 2/5. 1946 u. 261 850, vom 25/5. 1945, beide ausg. 1/9. 1949. — Beide **Zus. zu Schwz. P. 256 519.)**

STARGARD. 7055

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, Saurer Wollfarbstoff.** 1.4-Di-β-naphthylaminoanthrachinon (I) behandelt man mit ClSO<sub>3</sub>H u. einem Acetylierungsmittel u. hydrolysiert die Sulfonylchloridgruppen anschließend, so daß ein Carbazolderiv. mit einer Acetyl- u. 2 SO<sub>3</sub>H-Gruppen entsteht. — 50 (Teile) I trägt man langsam bei 5—10° unter Rühren in 500 ClSO<sub>3</sub>H ein, gibt allmählich innerhalb 1 Stde. bei 5—10° 90 Acetanhydrid hinzu, rührt <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stde. bei derselben Temp., trägt in 3000 Eiswasser ein u. arbeitet in üblicher Weise auf. Der erhaltene neue Farbstoff, ein orangebraunes Pulver, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bläulichgrün u. warmem W. orangebraun lösl., färbt *Wolle* gelblichbraun. (Schwz. P. 261 870 vom 29/1. 1947, ausg. 1/9. 1949. E. Prior. 30/1. 1946. **Zus. zu Schwz. P. 256 521.)**

ROICK. 7059

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, Saurer Wollfarbstoff.** 1.4-Di-β-naphthylaminoanthrachinon (I) wird monobenzoyliert, zum entsprechendem Carbazol ringgeschlossen u. derart sulfoniert, daß zwischen 1 u. 2 SO<sub>3</sub>H-Gruppen pro Mol eingeführt werden. — 100 (Teile) I, 500 Nitrobenzol (II) u. 35 Benzoylchlorid rührt man 1 Stde. u. erhitzt zum Sieden, treibt II durch Wasserdampfdest. ab, filtriert, wäscht mit W. u. trocknet. Das erhaltene rohe Monobenzoyl-1.4-di-β-naphthylaminoanthrachinon, ein dunkelviolett Pulver, löst man bei 0—10° in 750 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gibt allmählich 7 NaNO<sub>2</sub> hinzu u. rührt 18 Stdn. bei 0—10°. 50 des erhaltenen u. aus II umkristallisierten Carbazolprod., orangebraune Verb., in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hellgrün lösl., wird durch Verrühren in 350 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Versetzen mit 20%ig. Oleum bei 0—10° sulfoniert. Der erhaltene Farbstoff ein orangebraunes Pulver, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün u. in warmem W. orangebraun lösl., färbt unter Verwendung von NH<sub>4</sub>-Acetat im Färbebad *Wolle* wasch- u. lichtecht gelblichbraun. (Schwz. P. 261 871 vom 29/1. 1947, ausg. 1/9. 1949. E. Prior. 30/1. 1946. **Zus. zu Schwz. P. 256 521.)**

ROICK. 7059

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, Indigoide Farbstoff.** Man führt 4.7-Dichlor-(2.1)-naphthindol-2.2'-(2.1)-naphthionaphthenindigo (I) durch Behandeln mit einem Reduktionsmittel u. einem den SO<sub>3</sub>H-Rest abgebenden Mittel in den Leukoschwefelsäureester. So liefert das 3std. Rühren eines Gemischs aus 54,7 (Teilen) fein gepulvertem I (aus 4.7-Dichlor-(2.1)-naphthisatin [II] u. (2.1)-Naphthioindoxyl in Ggw. von Piperidin u. Chlorbenzol), 37 Cu-Pulver, 136 Na-Pyrosulfat u. 325 wasserfreiem Pyridin im Autoklaven bei 75°, Erhitzen des goldgelben Reaktionsgemischs mit einer Lsg. aus 60 NaOH u. 1500 W., Abreiben des Pyridins im Vakuum bei 40°, Filtrieren. Waschen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-haltigem W. u. Aussalzen des Filtrats einen Leukoschwefelsäureester, der auf *Baumwolle* u. *Viscosekunstseide* licht- u. waschechte, dunkelbraune Drucke liefert. II, F. 315—320°, erhält man aus 5.8-Dichlor-2-aminonaphthalin nach der SANDMEYERschen Chloraloximsynthese (Helv. chim. Acta 2. [1919.] 234). (Schwz. P. 262 281 vom 3/12. 1947, ausg. 16/9. 1949. E. Prior. 4/12. 1946 u. 14/11. 1947.) STARGARD. 7067



## XIIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

**Rudolf Freitag**, *Chemie und Bauhandwerk*. Hinweis auf die Verwendbarkeit von insektiziden Anstrichen durch Einarbeiten von DDT, auf die Herst. von lichtechter Lithopone durch Zusatz geringer Mengen Co u. auf die Möglichkeit, Silicone in der Anstrichtechnik zu verwenden. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 203—04. Nov. 1949.) NOUVEL 7088

**Robert Bürstenbinder**, *Über chemische Entrostung*. An Stelle der Entrostung mittels verd. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lassen sich das mit einem Gemisch von Salzen (Phosphate, mit oder ohne Zn- oder Mn-Zusätze) arbeitende Verf. oder das „Edgerol“-Verf. anwenden. Das letztere besteht in dem Auftragen eines alkoh. Lackes, der eine rostlösende u. eine eisenfällende Komponente enthält u. gleichzeitig mit der Entrostung den ersten Anstrich liefert. Dieser muß sodann noch einen Deckanstrich erhalten. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 225. Dez. 1949.) NOUVEL 7088

**Otto Merz**, *Prüfungs- und Untersuchungsmethoden für Lackrohstoffe*. Vf. erörtert die physikal. Methoden zur Best. der D., des Schüttvol., Stampfvol. u. Schüttgewichts, des Ölbedarfs, des Brechungsindex, des Siedeverlaufs, der Verdunstungsgeschwindigkeit, des Flammpunktes, des F., des Erweichungspunktes, des Tropfpunktes, der Farbzahl u. der Viscosität sowie die chem. Methoden zur Best. der SZ., der VZ. u. der EZ. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 5—14. Jan. 1950.) NOUVEL 7096

—, *Neuere Forschungen über trocknende Öle, Sikkative, Kunstharze*. Bericht über die Ergebnisse von Forschungen über die Chemie der Autoxydation trocknender Öle, die Oxympolymerisation von Leinöl, die Eisblumenbildg. u. die Wärmepolymerisation trocknender Öle, die Rk. von Harzen mit trocknenden Ölen, die Copolymerisation von Styrol mit Alkydharzen oder ungesätt. Fettsäuren oder Ricinenöl, die Öllöslichkeit, Wärmehärtbarkeit u. Ölresistenz von härtbaren unlösl. Phenolharzen, die Verwendung von Tetrachlorphthalsäureanhydrid zur Herst. von Ölalkyden, die Emulsionsmischpolymerisation von Butadien mit Styrol sowie den Ersatz von Kolophonium durch Tallöl, Tallölester, Abietinsäure oder hydriertes Methylabietat in mit Cu-Pigmenten versetzten Antifoulingfarben. (Farbe u. Lack 56, 109—10. März 1950.) NOUVEL 7096

**W. Schlick**, *Die Sauerstoffsorption beim Leinöl und ihr Einfluß auf seine Eigenschaften*. Die Verss. des Vf. haben folgendes ergeben: Beim Lagern von Leinöl unter Lichtabschluß beträgt die Gewichtszunahme durch Adsorption von O<sub>2</sub> nach 130—132 Tagen im Durchschnitt bei Lackleinöl 0,815%, bei Rohleinöl dagegen nur 0,075%. Die im Rohöl vorhandenen Schleimstoffe wirken also (infolge ihres Phosphatidgeh.) als Antioxygene. — Beim Lagern von Rohleinöl unter Lichtzutritt (Oberfläche 34 cm<sup>2</sup>, Schichthöhe 8 mm) beträgt die Gewichtszunahme durch Adsorption von O<sub>2</sub> bei anfänglich viel Lichtzutritt in 3 Monaten (Mitte September bis Mitte Dezember) 6%, bei wenig Lichtzutritt aber in 2 Monaten (Ende Oktober bis Ende Dezember) nur 1,8%. Offenbar erfolgt unter dem Lichteinfl. eine Anlagerung von O<sub>2</sub> an die Doppelbindungen des Öls unter Entstehung von Peroxyden ( $-\text{CH}=\text{CH}- + \text{O}_2 \rightarrow -\text{CH}-\text{CH}-$ ), die die weitere O<sub>2</sub>-Aufnahme



katalyt. beeinflussen. Das Öl wird dabei gebleicht. Da die JZ. quantitativ mit der O<sub>2</sub>-Aufnahme sinkt, u. zwar im Mol-Verhältnis 1 : 1, vertritt Vf., im Gegensatz zu anderen Forschern, die Ansicht, daß bis zur Hautbildg. Doppelbindungen nur durch O<sub>2</sub>-Anlagerung abgesätt. werden, daß aber kein Ringschluß zu Dioxanderivv. erfolgt u. keine Polymerisation ohne Heranziehung von oxydierten Doppelbindungen stattfinden. Vielmehr ergibt sich aus den Lea-Zahlen, daß ein gebleichtes Öl (nach Aufnahme von etwa 2% O<sub>2</sub>) 75% der Gesamtsauerstoffmenge in fester Bindung u. nur 25% in Form von akt. Sauerstoff, der für die Rkk. der Peroxyde verfügbar ist, enthält. Daraus ist zu schließen, daß sehr bald nach Beginn der O<sub>2</sub>-Aufnahme unter Ausbildg. von O-Brücken ein dreidimensionales Netzwerk der Ölmoll. entsteht, das dem Öl typ. koll. Eig. verleiht. — Die Messung der Tropfenzahl im Stalagmometer zeigt die stärkste Zunahme der Viscosität u. die stärkste Abnahme der Oberflächenspannung (etwa 40%) im Anfang, d. h. bis zu ca. 2% O<sub>2</sub>-Aufnahme. Mit dem Sinken der Oberflächenspannung steigt die Benetzungsfähigkeit des Öls beim Anreiben mit Farben. Ferner zeigt sich, daß der Luftsauerstoff die Polymerisation wesentlich begünstigt u. daß daher das Standölkochen unter Luftzufuhr empfehlenswert, unter einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre aber unvorteilhaft ist. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3. 303—16. Sept. 1949.) NOUVEL 7096

**W. Schlick**, *Die Sauerstoffsorption beim Leinöl und ihr Einfluß auf seine Eigenschaften*. Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 150—66. Sept./Okt. 1949.) WILBORN 7096

—, *Trocknende Öle aus 2.2.6.6-Tetramethylcyclohexanol und Leinölfettsäure*. Bei der Veresterung von Leinölsäure mit einem 10%ig. Überschuß von 2.2.6.6-Tetramethylol-



cyclohexanol (F. 131<sup>o</sup>, erhältlich aus Cyclohexanon u. CH<sub>2</sub>O) entweder azeotrop bei Anwesenheit von Xylol ohne Katalysator oder in Ggw. von 0,0008 Mol Zn-, Pb- oder U-Stearat bei 235<sup>o</sup> erhält man nach 8—8,5 Stdn. ein niedrigviscoses Öl von der SZ. 18,3 bzw. unter 11, das in Ggw. von 0,03% Co- u. 0,25% Pb-Siccativ in 4 Stdn. durchtrocknet u. härtere Filme liefert als die entsprechenden Triglyceride oder Pentaerythritester. (Farbe u. Lack 56. 108. März 1950.) NOUVEL. 7096

**R. Wilson**, *Verbesserte Anstrichmittel aus Ricinenöl*. Zur Verminderung des Nachklebens von Filmen aus Ricinenöl empfiehlt sich eine Umesterung des Öls mit Pentaerythrit. Durch Zusatz von 2—3% Maleinsäureanhydrid wird eine erhöhte Wasserbeständigkeit erreicht. Ricinenöl ist bes. geeignet zur Herst. von Alkydharzen. Bei der Copolymerisation mit Styrol müssen von letzterem mindestens 30% zugegen sein, wenn klebfrei trocknende Prodd. entstehen sollen. (Farbe u. Lack 56. 107—08. März 1950.) NOUVEL. 7096

**J. D. von Mikusch**, *Möglichkeiten und Grenzen von Tallöl als Lack- und Farbenrohstoff*. Tallöl, ein Nebenprod. des Sulfataufschlusses von Nadelhölzern, enthält ca. 50% Fettsäuren, 44% Harzsäuren u. 6% Unversciffbares. Seine dunkle Farbe u. sein schlechter Geruch, verbunden mit der langsamen Trocknung, der mangelnden Elastizität u. der geringen Wetterbeständigkeit der mit ihm hergestellten Anstriche stehen einer weitgehenden Verwendung in der Lack- u. Farbenindustrie entgegen. — Die Veredlungsverf. des Tallöls erstrecken sich in erster Linie auf die Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen (Glycerin, Pentaerythrit), die Behandlung mit Maleinsäure u. die Copolymerisation mit Styrol. (Farbe u. Lack 56. 91—93. März 1950.) NOUVEL. 7096

**Erich Stock**, *Über die Einsatzmöglichkeit von Butanon bei der Herstellung von Cellulosekombinationslacken*. Butanon (Methyläthylketon; D. 0,805, Kp. 79—80<sup>o</sup>, Flammpunkt —14<sup>o</sup>, Verdunstungszahl 3,2) ist ein gutes Lösungsm. für Nitro- u. Acetylcellulose. Es löst außerdem eine Reihe von Natur- u. Kunstharzen, z. B. Kolophonium, Harzester, einige Albertole u. Beckacite, Alkydharze, Vinnapas sowie Öle u. Fette u. mischt sich mit KWstoffen u. Ricinusöl. Die Lsgg. von Celluloseestern in Butanon haben eine niedrige Viscosität u. vertragen größere Mengen von Verschnittmitteln. Da jedoch die Gefahr des Weißanlaufens beim Auftrocknen besteht, müssen höhersd. Lösungsmittel mitverwendet werden. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 47. Febr. 1950.) NOUVEL. 7100

**Pierre-F. Dewinter**, *Methylisobutylketon, ein Lösungsmittel für Vinyl- und Acrylharze*. Methylisobutylketon (I) ist sowohl für sich als auch in Mischung mit Methyläthylketon ein ausgezeichnetes, Nitroparaffinen vorzuziehendes Lösungsm. für Vinylharze. Die niedrig viscosen Lsgg. können mit beträchtlichen Mengen Toluol (II) verschnitten werden. Ebenso gut ist das Lösungsvermögen von I bzw. I + II für Acrylharze u. für Acrylharz-Nitrocellulose-Kombinationen. (Chim. Peintures 13. 65—69. Jan. 1950.) STEINER. 7100

**F. Armitage und W. T. C. Hammond**, *Neue Fortschritte in der Industrie der Überzüge*. Als Grundstoffe für die Herst. von Überzügen werden genannt: Polyurethane (erhältlich durch Einw. von Diisocyanaten auf Teilester aus mehrwertigen Alkoholen u. den Säuren trocknender Öle), Phenolätherharze (erhältlich durch Veresterung der Reaktionsprodd. aus zweiwertigen Phenolen u. Epichlorhydrin mit den Säuren trocknender Öle) u. Styrolcopolymerisate (erhältlich durch Copolymerisation von Styrol mit Butadien, Alkydharzen oder fetten Ölen). (Paint Oil Colour J. 117. 501. 17/2. 1950.) NOUVEL. 7110

**Ss. Ss. Malewskaja und Ss. D. Charad**, *Über die primären Harzsäuren aus dem Harz der russischen Fichte*. In gleicher Art wie früher (vgl. KRESSTINSKI, MALEWSKAJA, KOMSCHILOW u. KASEJEWA, Журнал Прикладной Химии [J. Chim. appl.] 12. [1939.] 1939) über die Na-Salze der Harzsäuren werden letztere von Vff. in reinem Zustande aus Fichtenharz isoliert. Das erhaltene schwerstlösl. Na-Salz entsprach der *Dextropimarsäure*, F. 210—211<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> +72, leichter lösl. ist das Na-Salz der *Lävopimarsäure*, F. 148—150<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> —275, während das in Lsg. bleibende Na-Salz der *α-Sapinsäure*, F. 138 bis 142<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> —65,2, angehört. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 23. 153—54. Febr. 1950. Leningrad, Molotow-Inst. für Technol., Lehrstuhl für organ. Chemie.) ULMANN. 7142

**E. Stock**, *Über Harzkalk (Kalkharz)*. Die Herst. von Kalkharzen erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß eine die SZ. des Kolophoniums etwas übersteigende Menge feingepulvertes CaO mit wenig Leinöl angeteigt u. unter Rühren in das geschmolzene Harz eingetragen wird. In analoger Art können Zinkharze oder Kombinationen von Zink- u. Kalkharzen angefertigt werden. Auf die Vorzüge u. Nachteile der Kalkharze in der Lackindustrie wird hingewiesen. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 204—06. Nov. 1949.) NOUVEL. 7142

**A. P. Pentegow und Ss. W. Netupskaja**, *Terpentin aus dem Harz der sibirischen Ceder*. Unters. von Terpentin (I) aus Cedernharz ergab dessen Geeignetheit zur Herst. von synthet. Campher. I stellt eine farblose, leichtbewegliche Fl. von spezif. Geruch vor: D.<sub>20</sub> 0,860, SZ. 0,30—0,52, VZ. 2,40—5,05, JZ. 308—315, BrZ. 165—170, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4679—1,4702, [α]<sub>D</sub>



stark verschied. von  $-1,65$  bis  $+7,85^{\circ}$ . Fraktionierung ergab 80% Pinen, das hauptsächlich in der  $\alpha$ -Form ( $l$  u.  $d$ ) vorliegt. Bei höheren Temp. gingen Camphen,  $\Delta_3$ -Caren, monocycl. Terpene u. Alkohole über. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 119—22. 1/3. 1950. Westsibir. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Chem.-metallurg. Inst.) ULMANN. 7146

I. I. Bardyschew, A. L. Pirjatinski, K. W. Bardyschewa und O. I. Tschernajewa, *Über die Zusammensetzung der russischen Terpentine aus der gewöhnlichen Kiefer*. Von den in der UdSSR außer dem Harzterpentin erhältlichen Terpentinen (I) untersuchten Vff. durch fraktionierte Dest. Retorten-I (A), Ofen-I (B), Extraktions-I (C) u. Sulfat-I (D). Sämtliche Prodd. enthielten die gleichen Komponenten, jedoch in unterschiedlichen Mengen. A enthält 45—53%  $\alpha$ -Pinen (II), 4—5%  $\beta$ -Pinen (III), 7—11% d-Terpen (IV), 11—14%  $\Delta^3$ -Caren (V), 13—17% eines Gemisches von Limonen u. Dipenten (VI), 2% Terpinolen (VII) u. 7—9% andere Verb. (VIII). B: 50% II, 8% III, 7% IV, 16% V, 10% VI, 2% VII u. 7% VIII; C: 51% II, 5% III, 4% IV, 18% V, 7% VI, 1% VII u. 14% VIII; D: 69% II, 3% III, 7% IV, 12% V, 3% VI, 0,5% VII u. 5,5% VIII. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 23. 203—10. Febr. 1950. Zentr. Wiss. Holzchem. Forschungsinst.) ULMANN. 7146

F. N. Howes, *Vegetable gums and resins*. Waltham, Mass.: Chronica Botanica. 1949. (208 S.) \$ 5.—.  
C. P. A. Kappelmeier, *Moderne lakveren. Bereiding, eigenschappen en verwerking*. Dillgentla reeks. Amsterdam: N. V. Uitg. Mij. Dillgentla. 1949. (112 S. m. 40 Abb.) f 4,25.

