

E. ZAPF, Freiburg: *Über Holzcellulosen.*

Holzcellulosenitrate haben einen Km-Wert (Proportionalitätsfaktor zwischen η_{sp}/c und Molekulargewicht im *Staudingerschen* Viskositätsgesetz) der bis $2\frac{1}{2}$ mal so hoch sein kann, wie bei Baumwoll- und Ramienitrat. Dies ist nicht auf polare Gruppen in den Holzcellulose-Molekülen zurückzuführen, sondern auf ihre Polymolekularität. Die Fraktionierung von Holzcellulosenitrat ergab, daß die Fraktionen die gleichen Km-Werte haben wie Baumwollnitrat-Fractionen. Mit zunehmender Uneinheitlichkeit der Produkte steigt der Km-Wert. Bei Abbauprodukten, die aus molekulareinheitlichen Stoffen hervorgegangen sind, kann er aber höchstens das Doppelte wie bei den einheitlichen Fraktionen ausmachen. Da er bei den unfractionierten Holzcellulose-Nitrat bis zu $3\frac{1}{2}$ mal höher ist als bei den fraktionierten, können diese nicht aus einem molekulareinheitlichen Ausgangsmaterial entstanden sein. Dies ergibt sich auch daraus, daß die Verteilungskurven der Holzcellulosenitrate zwei Maxima aufweisen. Ob das im niedermolekularen Gebiet liegende von Cellulose- oder Holzpolyosennitrat stammt, wurde noch nicht festgestellt. Da die Nitrierung ohne Veränderung des Polymerisationsgrades erfolgte, gelten die gleichen Feststellungen für die Holzcellulosen selbst. Es ergibt sich daraus, daß die Km-Konstante höher sein muß, als bei Ramie- und Baumwollcellulosen, wo sie 5×10^{-4} beträgt und daß sie je nach der Uneinheitlichkeit der Produkte schwanken muß. Eine Polymerisationsgrad-Bestimmung allein aus der Viskosität ist deshalb bei Zellstoffen nicht möglich. Die in der Literatur angeführten Zahlen liegen zu hoch.

W. OVERBECK, Mannheim: *Versuche zur Ermittlung der wahren Verluste an Cellulose und Holzzucker beim Zellstoff-Aufschluß von Buchenholz.*

Die Aufgaben des Holzaufschlusses sind möglichst vollständige Erhaltung der Cellulose und möglichst verlustlose Abtrennung der Holzpolyosen, die in verwertbare Zucker überführt werden können. Durch genaue Untersuchung der beim Aufschluß von Buchenholz nach dem Sulfat- und nach dem Sulfatverfahren mit Vorhydrolyse eintretenden Verluste wurde nachgeprüft, inwieweit diese Aufgaben dabei erfüllt sind. Voraussetzung für eine solche Nachprüfung ist eine genaue Analyse des Ausgangsholzes und die Erfassung der während des Aufschlusses auftretenden Zucker-Verluste. Die dafür verwandten z. T. neuartigen Methoden werden dargelegt. Es ergab sich, daß ein Cellulose-Verlust weder beim Sulfat-Aufschluß noch bei der Vor-

hydrolyse eintritt, wohl aber beim Sulfataufschluß, wobei er um so höher ist, je stärker vorhydrolysiert wurde. Ebenfalls ist beim Sulfataufschluß der Verlust an Holzpolyosen am höchsten. Durch Vorschaltung einer Vorhydrolyse werden die Verluste bedeutend geringer, bleiben aber immer noch höher als beim Sulfataufschluß. Insgesamt können beim Sulfataufschluß mit Vorhydrolyse 33 % Cellulose und 16 % Holzpolyosen gewonnen werden, insgesamt also ca. 50 % Kohlenhydrate, beim Sulfataufschluß dagegen 38 % bzw. 22 %, zusammen also 60 %. Der Sulfat-Aufschluß ist demnach überlegen, doch erlaubt der Sulfat-Aufschluß mit Vorhydrolyse die Gewinnung bestimmter Spezialstoffe, die nach dem Sulfatverfahren nicht hergestellt werden können.

