

erklärt werden. Wahrscheinlich wird unter der Einwirkung der elektrostatischen Oberflächenkräfte der Füllstoffpartikel eine Vernetzung der Kautschukmolekeln durch C-C-Bindungen herbeigeführt.

**G. FROMANDI**, Leverkusen: *Anwendungstechnische Versuche zur Charakterisierung des aktiven Verhaltens von Füllstoffen im Kautschuk.*

In einer Untersuchungsreihe wurde der gesamte Komplex der Füllstoffaktivität vom anwendungstechnischen Standpunkt aus betrachtet. Dabei wurde insbes. das System Kautschuk/Füllstoff bei höheren Temperaturen und unter weitgehender Variation der Füllstoffdosierungen abgewandelt und das thermische, plastische, physikalisch-chemische („Bound Rubber“) und mechanisch-technologische Verhalten der Vormischungen, der fertigen Mischungen und der entspr. Vulkanisate geprüft. Als Ergebnis wird festgestellt, daß es bis jetzt ein einzelnes Kriterium für die Beurteilung der Aktivität eines Füllstoffes nicht gibt; es ist vielmehr erforderlich, für die Klassifizierung eines Füllstoffes das gesamte Eigenschaftsbild seiner Rohmischung und seiner Vulkanisate heranzuziehen.

**H. D. KRUG**, Hannover: *Neuere Untersuchungsmethoden für Kautschukfüllstoff-Gemische.*

Die Gelbindung, d. h. die Bildung von unlöslichen Füllstoff-Kautschuk-Komplexen wird in Abhängigkeit von der Füllstoffmenge, der Mischungsmethode und der Mischungstemperatur untersucht. Die Aktivität eines Füllstoffes kann durch zwei besondere Methoden bestimmt werden, 1) durch eine speziell ausgearbeitete Prüfung der Plastizität der Füllstoff-Kautschuk-Mischung mit dem Deformationsgerät (Defo-Härte), 2) durch die Messung des relativen dielektrischen Verlustwinkels. Die Anwendung dieser Methoden auf Füllstoffkautschuk-Mischungen gestattet es, aktive Füllstoffe in ein einheitliches Schema einzuordnen.

**H. FREDENHAGEN**, Düsseldorf: *Die Aktivität heller Füllstoffe.*

Die Aktivität eines Füllstoffes ist schwer zu messen, weil das Ergebnis der Messung von der gewählten Meßgröße abhängt. Zur Bestimmung der Aktivität müßten Zahl und Festigkeit der Bindungen zwischen Kautschuk und Füllstoff bestimmt werden, was sich aber nur schwierig durchführen läßt. Aus den Klopff- und Sedimentvolumen von Füllstoffen und den Ergebnissen der gummithechnischen Prüfung von Kautschukmischungen mit gleichen Füllstoffvolumen ergibt sich ein behelfsmäßiger Vergleich, der zur Charakterisierung und Aktivitätsbestimmung der Füllstoffe dienen kann.

**A. BOETTCHER**, Kalscheuren: *Beziehungen zwischen Füllstoff-Aktivität und Vulkanisation.*

Die Bestimmung der Plastizität von Mischungen aus Naturkautschuk oder Neopren mit Füllstoffen, wie Calciumsilicat, kolloide Kieselsäure und Ruß ergab, daß mit den Füllstoffen, welche die Plastizität der Kautschuk-Füllstoff-Mischung stark erniedrigen, gleichzeitig auch eine erhöhte Dosierung an Schwefel und Beschleuniger notwendig ist, um optimale mechanische Prüfwerte der Vulkanisate zu erhalten. Diese Beziehung gilt für einige weiße Füllstoffe wie auch für gewisse Ruße und kann durch die unterschiedliche Fähigkeit dieser Füllstoffe, den unlöslichen Bound Rubber zu bilden, erklärt werden.

**J. KRUSE**, Hamburg: *Über die Beeinflussung von Kautschuk und Füllstoff bei der Deformation eines Vulkanisates.*

Großteilige Füllstoffe sind die Ursache für die Bildung von Vakuolen beim Dehnen von Füllstoff-Kautschuk-Mischungen. Aus spannungsoptischen Untersuchungen an grob- und feinteiligen Füllstoffen ergibt sich, daß in Kautschukmischungen mit feinteiligen Füllstoffen die Spannungsfiguren nicht etwa geometrisch verkleinert erscheinen, sondern eine völlig andere Gestalt annehmen. Durch eine quantitative spannungsoptische Analyse kann die Kraft berechnet werden, die an der Oberfläche der Füllstoffe angreift. Ferner führt die Methode zum Ergebnis, daß der Vernetzungsgrad des Kautschuks durch feinteilige Füllstoffe erhöht wird. Es besteht eine Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff. Bei der Deformation von füllstoff-haltigen Vulkanisaten sind die

Bindungen zwischen Füllstoffteilchen und Kautschuk nicht starr, sondern es tritt bei jeder Dehnung ein mehr oder weniger stark behindertes Abgleiten des Kautschuks an der Oberfläche des Füllstoffteilchens ein. Die Versteifung von Vulkanisaten wird sowohl durch die Einwirkung des Füllstoffes auf den Kautschuk als auch durch die Erhöhung des Vernetzungsgrades von füllstoff-haltigem Kautschuk erklärt.