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

W. Krannich, *Chemikalienfestigkeit wärmebildsamer Kunststoffe*. Überblick über das Verh. von Vinidur (Polyvinylchlorid) u. Oppanol (Polyisobutylen) gegenüber Mitteln, die wie Bzl. solvatisierende oder wie W. nichtsolvatisierende, aber quellende Wrkg. haben, sowie über die chem. Wrkg. von Stoffen, wie Oleum,  $HNO_3$ , Halogenen,  $H_3PO_4$  u. 15% ig. NaCl-Lsg. auf die genannten Kunststoffe. (Werkstoff u. Korros. 1. 12—16. Jan. 1950. Ludwigshafen a. Rh., Bad. Anilin- u. Sodafabrik.) MEYER-WILDHAGEN. 7172

P. Voigt, *Das Werkstoffverhalten thermoplastischer Kunststoffe beim Schweißen*. Zum Schweißen eignen sich bes. Polymerisate des Vinylchlorids bzw. Methylmethacrylats, z. B. Vinidur, Weichgelit, Plexiglas u. Astralon. (Chem. Techn. 1. 148—55. Nov. 1949.) NOUVEL. 7172

L. Sanderson, *Kunststoffe beim Metallgießen. Verwendung von Polystyrolformen für Präzisionsarbeiten*. (Brit. Plast. 22. 50—51. Jan. 1950.) SCHENCK. 7172

R. Pallaud, *Qualitative Analyse der Kunststoffe*. Die Kunststoffe können analyt. in 2 große Gruppen eingeteilt werden, je nachdem, ob sie nur C, H u. O oder außerdem noch andere Elemente enthalten. Ihre Kennzeichnung läßt sich ohne Anwendung verwickelter Geräte verhältnismäßig einfach mit Hilfe physikal. (Röntgenstrahlen, D., Fluoreszenz) oder chem. Verf. ausführen. Von letzteren werden hauptsächlich angewandt: die qualitative Elementaranalyse, die trockene Dest. u. die Best. der Verseifungszahl. Im einzelnen wird der Gang der Unters. für die beiden genannten Gruppen angegeben. (Chim. analytique [4] 32. 14—17. Jan. 1950. Paris, Fac. des Sci., Labor. d'Enseignement pratique de Chimie.) WESLY. 7210

—, *Zur Analyse der Alkydharze. Quantitative Bestimmung der zweibasischen Säuren*. Die Analyse beruht auf der Verseifung der Harze, Abtrennung der unlösli. K-Salze u. Überführung der letzteren in die freien Säuren, die sodann einzeln nachgewiesen werden. — Man löst eine Probe des Harzes, die ca. 0,1—0,3 g K-Salze liefert, in  $10\text{ cm}^3$  Bzl., versetzt mit  $125\text{ cm}^3$  0,5 n alkoh. KOH, erwärmt 18 Stdn. auf  $52^{\circ}$ , kühlt auf Zimmertemp. ab, gibt  $40\text{ cm}^3$  Ae. hinzu, läßt mindestens 2 Stdn. stehen, filtriert den Nd., trocknet ihn bei  $110$ — $150^{\circ}$ , löst ihn in  $75\text{ cm}^3$  W. u. stellt mit  $HNO_3$  auf pH 2,0. Ein grobkörniger Nd. deutet auf Sebacin säure hin. Die angesäuerte Lsg. wird filtriert u. auf  $100\text{ cm}^3$  aufgefüllt, aus denen aliquote Teile für die qualitative u. quantitative Best. der zweibas. Säuren entnommen werden. — Phthalsäure wird als Pb-Phthalat in Eisessig gefällt. Sebacin säure läßt sich als Zn-Sebacat ermitteln. Maleinsäure wird colorimet. mit 0,75% ig. Bromlsg. in 50% ig. NaBr, Fumarsäure als Cd-Fumarat oder (bei Abwesenheit von Bernsteinsäure u. Sebacin säure) als Mercuriofumarat bestimmt. Falls Bernstein- oder Adipinsäure allein zugegen sind, können sie als Ag-Salze gewogen werden. — Um die ermittelte Menge der zweibas. Säuren auf den Geh. der Alkydharze an Nichtflüchtigem beziehen zu können, werden die Harze aus alkoh. Lsg. mit W. gefällt. Dabei trocknen sie zu einem dünnen schwammigen Film auf, der die Entfernung flüchtiger Öle u. Lösungsmittel ermöglicht. (Farbe u. Lack 56. 106. März 1950.) NOUVEL. 7210



**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel, Weichmacher für hochmolekulare organische thermoplastische Massen**, bes. für Celluloseester, -äther, Polyvinylverbb., Polyacrylsäureverbb., sind *N-Acyl-β-aminobuttersäureester*. Diese Verbb. können durch Einbau C-reicherer Acyl- u. Alkoholgruppen in ihren Eigg. verändert werden. So ist *N-Acetyl-β-aminobuttersäureäthylester* wasserlöslich, *N-Butyryl-β-aminobuttersäureäthylester* jedoch unlöslich. *N-Crotonyl-β-aminobuttersäurebutylester* eignet sich bes. zum Plastifizieren von acetonlöslich. Celluloseacetat u. von Mischestern der Cellulose, *N-Butyryl-β-aminobuttersäurebutylester* wieder für Cellulosediacetat. (Schwz. P. 263 989 vom 12/3. 1948, ausg. 16/12. 1949.) G. KÖNIG. 7171

**Distillers Co. Ltd., Cyril Alfred Brighton, Maurice Dudley Cooke, Johann Josef Peter Staudinger, Donald Faulkner und Desmond Cleverdon, England, Herstellung von Polymeren und Copolymeren von β-Alkoxybuttersäurevinylestern**. Man polymerisiert die Ester für sich, im Gemisch miteinander oder mit anderen polymerisierbaren Verbb. unter üblichen Bedingungen. — Z. B. dispergiert man 100 (Teile) *β-Methoxybuttersäurevinylester* (I) in 120 einer 1% ig. wss. Lsg. der Alkalisalze von Cetyl- u. Stearylalkoholsulfaten, die auch 0,25% eines Emulgiermittels (Na-Salz eines Sulfobornsteinsäureesters) enthält, gibt  $\text{NH}_4$ -Persulfat zu u. erwärmt auf 80°. Man erhält einen weißen Latex, der beim Ausgießen auf eine Glasplatte u. Verdampfen einen zusammenhängenden klebrigen Film bildet; bei Behandlung mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  scheidet er ein kautschukartiges Polymerisat aus. — Weitere Beispiele für die Copolymerisation von I mit *Vinylchlorid* (auch in Ggw. eines wasserlöslich. Harnstoff-Formaldehydharzes) u. gegebenenfalls *Methacrylsäuremethylester*, usw. (F. P. 949 581 vom 17/7. 1947, ausg. 2/9. 1949. E. Prior. 18/7. 1946.) DONLE. 7173

**Wingfoot Corp., Akron, O., übert. von: Albert M. Clifford, Stow, O., V. St. A., Vinylfuran-Chloropren-Mischpolymerisate** erhält man durch Polymerisation der beiden Stoffe in wss. Emulsion bei Ggw. eines oxydierend wirkenden Katalysators (I) u. eines die Emulsion stabilisierenden Stoffes (II). Als I sind Perverbb. u. als II Alkali- u.  $\text{NH}_4$ -Salze von höhermol. Carbonsäuren, bes. solchen mit 8—22 C-Atomen, wie Harzsäuren, ferner Natriumalkylsulfate, -sulfonate, Aminosäuren, Triäthanolamin, sulfonierte KW-stoffe, geeignet. Die Polymerisation wird bei Temp. von 30—80° merklich beschleunigt. Das Mischungsverhältnis von Vinylfuran u. Chloropren kann zwischen 5 u. 95% schwanken. Tripolymere u. Mischpolymere mit 4 u. mehr Konstituenten erhält man bei Zumischen weiterer polymerisierbarer olefin. Verbb., wie Styrol, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Methylacrylat, Chloracrylsäure. Verwendung als thermoplast. Harze, zur Erzeugung zäher Gummiartikel, die gegen Öl u. Fett resistent sein sollen. (A. P. 2 483 182 vom 17/3. 1947, ausg. 27/9. 1949.) G. KÖNIG. 7173

**British Resin Products Ltd. (Erfinder: Edward Michael Evans und Harry Thurston-Hookway), England, Herstellung von Polyallylverbindungen**. Die nach F. P. 949 077; C. 1950. II. 109 erhältlichen Allylderiv. von 1.3.5-Trimethyltrisulfon werden unter der Einw. von Katalysatoren, Wärme, aktin. Licht polymerisiert, u. zwar in Lsg. oder Emulsion, gegebenenfalls auch bei Ggw. von reduzierend wirkenden Stoffen, wie Hydrochinon,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ . Copolymerisation mit anderen polymerisierbaren Verbb. ist möglich. — Z. B. löst man 1,2 (Teile) *1.3-Diallyl-1.3.5-trimethyltrisulfon* in 10 Dimethylformamid, gibt 0,06 Benzoylperoxyd zu, gießt aus der Lsg. einen Film u. erhitzt ihn 7 Min. auf 180°. Das Prod. weist eine gute chem. Beständigkeit auf. (F. P. 949 274 vom 9/7. 1947, ausg. 25/8. 1949. E. Prior. 23/7. 1946.) DONLE. 7173

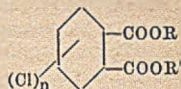
**Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Massimo Baer, Springfield, Mass., V. St. A., Verbesserung von Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat**. Man kann ihre Beständigkeit gegen Licht u. Wärme sowie ihre elektr. Eigg. verbessern, wenn man sie mit wss. Lsgg. von Salzen, Hydroxyden oder Oxyden des Pb, Ca oder Ba bei Temp. zwischen 40 u. 90° vermischt. Auf 100 (Teile) Polymeres verwendet man 50—200 oder mehr Metallverbindungen. Geeignet sind z. B. Pb-Hydroxyd, -Chlorid, -Formiat, -Nitrat, -Sulfat, -Bromid, -Carbonat, -Borat, -Oxalat, -Acetat, -Oxyde, Ca-Formiat, -Acetat, -Bromid, -Borat, -Oxyd, -Hydroxyd, -Sulfat, -Lactat, -Nitrat, -Carbonat, -Chlorid, -Citrat, Ba-Oxyd, -Citrat, -Silicat, -Formiat, -Propionat, -Sulfat, -Chlorid, -Bromid, -Butyrat, -Hydroxyd, -Acetat, -Carbonat, -Maleat, -Malonat, -Phosphate, -Succinat. (A. P. 2 483 959 vom 26/2. 1948, ausg. 4/10. 1949.) BEIERSDORF. 7173

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Sterling Temple, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Herstellung von hitzebeständigen Vinylchloridpolymerisaten**. Einer z. B. unter Verwendung von Na-Laurylsulfat, -Cetylsulfat oder -Myristylsulfat als Dispergiermittel hergestellten wss. Dispersion von Polyvinylchlorid (I) oder Mischpolymerisaten mit Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Vinylcyanid, Fumarsäure-, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, die mindestens 50% I enthalten, setzt man 0,01—0,5% (gerechnet



auf die Dispersion) Na-Pyrophosphat oder -Hexametaphosphat zu, um vorhandene Fe-Verbb. in wasserlös. u. daher leicht auswaschbare Komplexverb. überzuführen. Dann setzt man den  $pH$ -Wert der Dispersion durch Zusatz von  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , Essigsäure oder  $p$ -Toluolsulfonsäure auf unter 2,0 herab, koaguliert das Polymere durch Zugabe eines Metallsalzes, wie  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ , Na- oder K-Acetat, u. wäscht mit W. aus. Man erhält Polymerisate, die gegen Hitze sehr beständig sind. (A. P. 2 482 038 vom 11/3. 1947, ausg. 13/9. 1949.) BEIERSDORF. 7173

**B. F. Goodrich Co. und Thomas L. Gresham, V. St. A., Herstellung plastifizierter Vinylharzmassen.** Die Massen umfassen ein Polymeres, das aus einem monomeren Äthylen-deriv., in dem sich ein oder zwei Cl-Atome an nur einem C-Atom befinden, hergestellt ist, u. einen Weichmacher der nebenst. allg. Formel, worin n eine ganze Zahl von 1—4 u. R u. R' aliphat. Reste mit zusammen 7—23 C-Atomen bedeuten; auch araliphat. Reste u. dgl. sind geeignet. Die Herst. dieser Ester erfolgt in üblicher Weise; als bes. brauchbar haben sich die Mono-, Di-, Tri- u. Tetrachlorphthalsäureester von sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Amyl-, n-Hexyl-, 2-Äthylhexyl-, Decyl-, sek.-Decyl-, Undecyl-, Cyclohexyl-, Benzylalkohol, ferner die gemischten Ester von Butyl- u. Cetyl-, 2-Äthylhexyl- u. Lauryl-, Methyl- u. n-Octadecylalkohol usw. erwiesen. — Beispiel: 100 (Teile)  $\gamma$ -Polyvinylchlorid, 56 Monochlorphthalsäure-di-(2-äthylhexyl)-ester, 10  $Pb(CO_3)_2(OH)_2$ , 7 Tonerde. — Flammfeste Kautschukersatzstoffe für elektr. Isolierung u. dgl. (F. P. 949 603 vom 18/7. 1947, ausg. 5/9. 1949. A. Prior. 5/4. 1945.) DONLE. 7173



**Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo.,** übert. von: **John K. Finke, Dayton, und Earl W. Gluesenkamp, Centerville, O., V. St. A., Stabilisiertes Vinylchloridharz.** Tetra- $\alpha$ -thienylzinn in Mengen von 0,1—5 Gewichts-% ist ein ausgezeichnetes Stabilisierungsmittel gegen Verfahren der Vinylchloridharze bei höheren Temperaturen. Man kann auch Plastifikatoren, wie Dioctylphthalat, Trikresylphosphat, Dibutylsebacat, Polyester von zweibas., aliphat. Säuren u. aliphat. zweiwertigen Alkoholen, zusetzen. Die Vinylchloridharze können aus Vinylchlorid (I) u. aus Mischungen von I u. anderen polymerisierbaren monoolefin. Verb., wie Vinylmalcat, u. a. Vinylester von Monocarbonsäuren, Äthylmaleat, -fumarat, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylidenchlorid, durch Polymerisation erhalten werden. (A. P. 2 479 918 vom 15/4. 1948, ausg. 23/8. 1949.) G. KÖNIG. 7173

**B. F. Goodrich Co., V. St. A.,** übert. von: **Richard Wendell Beaver, Vinylharzmischung.** Polymerisate oder Mischpolymerisate des Vinylchlorids, Vinylidenchlorids oder von deren Mischungen miteinander oder mit anderen mischpolymerisierbaren Verb. werden mit 150—350, bes. 200—300% eines Plastiziermittels u. 10—75, bes. 20—50% eines Pb-Salzes einer organ. Carbonsäure (Acetat, Citrat, Oxalat, Benzoat, Laurat, Linoleat, Palmitat) homogen z. B. durch Erhitzen auf hohe Temp. gemischt. Eine Mischung aus 100 (Gewichtsteilen) Polyvinylchlorid, 225 bzw. 200 Trikresylphosphat u. 10 bzw. 50 Pb-Stearat zeigt eine Shorehärte von 35 bzw. 40 u. eine Gießtemp. von 115 bzw. 124°. Die Mischungen dienen zur Herst. von Formen zum Verformen von Gips oder anderen gießbaren Stoffen u. zeichnen sich durch Dauerhaftigkeit aus. (F. P. 953 474 vom 24/9. 1947, ausg. 7/12. 1949. A. Prior. 25/9. 1946.) PANKOW. 7173

**Calico Printers' Association Ltd., Manchester, England, Herstellung von gefärbten organischen Polymeren.** Man färbt ein aromat. Polyvinylacetal, welches in W. unlös. ist, mit einem Farbstoff, der zu diesem Prod. eine Affinität zeigt, wie z. B. mit einem bas. Farbstoff. Beispiel: 50 g Polyvinylalkohol werden in 950 cm<sup>3</sup> W. gelöst, 10 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  (20% ig) u. eine Emulsion von 70 g o-Chlorbenzaldehyd in 112,5 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 2% Na-Dioctylsulfosuccinat zugefügt. Bei 80° wird die Mischung verrührt, das Prod. filtriert, gewaschen u. zu einem Kuchen gepreßt. Dann suspendiert man 200 g dieses feuchten Kuchens in eine Lsg. von 3 g Chlorazol Hélio Solide 2 RK (Colour Index No. 319) in 1000 cm<sup>3</sup> W., erhitzt während 1 Stde. auf 70°. Das Prod. ist ein rötlichviolett Pulver. (Schwz. P. 263 983 vom 7/5. 1945, ausg. 16/12. 1949. E. Prior. 13/5. 1944.) NEBELSIEK. 7173