Aussprache:

Schütz, Lülsdorf: Was geschieht mit den verlorengehenden Zuckern? Vortr.: Beim alkalischen Aufschluß entstehen Saccharinsäuren, beim sauren niedermolekulare Spaltprodukte. Schütz, Lülsdorf: Es fehlen noch exakte Versuche über das Schicksal dieser Zucker-Anteile. Kahle, Kostheim: weist auf die Hilpertschen Arbeiten hin.

E. LIEBERT, München: *Amerikanische Methoden für die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren und anderen Verpackungstoffen.*

Unter den Standard-Analysen-Methoden der TAPPI befinden sich zwei Vorschriften zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit. Sie beruhen darauf, daß die Proben einem Feuchtigkeitsgefälle ausgesetzt werden. Auf einer Seite der Probe in einer Schale, über die der Probefolien gespannt ist, befindet sich ein Absorptionsmittel, auf der anderen aber bewegte feuchte Luft, die in dem einen Fall 50 % rel. Feuchtigkeit und 23° aufweist, im anderen 90 % und 38°. Die Gewichtszunahme des Absorptionsmittels wird bestimmt. Diese gravimetrische Methode ist sehr umständlich. Es wurden deshalb in letzter Zeit Versuche unternommen, nichtgravimetrische Methoden zu entwickeln. Bei diesen wird die durch die Prüffläche hindurchgetretene Feuchtigkeit mit einem in das Gerät eingebauten elektrischen Hygrometer bestimmt. Die Messung ist rascher und bei geringen Feuchtigkeitsdurchdringungen auch genauer, doch sind die Geräte noch kompliziert und teuer, was besonders ins Gewicht fällt, da stets eine größere Anzahl dieser Apparate benötigt wird. Es ist deshalb eine Weiterentwicklung zu einfachen, billigeren Ausführungen, die auch von Hilfskräften bedient werden können, notwendig. — VB 61 —

Rundschau

Gleichzeitige Emission von 2 Elektronen bei β -Strahlern wurde von O. Haxel und F. G. Houtermans entdeckt. Sie dampften RbCl in sehr dünner Schicht einseitig auf versilberte Zaponlackfolie auf, die ein Metallrohr der Länge nach halbierte. Jede Hälfte bildete ein Zählrohr. Durch Erfassung aller emittierten Elektronen sollte die Zählgenauigkeit gesteigert werden. Es zeigte sich, daß jedes zerfallende Atom gleichzeitig zwei Elektronen mit voneinander unabhängigen Emissionsrichtungen emittiert. Eines hat weniger als 10 keV Energie und durchdringt deshalb die Folie nicht. Demgemäß beobachteten Verf. auf je 4 Zerfälle 3 Zählstöße im Zähler mit Präparat (2 Elektronen gleichzeitig geben nur einen Impuls), 2 im Zähler ohne Präparat und eine Koinzidenz. — Auch beim ^{165}Dy wurden (bei ca. 40 % der Zerfälle) zwei gleichzeitige Elektronen beobachtet, nicht jedoch beim RaE. — Das Folgeprodukt des ^{87}Rb ist mit Sicherheit ^{87}Sr . Eines der Elektronen ist also sekundär: Der Rb-Zerfall führt ausschließlich auf angeregte Sr-Kerne, die in weniger als $3 \cdot 10^{-8}$ sec zu 100 % durch innere γ -Umwandlung in den Grundzustand übergehen. Für die Halbwertszeit des ^{87}Rb ergibt sich so: $T = (6,9 \pm 0,7) \cdot 10^{10}$ a; sie stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Hahn und Mitarb. aus dem Rb-Sr 87-Verhältnis eines Lepidolith (Alter aus der U-Pb-Methode) erhaltenen $T = 6,3 \cdot 10^{10}$ a überein. — Offen bleibt, welches der beiden Elektronen das Zerfallelektron ist. Theoretische Gründe sprechen vielleicht dafür, daß beim Rb die weichere Strahlung aus dem Kern stammt. — Z. T. stark abweichende frühere T-Messungen erklären sich so, daß dicke Präparate die weichere Komponente und einen Teil der anderen absorbieren. Man zählte zu wenig Teilchen, T ergab sich zu hoch. — Bei sehr dünnen Schichten wurden alle gezählten Elektronen als Zerfallelektronen betrachtet; man erhielt ein zu kleines T. — Ein großer Teil z. B. der Diskrepanzen zwischen Messungen von Wirkungsquerschnitten für Neutronen aus der Absorption und solchen aus der Aktivierung ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Zahl der β -Teilchen nicht immer gleich der Zahl der zerfallenden Atome ist. (Z. Physik 124, 705 [1948]). — Hu. (429)