**R. ECKER**, Leverkusen: *Beitrag zur Methodik der Strukturfestigkeitsprüfung.*

Die Bestimmung der Strukturfestigkeit ist u. a. abhängig von der Prüfgeschwindigkeit, der Temperatur und besonders von der Vorbeanspruchung der Probe. Zwischen der Neigung verschiedener Kautschuke beim Dehnen in einen kristallinen Zustand überzugehen und der Strukturfestigkeit besteht ein Zusammenhang. Bei den meisten Methoden zur Bestimmung der Strukturfestigkeit geht infolge der hohen Verformbarkeit des Vulkanisates die angelegte Kraft in eine Zugbeanspruchung über, so daß häufig nur die Zerreißfestigkeit des durch den Einschnitt verringerten Querschnittes bestimmt wird.

**W. KERN**, München: *Eine Methode zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten und des Abriebs.*

Auf dem Prinzip der Seilreibung über Rollen beruhend, wurde eine Methode zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten und des Abriebs entwickelt, die es gestattet, beide Meßgrößen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, des Druckes, der Temperatur und der Reibungsunterlage zu bestimmen.

**R. ECKER**, Leverkusen: *Studien zur Prüfung der Rutschfestigkeit von Gummiqualitäten.*

Auf der sog. Karussellmethode beruhend wurde ein Prüfgerät entwickelt, mit dessen Hilfe die wichtigsten Faktoren zur Bestimmung der Rutschfestigkeit unter verschiedenen Bedingungen dynamisch festgestellt werden können. Die Reibungskoeffizienten von Naturkautschuk sind bei Raumtemperatur und trockener Bahn größer als die von Buna S. Mit steigender Feuchtigkeit und Temperatur tritt jedoch ein Abfall ein, während mit Buna S keine Abhängigkeit von der Feuchtigkeit und ein Abfall erst bei 70° C festgestellt wurde. Verschnitte aus Naturkautschuk und Buna S geben im Verhältnis 1:1 bei Zimmertemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen bessere Werte als Naturkautschuk oder Buna S allein.

**P. KAINRADL** und **F. HÄNDLER**, Traiskirchen: *Eigenschaften von Kautschukvulkanisaten und Corden bei schneller Verformung.*

Das Verhalten von Kautschukvulkanisaten und Cordfäden wird bei Schwingungsbeanspruchungen durch den dynamischen Elastizitätsmodul und die dynamische Zähigkeit der Proben bestimmt. Für die Messung dieser Eigenschaften wird eine Näherungslösung unter Berücksichtigung des Temperaturanstiegs der Proben bei der Verformung benutzt und die Meßergebnisse mit denen von anderen Autoren verglichen.

**H. ROELIG**, Leverkusen: *Über die Bestimmung der Wechselfestigkeit schubbeanspruchter Weichgummi-Elemente und ihre Beziehung zur Energieaufnahme und Formgebung.*

Mit Hilfe einer neuen Maschine kann an zylindrischen Weichgummi-Metall-Proben die Schubwechselfestigkeit bei konstanter Belastung bestimmt werden. Es besteht eine eindeutige Abhängigkeit der Wechselfestigkeit von der Gestalt der Gummiprobe. Bei einem Vergleich von Naturkautschuk und Buna S zeigt es sich, daß ein Einfluß der Härte vorhanden ist. Aus Wechselfestigkeit und Schubmodul kann die spez. Energieaufnahme errechnet werden, die wie die Wechselfestigkeit und die Dämpfung ein wichtiges Kriterium für das dynamische Verhalten von Weichgummi ist.

**H. MOHR**, Krefeld: *Stand der Entwicklung im Kalanderbau.*

Sch. [VB 319]

## Rundschau

Die Länge der Perioden des Perioden-Systems der Elemente errechnet **M. V. Tomkejeff**. Wenn jede Periode mit einem Edelgas endet, läßt sich die Zahl (L) der Elemente in einer Periode aus der Nummer der Periode (n) nach der Formel

$$L = \frac{(2n + 3 + (-1)^n)^2}{8}$$

berechnen. Diese Formel gibt gleichzeitig eine Beziehung zwischen n, der Zahl der Elektronenschalen im Atom und L, der Zahl der Elemente in der Periode, in der das Atom steht. (Nature [London] 167, 654 [1951]). —J. (185)

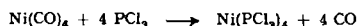
Kolloides Silber stellt **G. Matsumura** dar: 5 g fein pulverisiertes Magnesiumoxyd wird mit 5 ml 0.01 n Silbernitrat-Lösung durchgeknetet, die Masse getrocknet und dann im Graphit-Tiegel auf 1010° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird Silbernitrat thermisch zu Silber zersetzt, das sich als feinste Silbertropfen im Magnesiumoxyd verteilt. Nach 30 min wird abgekühlt, das Reaktionsprodukt mit verdünnter Essigsäure behandelt und die Lösung filtriert. Es resultiert eine grau-rosa Lösung von Silber, das mit Spuren Magnesium verunreinigt ist. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2375 [1951]). —J. (251)