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, Polyvinylchlorid (I)-Folien mit reliefartiger Oberfläche.** Man walzt in der Hitze I ohne Trennhilfsmittel zwischen 2 Flächen, wobei diese voneinander entfernt werden u. wobei jede der Flächen einen Teil des Filmes mit wegzieht, der sich nach dem Abkühlen von den Oberflächen entfernen läßt. Beispiel: Eine M. aus 65 (Teilen) I, 35 Butylphthalat u. 0,2 Rhodamin wird zwischen 2 Zylindern mit 14 U/Min., die auf 140° erhitzt sind, eingeführt. Der Abstand beträgt 25/100 mm. Die M. klebt an jedem der Zylinder u. bildet auf jedem einen Film, dann wird der Abstand vergrößert, u. es wird abgekühlt, wobei sich die Filme ablösen. Verwendung für Dekorationen, Kunstleder, Modeartikel. (Schwz. P. 262 352 vom 1/10. 1947, ausg. 1/10. 1949. F. Prior. 7/10. 1946.) KRAUSS. 7173



Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Joseph J. Wachter, Wilkinsburg, Pa., V. St. A., *Herstellung geruchloser Phenolformaldehydharze*. Ein Gemisch von Phenol u. HCHO (38% ig. wss. Lsg.) im Verhältnis 1:1,15—1,35 Mol. wird unter Zusatz von 0,45—1,6% (gerechnet auf die Menge des Phenols) eines Amins, z. B. Äthylendiamin, Hexamethylentetramin, Dimethyl-, Methyl-, Äthylamin, 90—135 Min. unter Rückfluß auf 90—100° erhitzt. Die entstandenen Kondensationsprodd. werden dann unter 0,2—0,01 at bei 100 bis höchstens 150° dest. u. in einem organ. Lösungsm. unter Zusatz von W. gelöst. Als Lösungsmittel eignen sich z. B. A., Äthylacetat, Aceton, Methyläthylketon, Bzl., Xylol, Äthylenglykol u. Mischungen. Man verwendet 40—180% (gerechnet auf das Reaktionsprod.) Lösungsm. u. 10—100% Wasser. Mit der Lsg. können cellulosehaltige Stoffe, z. B. Papier, in der üblichen Weise unter Hindurchziehen durch die Lsg. u. anschließende Ofentrocknung (Überführung des Harzes in den B-Zustand) imprägniert werden, wobei dem Imprägnierungsbad zweckmäßig 0,2—5% (gerechnet auf die Harzbestandteile des Bades) einer den Übergang in den B-Zustand beschleunigenden anorgan. bas. Verb. zugesetzt werden, z. B. NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>. Mehrere so imprägnierte u. aufeinander gelegte Papierlagen können bei 135—180° u. 35—350 at vereinigt werden, wobei das Harz in den unschmelzbaren Zustand übergeht. (A. P. 2 482 525 vom 19/10. 1945, ausg. 20/9. 1949.)

BEIERSDORF. 7177

Snyder Chemical Corp., Bethel, Conn., übert. von: Francis H. Snyder, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Herstellung modifizierter Harnstoff-Formaldehydharze*. Man kann die Geschmeidigkeit, Zähigkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen W. der genannten Harze durch Modifizierung mittels Phenol erhöhen, wobei man z. B. folgendermaßen verfährt: Zu 120 (g) Harnstoff fügt man 12 Phenol, 10 Thioharnstoff, 3,5 Borax u. 350 37% ig. Formalin, erhitzt 50 Min. unter Rückfluß u. stellt den p<sub>H</sub>-Wert durch Zusatz eines sauren Katalysators auf 6,3 ein. Der Katalysator kann z. B. aus einer Mischung von 25 (cm<sup>3</sup>) Formalin, 100 5% ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. u. 15 85% ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bestehen. Nach Zusatz des Katalysators wird weiter unter Rückfluß erhitzt u. von Zeit zu Zeit eine Probe entnommen. Sobald diese nach Abkühlung ein klares Harz ergibt, ist die Rk. beendet. Eine wss. Dispersion des erhaltenen Harzes eignet sich vorzüglich zum Überziehen von Papier u. anderen Stoffen. (A. P. 2 483 854 vom 27/2. 1946, ausg. 4/10. 1949.)

BEIERSDORF. 7181

Bakelite Ltd., London, England, *Plastifizierungsmittel für Aminharze (I)* sind Derivv. von 3- u. mehrwertigen Alkoholen, in welchen mindestens eine OH-Gruppe verestert, mindestens eine frei u. mindestens eine durch eine andere Bindung als eine Esterbindung blockiert ist, wobei diese Bindung unter den bei der Härtung auftretenden Bedingungen stabil sein soll. Als solche Gruppen eignen sich Phenole, Aldehyde u. Alkohole. Beispiele: Monochlorhydrin des Glycerinmonokresyläthers, des Glycerinmonoisopropyläthers, Monokresylglycerylbutyloxalat, Monobenzylpentaerythritmonochlorhydrin. I kann ein Kondensationsprod. des HCHO oder eines anderen Aldehyds mit Harnstoff, Thioharnstoff oder einem Aminotriazin bzw. mit Mischungen dieser Stoffe sein. Weitere Zusatzstoffe sind die bekannten u. üblichen sauren Härtungsmittel. Verwendung als Bindemittel, zum Imprägnieren, als Überzugstoffe in Lösung. (Schwz. P. 263 663 vom 30/4. 1947, ausg. 16/12. 1949. E. Priorr. 1/5. 1946 u. 11/3. 1947.)

G. KÖNIG. 7181

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: Pierre-Justin Crez), Frankreich, *Herstellung von Lösungen von Interpolyamiden*. Man geht von mindestens zwei verschied. Interpolyamiden aus u. löst sie in dem gleichen Lösungsm. oder das eine Interpolyamid in einer Lsg. des anderen. „Verschied.“ Interpolyamide sind dabei sowohl solche Prodd., die verschied. Bestandteile, als auch solche, die verschied. Mengen der gleichen Bestandteile enthalten. Die neuen Lsgg. können Konz. an Feststoffen erreichen, die beträchtlich über den Konz. von Lsgg., welche nur ein Interpolyamid umfassen, liegen. Bes. geeignet sind Polyamide, die durch Polykondensation eines  $\alpha,\omega$ -Diamins, einer  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäure mit einer  $\omega$ -Aminosäure oder ihrem Lactam entstehen, also z. B. aus *adipin-* oder *sebacinsäurem Hexamethyldiamin* mit  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure oder  $\epsilon$ -Caprolactam (I). Als Lösungsmittel bevorzugt man Gemische aus niedrigen aliphat. Alkoholen (Methyl-Butylalkohol) mit W. oder aliphat. Chlor-KW-stoffen (Chlf., CCl<sub>4</sub>, Tetrachloräthan). — Z. B. trägt man in 75 (Teile) eines Lösungsm. (64 A.: 20 W.) 25 eines Interpolyamids aus 60 adipinsäurem Hexamethyldiamin (II) u. 40 I (innere Reibung des Polyamids: 1,05), dann 35 Interpolyamid aus 40 II u. 60 I (innere Reibung 1,3) ein, erhitzt unter Rückfluß zum Sieden u. erhält nach 4 Stdn. eine klare Lsg., die sich auf glänzendste, widerstandsfähigste Überzüge verarbeiten läßt. — Weitere Beispiele. (F. P. 949 406 vom 16/7. 1947, ausg. 30/8. 1949.) DONLE. 7181

Syntics Ltd., England, übert. von: Herman Hamburg, *Herstellung von Brettern und Folien aus organischen Fasermassen*. Man stellt wss. Faserbrei her, imprägniert mit einer Mineralsalzlsg. u. danach mit einer ausfüllenden Substanz, die in der Faser ein unlös.



Salz erzeugt, z. B. mit lösl. Ca- oder Ba-Salzen u. danach mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder CO<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Man kann auch etwas Bindemittel zugeben, z. B. Leim, wasserlös. synthet. Harz, Kolophonium, Wachs-, Kunstharz-emulsionen. Die imprägnierten Fasern werden auf dem Sieb vom W. befreit u. heiß gepreßt, gegebenenfalls unter 6—24std. Nachpressung bei 100—160°. Man mischt Holzmehl mit der 10fachen Gewichtsmenge 1,5% ig. NaOH-Lsg. u. behandelt 3 Stdn. bei 2,8 kg/cm<sup>2</sup> Dampfdruck, wäscht aus, mischt eine ca. 5% ig. Ca-Hypochloritlsg. zu, verd. mit W. bis zu 7% Fasergeh., gibt Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bis p<sub>H</sub> 4,5 zu, entfernt das W., trocknet in der hydraul. Presse u. heizt 20 Stdn. bei ca. 125°. Die Platten können mit Harz oder gefärbtem u. harzimpregniertem Papier umgeben werden. (F. P. 953 174 vom 16/9. 1947, ausg. 1/12. 1949. E. Prior. 19/9. 1946.) PANKOW. 7205

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**Raymond Arnitz**, Frankreich, Indre-et-Loire, *Füllstoff für Kautschukmischungen*. Man verwendet Holzmehl (I) (Ulme, Eiche, Nußbaum, Tanne); die leichten Massen dienen zur Herst. von Dichtungen, Ventilen, Pfropfen. Mikroporösen Kautschuk (II) erhält man aus einer Mischung von 100 (Gewichtsteilen) II, 50—100 I, 15—3 Stearinsäure, 10—15 ZnO, 15—25 Ölplasticator, 2—3 S, 10—20 NaHCO<sub>3</sub>, 0,8—1 Beschleuniger, 1—2 Aldol- $\alpha$ -naphthylamin, deren Vulkanisat als Einlegsohlen, als Sohlen für Pantoffeln u. Sportschuhe, als Polster u. mit einem üblichen Kautschuküberzug versehen für Fußbodenbelag in Operationssälen u. a. verwendet wird. (F. P. 952 968 vom 23/8. 1947, ausg. 28/11. 1949.) PANKOW. 7227

**Jean Bonniel**, Frankreich, Var, *Herstellung von Gegenständen aus Kautschukmilch*. Man gibt zu ammoniakal. Kautschukmilch (I) Kolophoniumlsg. (II) u. ZnO. Man gibt z. B. zu I mit 0,5% NH<sub>3</sub> 5—8% einer 15% ig. alkoh. II u. zugleich oder nachher 1 Gewichts-% (auf Kautschuk berechnet) ZnO, gibt in die Form u. erhält nach einigen Min. einen sich gut aus der Form lösenden Gegenstand. Schlägt man I nach II-Zusatz zu Schaum, so erhält man poröse Kautschukgegenstände. (F. P. 954 067 vom 26/9. 1947, ausg. 19/12. 1949.) PANKOW. 7229

**Francis Rey**, Frankreich, Seine, *Herstellung von Kautschukschwamm*. Dünne poröse Ware, wie Kautschukteppiche oder -matten, werden von ihrer dichten Außenschicht befreit u. mit Kautschuklsg. bis zur gewünschten Dicke des Schwammes aufeinandergeklebt. (F. P. 954 058 vom 25/9. 1947, ausg. 19/12. 1949.) PANKOW. 7229

**Courtaulds Ltd.**, übert. von: **Donald Entroistle**, England, *Verbindungen von Kautschuk mit Fäden*. Zur Vergrößerung der Haftfestigkeit imprägniert oder überzieht man den Faden (Baumwolle, Kunstseide) mit einem fl., in alkal. Medium lösl. Reaktionsprod. (I) aus Phenol (Phenol, o-Kresol, Chlorphenol, Brenzcatechin, bez. Resorcin) u. einem Aldehyd im Molekularverhältnis 1 oder <1, also Novolake, soweit sie nicht in der Hitze härtbar sind. Man kann I auch zu den Viscosespinnlsgg. geben u. entsprechend modifizierte Kunstseidefäden spinnen. Eine solche Imprägnierlsg. erhält man z. B., wenn man 2600 (g) Resorcin u. 1500 35% ig. HCHO-Lsg. in 12 Liter W. mit 30 NaOH 2 Tage bei 20° stehen läßt u. dann 150 Liter einer 1% ig. Na-Cetylsulfatlsg. zusetzt. Die Haftfestigkeit von Kautschuk nach der Vulkanisation an Viscoseseidefäden ist die gleiche wie an unbehandelten Baumwollfäden u. doppelt so groß wie an behandelten Viscoseseidefäden. (F. P. 954 708 vom 27/10. 1947, ausg. 30/12. 1949. E. Prior. 12/11. 1946.) PANKOW. 7229

**Peter Luke Nichols jr. und Robert Morris Hamilton**, *Vulkanisieren von Allylstärke* mit S u. Vulkanisationsbeschleunigern. Die unvulkanisiert thermoplast. M. geht dabei in eine härtere, im Endzustand Hartkautschuk ähnelnde Form über. Bei der gleichzeitigen Entacetylierung u. Verätherung von Acetatstärke mit Allylhalogenid, Crotyl- oder Cinnamylchlorid erhält man Allylstärkereaktionsprodd. in Form eines weißen Pulvers u. einer halbelast. kautschukartigen Substanz. Vulkanisation bei ca. 80—180°. Man mischt z. B. 10 (Teile) lösl. gummi- oder pulverförmige Allylstärke, 0,05 Mercaptobenzothiazol, 0,5 ZnO, 0,2 Stearinsäure, 0,5 S, 3 Ruß u. 0,1 Tetramethylthiuramdisulfid u. heizt als 1 mm starke Platte 5 Min. bei 180° bzw. 20 Min. bei 125°; das Prod. hat eine Zugfestigkeit von 105 kg/cm<sup>2</sup>. Weiteres Beispiel mit TiO<sub>2</sub> statt Ruß. (F. P. 954 646 vom 24/10. 1947, ausg. 28/12. 1949. A. Prior. 20/1. 1944.) PANKOW. 7237

**Anchor Chemical Co. Ltd.**, übert. von: **Kenneth Charles Roberts**, England, *Herstellung von Faktis und Hochdruckschmieröl*. Man schwefelt Haifischöl (I) (30—60% Unverseifbares, JZ. 160—200, n<sub>20</sub> 1,474—1,480) oder Mischungen von I mit anderen vulkanisierbaren Ölen (I mit 90% Unverseifbarem, JZ. 200—350, n<sub>20</sub> 1,480—1,500). Als Faktis verleihen sie Kautschuk-Mischungen eine gute Alterung u. können bei ihrem Geh. an etwas freiem S zusammen mit Thiuramsulfiden als *Vulkanisierungsmittel* dienen. Die Schwefelung wird durch J oder sek. aliphat., alicycl. oder red. heterocycl. Amine kataly-



siert. Man gibt zu 500 (g) I (JZ. 174,5, Unverseifbares 38%) bei 170° 200 S u. 12,5 Dicyclohexylamin (II) u. hält 1 Stde. bei 150—165°; dunkelgelber fester Faktis. Oder man hält 200 gleiches I mit 35 S u. 4 II 6 Stdn. bei 160—170°, dunkelrotes viscoses, mit Mineralöl leicht mischbares Öl. Andere vegetabil., tier. oder Fischöle, Mineralöle, Harze, Teer können in Mischung mit I geschwefelt werden. (F. P. 954 587 vom 22/10. 1947, ausg. 28/12. 1949. E. Priorr. 30/8. 1946 u. 21/8. 1947.) PANKOW. 7239

**Rubber Stichting**, Holland, *Herstellung von Kautschukumwandlungsprodukten*. Man läßt SO<sub>2</sub> auf *Kautschuk* (I), *Guttapercha*, *Balata*, *Kunstkautschuk* wie die *Butadienpolymerisate* oder -mischpolymerisate, *Neopren* in festem, gequollenem oder gelöstem Zustand in Ggw. von N—O-Verbb., wie NO, NO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, Nitraten, Nitrosylschwefelsäure (bes. mit W.), Nitriten (bes. mit W.), Nitrosäuren als Katalysator einwirken; die Rk. kann auch in Ggw. anderer ungesätt. Stoffe, wie Vinylestern, Styrol, Propen, Methylpropen, erfolgen. Zur Herst. von *Fäden* spinnst man eine katalysatorhaltige I-Lsg. in SO<sub>2</sub>. Man gießt z. B. eine 8%ig. I-Lsg. zu einem Film, den man nach Entfernen des Lösungsm. 2 Min. mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dämpfen u. dann 5 Min. mit fl. SO<sub>2</sub> behandelt. Je nach angewandter SO<sub>2</sub>-Menge erhält man kautschuk- bzw. harz- bis hornartige Massen. (F. P. 954 557 vom 21/10. 1947, ausg. 28/12. 1949. Holl. P. 16/12. 1946.) PANKOW. 7239

**Rubber Stichting**, Holland, *Herstellung von Kautschukumwandlungsprodukten*. Das Verf. nach F. P. 954 557; vorst. Ref. wird dahin abgeändert, daß als Katalysator Diazoamidoverbb. der Zus. R<sub>1</sub>·N:N·N·R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> = KW-stoffrest, heterocycl. Rest, Alkyl- oder Arylamin, Acyl, Nitril, Amido, Amino, Sulfamido, Iminamido oder H; R<sub>3</sub> kann auch Metall sein) verwendet werden. Genannt sind: Diazoaminobenzol (I), p-Diazoaminotoluol, p-Diazotoluolanilid CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N:N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N-Benzyldiazoaminobenzol, N-Benzoyl-, N-p-Tolyldiazoaminobenzol, Benzoldiazodimethylamin, N-Methyldiazoaminobenzol, N-Phenylcarbamidodiazoamidobenzol. Man verwendet 1—15 Gewichts-% des Katalysators, bes. unter Zusatz von Nitraten, wie Li- oder AgNO<sub>3</sub>. Zu 15 g einer 4%ig. benzol. Kautschuklsg. gibt man 2% I u. 2% LiNO<sub>3</sub> (berechnet auf Kautschuk) u. mischt 5 g fl. SO<sub>2</sub> binnen 1 Min. zu. (F. P. 954 662 vom 24/10. 1947, ausg. 29/12. 1949. Holl. Prior. 15/11. 1946.) PANKOW. 7239