Eine Übersicht über Beschleuniger für hohe Energie gibt H. Ockelmann. Nach dem Cyclotron¹⁾, Synchro-Cyclotron, Gigator²⁾ und Linearbeschleuniger³⁾ werden geplante Beschleuniger mit einem speziellen Führungsfeld besprochen. Beim Pendelbeschleuniger für Elektronen wird am Ende des geraden Beschleunigungsrohres durch ein lokales Magnetfeld die Richtung der Elektronen um 180° gedreht und so — entgegen dem Linearbeschleuniger — auch die zweite Halbwelle der Hochfrequenz ausgenutzt. Ein solches Gerät müßte Elektronen bis etwa 10 MeV beschleunigen können und wäre damit als Injektor für Linearbeschleuniger bzw. als Ersatz für Elektronenschleudern brauchbar. In dem Racetrack (Rennbahn) werden Elektronen mit etwa 80 % der Lichtgeschwindigkeit eingeschossen und laufen mit praktisch konstantem Bahnradius in einem magnetischen Führungsfeld, welches durch zwei halbrunde Kupferrohre mit Eisenjochen durch Wechselstrom von 20 Hz erzeugt wird. In einem der gegenüberliegenden, geraden, kurzen Zwischenstücke liegt der Elektroneninjektor, im anderen der Hohlraumresonator. Das Gerät ist besonders wirtschaftlich.

Verteilung gäbe noch bessere Resultate und man hat daher einen sehr ähnlichen, aber viergeteilten Aufbau beim Bevatron vorgesehen, nur daß Magnete die Ablenkung längs der Viertelbahnen bewirken. Das Gerät erfordert 13000 t Eisen und soll Protonen bis 10 Milliarden eV beschleunigen. Magnetfeld und Wechselspannungsfrequenz müssen natürlich entsprechend Geschwindigkeits- und Massenzunahme moduliert werden. In Spiralbeschleunigern sollen die injizierten Teilchen auf einer senkrecht aus-einandergezogenen Spirale geführt werden, wobei schwere Teilchen je Umlauf zweimal, leichte einmal beschleunigt werden. Diese Geräte sollen die Vorteile verschiedener anderer Konstruktionen vereinen. Der Transversalbeschleuniger soll das transversale Feld einer zu stehenden Wellen angeregten, spiralig aufgewickelten Paralleldrahtleitung benutzen, wobei der Umfang gleich einer Wellenlänge ist. Dabei ergibt sich ein Durchmesser dauernder maximaler Spannungsdifferenzen, die zur Beschleunigung von Teilchen in einer Vakuumröhre dienen. (Physikal. Blätter 4, 286 [1948]). — Bo. (430)

Bei der Ionenhydratisierung geht Eucken von der Annahme aus, daß die Bindung der Hydratwassermoleküle rechnerisch wie eine Adsorption behandelt werden kann. Der Lösungsmittelinfluß (Depolymerisationseffekt bei den assoziierten Wassermolekülen) wird, wie schon früher von anderen Autoren, als Folge der durch die Hydratation bewirkten Verschiebung der Assoziationsgleichgewichte angesehen. Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Molvolumen kann errechnet werden, welchen Anteil H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_4$ und $(\text{H}_2\text{O})_8$ bei verschiedenen Temperaturen für einige Hydratationszahlen liefern¹⁾. Um Volumkontraktionseffekte erklären zu können, wird eine zweite aufgelockerte Hydratwasserschicht um die Ionen herum angenommen. Ionenbeweglichkeit, kataphoretische Ionenwanderung und Viskositätsmessungen werden ebenfalls in diesem Sinne ausgewertet. Es ergibt sich, daß die Hydratationszahlen wesentlich größer sein können, als sie bisher nach anderen Methoden erhalten worden sind. Die Werte kommen den aus Messung der Überführungszahlen und aus der Aktivitätsänderung des Lösungsmittels errechneten am nächsten:

J ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
7,5	9,8	10,5	12,0	11,0	9,7	10,5	12,8	13,6	14,0

Z. Elektrochem. 51, 3/24 [1948]. — W. (427)

Carbid läßt sich ohne elektrischen Strom herstellen, wenn man bei genügend hohen Temperaturen arbeitet. Das ist nach I. S. Gulinker möglich, wenn man Koks in einer mit Sauerstoff angereicherten Luft verbrennt. In Rußland verwendet man in Versuchsanlagen hochofenähnliche Apparaturen, die mit Kohle und Kalk beschickt werden. Außerdem werden Eisen- oder Gußeisenspäne zugegeben, durch welche die thermische Reaktion verbessert und SiO_2 -Verunreinigungen zu Ferrosilicid umgewandelt werden. Bläst man Luft mit 60 bis 70 % O_2 durch den Ofen, so werden Temperaturen von 2200 bis 2400° erreicht, so daß Fe_2Si und CaC_2 schmelzen. Das Abgas besitzt einen hohen CO- und N_2 -Gehalt und kann ohne besondere Reinigung zur NH_3 -Synthese eingesetzt werden. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 9; 7 A/9 A [1948]). — W. (434)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 111 [1947]; 60, 220 [1948].

²⁾ Vgl. ebenda 60, 135 [1948].

³⁾ Vgl. ebenda 59, 61 [1947].

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60 166 [1948].

Reduzierbare Glasschmelzen korrodieren Platin außerordentlich stark, wie *H. Jebens-Marwedel* mitteilt. Die Ursache der Reduktion ist nicht das CO, das im allgemeinen als recht unschädlich angesehen werden kann, sondern der dies stets begleitende Wasserstoff (3% im inneren Flammenkegel), der bekanntlich leicht durch Platin diffundiert und atomar in die Schmelze dringt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Wasserstoff die Kieselsäure zu Silicium reduziert, das sich mit Platin zu Siliciden legiert. Auch gegen das in Glasflüssen oft enthaltene Arsen ist Platin sehr empfindlich. Dem Glas zugesetzte Sulfate werden zu SO₂ (Blasenbildung) oder möglicherweise auch zu elementarem Schwefel reduziert, worauf die gelegentliche Blaufärbung von Glasschmelzen beruhen soll. Jedenfalls ist die Benutzung von Platin bei reduzierbaren Glasschmelzen zu vermeiden und in solchen Fällen trotz aller Mängel in keramischen Tiegeln zu arbeiten. (*Glastechn. Ber.* 22, 21 [1948]). — J. (412)

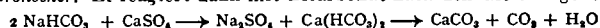
Der braune Überzug, der auf feuchten Glasoberflächen bei Berührung mit Eisen entsteht und oft schlecht zu entfernen ist, wurde von *E. C. Marboe* und *W. A. Weyl* untersucht. Verf. nehmen an, daß Eisen(II)-Ionen hier mit dem Glas unlösliches Eisen(III)-hydrosilicat bilden. Zur Vermeidung werden Zusätze von Eisenkomplexbildnern (Cyanide, Fluoride, Hexameta-phosphat) oder Ionen, die schneller als Eisen-Ionen von Glas adsorbiert werden (Cr³⁺, Al³⁺) in das Wasser empfohlen. Einfacher ist es natürlich, die Eisenoberfläche mit Antikorrosionsmitteln zu behandeln. (*J. Amer. Ceram. Soc.* 30, 320 [1947]). — Bo. (428)