Zur Bestimmung seltener und wertvoller Metalle (Scandium) ist 8-Oxy-Chinolin (Oxin) sehr geeignet, da die mit ihm gebildeten Niederschläge einen niedrigen Metallgehalt haben. Das Metall läßt sich leicht wiedergewinnen, wenn man das Oxinat in verd. Salzsäure löst und die organische Substanz mit Salpetersäure/Salzsäure zerstört. **L. Pokras** und **P. M. Bernays** empfehlen diese Methode zur Analyse von Scandium-Lösungen von 0.04 bis 0.6 M Sc-Gehalt. Der Niederschlag hat die Formel Sc(Oxin)<sub>3</sub> · Oxin mit 7,24% Sc. Andere Metalle müssen vorher entfernt werden. (Analyt. Chemistry 23, 757 [1951]). —J. (183)

Zur Deutung der Solvatochromie führen **R. Suhrmann** und **H. H. Perkampus** das Verhalten des 1,2,4-Trimethyl-3-oxypheazins in verschiedenen Lösungsmitteln an: die langwellige Bande bei 19000 cm<sup>-1</sup> zeigt für den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  in Eisessig (dunkelrote Lösung) den 20-fachen Wert wie in Essigsäure-äthylester (hellgelb). Die Vermutung, daß der Effekt durch H-Brücken-Bindung vom O-Atom des Farbstoffs zu Lösungsmittelmolekeln gedeutet werden kann, wird durch Messung der Fluoreszenz bestätigt (Spektrale Lage ebenfalls bei 19000 cm<sup>-1</sup>). Die Fluoreszenz ist um so schwächer, je größer  $\epsilon$ , je stärker also die H-Brücken-Bildung, welche die Anregungsenergie der Farbstoff-

Molekeln schwächt. Dementsprechend steigt die Fluoreszenz bei Alkoholen mit zunehmender Kettenlänge und abnehmender Assoziation. Auch Mischassoziation macht sich stark bemerkbar, in  $\text{H}_2\text{O}/\text{Methanol}$  (1:24 Mole<sup>1</sup>) ist die Fluoreszenz gegenüber der in reiner Methanol-Lösung um 40% verringert. (Naturwiss. 38, 382 [1951]). — W. (250)

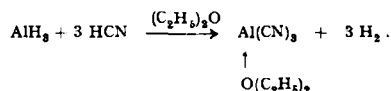
**Tetrakis-chlorphosphin-nickel**,  $[\text{Ni}(\text{PCl}_2)_4]$ , ist dem Nickel-tetracarbonyl analog aufgebaut, da die dreiwertigen Phosphor-Verbindungen ein Elektronenpaar für die Bildung kovalenter Bindungen besitzen. J. W. Irvine jr. und G. Wilkinson stellten diese Verbindung durch Einleiten von Nickel-tetracarbonyl in Phosphortrichlorid dar. Dabei wird Kohlenoxyd nach der Gleichung:



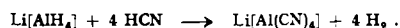
entbunden. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Phosphortrichlorids kristallisiert die Verbindung in blaßgelben Nadeln aus, die Thermochromie zeigen. Tetrakis-chlorphosphin-nickel kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Es ist bis 120° beständig, zersetzt sich bei höherer Temperatur in Nickel(II)-chlorid und polymeres Phosphordichlorid  $(\text{PCl}_2)_x$ . Durch Alkali wird es rasch zersetzt. Die magnetische Suszeptibilität zeigt die vollständige Auffüllung der Nickel-d-Schale, die Abwesenheit von unpaaren Elektronen und damit das Vorliegen von nullwertigem Nickel, wie im Carbonyl. Durch Reaktion mit Phosphortribromid entsteht Tetrakis-bromphosphin-nickel, das bei der Reaktion von  $\text{PBr}_3$  mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  nicht erhalten werden konnte. Analog gebaute Verbindungen entstehen aus Nickel-tetra- und Eisen-pentacarbonyl mit den niederen Halogeniden von Antimon und Phosphor, während Nickelcarbonyl mit Arsen-trichlorid zwar unter Freisetzung von Kohlenoxyd reagiert, ohne daß jedoch die entstandenen Produkte gefaßt werden konnten. (Science [New York] 113, 742 [1951]). — J. (212)