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

**H. Serger und F. Güldenpfennig**, *Die Aufbereitung des Wassers in der Konservenindustrie unter besonderer Berücksichtigung des MAGNO-Verfahrens*. Beschreibung eines Filtrationsverf. über einer Filtermasse aus gebranntem Dolomit bzw. einer ähnlichen synthet. M., die mitunter auch Zusätze von Mn u. P enthält. Die Zus. der M. soll einem Doppelsalz CaCO<sub>3</sub>·MgO entsprechen. (Obst- u. Gemüseverwert.-Ind. 35. 11—14. 12/1. 1950.) HAEVECKER. 7634

**Lerche**, *Bombagen in Fleisch- und Gemüsekonserven*. Ursachen u. Verhütung von Bombagen. (Wiss. Prax. Fleischwirtsch. 2. 28—30. Febr. 1950. Berlin.) LIEBNER. 7634

**Heinz Schwerdt**, *Zeitgemäße Kühlanlagen*. (Wiss. Prax. Fleischwirtsch. 2. 12—14. Jan. 1950. Braunschweig.) LIEBNER. 7636

**Karl Schiller**, *Backpulver*. Besprechung der Einzelbestandteile von Backpulvern, bes. der neutralen Trennungsmittel. Es wird festgestellt, daß Stärke allen Ersatzstoffen überlegen ist. Vorschläge zur Ermittlung der CO<sub>2</sub>. (Stärke 2. 36—40. Febr. 1950.) SCHINDLER. 7670

**Walther Herrmann**, *Die zur Zeit gültigen Gütenormen bei Gemüse- und Obstkonserven und die Möglichkeiten ihrer zeitgemäßen Fortentwicklung*. Vortrag. (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 35. 73—75. 9/3. 1950.) NOUVEL. 7690

**Hermann Ohler**, *Backmarmeladen unter Berücksichtigung der Stärkesirupverwendung, dem Verbrauch angepaßt*. Wesentlich für die Backfähigkeit von Marmeladen ist ein hoher Geh. an Fruchtmark bzw. unlösl. Bestandteilen u. ein entsprechender hoher Pektingeh., der zweckmäßig durch Beimischung von Apfelmark oder Pektin erzielt wird. Auch Stärkesirup kann zwecks Aufhellung der Marmeladen in Mengen von 5—12% zugesetzt werden. (Stärke 2. 40—41. Febr. 1950.) SCHINDLER. 780

**Grau, Schwerdt und H. Siekmann**, *Herstellung von Mayonnaisen*. (Wiss. Prax. Fleischwirtsch., 2. 30—32. Febr. 1950.) LIEBNER. 7716

**J. G. Davis**, *p<sub>H</sub> in der Milchindustrie*. Eingehende Besprechungen der p<sub>H</sub>-Messungen bei Milch u. Milchprodd., Hinweise auf die Veränderungen des p<sub>H</sub> der Milch. Neben der colorimetr. Best. wird die elektrometr. am häufigsten ausgeführt. Vor- u. Nachteile der H<sub>2</sub>-, Chinhydron-, Glas- u. Antimonelektrode werden aufgezeigt. Bemerkungen zur Temperaturkompensation bei den elektr. Apparaten. (Food 19. 44—46. Febr. 1950.) GRAU. 7756



**Brynmor Thomas und H. F. Walker**, *Der Vitamin-B-Gehalt von Gras*. Maßnahmen zur Erhaltung des Vitamins B bei der Ernte u. Konservierung von Weidegras. (Agriculture [London] 56. 558—61. März 1950. Newcastle-on-Tyne.) GRIMME. 7780

**D. J. G. Black und J. Getty**, *Hirse als Hühnerfutter*. Auf Grund seines günstigen Nährstoffgeh. bildet Hirse ein vorzügliches Hühnerfutter, welches Mais u. a. Cerealien weitgehend ersetzen kann. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 36. 97—100. 22/2.1950. Reading, Univ.) GRIMME. 7790

**E. von Kontz**, *Vorrichtung zur Einstellung des Milchfettgehaltes*. (Dtsch. Molkerei-Ztg. 71. 244. 24/2. 1950.) NOUVEL. 7848

**Moser**, *Untersuchungsverfahren in der Schmelzkäseerei*. Die in Betracht kommenden Schmelzsalze sind Gemische von Na-Salzen der Pyro- u. Metaphosphorsäure. Zur Best. jedes dieser Phosphate werden die wss. Lsgg. der Schmelzsalze 30 Min. lang in 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 2nNaOH neutralisiert; je 10 cm<sup>3</sup> der neutralisierten Lsgg. werden mit n/10 HCl (Methylorange) bzw. mit n/10-NaOH (Phenolphthalein) titriert. Vf. verwendet für laufende Kontrolle der Meßgenauigkeit des Ionometers eine Citratpufferlsg. vom p<sub>H</sub> 5,80. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 71. 340. 17/3. 1950.) LIEBNER. 7850

**J. Stötlng**, *Der Fettgehalt in der Trockenmasse von Käsen. Prozentische Ermittlungen ohne Rechenarbeit*. Anwendung einer graph. Methode. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 71. 311—12. 10/3. 1950.) LIEBNER. 7850

**United Products Co.**, übert. von: **Ralph Cover**, Westminster, Md., V. St. A., *Maiskornprodukt*. Maiskörner im Milchreifzustand (24 lbs) werden gereinigt, gewaschen u. vermischt mit einem Vermahlungsprod. aus Maiskörnern eines weiter fortgeschrittenen Reifzustands (54 lbs). Dazu kommen noch 20 lbs einer wss. Lsg. von Zucker u. Salz. Die Mischung wird ca. 4 Min. auf ca. 100° erhitzt, abgekühlt, verpackt u. entweder sterilisiert oder auf —17° gefroren. — Zwecks besserer Haltbarkeit wird die fertige Mischung auf 83° erhitzt, in Büchsen (I) eingefüllt u. verschlossen. Die I werden anschließend ca. 65 Min. bei 122° sterilisiert. (A. PP. 2 484 375 u. 2 484 376, beide vom 20/1. 1947, ausg. 11/10. 1949.) KRANZ. 7687

**Rile-Coe Filter Process, Inc.**, The Weirs, N. H., übert. von: **Mayne R. Coe**, Washington, D. C., V. St. A., *Trocknen von Früchten und Vegetabilien*, bes. solchen mit natürlichem Zucker- u. Säuregeh., durch Licht, dessen Wellenlängen unter 4900 Å u. zwischen 6300 bis 6700 Å vorher absorbiert wurden. Die Absorption der unerwünschten Wellenlängen geschieht durch Filtration des Lichtes mit Glas, Celluloid usw. als Träger der absorbierenden Schicht, die z. B. aus 17,5 (Teilen) eines blaßgrünen Farbstoffes, 56,5 gewöhnlichem A., 3,5 Methylcellulose, 21,5 Orangeschellack u. 1 Cumarin bestehen kann. (A. P. 2 481 723 vom 19/3. 1945, ausg. 13/9. 1949.) LÜTTGEN. 7689

**Harry A. Noyes**, Watertown, Mass., V. St. A., *Gefrieren von Lebensmitteln*. Wasserhaltiges Obst u. Gemüse wird mit wss. Lsgg. solcher Stoffe, die sich schnelllich mit dem zu behandelnden gut vertragen u. einen Gefrierpunkt von unter 20° F u. eine Viscosität von weniger als 65 Centipoisen haben, behandelt, wobei diese Lsgg. auf eine Temp. von ca. 2° über ihren Gefrierpunkt abgekühlt sind. Wichtig ist ein dauerndes schnelles Erneuern der mit dem zu gefrierenden Gut in Verb. stehenden Kühlflüssigkeit. Gewaschene u. abgetrocknete Stachelbeeren werden in einer Gefrierkammer auf einem Sieb in 3facher Schicht ausgebreitet u. mit einer 16° F kalten Lsg., die aus 22% Lävulose, 23% Dextrose, 2% Gewürzextrakt u. 52% W. besteht, in einer Menge von 3 oder mehr Gallonen pro Quadratfuß je Min. überrieselt. Nach ca. 15 Min. sind die Beeren fest gefroren. (A. P. 2 482 202 vom 10/4. 1943, ausg. 20/9. 1949.) LÜTTGEN. 7689

**Henry M. Dux**, Jacksonville, Fla., V. St. A., *Lebensmittel aus Citrusschalen*. Entölte Citrusschalen werden mit 5—25% Rosinen, auf das Gesamtgewicht gerechnet, vermahlen, gegebenenfalls unter Zusatz von Zucker oder Dextrose, u. anschließend getrocknet. (A. P. 2 483 761 vom 3/12. 1948, ausg. 4/10. 1949.) LÜTTGEN. 7689

**American Dairies, Inc.**, Kansas City, Mo., und **Quaker Oats Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **William R. Graham jr.**, Kansas City, und **George O. Kohler**, Mission, Kans., und **Elroy E. Frye**, Kansas City, Mo., V. St. A., *Nahrungsmittel aus Gras, Klee, Alfa-Alfa usw.* Die frischen Pflanzen werden getrocknet, zerkleinert, mit W. extrahiert u. die Extrakte über Kationenaustauscher geleitet, wodurch die bitter schmeckenden Extrakte einen säuerlichen Geschmack gewinnen. Durch Filtrieren über Bentonit lassen sich klar u. helle Prodd. erhalten. So weisen z. B. aus frischen Haferhalmen gewonnene Prodd. einen citronenähnlichen Geschmack auf. (A. P. 2 483 634 vom 8/2. 1944, ausg. 4/10. 1949.) LÜTTGEN. 7695

**Aluminium Plant & Vessel Co. Ltd.**, London, Großbritannien, *Konservierung von Fruchtmarm und Säften*. Sie werden vor Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen mittels



CO<sub>2</sub> möglichst von Luft bzw. O<sub>2</sub> befreit u. anschließend unter CO<sub>2</sub>-Druck, zweckmäßig in Ggw. von SO<sub>2</sub>, bei maximal 5° gelagert, wodurch die Gärungsfermente zerstört bzw. inaktiviert werden. Bei einem O<sub>2</sub>-Geh. der Säfte von 0,5 cm<sup>3</sup>/Liter beträgt der CO<sub>2</sub>-Druck 3,1 kg/cm<sup>2</sup>, mit sinkendem O<sub>2</sub>-Geh. red. sich der CO<sub>2</sub>-Druck. (Schwz. P. 262 260 vom 26/3. 1945, ausg. 16/9. 1949. E. Priorr. 15/10. 1943 u. 27/7. 1944.) O. MÜLLER: 7707

**Kelco Co.**, San Diego, übert. von: **Arnold B. Steiner**, La Jolla, Calif., V. St. A., *Stabilisator für Eiscreme* in Form einer Mischung, bestehend aus 40—90% eines teilweise depolymerisierten Alginates (I) von verhältnismäßig niedriger Viscosität, vorzugsweise Na-Alginat, einem Verteilungsmittel, wie Zucker u. Na-Phosphat. Zusatzmenge ca. 0,5%. Der Vorteil bei Verwendung von I im Vgl. zu früher verwendetem Alginat mit hoher Viscosität liegt in der leichteren Löslichkeit bei niedriger Temp., sowie in der Unempfindlichkeit gegenüber den Salzen der Eiscrememischung. (A. P. 2 485 934 vom 21/10. 1946, ausg. 25/10. 1949.) KLANZ. 7729

**Kelco Co.**, San Diego, übert. von: **Arnold B. Steiner**, La Jolla, und **Gerald D. Sperry**, San Diego, Calif., V. St. A., *Stabilisator für Eiscreme* in Form einer Mischung, bestehend aus einem Propylen glykolester (I) der Alginsäure u. einem Verteilungsmittel, wie Zucker oder Dextrin. Die Herst. des I erfolgt nach A. P. 2 426 612. Die Alginsäure soll zu mindestens 40% verestert sein. Die besonderen Vorteile bei Verwendung des I liegen in der Löslichkeit bei niedriger Temp. u. damit in der Möglichkeit, den Stabilisator zusammen mit den Grundstoffen für die Eismischung, wie Zucker, Milchpulver usw., schon der kalten Mischung zuzusetzen. (A. P. 2 485 935 vom 16/9. 1947, ausg. 25/10. 1949.) KLANZ. 7729

**Publicker Industries Inc.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Jonas Kamlet**, New York, N. Y., V. St. A., *Feuchthalten von Tabak*. Als hygroskop. Mittel dient  $\alpha$ -Methylglycerin, das keine schädlichen Verbrennungsprod. erzeugt. (A. P. 2 483 418 vom 28/11. 1945, ausg. 4/10. 1949.) BRÄUNINGER. 7735

W. V. Cruess, *Commercial Fruit and Vegetable Products*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill. 1949. (906 S.) \$ 8,50.

Heinrich Maab, *Fruchtsäfte und Fruchtsafterzeugnisse*. Eine zusammenfassende Darstellung der in- und ausländischen Patentliteratur. Nürnberg: H. Carl. 1950. (229 S.) DM 11,—.

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

**B. B. A. Hosman, J. Van Steenis** und **H. I. Waterman**, *Die Kohlenwasserstoffbildung bei der Hydrierung von Fetten*. Durch Molekulardest. gereinigtes Sesamöl ( $n_D^{20}$  1,4735;  $D_4^{20}$  0,9179; JZ. 118), ferner Teesamenöl ( $n_D^{20}$  1,4700;  $D_4^{20}$  0,9129; JZ. 91,6) u. zum Vgl. *Methylstearat* ( $n_D^{40}$  1,4367;  $D_4^{40}$  0,8498) sowie *Hexadecanol-(1)* ( $n_D^{60}$  1,4355;  $D_4^{60}$  0,8127) wurden in Ggw. eines Ni/Kieselgur- (18% Ni) bzw. Ni+Cu/Kieselgur-Katalysators (18% Ni, 0,1% Cu) bei ~200 at u. 300—350° hydriert. Extraktion der anfallenden Prodd. mit Pentan, Vakuumdest. u. sorgfältige Auswertung der physikal. Daten der erhaltenen Fraktionen zeigten in allen Fällen, daß unverzweigte KW-stoffe gebildet wurden, die ein C-Atom weniger enthielten als die Ausgangsstoffe. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 939—44. Nov. 1949. Delft, Univ., Labor. of Chem. Engng.) HENKEL. 7880

**M. L. Meara**, *Die Struktur von natürlichen gemischtsäurigen Glyceriden*. 5. Mitt. *Die Struktur der Hauptglyceride der Kakaobutter*. (4. vgl. C. 1949. I. 942.) Eine hinsichtlich Art u. Menge der konstituierenden Fettsäuren definierte *Kakaobutter* (Verseifungsäquivalent 290,0, JZ. 36,7, Palmitinsäure 26,2, Stearinsäure 34,4, Ölsäure 37,3, Linolsäure 2,1 Mol-%) wird durch erschöpfende fraktionierte Kristallisation aus Aceton u. Ae. (Variierung der Temp., der Konz.) in 11 Fraktionen zerlegt. Es erfolgt Kennzeichnung derselben, gegebenenfalls nach vorangegangener vollständiger Hydrierung, hinsichtlich Art u. Menge der konstituierenden Fettsäuren, Aufgliederung nach dreifach gesätt., zweifach gesätt. — einfach ungesätt. u. einfach gesätt. — zweifach ungesätt. Komponenten. Danach treten in der Kakaobutter eindeutig auf:  $\beta$ -Oleodistearin,  $\beta$ -Palmitooleostearin,  $\beta$ -Oleodipalmitin u.  $\beta$ -Palmitodiolein; mit der Anwesenheit von  $\alpha$ -Oleodipalmitin in kleiner Menge ist zu rechnen. Für das Vork. von asymm. gemischtsäurigen Glyceriden liegen prakt. Anhaltspunkte nicht vor. Die Ergebnisse des Experimentes werden denjenigen der abschätzender rechner. Auswertung (T. P. HILDITCH) gegenübergestellt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2154—57. Sept. 1949. Liverpool, Univ.) TÄUFEL. 7892

**W. Petrowski**, *Die Ursachen des Verderbens der Fette und ihre Lagerfähigkeit*. VI. bespricht die physikal. u. chem. Ursachen des Fettverderbens an Hand von Unters. von rohen u. geschmolzenen Fetten. Die physikal. Ursachen sind der Einfl. von Wärme, Licht u. Fremdgerüchen. Die chem. Ursachen sind die Oxydation durch den Luftsauerstoff, die durch die Ggw. von metall. Katalysatoren u. Fermenten beschleunigt wird, sowie das



Vorhandensein der Lipase in den Tiergeweben, wodurch bes. bei Ggw. von W. eine biol. Fettspaltung eintritt. Zur Verhütung des Verderbens u. Erhaltung der Lagerfähigkeit ist bei rohen Fetten die Einhaltung bestimmter Lagertemp. notwendig, während bei geschmolzenen Fetten auf die Innehaltung der Ausschmelzvorschriften zu achten ist, so z. B. möglichst schnelle Entfernung der ausgeschmolzenen Gewebeteile u. Fernhaltung von Licht u. Fremdgerüchen durch entsprechende Einrichtung der Schmelzerei. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 20. Nr. 6. 36—39. Nov./Dez. 1949. Allunionswiss. Forschungsinst. der Fleischind.) R. RICHTER. 7896

K. L. Weber, *Fettsäurebestimmung nach der Filtrationsmethode*. (Vgl. C. 1950. I. 1679.) Vf. beschreibt ein Analysenverf., den Geh. an H<sub>2</sub>O-unlös. Fettsäuren in Seifen zu bestimmen. Aus der zu analysierenden Seifenslg. werden die Fettsäuren mit Mineralsäure abgeschieden, klargekocht u. die wss. Lsg. wird durch ein mit H<sub>2</sub>O angefeuchtetes Filter geschickt. Die im Filter zurückbleibenden Fettsäuren werden in A. oder Ae. aus dem Filter gelöst u. nach dem Verdampfen des Lösungsm. gewogen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 76. 93—94. 1/3. 1950.) SEIFERT. 7936