Bei der forensischen Mikro-Blausäurebestimmung nach *Wehrli* und *Mitarb.* werden zunächst 20–40 g Blut oder zerkleinerte Leichenorgane im völlig geschlossenen evakuierten Destillationsapparat mit Säurezusatz destilliert, wobei etwas Lauge vorgelegt wird. Übergegangenes CO₂ wird mit Ba(OH)₂ ausgefällt, sodann die Destillation wiederholt und schließlich die Lauge bis auf 1 cm³ im Vakuum auf dem Wasserbad eingedampft. Auf frisch mit NaOH angeätztem mit Eisensulfat behandeltem Silicagel werden nach H₂SO₄-Zugabe leicht geringe Mengen Berlinerblau abgeschieden, während größere Mengen frei ausfallen. Alle Lösungen sollen luftfrei und frisch angesetzt sein. In einem ausgezogenen Glasröhrchen läßt man abtropfen, wobei das Silicagel als Filtermasse dient. Sodann wird das Berlinerblau mit HNO₃ zersetzt, mit Silbernitrat Silbercyanid erhalten, welches durch Lösen in Ammoniak, Filtration und Ansäuern gereinigt wird. Nach Filtration und Veraschung im Porzellantiegel wird der Rückstand mit einer Natriumphosphatperle aufgenommen und so lange geglüht, bis eine Silberperle erhalten wird, deren Durchmesser nach Reinigung in H₂O unter dem Mikroskop gemessen wird und aus deren Masse sich die äquivalente Blausäure-Menge berechnen läßt. Die kleinste bestimmbare HCN-Menge beträgt etwa 5 γ. (*Chimia* 2, 249 [1948]). — Bo. (405)

Über die Trennung polarer von unpolaren Molekeln im inhomogenen elektrischen Feld in nichtleitender Lösung berichtet *G. Karagounis*. Er errechnet, daß bei Benzol/Nitrobenzol (Dipolmoment 0:4,3) oder Benzol/p-Nitranilin (Dipolmoment 0:6,7) mit Feldstärken über 10⁵ Volt/cm steigende Verschiebung der Molekelverhältnisse zu erwarten ist. Für molekulare Feldstärken von etwa 10⁵ Volt/cm ist der Einfluß der Verschiebungspolarisation so groß, daß die Unterschiede auf Grund des permanenten Dipolmomentes nicht mehr wirken. Der Effekt konnte u. a. in einem Zylinderkondensator, der als Innenbelegung ein poröses Metallröhrchen von ~1 mm Ø hatte, nachgewiesen werden. Die Spannungsdifferenz betrug etwa 15000 Volt. Während die Feldstärke im porösen Röhrchen = 0 ist, steigt sie sprunghaft an der Oberfläche, und ein Gemisch polarer und unpolarer Molekeln wird beim Hindurchgehen ärmer an Dipolmolekeln. Bei α-Nitroso-β-naphthol, Alizarin und anderen Substanzen mit Dipolmomenten bis 18·10⁻¹⁸ konnten beim einmaligen Durchgang Verarmungen an Dipolsubstanz von 4–36% beobachtet werden. Durch zusätzliche Verwendung eines Gegenstromprinzips soll der Effekt vielleicht noch zu vergrößern sein. (*Chimia*, 2, 250 [1948]). — Bo. (404)

Ein Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Ammoniumcyanat in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur haben *P. Dirnhuber* und *F. Schütz* mit zwei neuen empfindlichen Methoden nachgewiesen. Die eine Methode zum Nachweis des Cyanats beruht auf der Bildung von Cyanat-methämoglobin und dessen spektroskopischem Nachweis, die andere auf der sauren Zersetzung des Cyanats und manometrischer Messung des entwickelten Kohlendioxyds. — *Walker* und *Hambly* hatten zwar schon 1895 gezeigt, daß *Wöhlers* Reaktion (1828) in wäßriger Lösung bei 100° spontan reversibel verläuft und *Werner* fand 1923 die *Wöhler*-Reaktion auch unterhalb 60° ablaufend, aber nicht bei Zimmertemperatur. Jetzt scheint nach den Ergebnissen obiger Arbeit auch dies erwiesen zu sein. Im Hinblick auf einige in der letzten Zeit gefundenen pharmakologischen Wirkungen des Cyanats kommt dem Befund wohl auch physiologische Bedeutung zu. — *Rau*. (433)

Gips kann als saurer Backpulver-Bestandteil verwendet werden, berichtet *R. Strohecker*. Er reagiert dann mit Bicarbonat nach den Gleichungen:



Das Backpulver enthält gleiche Mengen (je 7,5 g/kg Mehl) Gips und Natriumbicarbonat. Um ein gutes Aufgehen des Backwerkes zu erzielen, ist hohe Anfangstemperatur notwendig. (*Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* 44, 103 [1948]). — J. (353)