**Zur quantitativen Trennung kleiner Eisen(III)-Salz-Mengen vom Aluminium** verwenden H. Teicher und L. Gordon Austauschharze. Eisen wird als negativ geladener Rhodanid-Komplex durch stark basische Anionenaustauscher, z. B. Amberlite IRA 400 A (Cl-Form), entfernt. Man kann so 1–2 mg Eisen aus dem bis zu 80-fachen Überschuß Aluminium entfernen, so daß dessen gravimetrische Bestimmung durch Fällen als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nicht gestört wird. Auch die kolorimetrische Bestimmung von Al-Spuren wird dadurch ermöglicht. Zu der Lösung wird das gleiche Volumen 3.0 m Ammonrhodanid-Lösung zugefügt, der pH-Wert auf 1.0 eingestellt und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 8–10 ml/min durch die Austauscher-Kolonnen gegeben. Es wird 20 mal mit 10 ml-Portionen 0.3 m Ammonrhodanid-Lösung nachgewaschen und in den vereinigten Eluat den Aluminium bestimmt. (Anal. Chemistry 23, 930 [1951]). — J. (225)

**Aluminium-tricyanid** bildet sich, wie G. Wittig und H. Bille fanden, bei der Einwirkung von Blausäure auf eine Lösung von Aluminiumhydrid in Äther nach

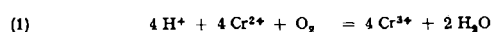


Es kristallisiert mit einem Mol Äther, der die Oktett-Lücke am Metall auffüllt. Feuchtigkeit und Sauerstoff zersetzen die Verbindung. Wird Blausäure mit Lithium-aluminiumhydrid umgesetzt, entsteht unter Entbindung der theoretischen Menge Wasserstoff Lithium-aluminium-tetracyanid:

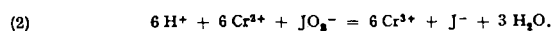


Das Komplexsalz ist farblos, amorph und in Äther unlöslich. Es zersetzt sich, auch bei Feuchtigkeits- und Sauerstoff-Ausschluß. In Wasser zerfällt es in  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , LiCN und HCN. (Z. Naturforsch. 6b, 226 [1951]). — J. (211)

**Zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wasser** empfehlen H. W. Stone und R. L. Eichelberger die Titration mit eingestellten sauren Chrom(II)-salz-Lösungen, die mit Sauerstoff nach der Gleichung



reagieren. Der Verbrauch wird indirekt jodometrisch bestimmt nach:



Als Reagens wird eine etwa 0.008 molare Lösung von Chrom(III)-chlorid-hexahydrat in verdünnter Salzsäure verwendet, die in einem Reduktor reduziert wird. Unter Kohlendioxyd-Atmosphäre wird überschüssige Chrom-Lösung mit der Probe gemischt, ein kleiner Überschuß eingestellter Jodat-Lösung (0,6 g Kaliumjodat in ca. 300 ml Sauerstoff-freiem Wasser) und ein Kristall Kaliumjodid zugegeben und in der Kälte nach Zusatz von Stärke zum Farbumschlag blau → grün titriert. Eine Titration dauert etwa 4 bis 5 min, eine Serie von 4 Bestimmungen, wie sie für genaue Wasser-Analysen erforderlich ist, kann in 20 min ausgeführt werden, also wesentlich rascher, als nach der üblichen Winklerschen Methode. Der Fehler überschreitet 0,2% nicht. Stören kann das Nitrit-Ion. In solchen Fällen müssen Parallel-Bestimmungen mit der ausgekochten sauerstoff-freien Probe ausgeführt werden. (Analyt. Chemistry 23, 868 [1951]). — J. (224)

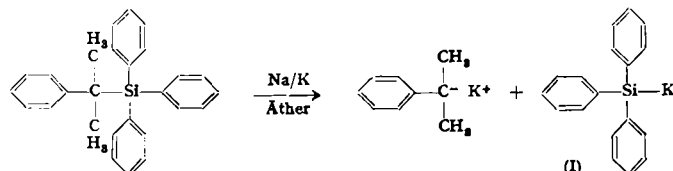
<sup>1</sup>) Vgl. diese Ztschr. 63, 379 [1951].

**Als Adsorptions-Indikatoren bei der Argentometrie** verwenden F. Sierra und J. Hernández Cañafante die merichinoiden Derivate, die bei der Oxydation von Benzidin, Tolidin oder o-Dianisidin mit Eisen(III)-Salz erhalten werden. Diese Indikatoren sind, im Gegensatz zum Phenosafranin, das meist zu dem Zweck benutzt wird, verhältnismäßig unempfindlich gegen höhere Konzentrationen Salpetersäure. Diese richtet sich nach der Menge des vorliegenden Halogens: in n/10 Lösungen sind bis zu 10%  $\text{HNO}_3$  zulässig, bei n/200-Lösungen soll die Menge 1 ml n-Salpetersäure nicht übersteigen. Die Indikatoren werden als 1proz. alkoholische Lösung, der 1% Eisessig zugesetzt werden, verwendet. Man gibt zu der Probe 5 Tropfen Indikator-Lösung und 0,5 ml 4proz.  $\text{Fe}(\text{III})$ -salz-Lösung. Am Endpunkt wird die Probe ganz klar und der Niederschlag ballt sich völlig zusammen. Die Farbtöne sind aus der Tabelle ersichtlich:

Indikator	Lösung	Niederschlag
$\text{Fe}(\text{III})$ -benzidin .....	blau	rosa
$\text{Fe}(\text{III})$ -tolidin .....	gelb	grau-blau
$\text{Fe}(\text{III})$ -o-dianisidin .....	rot	blau

Die belegten Fehler liegen weit unter der zulässigen Grenze von  $\pm 0.2\%$ , auch bei den niedrigen Konzentrationen, wenn die genannten Säure-Mengen eingehalten werden. Mit diesen Indikatoren läßt sich eine sehr genaue Titration auch noch mit solchen Halogen-Gehalten ausführen, bei denen die anderen visuellen Methoden versagen. (An. Fis. Quim., 47B, 438 [1951]). — J. (176)

**Triphenyl-silyl-kalium** (I) wurde von R. A. Benkeser und R. G. Severson durch Spaltung von Phenyl-isopropyl-triphenyl-silan (Fp. 120°) mit einer Natrium-Kalium-Legierung 1:5 in Äther dargestellt. Das Ausgangsmaterial erhält man durch Umsetzen von Phenyl-isopropylkalium mit Triphenyl-chlorsilan; als Nebenprodukt entsteht dabei  $\alpha$ -p-bis-(Triphenyl-silyl)-cumen. Triphenylsilyl-kalium kuppelt mit Trimethyl-chlorsilan zu Triphenyl-trimethyl-silan, Fp 101/03°, mit Triäthyl-chlorsilan zu Triphenyl-triäthyl-silan, Fp 93°, und mit Chlorbenzol zu Tetraphenyl-silan, Fp 228/30°. Mit Chlorwasserstoff entsteht Triphenylsilan, Fp 40°. Weiter kann Triphenylsilyl-kalium mit Kohlendioxyd zu einer unbeständigen Verbindung carboxyliert werden, vermutlich Triphenylsilan-carbonsäure, die leicht Kohlenoxyd abspaltet und Triphenylsilanol bildet, Fp 149/50°.



(J. Amer. Chem. Soc. 73, 1427 [1951]). — J.

(196)

**Ultraschall-Geschwindigkeits-Messungen zur Untersuchung von Hochpolymeren** heranzuziehen, haben G. Natta und M. Baccaredda vorgeschlagen. Fast allgemein wird die Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren im geschmolzenen oder gelösten Zustand mit wachsendem Molekulargewicht erhöht, was man zur Kontrolle des Polymerisationszustandes benutzen kann. Man kann die Geschwindigkeit nach der Formel

$$u_{\text{ber.}} = \left( \frac{\sum n \cdot R \cdot e}{\sum n \cdot m} \right)^3$$

$n$  = Zahl der Radikale  
 $R$  = Radikalbeitrag zur Geschwindigkeit  
 $g$  = Dichte des Polymeren  
 $m$  = Molgewicht des (radikalen) Grundbausteins.

berechnen. Während dieser berechnete mit dem gemessenen Wert der US-Geschwindigkeit bei Hochpolymeren mit unverzweigten Grundmolekeln (z. B. bei Nylon oder Polyäthlenoxyd) übereinstimmt, zeigen sich bei einer großen Zahl hochpolymerer Stoffe mit verzweigter Struktur

beachtliche Unterschiede, die sich im sog. „Formfaktor“  $f = \frac{u_{\text{exp.}}}{u_{\text{ber.}}}$  erkennen lassen.  $f$  kann als Charakteristikum gelten; Formfaktoren einiger Hochpolymeren:

	$f$		$f$
Polyäthlen ICI .....	1,02	Butylgummi .....	0,65
Polyäthlenoxyd .....	1,03	Polystyrol .....	0,82
Nylon 6,6 .....	1,00	Polyisobutylen B 6 .....	0,79
Naturgummi .....	0,90	Polyvinylisobutyläther .....	0,78
Naturgummi gereinigt .....	0,85	Polymethylakrylat .....	0,89
Buna 32 .....	0,82	Polymethylmetakrylat .....	0,63

(Kolloid-Z. 120, 190/198 [1951]). — W.

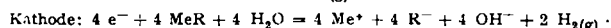
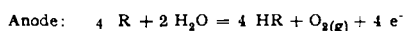
(1233)

**Eine einfache Darstellungsmethode für Lithium-borhydrid**,  $\text{LiBH}_4$ , geben G. Wittig und P. Hornberger an. Bei der Einwirkung von Lithiumhydrid auf Borfluorid-ätherat entsteht Diboran, das im gleichen Gang mit weiterem Lithiumhydrid das komplexe Salz ergibt:  $4 \text{LiH} + \text{BF}_3 = \text{Li}[\text{BH}_4] + 3 \text{LiF}$ . Damit das flüchtige Diboran nicht entweicht, wird im Autoklaven gearbeitet. Borfluorid-ätherat wird in absolutem Äther mit überschüssigem Lithiumhydrid im Autoklaven mehrere Stunden auf 120–130° erhitzt. Man erhält das  $\text{Li}[\text{BH}_4]$  nach dem Umkristallisieren aus Äther in 90% Ausbeute. Es enthält 1 Mol Kristall-äther, von dem es im Vakuum bei 33° befreit werden kann, Fp 278/79°. (Z. Naturforsch. 6b, 225 [1951]). — J. (209)