Léon Marie René Bataille, Frankreich, *Trennung verschiedener Stoffe durch ein gasförmiges Lösungsmittel*. Fetthaltige Stoffe, wie Knochen oder Talg, werden durch ein verdampftes Lösungsm. von entsprechender Temp. im Vakuum erwärmt u. getrocknet. Die Dämpfe werden kondensiert u. das W. abgeschieden, während das Lösungsm. wieder in den Behälter zurückfließt, der die fetthaltigen Stoffe enthält u. deren Entfettung vollendet. Die so gewonnene fetthaltige Lsg. wird dest., wobei sich das Lösungsm. verflüchtigt u. das Fett zurückbleibt. — Zeichnung. (F. P. 953 843 vom 30/5. 1949, ausg. 14/12. 1949.) HAUG. 7873

Best Foods, Inc., New York, N. Y., übert. von: Hans W. Vahlteich, Englewood, N. J., Chester M. Doodnig, Staten Island, N. Y., und Ralph H. Neal, North Bergen, N. J., V. St. A., *Frischhaltemittel für Fette und Öle*. Fette u. Öle, vorzugsweise Schweineschmalz, erhalten zwecks Verhinderung der Ranzidität u. sonstigen Geschmacksverschlechterung Zusätze von Tocopherol u. Monoalkyl oder -alkylenestern der Citronensäure. Die Zusatzmenge beträgt ca. je 0,002—0,2%, vorzugsweise 0,02—0,1%. Zur besseren Verteilung der Ester im Fett werden Verteilungsmittel beigegeben, wie aliph. Alkohole mit wenigstens 6 C-Atomen, Monocarbonsäuren mit wenigstens 10 C-Atomen oder deren Ester mit Glycerin u. a. Bei vegetabil. Ölen (Baumwollsaatöl) genügt gegebenenfalls der natürliche Geh. an Tocopherol. — Rezeptangaben. (A. P. 2 485 640 vom 4/12. 1948, ausg. 25/10. 1949.) KRANZ. 7897

Best Foods, Inc., New York, N. Y., übert. von: Hans W. Vahlteich, Edgewater, und Ralph H. Neal, North Bergen, N. J., und Chester M. Gooding, Staten Island, N. Y., V. St. A., *Margarinefrischhaltung*. Zwecks Verhinderung des Ranzigwerdens u. Ausschwitzens werden der Margarine während ihrer Herst. Dialkyl- oder Dialkylenester der Citronensäure (I), gegebenenfalls in Verb. mit Monoalkyl- oder Monoalkylenestern der I zugesetzt. Die Alkyl- bzw. Alkylengruppen sollen mindestens 8 C-Atome besitzen. — Z. B. enthält eine fertige Margarinemischung aus 800 (lbs) gehärtetem Margarineöl, 2 Lecithin, 170 Milch u. 30 Salz 2,5 einer Mischung von Mono-, Di- u. Tristearyleitrat. — Angabe weiterer Rezepte sowie der Herst. der Ester. (A. P. 2 485 634 vom 13/5. 1947, ausg. 25/10. 1949.) KRANZ. 7901

Best Foods Inc., New York, N. Y., übert. von: Chester M. Gooding, Staten Island, N. Y., Hans W. Vahlteich, Englewood, N. J., und Ralph H. Neal, North Bergen, N. J., V. St. A., *Margarinefrischhaltung*. Zwecks Verhinderung des Ranzigwerdens, Ausschwitzens u. zur Verbesserung der Koch- u. Backeigg. der Margarine wird dieser eine Mischung von Mono-, Di- u. Trialkyleitrat oder Mono-, Di- oder Trialkylenitrat mit wenigstens 14 C-Atomen zugesetzt. Als weitere Zusätze kommen in Frage Mono- oder Diester des Glycerins mit aliph. Monocarbonsäuren mit wenigstens 14 C-Atomen. Die Mengen betragen ca. 0,5—3%. — Angabe weiterer Rezepte u. Herst. der Ester. (A. P. 2 485 638 vom 4/12. 1948, ausg. 25/10. 1949.) KRANZ. 7901

## XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

R. Renaud, *Cellulose, vom Standpunkt ihrer Verwendung bei der Papierherstellung aus gesehen*. Übersichtsarbeit. Behandelt werden das Mahlen des Zellstoffs, morpholog. u. chem. Aufbau der Cellulose. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 119. 103—17. Febr. 1950.) FRIEDEMANN. 7974

Wilhelm Müller-Rid und Wilhelm Jebesen, *Der Einsatz und die Betriebsweise neuzeitlicher Stoffaufbereitungsmaschinen*. (Papier 4. 37—44. Febr. 1950. Versuchsanstalt für Maschinenbau der Firma I. M. Voith.) P. ECKERT. 7976



**Julius Grant**, *Entwicklungen in der Papierindustrie*. Der Einfl. der verschied. Mahlarten in Holländern auf die Papierqualitäten u. -sorten wird an Hand von Mikrophotos beschrieben. Für die Herst. guter Druckpapiere ist die Auswahl geeigneter Papier- u. Füllstoffe, sowie das Kalandern, Streichen u. Leimen wichtig. Allg. gehaltene Ausführungen. (Paper and Print 22. 411—15. Winter 1949.)  
KISTENMACHER. 7984

**Wilhelm Kilpper**, *Die Durchreibklemme, ein neues Gerät zur Bestimmung des Durchreibwiderstandes von Papier*. Es wird ein Zusatzgerät zum SCHOPPERschen Festigkeitsprüfgerät beschrieben, das den Durchreibwiderstand von Papierstreifen in g mißt. Die Meßwerte werden mit dem sonst üblichen Gerät nach BRECHT-IMSET verglichen u. gute Übereinstimmung wird gefunden. Eignungsverss. im Hinblick auf Einfl. von Streifenzahl, Vorrißlänge u. Rißgeschwindigkeit werden beschrieben. Das Gerät ist vorzüglich da anwendbar, wo keine kostspielige Ausstattung eines Prüflabors möglich ist. (Wbl. Papierfabrikat. 78. 91—94. Ende Febr. 1950.)  
ROSSOW. 7984

**Soc. An. Soc. Auxiliaire des Industries Cellulosiques**, Frankreich, *Gewinnung von niederen Fettsäuren und von Furfurol bei der Zellstoffgewinnung* unter Aufschluß des cellulosehaltigen Materials mit HNO<sub>3</sub>. Zur Gewinnung der wertvollen Nebenprodd., die aus den Begleitprodd. der Cellulose, bes. aus dem Lignin, den Hemicellulosen, Pektinstoffen, Proteinen, Wachsen u. Fettstoffen entstehen, wird das Cellulosematerial einer Vorhydrolyse durch Behandlung mit der Rückstandsllsg. von der Cellulosekochen unterworfen. Die beim Aufschließen des Zellstoffmaterials mit HNO<sub>3</sub> anfallende Rückstandsllsg. enthält neben HNO<sub>3</sub> bes. Oxalsäure u. Essigsäure. Dieses Gemisch wird zur Vorhydrolyse des Cellulosematerials verwendet u. danach unter Zuführung von Wasserdampf dest., wobei neben W. auch Furfurol u. die flüchtigen Fettsäuren übergehen. Die Fettsäuren werden durch Kalkmilch gebunden u. das Furfurol wird abdestilliert. (F. P. 953 441 vom 16/3. 1944, ausg. 6/12. 1949.)  
F. MÜLLER. 7955

**Soc. An. Soc. Auxiliaire des Industries Cellulosiques**, *Celluloseaufschluß mit Salpetersäure*. Stroh oder Holz wird vor- u. nachhydrolysiert unter Benutzung der schwach säurehaltigen Waschwässer (15,7—3,9 g HNO<sub>3</sub>/Liter bei 100—110° während 2—4 Stdn.) des nachfolgenden Aufschlußverf. mit HNO<sub>3</sub> (40—120 g HNO<sub>3</sub>/Liter bei 55—95° während 3—8 Stdn.). Für die Vorhydrolyse kann auch eine schwache H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. verwendet werden. Anschließend folgt eine Kochung mit einer 0,5—2% ig. NaOH-Lsg., gegebenenfalls unter Zusatz von Trinatriumphosphat (I) während 1—2 Stdn. u. nötigenfalls eine Bleichung. Der  $\alpha$ -Cellulosegeh. beträgt bis 95,8%. — Z. B. werden 100 kg Stroh mit 1000 Liter einer 5 g HNO<sub>3</sub> u. 0,3 g Oxalsäure/Liter enthaltenden Lsg. 2 Stdn. lang gekocht. Nach Auswaschen wird mit 500 Liter einer 106 g HNO<sub>3</sub>/Liter enthaltenden Lsg. 5 Stdn. lang auf 80—85° erhitzt. Nach weiterem Waschen wird die M. 1 Stde. mit einer 2% ig. Lsg. von Soda u. 0,2% I gekocht. Der  $\alpha$ -Cellulosegeh. beträgt 95%, der Aschegeh. 0,53%. Weiteres Beispiel für den Aufschluß von Holz. (F. P. 953 442 vom 23/3. 1944, ausg. 6/12. 1949.)  
KISTENMACHER. 7964

**Camille Dreyfus und Henry Dreyfus**, V. St. A., *Herstellung von organischen Cellulosemischestern* durch Veresterung eines Celluloseesters einer niedermol. aliph. Säure mit einem Anhydrid einer höhermol. aliph. Säure in Ggw. eines Metallhalogenids als Katalysator, z. B. FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> oder ZnCl<sub>2</sub>, gegebenenfalls in Anwesenheit von 0,1—1,0% eines Halogenwasserstoffes, berechnet auf die Menge des niederen Fettsäureesters. — 120 (Gewichtsteile) *Palmitinsäureanhydrid* u. 0,5 ZnCl<sub>2</sub> (wasserfrei) werden in 500 eines Lösungsmittelgemisches gelöst, welches 95% Äthylendichlorid u. 5% Aceton enthält. In die Lsg. werden 100 acetonlös. *Celluloseacetat* in Pulverform eingetragen. Das Veresterungsgemisch wird 10—12 Stdn. bei 70—80° verrührt. Man erhält eine Lsg. des Mischesters, aus der der Ester durch Zusatz von Methylalkohol ausgeschieden wird. Er wird danach gewaschen u. getrocknet. — Andere zur Veresterung geeignete Anhydride von höheren Fettsäuren leiten sich z. B. von der Laurin-, Öl- u. Stearinsäure. (F. P. 953 867 vom 6/10. 1947, ausg. 14/12. 1949. E. Priorr. 9/5. 1940 u. 12/3. 1941.)  
F. MÜLLER. 7971

**Camille Dreyfus und R. D. Rowley**, V. St. A., *Herstellung von organischen Celluloseestern*, bes. von niedermol. Fettsäuren, wie *Celluloseacetat*, in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator u. von Essigsäure als Lösungsm. für den gebildeten Ester. Vor oder während des Reifens wird der saure Katalysator neutralisiert, u. das zum Reifen notwendige W. wird in mehreren Portionen zugegeben. Die Gesamtmenge W., die zum Reifen zugesetzt wird, beträgt mindestens 60% vom Gewicht der verarbeiteten Cellulose; dabei ist die Wassermenge, die zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids (I) notwendig ist, nicht einbegriffen. Die Reifungstemp. beträgt 60—120°. Die Neutralisation des Katalysators geschieht z. B. mit Mg- oder Ca-Acetat; es können aber auch Verbb. von Zn, Al, Ba, Li oder Sr benutzt werden. — 385 (Gewichtsteile) Baumwolle werden mit einem Gemisch aus 5,7 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5,7 W. u. 400 Essigsäure ca. 6 Stdn. vorbehandelt u. danach in einem Acetylierungsgefäß

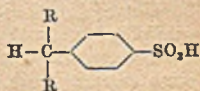


mit einem Gemisch von 975 (Teilen) I, 1900 Essigsäure u. 40 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acetyliert. Maximumtemp. 27°. Dauer 5 Stunden. Nach beendeter Acetylierung wird die ausreichende Menge W. zugesetzt, um das überschüssige I zu zerstören; anschließend werden ein Gemisch von Mg- u. Ca-Acetat zur Neutralisation der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 230 W. zugegeben. Es wird 21 Stdn. bei ca. 83° erwärmt u. nach Zusatz von 347 W. wird 25 Stdn. lang bei 85° reifen gelassen. Das gebildete *Celluloseacetat* wird mit W. gefällt. (F. P. 954 506 vom 6/8. 1947, ausg. 27/12. 1949. A. Prior. 3/7. 1942.)

F. MÜLLER. 7971

## XVIIIb. Textilfasern.

**Walter Rieß**, *Die Herstellung eines kalk- und säurebeständigen Wasch-, Dispergier- und Netzmittels für die Textilindustrie.* Aus den Vorlaufstoffsäuren mit der Kettenlänge C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub> erhält man beim Dest. bei 330—400° über Katalysatoren die entsprechenden Ketone, die sich wiederum bei erhöhter Temp. u. Druck zu Isoalkoholen unter Verdopplung der Kettenlänge red. lassen. Die Sulfonierung der Isoalkohole verläuft glatt bei n. Temp. in Ggw. von Bzl. oder Naphthalin mit überschüssiger Chlorsulfonsäure oder Oleum unter Bldg. von Sulfonaten nebenst. Struktur. Diese bzw. ihre Na-Salze besitzen hohe Reinigungswirkung. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 76. 103—04. 1/3. 1950.)

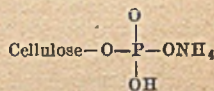


SEIFERT. 8028

**B. Kramrisch**, *Ausrüsten und Färben von Filzen.* Ein Überblick über die Faktoren, welche das Filzen tier. Haare beherrschen u. die Ausrüstung u. Färbung kontinuierlicher Filze sowie von Hutfilzen. Zum Schluß wird über die neueste Entw. in der amerikan. Hutindustrie berichtet. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 50—52. Jan. 1950. Clayton Aniline Co. Ltd.)

ZAHN. 8032

**F. V. Davis, J. Findlay und E. Rogers**, *Die Harnstoff-Phosphorsäure-Methode zur Herstellung flammfester Textilien.* Bei der Nachprüfung von Patenten konnte bestätigt werden, daß Cellulosefasern durch Behandlung mit Harnstoff (I) u. Phosphorsäure waschecht gegen Entflammen ausgerüstet werden können. Die Temp. der Nachbehandlung sollen zwischen 130 u. 175° liegen. Mindestens 3% Phosphor müssen in der Baumwolle fixiert sein, um eine Wirksamkeit der Ausrüstung zu erreichen. Während sich zunächst ein Pyrophosphat der Cellulose bildet, besitzt das Endprodukt nebenst. Struktur. Dem I kommt eine doppelte Funktion zu, erstens liefert er das zur Bldg. des Salzes erforderliche NH<sub>3</sub> u. zweitens puffert er das Syst. ab, so daß die Schädigung der Faser auf ca. 20% gehalten werden kann. Die Arbeit enthält ausführliche Angaben über die Versuche. (J. Textile Inst., Trans. 40. 839—54. Dez. 1949. Chorley, Ministry of Supply, Royal Ordnance Factory.)



ZAHN. 8036

**G. King**, *Die Quellung von Textilien.* Ein Bericht über neue Forschungsergebnisse über die absorbierenden Eigg. von Keratin, Nylon u. Baumwolle. Als Quellmittel dienen W., A., Propanol, Methanol, Ameisensäure. Gemessen wurden die Absorptionsisothermen, Volumquellung der Polymeren, Abnahme der relativen Steifigkeit im Verlauf der Sorption, Dielektrizitätskonstanten, spezif. Leitfähigkeit. Im Verlauf einer ausführlichen Diskussion über den mol. Mechanismus der Quellung wird betont, daß die Auffassung einer Kontraktion des zuerst gebundenen W. aufgegeben werden muß. Es handelt sich vielmehr um chem. gebundenes Kristallwasser. Die Phasenumwandlungen zweiter Ordnung, das sogenannte innere Schmelzen der untersuchten Polymeren erfolgt nach Adsorption von W. bereits bei tieferen Temperaturen. Nur die amorphen Anteile der Fasern nehmen W. auf. Ameisensäure wird bei geringen Konz. als Mol., bei höheren Konz. als Ion adsorbiert. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 27—34. Jan. 1950. Leeds 6, Wool Industries Res. Assoc.)

ZAHN. 8040

**H. Mahlo**, unter Mitarbeit von **K. Thym**, *Feuchtegehaltsbestimmungen durch elektrischen Messungen.* 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 2178.) Behandelt wird die Meßgenauigkeit des Gerätes (3 Tabellen) sowie dessen Anwendung in der Spinnerei, Weberei u. Ausrüstung. — 3 Diagramme. (Textil-Praxis 5. 176—80. März 1950. Saal/Donau.)

P. ECKERT. 8040

**G. Winston und S. Backer**, *Bestimmung der Wärmedurchlässigkeit von Textilien.* Es werden die verschiedensten bisher gebräuchlichen Verf. zur Best. der Wärmedurchlässigkeit von Textilien mit dem Zweck untersucht, aus diesen eine Standardmeth. zu entwickeln. (Text. Manufacturer 76. 51—56. Febr. 1950.)

P. ECKERT. 8040

**Albert Laborde**, *Der Renisometerspannungsmesser für Kettfäden bei konstanter Spannung.* Beschreibung des App. (renisometre von renisus), der Arbeitsweise sowie der Berechnungsgrundlagen. (Ind. textile 67. 6—10. Jan. 1950.)