Trimethylgold haben durch Umsetzung von Methylithium mit AuBr₃ bei –65° in ätherischer Lösung *H. Gilman* und *A. Woods* erhalten. Mit Salzsäure und Thiophenol spaltet bei dieser Temperatur CH₄ ab. Während freies Trimethylgold bei –40 bis –35° anfängt sich zu zersetzen, kann es durch Acetylendiamin, 2-Aminopyridin oder Benzylamin – vermutlich als Komplex – stabilisiert werden. Festes bis-(Trimethylgold)-äthylen-diamin explodiert heftig beim Erwärmen. (*J. Amer. Chem. Soc.* 70, 550 [1948]). — Bo. (427a)

Die isomeren Diazo-cyanide sind nach Untersuchungen von *K. E. Kalderbank*, *R. J. W. LeFèvre* und *J. Northcott* geometrische Isomere: Es gibt in zahlreichen Fällen zwei feste Formen, die in Lösung verschiedene Dipolmomente besitzen. Die instabilere Form, deren Moment im allgemeinen 2 D höher ist, wandelt sich in Lösungen und im Dunkeln mit einer Aktivierungsenergie von ca. 22 kcal/gMol in allen Fällen um, wie optisch und elektrisch verfolgt werden konnte. Im Licht stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Dichten, Molekularrefraktion, magnetische Suszeptibilitäten und optische Drehung stehen ebenfalls in Übereinstimmung mit cis-trans-Isomerie. Besonders weisen die Untersucher auf die Infrarotspektren hin, die verschieden sind, bis auf die Gegend 2100–2250 cm⁻¹, wo die Frequenz der -C≡N Gruppe zu erwarten ist.

Hodgson erwidert, daß keine geometrische cis-trans-Isomerie vorliegt, sondern strukturelle Nitril-Isonitril-Isomerie. Das gelbe „cis“-Diazoisonitril kuppelt quantitativ, während dies das rote „trans“-Nitril nicht tut, eine Reaktion, die zur Feststellung des Gehaltes an „cis“-Verbindung benutzt werden kann. Die beiden Verbindungen wandeln sich auch unterhalb 0° schon rasch ineinander um, wie sich an der Farbvertiefung zeigen läßt. Deshalb betont *Hodgson*, daß *LeFèvre* c. s., wie schon vorher *Hantzsch*, nur die „trans“-Verbindung gemessen haben oder höchstens ein Gemisch aus „cis“ und „trans“. Die Umwandlung, die durch das sichtbare Licht so leicht hervorgerufen wird, könnte auch durch Infrarot provoziert worden sein, und sich damit die gleichen Infrarotspektren (für verschieden gefärbte Substanzen) erklären. Da die Infrarotspektren für jede Verbindung charakteristisch sind, spricht die Gleichheit der Spektren gegen eine cis-trans-Isomerie. Letztlich wendet *Hodgson* ein, daß die Isomerie der Diazo-cyanide R–N=N–CN und der Diazoisonitrile R–N=N– $\overset{+}{\text{N}}\text{C}^-$ etwas anderes sei, als eine einfache Nitril-Isonitril-Isomerie, da beim Diazoisonitril eine N–N-Bindung neu auftritt, so daß sich dadurch die Unterschiede der Spektren erklären. (*Chem. and Ind.* 1947, 774; 1948, 158, 270). — J. (426)

Sulfinsäuren sind ausgezeichnete Katalysatoren zu Emulsions- und Block-Polymerisation von Äthylen-Derivaten (bes. Methacryl- und Acrylsäure-Ester und -Anhydride, aber auch Styrole und Enamine), wie *O. Hagger* berichtet. Sie polymerisieren bei 20° rascher als Peroxyd bei 60°. Das zur Stabilisierung der Äthylen-Derivate unbedingt zuzusetzende Hydrochinon wird von den Sulfinsäuren nicht oxydiert, so daß die lästige Verfärbung oder Katalysehemmung verhindert wird. Die Polymerisation verläuft nach erster Ordnung und führt erwartungsgemäß bei niedriger Temperatur zu kleineren Polymerisationsgraden, als bei höheren, da durch die höhere Viskosität die freie Weglänge der Molekeln kleiner wird. Die Polymerisationszündung mit Sulfinsäuren und Peroxyden ist keine eigentliche Katalysator-Reaktion, sondern diese Verbindungen wirken als Aktivatoren. (*Helv. Chim. Acta* 31, 1624–30 [1948]). — J. (411)