**Lithium-monocyano-borhydrid** stellten G. Wittig und P. Raff dar durch Einwirken von wasserfreier Blausäure auf Lithium-borhydrid in ätherischer Lösung. Dabei vereinigen sich das Proton der Säure mit einem anionischen Wasserstoff des  $\text{Li}[\text{BH}_4]$  zu Wasserstoff, der entweicht. Auch

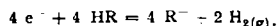


durch Isotopenmessungen mittels eines angelegten *Geiger-Müller*-Zählrohrs verfolgt. Die adsorbierten Kationen befördern den Strom und das feuchte Harz dient als Elektrolyt-Lösung. Es treten folgende Elektroden-Reaktionen ein:



(R = Harzrest; Me = adsorbiertes Kation)

Wenn die an der Anode gebildeten Wasserstoff-Ionen, die wegen ihrer raschen Beweglichkeit die Kolonne schnell durchwandern, die Kathode erreichen, spielt sich dort der mit der ursprünglichen Kathoden-Reaktion konkurrierende Vorgang ab:

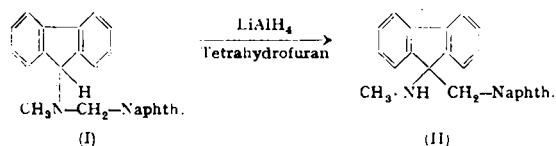


An Stelle der H-Ionen können bei geeigneten Elektroden auch andere Metalle eingeführt werden. Austauscher-Elektrophorese unterscheidet sich von der regulären Chromatographie dadurch, daß hierbei die Beweglichkeit der Bande durch die Verteilung des Adsorbats zwischen Adsorbens und Eluens gegeben ist, während im anderen Falle sowohl die Adsorptionsaffinität wie der Reibungswiderstand gegen die Ionenwanderung die Bewegung der Bande bestimmen. Da in der Austauscherkolonne kein Lösemittel im engeren Sinne, außer der weiten Ionen-Doppelschicht, vorhanden ist, kann ein Stoff wandern, ohne mit Lösung in Kontakt zu kommen. Diese neuartige Methode ist nicht nur als Trennverfahren brauchbar, sondern man kann mit ihr auch Kolonnen elektrolitisch regenerieren, ohne mit Flüssigkeiten zu arbeiten. (Science [New York] 113, 546 [1951]). — J. (258)

**Niedrigkettige gesättigte aliphatische Aldehyde disproportionieren zu den entspr. Alkoholen und Säuren quantitativ im Autoklaven bei ca. 200° mit wäßriger starker Natronlauge, wie M. Häusermann mitteilt.** Die Aldehyde der Konstitution  $\text{RR}'\text{-CH-CHO}$  mit freiem  $\alpha$ -Wasserstoff können Aldol-Kondensation eingehen. Diese verläuft bei den niedermolekularen, etwa bis C = 6, schneller, als die *Canizzaro*-Reaktion. Ist C > 6, verlaufen beide Reaktionen langsam. Die Aldol-Kondensations-Produkte werden unter den genannten Bedingungen aber leicht aufgespalten, bzw. garnicht gebildet, so daß die Disproportionierung die bevorzugte Reaktion wird. (Helv. Chim. Acta 34, 1211 [1951]). — J. (184)

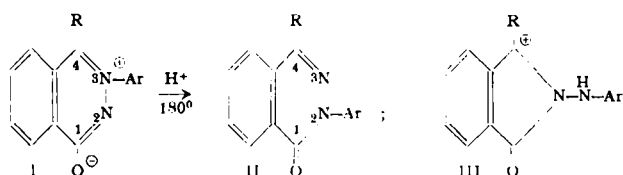
**Vanadiumoxyd ist ein wirksamer Hydrierkatalysator, wie V. I. Komarewsky und E. A. Knaggs berichten.** Es hat den Vorteil, durch organische Schwefel-Verbindungen nicht vergiftet zu werden. Die Reduktionen werden bei Atmosphärendruck und 380–400° ausgeführt. Als Träger dient vorteilhaft Tonerde. Die aktive Substanz im kopräzipitierten Vanadium-Tonerde-Katalysator ist das Trioxyd  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Ungesättigte Kohlenwasserstoffe geben unter den beschriebenen Bedingungen Paraffine, während Alkohole und schwefel-haltige Verbindungen hydrogenolysiert werden. Organische Sulfide werden dabei übergeführt in Schwefelwasserstoff und, je nach der Verweilzeit am Katalysator, Paraffin und Olefin in verschiedenem Verhältnis. Die Ausbeute an Schwefelwasserstoff beträgt um 80%, auf den Schwefel-Gehalt berechnet. Aus Butylmercaptan wurden 80% Butan und 20% Buten erhalten, aus Thiophen Butan, Buten und geringe Mengen Butadien. Mercaptane wurden nicht mehr gefunden. Offenbar wird zunächst der Schwefel abgespalten und hydriert, und dann erst die Kohlenstoff-Kette. (Ind. Engng. Chem. 43, 1414 [1951]). — J. (214)