P. ECKERT. 8040



**S. H. Mhatre und J. M. Preston, Ein neues Gerät zur Messung der Dichte von Fasern.** Eine Schwebemeth. zur Messung der Faserdichte mit elektromagnet. Regulierung des Auftriebes wird beschrieben. Als Wert für die D. von Viscose in W. ergab sich 1,61497. (J. Textile Inst., Trans. 40. 831—38. Dez. 1949. Manchester, Coll. of Technol., Textile Chem. Dep.)  
ZAHN. 8040

—, **Staubvermeidung durch Ölen der Baumwolle.** Empfohlen wird die Verwendung von *Celconus A* (SHELL), ein hochraffiniertes Mineralöl, das nicht oxydiert u. verharzt u. das mit W. haltbare Emulsionen gibt. Die verschied. Vorteile dieses Textilöles, bes. auch hinsichtlich der Verbesserung der Verarbeitbarkeit (Spinnverf.) sowie der Qualität des Spinnungsgutes werden aufgezeigt. Beschrieben wird ferner eine für diese Zwecke geeignete Besprühungsanlage (schemat. Darst.). (Text. Weekly 45. 680. 17/3. 1950.) P. ECKERT. 8044

**H. Zahn, Zur Existenz der Zwischenmembran in tierischen Haaren.** Eine Diskussion über den histolog. u. chem. Aufbau der Randzonen tier. Haare. Wolle wurde in einer 50 Gew.-%ig. Lsg. von Phenol 3—4 Stdn. im sd. Wasserbad erhitzt, gewaschen u. erschöpfend in Pankreatinlsg. verdaut. Der Rückstand besteht aus den resistenten Anteilen der Schuppendecke u. der Zwischenmembran mit einem maximalen Cystingeh. von 20,2%. Eine andere Meth. zur Darst. der Randzonen besteht in einer 24std. Behandlung von Menschenhaar mit 1,5nNaOH bei 10°. (Melliand Textilber. 31. 36—38. Jan. 1950. Heidelberg, Chem. Inst.)  
ZAHN. 8060

**J. A. Hepworth, Wollwäsche mit synthetischen Waschmitteln.** Bei der Rohwollwäsche mit synthet. Waschmitteln kommt es auf die richtige Konz. der Elektrolyte in den Bottichen, einen Überschuß an Soda, eine bestimmte Verteilung des Waschmittels in den einzelnen Bottichen, eine genügend hohe Temp. u. eine genügende Zufuhr von Soda u. Waschmittel im Verlauf des Waschprozesses an. Die einzelnen Faktoren wurden systemat. in Betriebsverss. erforscht u. die einzelnen Abhängigkeiten graph. dargestellt. Als Ergebnis werden die erforderlichen Konz. an Soda, Salz u. Alkylsulfat beim Waschen von Rohwolle in 3, 4 u. 5 Bottichsystemen tabellar. zusammengestellt. Der Restfettgeh. der Wolle läßt sich beim Waschen mit sek. Alkylsulfaten durch Unterlassen einer Elektrolytzugabe in den Bottichen 2 u. 3 auf 2% einstellen. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 101—08. Febr. 1950. Shell Chemicals Ltd.)  
ZAHN. 8060

—, **Vergleich der Spinnverfahren für künstliche Fasern.** Allgemeingehaltener, kurz gefaßter Überblick über das Naß- u. Trockenspinnverf. sowie über das Spinnen aus der Schmelze. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 310. 62. März 1950.)  
P. ECKERT. 8070

**F. Happey und R. L. Wormell, Regenerierte Keratinfasern aus Wolle.** Merinowolle wurde in einer 25%ig. Na<sub>2</sub>S-Lsg. bei 25° in 24 Stdn. dispergiert, verd. u. die Lsg. mit HCl auf p<sub>H</sub> 4 eingestellt. Die Ausbeute an N betrug 65%. Zur Herst. einer spinnfähigen Lsg. wurde das Präcipitat (100 g) in 180 cm<sup>3</sup> W. gequollen u. mit 70 cm<sup>3</sup> Kuoxamlsg. (15 g Cu u. 200 g NH<sub>3</sub>/Liter) bei 18° dispergiert, auf 3 Liter verd. u. zentrifugiert. Aus dem Extrakt wurde durch Fällung bei p<sub>H</sub> 3 ein Nd. gewonnen, der 35% Protein enthält. Dieser wurde mit Kuoxamlsg. zu einer Spinnlsg. vom p<sub>H</sub> 8 u. einem Proteingeh. von 35% verarbeitet. Zur Fällung der ausgepreßten Fäden diente ein Salzbad. Die Fasern wurden durch zwei Härtungsbäder geführt u. stark verstreckt. Die Festigkeit betrug 1 g/denier, die Bruchdehnung 30%, die Naßfestigkeit lag bei 0,3 g/denier. Im Röntgenogramm wurde ein gut ausgebildetes Faserdiagramm des β-Keratins festgestellt. Der beschriebene Prozeß eignet sich zur Verwertung von keratinhaltigen Abfallprodukten der Industrie. (J. Textile Inst., Trans. 40. 855—69. Dez. 1949. Coventry, Courtaulds Ltd.)  
ZAHN. 8078

—, **Französische künstliche Fasern.** Fasern auf Polyvinylchloridbasis. *Fibravyl* (Langfaser) 3 den.; *Thermovyl* (Zellwolle) 10 den.; *Isovyl*, 18 den. (wollähnliche Faser); *Rhoeyl* entspricht im großen u. ganzen der Thermovyl, unterscheidet sich von dieser nur durch eine größere Hitzebeständigkeit. Physikal. Eigg. sowie technolog. u. färber. Verh. werden kurz gestreift. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 310. 63. März 1950.)  
P. ECKERT. 8080

**H. Marsden, Verarbeitung von Nylongarn in amerikanischen Fabriken.** Schlichten des Nylongarns: Maschinen zum Umpumpen der Schlichte mit automat. Ventilen, vollautomat. Viskositätskontrolle, Trocknung, Aufwindung auf Kreuzspulen, Dehnungskontrolle, gleichmäßige Ölung. Neue Fortschritte: Trocknung mit infrarotem Licht, Vordehnung im Strang u. Verwendung von Einfasergespinsten. (Text. Mercury Argus 122. 385—90. 10/3. 1950.)  
FRIEDEMANN. 8080

**J. Lanzner, Neue Methoden zur Bestimmung von Nylon in Fasermischungen.** Benötigt werden ein Naphtholbad (2 g Naphthol-AS, angeteigt in 2 cm<sup>3</sup> Türkischrotöl, heiß gelöst in 100 cm<sup>3</sup> 10%ig. NaOH-Lsg.) u. ein Diazobad (10 cm<sup>3</sup> einer 20%ig. NaNO<sub>2</sub>-Lsg., 30 cm<sup>3</sup> einer 10%ig. HCl-Lsg., 60 cm<sup>3</sup> kaltes H<sub>2</sub>O. Meth. I (ungefärbte Fasermischungen): Kochen der zerfaserten Stoffprobe 5 Min. in einer 10%ig. NaOH-Lsg., Spülen, kurzes Aufkochen mit 10%ig. HCl, Spülen, Behandlung im Diazobad während 10 Min., Spülen. Hierauf färbt



man 1 Min. mit der warmen Naphthollsg., spült, behandelt in einer 5% ig. Essigsäure (40%), spült u. trocknet. Nylon rosa gefärbt, Cellulose farblos. Meth. II (gefärbte Fasermischungen): 5 Min. Kochen in der Naphthol-AS-Lsg., Spülen, Behandlung während 2—3 Sek. in einer 5% ig. kalten Essigsäure, Spülen, kalt Diazotieren während 5 Min., Spülen u. Trocknen. Nylon Orangefärbung, Cellulose unverändert. Meth. III (Fluoreszenzprobe): 5 Min. Kochen in der Naphthol-AS-Lsg., Spülen u. Behandlung während 2—3 Sek. kalt in einer 5% ig. Essigsäurelsg., Spülen u. Trocknen. Die Nylonfaser fluoresziert unter der UV-Lampe, die Cellulosefaser nicht. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 5. 92—94. März 1950. Enschede, Holland.) P. ECKERT. 8116

**René Jules Dauphin**, Frankreich, *Herstellung von oberflächenaktiven flüssigen sulfonierten Säureamiden* aus höhermol. Fettsäuren oder alkylierten aromat. Carbonsäuren, deren Alkylrest mindestens 6 C-Atome enthält, u. Monoäthanolamin oder anderen Aminokoholen, durch Sulfonierung in Ggw. von aromat. KW-stoffen oder Deriv. davon. Man erhält dabei wertvolle Netz-, Schaum-, Reinigungs- u. Emulgierungsmittel. — In ein Gemisch von 100 (Gewichtsteilen) geschmolzenem Laurinsäureamid u. 44 Trikresol oder Bzl. werden 20 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterhalb 30° eingetragen u. danach werden 120 eines 20% ig. Oleums bei 40—50° zugegeben. Zur Erzielung eines fl. Endprod. wird vor dem Neutralisieren etwas W. u. ein Alkohol, z. B. Methyl- oder Äthylalkohol, Cyclohexanol oder Methylcyclohexanol oder ein Gemisch davon zugegeben. (F. P. 954 920 vom 16/10. 1947, ausg. 3/1. 1950.) F. MÜLLER. 8029

**N. V. De Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, und **Thomas E. Reamer**, V. St. A., *Fungicide und baktericide Schutzmittel für Textilien*, bestehend aus aliph. u. cycloaliph., ziemlich hochmol. Chloraminen, ihren Salzen u. Gemischen. Die Verb. enthalten mindestens 12, vorzugsweise 20—40 C-Atome, 2 Olefinbindungen, 2 oder mehr Aminogruppen u. mindestens 1 nicht ionisierbares Cl-Atom. Außerdem soll ein olephiler, ungesätt., an eine Aminogruppe gebundener KW-stoffrest von 8 oder mehr C-Atomen vorhanden sein. Die Aminogruppen sind prim., sek. oder tert. u. befinden sich im allg. nicht an endständigen C-Atomen. Weitere Substituenten sind Oxy-, Cyano-, Thiocyno-, Nitro-, Carbosyl-, Äther-, Thioäther-, Mercaptogruppen usw. Man verwendet die freien Basen oder ihre Salze, z. B. Hydrochloride. Es sind genannt: Chloraminoceten, Chloraminohexadecan, Diaminochlorcetan, Diaminochloreikosen, Di-(N-dimethylamino)-chloroctadecan, Triaminoäthylchlorisopropyldodecan, Diaminochlormethylisobutylmethylcetan, Diaminochlortriakontylen, N-Äthylmethylchlorhexylaminopropylcyclohexenylamin, Chloraminotetraisobutylen. Geeignete Gemische werden durch unvollständige Ammonolyse von KW-stoffen, die mindestens 12 C-Atome u. mehr als 2 oder 3 Cl-Atome enthalten, gewonnen. Als KW-stoffe kommen Hart- oder Weichparaffin, Vaseline, Transformatoröl, Schmieröle, Paraffin u. Naphthenöle mit geringem Geh. an Aromaten in Betracht. Man chloriert z. B. Paraffin bei 105—125° bis zu einem Cl-Geh. von 15%, vorzugsweise 25—38%, u. führt dann die Ammonolyse bei 150—175° mit NH<sub>3</sub>-Gas bei 25—35 at in Ggw. von A. oder dgl. durch. Die so erhaltenen Prodd. haben gewöhnlich ein Mol.-Gew. von 450—600, enthalten pro Mol. 1,2—2,5 Aminogruppen, von denen ca. 75% prim u. sek. sind, dann 1—2 olefin. Bindungen u. 0,5—1,5 Atome nicht ionisierbares Cl u. sind Gemische aus gleichen Teilen Base u. Hydrochlorid. Auch Gemisch von Stoffen, die jeweils nur einen Teil der unerläßlichen Bestandteile aufweisen, also etwa von hochmol., aliph. Polyaminen mit oleophilem Rest einerseits u. ungesätt. aliph. Cl-Verb. andererseits, bewahren sich. — Für die Imprägnierung der Textilien bedient man sich gewisser Trägerstoffe (flüchtige Lösungsmittel, viscose Öle, plast. Harze, Emulsionen usw.). Insekticide, wie Dichlordiphenyltrichloräthan, Phenothiazin, auch Farb- u. Riechstoffe usw. können zugesetzt werden. — Versuchsergebnisse, Tabelle.) (F. P. 949 616 vom 18/7. 1947, ausg. 5/9. 1949. A. Prior. 27/3. 1944.) DONLE. 8037

**Guillaume Auguste Marie Joseph De Cauter**, Belgien, *Nachbehandeln von geröstetem Flachs*. Dieser wird, wenn nötig, zuerst mit schwach alkal. Lsg. gewaschen u. dann mit wss. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- oder Persalzlsg., die 0,5—1 g freien O<sub>2</sub> pro Liter enthält, mindestens 3 Stdn. lang in einem wss. Bad behandelt, dessen pH-Wert 7—14 beträgt. (F. P. 952 514 vom 27/8. 1947, ausg. 18/11. 1949. Belg. Prior. 27/8. 1946.) KISTENMACHER. 8051

**American Viscose Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **Carleton S. Francis**, Chestnut Hill, Pa., V. St. A., *Filzartiges Material, ganz oder teilweise aus synthetischen Fasern bestehend*. Synthet., thermoplast. Material wird geschmolzen oder gelöst u. die Fl. in einem geschlossenen Behälter unter erhöhter Temp. mit Hilfe einer Vorr. versprüht, die so konstruiert ist, daß dabei ein Konglomerat von Fasern entsteht, das auf ein Transportband am Boden des Gefäßes fällt. Von diesem wird die M. durch einen engen Schlitz aus dem Gefäß herausgeführt, wodurch die Fasern zusammengepreßt u. verfilzt werden, solange sie noch etwas warm u. klebrig sind. — Gleichzeitig mit der Erzeugung der Kunststoff-



fasern können auch natürliche Fasern tier., pflanzlichen oder mineral. Ursprungs im Gefäß versprüht, mit den synthet. Fasern gemischt u. in der beschriebenen Weise verfilzt werden. — Es kann weiterhin so verfahren werden, daß unten durch das Gefäß ein aus natürlichen Fasern gewebtes Band hindurchgeführt wird, auf das die in der beschriebenen Weise erzeugten synthet. Fasern (evtl. im Gemisch mit natürlichen Fasern) aufgetragen u. zugleich verfilzt werden. Anschließend kann die andere Seite des Bandes ebenso behandelt werden, auch können Bänder beliebiger Zus. bzgl. Art u. Menge der Fasern dazu verwendet werden. (A. PP. 2 483 404 vom 1/8. 1941, 2 483 405 vom 20/11. 1943 u. 2 483 406 vom 16/12. 1947, alle ausg. 4/10. 1949.) KALIX. 8071

**Radio Corp. of America, V. St. A., Trocknen von Fasermaterial.** Ein 1,35 kg schwerer Spinnkuchen, der 0,9 kg W. enthält, wird in einem auf 61—74 mm Druck evakuierten Gefäß zwischen zwei Elektroden einem Stromdurchgang unterworfen. Die Frequenzen des elektr. Feldes betragen 10—30 Megacyclen bei 600—1000 Watt. Die Temp. des Spinnkuchens erhöht sich hierbei auf 32—38°. Nach 40—45 Min. wird sie während 5 Min. auf 48—54 gesteigert, so daß die Trocknung in 1 Stde. beendet ist. In der z. B. genannten Anwendung eines elektr. Feldes von 15 Megacyclen wird die Temp. des Kuchens jedoch nicht über 60° erhöht. — Zeichnungen. (F. P. 954 490 vom 26/7. 1947, ausg. 26/12. 1949. A. Prior. 20/8. u. 27/12. 1941.) KISTENMACHER. 8073

**Imperial Chemical Industries, Ltd., England, Textilfasern.** Die aus pflanzlichen oder tier. Eiweißstoffen hergestellten Fasern werden in ihren ersten Fabrikationsstadien mit Wollfasern geeigneter Stapellänge gemischt. Hieraus wird ein Faden hergestellt, der mehrmals abwechselnd gedehnt u. gekräuselt wird. (F. P. 953 278 vom 22/9. 1947, ausg. 2/12. 1949. E. Prior. 6/12. 1946.) KISTENMACHER. 8079

H. L. Parsons, Jute. Handbook of Textile Technology, Nr. 4. Manchester: The Textile Institute. 1949. (55 S.)

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**L. W. Needham, Kohlenaufbereitung: Ausführungen und Möglichkeiten.** Überblick des Fortschritts bei der Kohlenaufbereitung in den letzten 20 Jahren. Bedeutung einer genauen Trennung. Genauigkeit der jetzigen Verfahren. Andere Einflüsse. Gegenwärtige Lage u. künftige Entwicklung. Einfl. des Fehlers bei der Aschenbestimmung. (J. Inst. Fuel 23. 70—77. März 1950.) F. SCHUSTER. 8134

**J. J. Kipling, Die Zurückhaltung von Kohlenschwefel durch Koks und Aktivkohlen.** Ein Kohlegemisch aus 2 Komponenten gab bei Verkokung bis zu einer Endtemp. von 700° 1/2 seines Gesamt-S ab. Durch Dampfen des zurückbleibenden Koks bis 890° wurde weiterer S abgegeben, hauptsächlich nach der Rk.  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}$ . Durch Zumischung von Cu-Verb. in geringer Menge wird der S sowohl von Koksen wie auch von Aktivkohlen stärker zurückgehalten, u. zwar in dem Ausmaß, wie sich CuS bilden kann. (Fuel 29. 62—63. März 1950. Hull.) F. SCHUSTER. 8142

**S. L. Chakravorty, R. Long und S. G. Ward, Bildung und Zerfall von Superoxyd bei der Tieftemperaturoxydation von Kohlen mit Luft.** Nach einem Überblick über die bisherigen Arbeiten zu diesem Thema werden Versuchsergebnisse mit 7 ind. u. einer brit. Kohle mitgeteilt. Der therm. Zerfall wurde bei Temp. zwischen 76,5 u. 115° im inerten Gasstrom untersucht u. als eine Rk. erster Ordnung erkannt. Die Aktivierungsenergie entsprach angenähert der für den Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (Fuel 29. 68—69. März 1950. Birmingham.) F. SCHUSTER. 8146