Über die Gegenstromverteilung von Gramicidin berichten *J. D. Gregory* und *L. C. Craig*. Das kristallisierte Antibiotikum konnte in mehrere Fraktionen aufgeteilt werden. Die Hauptmenge wird als Gramicidin A bezeichnet und schmilzt bei 227–228°, eine kleine Menge, Gramicidin B, schmilzt bei 258–259°. Beide geben die für Tryptophan charakteristischen Absorptionsspektren im Ultraviolett. Gramicidin A scheint mehr Tryptophan zu enthalten als B. Papierchromatographie von Hydrolysaten zeigte die Anwesenheit von Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin und Tryptophan in beiden, in anderen nicht einheitlichen Fraktionen auch geringe Mengen von Tyrosin. (*J. biol. Chemistry* 172, 839 [1948]). — *Rau*. (408)

Über die Natur von Bacitracin berichten *G. T. Barry*, *J. D. Gregory* und *L. C. Craig*. Durch Gegenstromverteilung (counter current distribution) wurde das Handelsprodukt zunächst in einzelne Fraktionen aufgeteilt. Die Hauptfraktion wurde hydrolysiert und papierchromatographisch 9 Aminosäuren nachgewiesen. Diese konnten mit der Gegenstromverteilung aufgetrennt werden. Ein kristallisiertes Dipeptid, bestehend aus Phenylalanin und Isoleucin und ein anderes, bestehend aus Phenylalanin und Ornithin, wurden erhalten. Dann wurden rac. Phenylalanin, Leucin und Isoleucin nachgewiesen. Ein Teil der Aminosäuren scheint in der unnatürlichen Konfiguration vorzuliegen, wenngleich partielle Racemisierung während der Hydrolyse nicht ausgeschlossen werden konnte. Versuche mit Chromatographie mit Stärke ergaben als prozentuale Zusammensetzung: 11 Phenylalanin, 9 Leucin, 22 Isoleucin, 10 Glutaminsäure, 17 Asparaginsäure, 9 Lysin, 10 Histidin, 14 Cystin (% vom Gesamt-Schwefel) und 1,5 NH₃. Zwei weitere Aminosäuren wurden an den gleichen Stellen des Chromatogramms wie Cystin gefunden, wahrscheinlich Ornithin oder Oxylysin. Die Chromatographie zeigte, daß innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze (0,1%) Methionin, Valin, Threonin, Serin, Prolin und Arginin abwesend waren. (*J. biol. Chemistry* 175, 485 [1948]). — *Rau*. (407)

Natriumthiosulfat hemmt die Auslösung experimenteller Krebse, wie *W. G. Jaffé* fand. Gleichzeitige Fütterung von 0,4% Natriumthiosulfat verminderte die Ausbildung von Tumoren durch Injektion von Methylcholanthren, von Lungenadenomen durch Äthylurethan-Fütterung und von Hepatomen durch Dimethylamino-azobenzol-Gaben erheblich. (*Experientia* 4, 234–36 [1948]). J. (415)

Die Ungiftigkeit des DDT auf Honigbienen, die in praxi immer wieder festgestellt wurde, während sie im Laboratoriumsversuch nicht bestätigt werden konnte, beruht auf der Abnahme der Wirksamkeit mit erhöhter Temperatur. Im Bienenstock herrscht von Februar bis September eine gleichmäßige Bruttemperatur von 34–36°, und auch die Körpertemperatur ist durch Muskelarbeit im allgemeinen um 12° höher als die der Umgebung. *E. Häfjäger* stellte nun fest, daß Bienen bei 36° resistent gegen Gesarol sind, während sie bei 28 und 20° binnen einem Tag sterben. Die Abnahme der insecticiden Wirkung des DDT mit steigender Temperatur ist ganz allgemein und konnte auch bei anderen Insekten gefunden werden. (*Experientia* 4, 223–225 [1948]). — J. (417)