**Über eine Umlagerung tert. Amine in sekundäre durch Lithium-aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran** berichten H. Dahn und U. Solms. N-Methyl-N- $\alpha$ -menaphthyl-fluorenylamin- (9), Fp 118/19° (I), lagert sich in N-Methyl-9- $\alpha$ -menaphthyl-fluorenylamin- (9) (II), Fp 101/02°, um, indem die Menaphthyl-Gruppe an den Fluorenyl-Rest wandert. Die  $\beta$ -Menaphthyl-Derivate zeigen die gleiche Erscheinung, auch das entspr. Amid,



jedoch nicht in Äther. Die Reaktion entspricht vermutlich den von G. Wittig untersuchten Umlagerungen von Äthern und quaternären Basen (Stevensche Umlagerung) durch starke Alkalien, die über ein Ylid führt (vgl. diese Ztschr. 63, 15 [1951]). (Helv. Chim. Acta 34, 907 [1951]). — Ji (194)

**Der Mechanismus der Rowe-Umlagerung** wurde von W. R. Vaughan und Mitarbb. aufgeklärt. Die intramolekulare Umlagerung der  $\psi$ -Phthalazine (I) in die Phthalazine (II) verläuft in 1.2 n Säure bei 180° binnen 9 h vollständig.



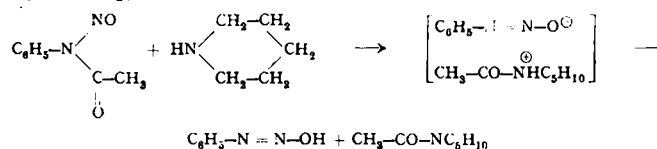
Die Umlagerung wurde mit 3-(4-Nitrophenyl)-4-methyl- $\psi$ -phthalazin (Ar =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(\text{p})$ , R =  $\text{CH}_3$ ), das in Stellung 2 mit  $^{15}\text{N}$  markiert war, ausgeführt und gefunden, daß sich der isotope Stickstoff nach der Um-

lagerung in Stellung 3 befindet. Also wandert nicht die Aryl-Gruppe von einem Stickstoff zum anderen, sondern die Reaktion verläuft vermutlich über ein Iso-indolon-Carbonium-Ion (III) unter Ringverengung und nachfolgender Erweiterung. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2298 [1951]). — J. (221)

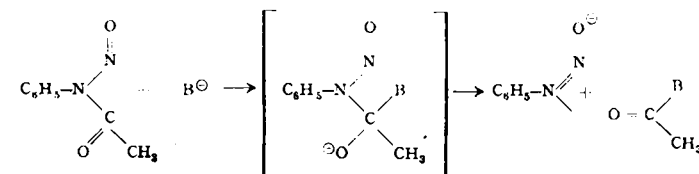
**Sulfone lassen sich mit Lithium-aluminiumhydrid zu Sulfiden reduzieren.** Die von F. G. Bordwell und W. H. McKeillin angegebenen Ausbeuten sind im allgem. sehr hoch. Cyclische Fünfring-Sulfone können bereits bei der Siedetemperatur des Äthers reduziert werden, die Sechsring-Sulfone erfordern höhere Temperaturen. Bewährt hat sich, die Reaktion in Äthylbutyl-äther auszuführen. Auch offenkettige aliphatische und Phenylsulfone werden in diesem Medium in die Sulfide überführt. Der Vorgang gleicht der Reduktion der widerstandsfähigen Carboxyl-Gruppe zu Alkoholen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2251 [1951]). — J. (220)

**Eine neue Methode zur Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid** gibt J. Goodman an. Wird feingepulvertes Lithium-aluminiumhydrid in überschüssigem „Carbitol“ (Diäthylenglykol-diäthyläther) unter Stickstoff-Atmosphäre erhitzt, entsteht bei ca. 90° in heftiger Reaktion eine farblose Lösung, die sehr stark reduzierend wirkt. Vermutlich entsteht ein Alkoxyd-Komplex aus dem Alanat und dem Äther. Das Reagens hat den Vorteil, daß es bis zum Kp des Carbitols, ca. 200°, brauchbar und stabil ist, und daß weiter die starke Reaktion bei der Hydrolyse des überschüssigen Lithium-aluminiumhydrids nicht auftritt. Beim Verdünnen mit Wasser fallen die Metallhydroxyde ohne Wärmeentwicklung aus. Von diesem Reagens werden sogar einige aromatische Kohlenwasserstoffe reduziert: Acenaphthylen gibt Acenaphthen in 95% Ausbeute. Anthracen gibt beim Erhitzen mit Lithium-alanat auf 200° Dihydroanthracen, 9:9'-Difluorenyliden 9:9'-Difluorenyl. Die meisten anderen Aromaten sind jedoch unangreifbar. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 2209). — J. (262)