**Alfred Dierichs, Die selektive Extraktion von Phenolen aus Teeren (Metasolvan-Verfahren).** Die Extraktion des Teeröls erfolgt in einer dreistufigen Gegenstromwäsche mit 70% ig. Methanol (I); zur Beseitigung des in diesem Extrakt gelösten Neutralölanteils ist eine Nachwäsche mit Leichtbenzin (80—120°) nachgeschaltet, wodurch der Neutralölgehalt der Phenolöle auf unter 0,5% gesenkt wird. Bzn u. I bleiben dabei im Kreislauf. — Bei der Verarbeitung von Braunkohlenschwelteeren im Siedebereich des Dieselöls u. zum Zwecke der Gewinnung des Dieselöls ist 80% ig. I zur Extraktion (die 3fache Menge des Schwelteers) zu verwenden. Dabei wird der Phenolextrakt nicht der Benzinwäsche unterworfen, sondern destillativ zerlegt, wobei nur die die wertvolleren Phenole enthaltenden Fraktionen zur Verarbeitung kommen. — Ausführliche Einzelheiten des Arbeitsverf., sowie 3 schemat. Darstellungen u. 1 Zahlentafel im Original. (Chem. Technik 2. 79—88. März 1950. Pirna/Elbe, Mineralölwerk Herrenleite.) ECKSTEIN. 8176

**W. Rühl, Aufgaben und Ergebnisse sekundärer Erdölgewinnungsverfahren.** Vortrag. Eingehend besprochen wird an Hand von bes. aus Amerika vorliegenden Zahlen die sek. Entölung, die Wahl des Verf. u. die Erfolgsaussichten. „Gasrepressuring“ eignet sich besser für bereits stärker entölte Lagerstätten, grobkörnige Sande u. bei Anwesenheit



von viel Haftwasser. „Wasserfluten“ dagegen bietet bei höherem Ölgeh., feinkörnigerem Gestein u. weniger Haftwasser günstigere Erfolgsaussichten. (Erdöl u. Kohle 3. 57—61. Febr. 1950.) STEEL. 8190

G. H. Lehmann, *Erdöl und seine Verarbeitung*. Allgemeinverständliche Darst. der Verarbeitung des Erdöls mit Fließdiagrammen. (Erdöl u. Kohle 3. 34—37. Jan. 1950.) SYDOW. 8192

K. K. Rumpf, *Über das Siedeverhalten von Rohölen*. Rohölsiedekurven ergeben im Wahrscheinlichkeitsnetz mit den reziproken absol. Siedetemp. als Ordinaten prakt. gerade Linien. Vf. leitet hieraus eine Reihe von Folgerungen ab; zur eindeutigen Kennzeichnung des Siedeverh. von Rohölen genügen zwei Punkte der Siedekurve. Natürliche Rohöle sind ein KW-stoff-Gemisch mit typ. Siedeeigg., durch die sie sich von Rohölgemischen, künstlichen Rohölen, Rohölrückständen usw. unterscheiden. Aus den geradlinigen Rohölsiedekurven lassen sich die beim Fraktionieren erzielbaren Ausbeuten ableiten. Die Geradlinigkeit im Wahrscheinlichkeitsnetz läßt vermuten, daß die Erdölentstehung in bezug auf die Verteilung der Molekülgrößen einem Bildungsgesetz von der Art des MAXWELLSchen Geschwindigkeits-Verteilungsgesetzes folgt. Das gleiche gilt für die Synth. höherer KW-stoffe u. vielleicht für Massen-Rkk. im allgemeinen. Abweichungen von der Geradlinigkeit am Anfang u. am Ende der Kurve erklären sich durch Verluste von leichten KW-stoffen bzw. durch Neubldg. solcher beim Cracken. Die Extrapolation der Siedekurven für hohe Temp., wo sie experimentell nicht bestimmbar sind, entspricht den Ergebnissen der prakt. Fraktionierung. Auf die Bedeutung der beschriebenen Beziehung für die Kinetik der Erdölbldg. wird hingewiesen. (Erdöl u. Kohle 3. 21—24. Jan. 1950.) SYDOW. 8192

Gerhard Hähnel, *Die Hydrierung, dargestellt als eine Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik aus den Synthesen von Ammoniak und Methanol*. Allg. Übersicht über die Entw. u. die Technologie der Hochdruckhydrierung von Teeren u. fester Kohle mit bes. Berücksichtigung der Arbeitsverf. des Leunawerks. Technolog. Besonderheiten der Kohlehydrierung gegenüber den Gassynthesen u. weitere Entwicklungsmöglichkeiten. — 5 Abbildungen. (Chem. Technik 2. 83—87. März 1950. Chemiewerk Leuna.) ECKSTEIN. 8198

A. E. Williams, *Glykolschmiermittel*. Die von der CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP. USA entwickelten Polyalkylenglykolschmiermittel mit dem Handelsnamen *Ucon* (vgl. C. 1950. I. 1046) zeichnen sich durch große Stabilität gegen Schlamm- u. Kohlenstoffbldg., geringe Viscositäts-Temperaturabhängigkeit u. große, lange anhaltende Beständigkeit der allg. physikal. Eigg. aus. Zahlreiche Beispiele für Hoch- u. Tieftemperaturschmierung mit Diagrammen für Viscositäts-Temperaturabhängigkeit u. Hygrokopazität der Produkte. Bei Verwendung in Kompressoren kann das Schmiermittel bei Anwendung wasserlösl. Sorten mit W. aus dem komprimierten Gas herausgewaschen werden. Für Wasserstoffkompressoren in Hydrieranlagen ist das Fehlen des in den üblichen Schmierölen vorhandenen u. zur Vergiftung der Katalysatoren führenden Schwefels wichtig. In Viertakt- u. Zweitaktmotoren wirkt sich die gute Gesamtstabilität u. die geringe Gum- u. Kohlenstoffablagerung günstig aus. In Getrieben ist die Verwendung dieser Prodd. wegen ihrer großen Druckaufnahmefähigkeit häufig ohne Zusatzmittel möglich. Weitere Verwendungsmöglichkeiten als Schmiermittel beim Schneiden von Metallen, Drahtziehen u. als hydraul. Fl. allein oder als Zusatz zu den üblichen Schmiermitteln. — Tabelle mit einigen Eigg. dieser Schmiermittel. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 126. 415 bis 416. 7/10. 1949.) SYDOW. 8220

—, *Eigenschaften löslicher Schneidöle*. Ref. über einen Bericht der PRODUCTION ENGINEERING RESEARCH ASSOCIATION OF GREAT BRITAIN (PERA). Es werden Korrosions- u. Schmierfähigkeitsteste, Dispersion der Ölteilchen in den Emulsionen, Benetzungsfähigkeit u. Verdünnungsprüfungen behandelt. (Mechan. Wldg. Engng. Rec. 126. 685—86. 9/12. 1949.) SYDOW. 8222

R. A. Mott, *Die rasche Bestimmung der Bindungsformen des Schwefels in Kohle*. Kohle enthält S in drei Bindungsformen, als Sulfat, Pyrit u. in organ. Verbindungen. Der organ. S ergibt sich als Unterschied zwischen dem Gesamt-S u. der Summe von Sulfat- u. Pyrit-S. Diese sollen nach der neuen Arbeitsvorschrift unter Standardbedingungen mit Salzsäure u. Salpetersäure in kochendem Zustand bestimmt werden, wodurch sich die bisherige Arbeitszeit von 40 u. 24 Stdn. auf 30 Min. für jede Säure red. läßt. (Fuel 29. 53—61. März 1950.) F. SCHUSTER. 8246

F. Schlosser, *Normalbenzin zur Hartasphaltbestimmung in Mineralölen*. Das zur Best. der asphaltartigen Stoffe (Hartasphalt) in Mineralöl nach Din 5 3660,4 verwendete „Normalbenzin KAHLEBAUM“ ist ein reines raffiniertes Naturbenzin von mildem Geruch, D. 0,895—0,705/15°, Siedegrenzen 65—95°. Der Anilinpunkt liegt bei 58°, d. h. ca. 1/3 der Gesamtmenge besteht aus Naphthenen. Der Naphthengeh. ist jedoch nicht festgelegt. Das Prod. wird laufend vom „Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem“ überwacht. Die



Abweichung des Fällungsvermögens verschied. Partien soll  $\pm 0,02\%$  nicht überschreiten. Auf die Tätigkeit verschied. Ausschüsse zur Schaffung eines definierten, synthet. KW-stoff-Gemisches als Fällungsmittel für Hartasphalt wird hingewiesen. (Erdöl u. Kohle 3. 25—26. Jan. 1950.) SYDOW. 8264

Newton, Chambers & Co., Ltd., Harold Cornwallis Mann und Leslie Samuel Brown, England, *Verfahren und Vorrichtung zur Destillation von Rohöer oder Mineralölen*, bes. von Braunkohlenteerölen, in einem keram. Ofen, der mit Rohren durchsetzt ist, durch die das zu erhitzende Öl hindurchfließt, während die Heizgase zwischen den Rohren hindurchstreichen. Die Ofenkammer ist mit mehreren Türen versehen, durch die die zu reinigenden Rohre entfernt werden können oder die zum Einsteigen in die Kammer zwecks Reinigung usw. dienen. — Dazu mehrere Zeichnungen der Destillationsvorrichtung. (F. P. 954 135 vom 9/10. 1947, ausg. 19/12. 1949. E. Priorr. 6/9. 1946 u. 5/9. 1947.) F. MÜLLER. 8177

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Henry Arthur Carlson, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Halloysithaltige Tiefbohrspülung*. An Stelle des bisher üblichen Kaolins in Spülungen ergibt der Zusatz von 1—15 Gew.-% Halloysit ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) in Verb. mit einem wasserlös. Cellulosederiv. als stabilisierendes Kolloidreagens günstigere Viscositätseigg., Gelfestigkeiten u. bessere Dichtungsüberzüge an der Bohrlochwandung. Als Cellulosederiv. kommen je 42 gallon barrel Spülung  $\frac{1}{2}$ —4 lbs. Na-, K-, Li-,  $NH_4$ -Carboxymethylcellulose, Na-, K-, Li-,  $NH_4$ -, Ca-, Mg-, Ba- u. Sr-Cellulosesulfate, -Cellulosealkylsulfonate, -Carbäthoxycellulosen oder -Oxycellulose (Reaktionsprodd. von  $NO_2$  u. Cellulose) in Betracht. (A. P. 2 489 521 vom 18/8. 1947, ausg. 29/11. 1949.) WÜRZ. 8191

Oil Well Chemical & Materials Co., Los Angeles, übert. von: Edward Samuel Self, Bakersfield, Calif., V. St. A., *Behandlung von Spülungen für Rotary-Tiefbohrungen*. Zur Erhöhung ihrer Gelfestigkeit bzw. der Konstanz ihrer Viscosität gegenüber dem aufgenommenen Gips beim Durchbohren von Gipsschichten werden den wss. Tonspülungen, bes. bentonit. oder beidellit. Spülungen,  $\frac{1}{2}$ —3 lbs Na-Carboxymethylcellulose u. 5—20 lbs Na-Resinat je barrel Spül-Fl. zugegeben. Die Schaumbldg. beim Zumischen dieser Reagenzien wird durch Zusatz von 5—20 Vol.-% eines Mineralschweröles (Rohöl, Petroleum oder dgl.) vermieden. (A. P. 2 498 301 vom 7/4. 1948, ausg. 21/2. 1950.) WÜRZ. 8191

Universal Oil Products Co. (Erfinder: C. G. Gernold), V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Ggw. eines feinpulverigen Katalysators nach dem Fließstromverf.*, bes. für die *Spaltung, Hydrierung, Dehydrierung, Aromatisierung, Reformierung von KW-stoffen*. Das Fließstrombett der festen Katalysatorpartikeln wird in der Reaktionskolonne in mehrere übereinander angeordnete Abteilungen durch mehrere horizontale angeordnete durchlochte Plattenböden aufgeteilt, welche sich über den ganzen Querschnitt der Reaktionszone erstrecken. Der KW-stoff-Dampfstrom wird durch die Katalysatormasse von unten nach oben hindurchgeleitet u. gleichzeitig wird damit auch die Geschwindigkeit der in den einzelnen Kammern der Reaktionskolonne aufwärtsströmenden Umwandlungs- u. Reaktionsprodd. derart geregelt, daß die feinen Katalysatorpartikeln in jeder Kammer in aufsteigender Bewegung gehalten werden. Sie werden dabei durch die gelochten Trennböden von der unteren Kammer aufwärts über den ganzen Querschnitt in die nächsthöhere Kammer übergeleitet. Die der Reihe nach durchströmten Kammern befinden sich in einem steigenden Druckabfall, um ein Zurückströmen der festen Teilchen in die untere Kammer zu verhindern. Die Umsetzungsprodd. werden mit den Katalysatorpartikeln gleichzeitig aus der zuletzt durchwanderten Kammer abgezogen u. danach voneinander getrennt. — Zeichnung. (F. P. 955 399 vom 7/8. 1947, ausg. 11/1. 1950. A. Priorr. 10/10. 1942 u. 26/7. 1943.) F. MÜLLER. 8197

Universal Oil Products Co. (Erfinder: Louis Schmorling), *Herstellung von höhermolekularen Monohalogenalkanen* aus niedrigermol. Halogenalkanen durch Kondensation eines aliph. Monoolefins in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTSchen Katalysators. Man geht dabei aus z. B. von *tert.-Butylchlorid* u. Äthylen u. erhält das *4-Chlor-2,2-dimethylbutan* (Chlorneohehexan). Die Kondensation findet statt in Ggw. von  $BiCl_3$  oder  $FeCl_3$  in einem Autoklaven, der vor dem Erwärmen auf  $90^\circ$  mit Äthylen auf 40 at Druck gebracht wurde. Nach 4 Stdn. ist der Druck auf 5 at gefallen. — In weiteren Beispielen wird *tert.-Butylchlorid* mit Propylen oder Butylenen kondensiert. — Die erhaltenen höherm. Monohalogenalkane sind leicht in KW-stoffe überzuführen, welche wertvolle *Antiklopfseigg.* besitzen. (F. P. 955 398 vom 7/8. 1947, ausg. 11/1. 1950. A. Prior. 15/4. 1942.) F. MÜLLER. 8209

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland (Erfinder: William E. Vaughan und F. F. Ruff), V. St. A., *Herstellung von synthetischen Schmiermitteln*. Eine organ. Verb., die eine Doppelbindung zwischen 2 aliph. C-Atomen enthält, wird mit  $H_2S$  oder mit einem Mercaptan unter dem Einfl. von UV-Lichtstrahlen oder eines anderen Katalysators



umgesetzt. Als Ausgangsstoff kommen z. B. in Betracht Olefine oder ungesätt. Halogen-KW-stoffe, ferner ungesätt. Äther u. Thioäther, wie Diphenyl-, Diallyl- (I) oder Dimethylallyläther (II). — In ein Quarzglasrohr werden äquimol. Mengen I u. H<sub>2</sub>S in fl. Zustande eingeschmolzen u. 80 Min. dem Licht einer Hg-Lampe ausgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch werden die leichter sd. Anteile bei 24 mm Druck bis 235° abdestilliert. Das zurückgebliebene Prod. hat folgende Formel: CH<sub>2</sub>=CH·CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-[S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-SH u. folgende Konstanten: Viscositätsindex 152, Mol.-Gew. 674. Schwefelgeh. 24,8%, davon 5,1 Gew.-% Mercaptanschwefel. — Äquimol. Mengen II u. fl. H<sub>2</sub>S werden in einer Quarzglasbombe wie vorst. behandelt. Das Reaktionsprod. hat die Formel CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-[S-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-SH. Es hat folgende Konstanten: Viscositätsindex 13,6, Mol.-Gew. 661, Schwefelgeh. 23,1%, davon 7,8% Mercaptanschwefel. — Aus Di-(β-mercaptoäthyl)-äther u. I entsteht ein Prod. der Formel HS-(RS)<sub>2</sub>-RSH (R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-). (F. P. 955 001 vom 31/10. 1947, ausg. 4/1. 1950. A. Prior. 4/11. 1946.)

F. MÜLLER. 8221

## XXIV. Photographie.

**Günther Hövker**, *Sensibilisierung und Filter*. Es werden die Spektralkurven verschied. sensibilisierter Materialien wiedergegeben u. die Wirkungsweise von Filtern auf die einzelnen Emulsionstypen erklärt. (Fotografie 1949. 172—73. Dez.) W. GÜNTHER. 8604

**K. Gundlach und J. Rzymkowski**, *Die Herstellung optischer Gitter auf photographischem Weg*. Geschichtlicher Überblick über die Herst. opt. Beugungsgitter auf photograph. Wege: mit Hilfe der photograph. Aufnahmekamera, durch Kopieren eines Originalgitters im Kontakt mit einer lichtempfindlichen Schicht hohen Auflösungsvermögens, auf dem Wege elektronenopt. Verkleinerung u. schließlich mit Hilfe der Lichtquellen selbst. Übersicht über die bisher benutzten lichtempfindlichen Systeme. Tabellen mit Angaben über Verff., Erfinder, Korndurchmesser des lichtempfindlichen Stoffes, Auflösungsvermögen, Schichtdicken, kleinste Strichbreiten in mm u. Empfindlichkeiten. — Zusammenstellung des Schrifttums. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 45. 8—31. März 1950.)

W. GÜNTHER. 8614

**Keith M. Hornsby**, *Farbentwickler. Fortschritte im Farbentwicklungsverfahren*. Es werden zunächst die brit. Patentschriften 626 958, 629 558 u. 630 659 besprochen, die die Herst. eines relativ stabilen Entwicklers durch Behandlung von Di-äthylaminoanilin bzw. p-Aminophenol mit SO<sub>2</sub> gestatten. E. P. 625 664 der GENERAL ANILIN AND FILM CORP. betrifft die Verwendung eines β-aromat. Sulfonylhydrazids (X—NH—NHSO<sub>2</sub>R, wobei X ein arom. Radikal, z. B. Phenyl-, Naphthyl- usw. u. R Hydroxyd oder entsprechendes Alkalimetall oder Ammoniumsalz, oder ein aliph. oder arom. Radikal bedcutet), dessen Oxydationsprod. mit einer Azokomponente einen Azofarbstoff ergeben. (Brit. J. Photogr. 97. 93. 24/2. 1950.)

STILL. 8616

**F. Wenzel**, *Potentiometrische maßanalytische Methoden im Fabrikationsprozeß von Photoemulsionen*. VI. gibt eine Zusammenstellung elektrometr. Untersuchungsmethoden, die sich bei der Überwachung der fabrikationsmäßigen Herst. von photograph. Halogensilberemulsionen bewährt haben. Elektrometr. Chrombest. in Cr(III)-Salzen. Elektrometr. Best. des Halogenalkaliüberschusses in AgBr-Emulsionen: in Handelsfilmen, in Emulsionsnudeln. Elektrometr. Silberbestimmungsmethoden: Thiocarbamidschnellmeth., Quecksilber(II)-chloridmeth., Silberbest. in belichtetem u. entwickeltem Kinefilm, Silberbest. in Ablaufwässern der Fabrikation. Best. von AgJ, AgBr u. AgCl in photograph. Emulsionen: Abtrennung des Halogensilbers vom Bindemittel: Abbaumeth. (in vergossenen Emulsionen) u. Fixiermeth., Überführung der Silber- in Alkalihalogenide (Hydrazin- u. H<sub>2</sub>S-Meth.). Weitere Anwendungsmöglichkeiten elektrometr. Methoden im Fabrikationsprozeß: Cadmiumjodid als Urtiter für AgNO<sub>3</sub>-Lösungen. AgNO<sub>3</sub>- u. KBr-Gehaltsbestimmungen. Chloridbest. in Gelatine. Quantitativer Nachw. kleiner Chloridmengen in konz. NH<sub>3</sub>. Best. von Spuren Chlorid in Ammonitrat. Best. von Rhodanid- u. von Chloridverunreinigungen in KCNS. — 58 Literaturhinweise. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 45. 32—62. März 1950. Wolfen, Agfa-Filmfabrik, wiss. Photolabor.)

W. GÜNTHER. 8632

**Kodak-Pathé**, Frankreich, übert. von: **Walter V. Wadman und Loren C. Hurd**, V. St. A., *Härten photographischer Emulsionen*. Als Härtingsbad dient eine wss. Lsg. eines Zr-Doppelsalzes aus Zr<sup>+++</sup>, SO<sub>4</sub><sup>++</sup> u. einem unwertigen Kation, wie Alkali, Ammonium oder niedermol. alkylisiertem Ammonium, z. B. 25 (g) NH<sub>4</sub>-Zr-Sulfat u. 10 Na-Acetat in 1 Liter Wasser. Das Bad kann gleichzeitig auch ein Fixiermittel enthalten, z. B. 10 NH<sub>4</sub>-Zr-Sulfat, 500 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 70 Na-Acetat u. 50 Eisessig in 1 Liter Wasser. Diese



Lsg. kann auch mit einem üblichen Gerbmittel kombiniert werden, z. B. 15 Na-Zr-Sulfat, 500 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 75 Na-Metaborat, 40 AlCl<sub>3</sub>, 75 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 70 Eisessig, 50 Na-Acetat u. etwas K-Na-Tartrat in 1 Liter Wasser. (F. P. 955 344 vom 31/7. 1947, ausg. 10/1. 1950. A. Prior. 29/3. 1941.)  
OVERBECK. 8609

**Kodak-Pathé**, Frankreich, übert. von: George T. Eaton und John J. Crabtree, V. St. A., *Härtung photographischer Emulsionen*. Photograph. Emulsionen, die statt Gelatine Polymerisationskunstharze enthalten, wie sie in den F. PP. 860 004 (C. 1942. I. 1838), 869 973 (C. 1942. I. 1838 [E. P. 527 283]) u. 897 849 beschrieben sind, härtet man mit wss. Lsgg. eines Zr-Salzes, wie Zr-Nitrat oder eines Zr-Doppelsalzes mit einem Alkali, Ammonium oder einem niederaliph. Amin, z. B. Na-Zr-Sulfat oder Triäthanolamin-Zr-Sulfat. Die Härtung kann vor oder nach der Belichtung oder vor, während oder nach der Fixierung erfolgen. — 6 Beispiele. (F. P. 955 345 vom 31/7. 1947, ausg. 10/1. 1950. A. Prior. 19/8. 1941.)  
OVERBECK. 8609

**General Aniline & Film Corp.**, New York, N. Y., übert. von: Harold C. Harsh und James O. Botes, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Verhütung von Farbschleiern*. Die letzten Spuren von unverbrauchtem, farbgebendem Entwickler, dessen Luftoxydation als Ursache für die Bldg. von Farbschleier angesehen wird, werden aus Mehrschichtmaterial durch Einw. einer 0,01—1%ig., vorzugsweise 0,05—0,5%ig. wss. Lsg. von *Borsäure* in kurzer Zeit entfernt. Hierdurch wird die zu diesem Zwecke oft bis zu 2 Stdn. ausgedehnte Schlußwaschung erspart. (A. P. 2 483 971 vom 18/11. 1947, ausg. 4/10. 1949.) KALIX. 8611

**Kodak-Pathé**, Frankreich, *Verwendung von Pyrimidinkupplern in der Farbenphotographie*. Zur Entw. einer Farbenphotographie verwendet man einen Entwickler, der eine prim. aromat. Aminoverb. u. als Kuppler ein Pyrimidinderiv. enthält. Man benutzt z. B. als Entwickler eine wss. Lsg. von p-Aminodiäthylanilinsulfat, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KBr u. gibt hierzu eine Lsg. von 2,6-Diamino-4-oxypyrimidin. Man kann auch die Verb. benutzen, die man aus 2-Aminopyrimidin u. Diketen in Ae. in 2 Stdn. erhält, Kristalle aus A., F. 110—111° (unkorr.). (F. P. 954 139 vom 9/10. 1947, ausg. 19/12. 1949. A. Prior. 21/11. 1942.)  
FRANZ 8617

**Kodak-Pathé**, Frankreich, *Verbessern von Entwicklern in der Farbenphotographie*. Um eine Oxydation des Entwicklers zu verhüten, setzt man dem prim. aromat. Amine enthaltenden Entwickler als nicht diffundierendes Reduktionsmittel Deriv. des Hydrochinons oder p-Aminophenols, die wenigstens einen Substituenten mit mindestens 8 C-Atomen enthalten, zu. Man verwendet z. B. 2-Laurylhydrochinon-5-sulfonsäure, 2-Palmitylaminohydrochinon, N-(p-Oxyphenyl)-N-laurylglycin, 2-Octyl-5-(oxyäthoxyäthoxy)-hydrochinon usw. Der Entwickler enthält z. B. Diäthyl-p-phenylendiamin, KBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Laurylhydrochinonsulfonsäure, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Wasser. (F. P. 952 441 vom 22/7. 1947, ausg. 16/11. 1949. A. Prior. 24/10. 1944.)  
FRANZ. 8617

**Kodak-Pathé**, Frankreich, *Verbesserung der Dispersionen von chromogenen Kupplern*. Zur Erhöhung der Konz. des Kupplers u. der Gelatine in einer photograph. Emulsion für Farbenphotographie verleiht man den Emulsionen, die ein Ag-Salz oder ein anderes Metallsalz des Kupplers enthalten, ein niedrigmol. aliph. Amin oder eine Aminosäure oder ein lösl. Salz dieser Säure ein. Das Ag-Salz des Kupplers entsteht beim Vermischen des Na-Salzes mit der Ag-Halogen-Emulsion. Die benutzten Kuppler enthalten Imino-, Mercapto- oder substituierte Mercaptogruppen, die Ag-Salze oder komplexe Ag-Verbb. bilden können. Man verwendet z. B. 2-Thioglykolylamino-4-chlor-5-methylphenol, 1-Phenyl-3-thioglykolylamino-5-pyrazolon, p-(4-Benzoylacetamino) benzolsulfamidothiophenol. Die aliph. Amine setzt man der Emulsion vor der Bldg. des Ag-Salzes des Kupplers zu, dies ermöglicht die Erhöhung der Konz. des Kupplers in der Emulsion auf das 2—3fache, ebenso kann hierdurch die Konz. der feinkörnigen Gelatine auf das 3—4fache erhöht werden. Die Emulsion kann man bei n. niedrigen Tempp. schmelzen. Als aliph. Amine verwendet man Äthyl-, Diäthyl-, Propyl-, n-Butyl-, u. Äthanolamin, als Aminosäuren Glycin, α-Aminobutter-, -capron-, -caprylsäure, Phenylglycin, ε-Aminocapronsäure, β-Aminoäthylsulfonsäure. (F. P. 953051 vom 6/2. 1947, ausg. 30/11. 1949. A. Prior. 27/5. 1944.)  
FRANZ. 8617

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 70; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteure Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 42 55 71, Postscheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 145314 u. Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell-u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/2 II. Das Chemische Zentralblatt erscheint wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6,—, zuzüglich Porto- u. Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch beliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Lizenz 196.





John 182. Littauer 133. Nichols Jr. 239. RieB 245. Shuse 141. Trümpler 1901.  
 Jones, F. W. 219. Lobanowa 202. Nieuwenburg, van Rigaüdy 168. Slekmann 240. Trumper [193].  
 Jones, H. T. 217. Loeb 140. Nokes 220. Rile-Coe Filter Pro- Simons, F. M. 200. Tschernjajewa 23.  
 Jones, P. E. H. 182. Loebenstein 201. Noller 167. Ring 151. Simons, J. H. 156. Udyllte Corp. 221  
 Jones, W. M. 144. Lohmeyer 191. Northrop [183]. Ringlinghaus 191. Simpson 167. Uitenbroek 203.  
 Jukes 178. Long, D. A. 138. Norton Co. 216. 221. Skinner 151. Utete sr. 162. 163.  
 Jung 198. Long, R. 248. Noyes 241. Robinson 144. Slabey 167. United Aircraft  
 Jurány 203. Lonza Elektrizitäts- O'Donnell 184. Rochelsberg 212. Sklichter 142. Corp. 215.  
 Justh Mueller 230. werke und Chemi- Oesterle 200. Smirnow 207. United Products G  
 Juza 146. Aktiengesellschaft Oetzler 204. Smith Jr., G. H. 168. 241.  
 Kaczka 177. (Gampel) 236. Oil Well Chemical & Materials Co. 250. Smith, J. C. 158. United States Ru  
 Kaiser, Hans 200. Loreine 188. Olenberg 131. Rogers, E. 245. Smith, J. D. 180. ber Co. 218.  
 Kaiser, Heinrich 202. Lorant 140. Olin Industries, Inc. 221. Rogers F. T. 133. Snolko 132. Universal Oil P  
 Kalpers 218. 219. Lorentz 179. Romand 137. Snyder Chemical ducts Co. 223. 21  
 Kalsbeek 183. Lundquist 148. Rometsch 201. Corp. 238. Vallentin 198.  
 Kamenetzkaia 147. Lwoff 182. Römp 201. Soc. An. d'Innova- Vanderwerf [131]  
 Kamke 136. Lyon 148. Rosen, A. M. 143. tions Chimiques Vedder [185].  
 Kappelmeier [235]. McCance 182. Rosen, L. 136. Sinnova ou Sadie Vetter 130.  
 Karrer 169. 175. McCarty 208. Ross 223. Sprague Electric Votgt 235.  
 [180]. MacDonald 141. Osthoff 129. Samoroskow 136. Soc. An. Soc. Auxi- Vollmer 192.  
 Kastler 138. McFarlane 230. Overberger 163. liaire des Indus- Volman 131.  
 Kaufmann 133. MacLennan 144. Overend 171. 172. tries Cellulo- Vorwerk 197.  
 Kayas 145. Magrath 155. Owen 174. siques 244. Waddingtoo. F.  
 Keil 214. Mahlo 140. Page Jr. 178. Ruchhof 136. 195.  
 Kelco Co. 242. Malevsky 133. Rühl 248. Soc. des Usines Chi- Waddington, G. I  
 Kent 170. Pallaud 235. Rumpf 49. miques Rhéne- Waldstein 137.  
 Kepner 159. Pamm 203. Russell 136. Poulenc 226. 237. Walkerling [143].  
 Kerr 183. Pan 187. Ryznyak 183. Solotawin 134. Walker 241.  
 Kerstan 212. Parsons [248]. Rywkin 141. Späth 213. Wall 143.  
 Kiehne 192. Passarge 195. Sager 191. Spenke 140. Wallace 132.  
 Kilpper 244. Mark 181. Samorski 251. Spitzer 191. Walop 183.  
 Kling Jr., B. M. 215. Pearlson 157. Sarcett 176. Sprague Electric Walter-Lévy 218  
 King, G. 245. Pentegow 234. Petrowski 242. Sato 173. Sprague Electric Waltner 133.  
 Kipling 248. Perreu 145. Sanderow 136. Sprung 154. Ward 248.  
 Kirschbaum [208]. Knight 133. Peterburgski 186. Sanderson 235. Ssaweljewa 185. Warner 164. 165.  
 Kodak-Pathé 251. Martin 134. Petrocarbon Ltd. Sarcett 176. Sserdjutschenko Wateranabé 150.  
 252. Master Builders Co. 224. Sartori 206. Waterman 242.  
 Köster 147. Matwejew 196. Sato 173. Weber 243.  
 Kohl 213. Phillips 155. Sauererick 212. Weise 191.  
 Kohnmeyer 148. Phillips Petroleum Schacht 135. Saokolowa 131. Weiss 191.  
 Kofuszy 177. Meara 242. Schaefer 181. Ssuschkin 135. Wetzell 192.  
 Kontz, v. 241. Mene 137. Schaefer [232]. Ssyromjatnikow 201. Wenger 203.  
 Konya 143. Mer 217. Schauer 214. Stacey 170. 171. 172. Wenzel 251.  
 Kopaczewski 207. Merz 233. Schawscha 139. Stadtmüller 181. Werz 190.  
 Koppul 202. Metal & Thermit Scheele 129. Stancel Asphalt Wesenberg 212.  
 Kosolapoff 166. Corp. 215. Scherzer 146. & Bitumuls Co. Westinghouse E  
 Kotschnew 144. Metzger-Rau 199. Schewtschik 136. trio Corp. 209  
 Kowner 135. Meurice, A. [208]. Schiller 240. 210. 236.  
 Kramer 217. Meurice, C. [203]. Schlowski 137. Standard Oil Deve- Whiteford 194.  
 Kramisch 245. Meyer 189. 202. Schilck 233. lopment Co. 207. Whiteway 146.  
 Krannich 235. Mhatre 246. Schlittler 173. Stanley 225. Wiggins 170. 171  
 Krause 212. Mikusch, v. 234. Schlosser 249. Starkey 223. Wilcock 230.  
 Kraut 191. Milas 162. Schmelzer, H. 179. Staudinger, J. P. Wildermann 191.  
 Kribben 186. Miljutina 146. Schneider, W. G. 143. Standinger, J. J. P. Wilder 194.  
 Krohn 187. Millenet [216]. Schöberl 179. Steiner, H. 229. Steele 142. Wilkins 133. 134.  
 Kropp 225. Moe 164. 165. Schneider, B. 185. Steens, Van 242. Steenis, Van 242. Williams, A. E. H.  
 Kruef 217. Möller 148. Schneelder, W. G. 143. Steiner, A. B. 229. Williams, J. A. J.  
 Krug 194. Monnier 203. Schöberl 179. Steiner, H. 224. Williams, N. T.  
 Kruls 213. Monsanto Chemical Co. 217. 228. 236. Stenier, H. 224. Williams, R. J.  
 Kuhn 145. 237. Schriever 143. Stock 234. 154.  
 Kuntz [183]. Schuberger 143. Stöck 241. Wilson 234.  
 Kyrides 169. Schubert, G. 181. Stöking 241. Wingfoot Corp. 190.  
 Laatsch 216. Schubert, R. 190. Stokstad 178. Winnick 162.  
 Laborde 245. Schublade 196. Streeten 188. Winstein 159.  
 Laibach 188. Schuler, D. 201. Stuart 177. Winston 245.  
 Lanczer 246. Schuler, L. [180]. Stubbs 156. Winter 187.  
 Lapp 194. Schulte 194. Subkowitsch 185. Wise 167.  
 La Theramo 218. Schulze 139. Sulzbacher 223. Witzgall 199.  
 Laurent 229. Schumann 139. Sutton 156. Wasstopulo 190  
 Lauritsen 133. Schuylenborgh, v. 216. Swerdlow 202. Wolkewitsch 16  
 Leden 149. Müller, E. A. 191. Synthics Ltd. 238. Weitzchowskaj  
 Lehmann, G. 191. Müller-Rid 243. Szabó 183. 138.  
 Lehmann, G. H. 249. Müting 206. Tagljewa 190. Wolf 177.  
 Lehmann, J. 198. Mughan 225. Takeuchi 150. Wolff, de 213.  
 Lehner 181. Muthana 179. Tallmaide 136. Wollan 132.  
 Lelpold 194. N. V. De Bataafsche Petroleum Mij. 223. 224. 247. 250. Wood 177.  
 Lelte-Lopes 131. Naik 175. Taurow 196. Woodbridge 148  
 Lerche 240. Naves 178. Teece 170. 172. Thery 204. Woodger 154  
 Levaditi [185]. Needham 248. Thirion 133. Thyrion 133. Woodward 138.  
 Lévéque 163. Neebham 248. Thornton 209. Thomas 241. Wormell 246.  
 Levinstein 141. Neish 167. Thorpe [216]. Thornton 209. Wotnzew 186.  
 Levy 183. Nekraschewitsch Thubert 148. Thorne 219. Wtorow 135.  
 Lewis 148. 140. Thunne 198. Thubert 148. Yeater 133.  
 Libbey-Owens-Ford Netupskaja 234. Thym 245. Young 159. 160  
 Glass Co. 214. Netzsch 197. Tilling 198. Zahn 246.  
 Libby 129. Neuhaus 218. Tissier [193]. Zapf 179.  
 Liberti 206. Neukom 179. Titterton 133. Zelle 204.  
 Light 176. New Jersey Zinc Co. 221. Tobias 180. Zeyen 220.  
 Linde Air Products Co. 211. Newey 225. Tobias 180. Zimken 224.  
 Lindsay 184. Newton 250. Tonndorf 197. Zienty 169.  
 Lings 181. Nicholls [180]. Rickes 177. Zollenkopf 184.  
 Riegel 129.