**Die Acylwanderung und Acyylablösung bei Nitroso-acylaniliden** untersucht R. Huisgen. Nicht der Zerfall in Radikale, sondern die Umlagerung in Diazoester bestimmt die vom Lösungsmittel unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der Nitroso-acyl-anilide. (R. Huisgen u. G. Horeld (Liebigs Ann. Chem. 562, 137 [1949]). Die Umsetzung zwischen Nitrosoacetanilid und Pikrinsäure zeigt die gleiche Geschwindigkeit wie die Bildung von Benzolazo- $\beta$ -naphthol aus Nitrosoacetanilid und  $\beta$ -Naphthol; auch hier ist die vorgelagerte Acylwanderung geschwindigkeitsbestimmend. Die der Umlagerung folgenden Reaktionen laufen verschieden schnell, Pikratfällung > Azokupplung > Arylierung. Basen können vom Nitroso-acyl-anilid acyliert werden, wobei Diazohydroxyde entstehen. (Acyylablösung).

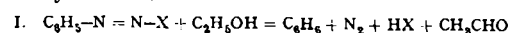


In Anwesenheit von Acceptoren tritt Kupplung ein.  $\beta$ -Naphthol  $\rightarrow$  Benzolazo- $\beta$ -Naphthol; Piperidin  $\rightarrow$  Diazopiperidid. Ohne Acceptor zerfällt sich das Diazohydroxyd unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung. Die Acylablösung durch Alkoholat verläuft schon mit katalytischen Mengen quantitativ, da das durch Acylierung verbrauchte Alkoxyion im Laufe der Reaktion ersetzt wird. Hydroxylionen werden, wenn sie ablösend wirken, verbraucht, ohne daß Ersatz stattfindet. Wasser löst die Acylgruppe nicht ab,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , Anilin oder Kaliumacetat tun dies nur in geringem Umfange. Daraus folgt, daß in der Reihe der elektrophilen Affinität der Carbonyl-Gruppe, die Nitrosoacylanilide zwischen den Säurechloriden und den Estern stehen. Beim Auflösen von Nitrosoacetanilid in alkoholischer NaOH entstehen cis-(syn) Diazotate (Acyylablösung) bei der Acylwanderung dagegen, durch Abrollen des Acylrestes über einen Vierling, trans (anti) Körper. Die Acylablösung liefert stets cis-Verbindungen, weil bereits beim Zusammenreten der Partner die Annäherung der spaltenden Base erleichtert ist, wenn das Nitrosoacetanilid in der cis-Form vorliegt.

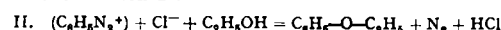


Die Geschwindigkeit der Ablösung der Acyl-Gruppe fällt vom Nitroschloracetanilid über die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, n-Butyryl- und iso-Butyryl-Verbindung ab. Die gleiche Reihenfolge wird bei der Verseifung der Ester gefunden. In beiden Fällen bestimmt die Bildung des Adduktes aus Base und Carbonyl-Verbindung die Geschwindigkeit der Reaktion. (Liebigs Ann. Chem. 573, 163 [1951]). — Pf. (248)

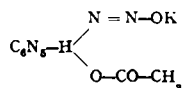
**Die Reaktion von Nitroso-acyl-aniliden mit Alkohol** haben R. Huisgen und H. Nakaten untersucht. Nitrosoacetanilid liefert beim Stehen in alkoholischer Lösung, nach vorheriger Umlagerung in Diazoester, Benzol und Acetaldehyd nach I.



Benzoldiazoniumchlorid gibt unter gleichen Umständen wenig Aldehyd neben viel Phenetol nach II.

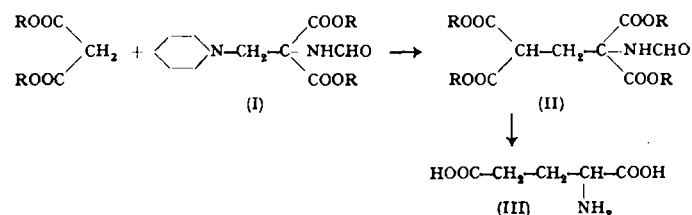


Reaktion I wird durch Zusatz von Acetat gefördert, II bleibt unbeeinflusst, da es eine Reaktion des Diazonium-Ions ist, I dagegen erfordert die intermediäre Bildung des Diazoacetats, daher die Beschleunigung durch Acetat. Zerfallsgeschwindigkeit und Oxydationsvermögen des aus Nitrosoacetanilid durch Umlagerung entstehenden und aus Diazoniumchlorid + Acetat hergestellten Diazoesters stimmen überein, die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen wird dadurch wahrscheinlich. Die Zerfallsgeschwindigkeiten im System Diazoniumchlorid-Acetat sind abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, Äthanol > Methanol > Wasser. Die Reihenfolge gibt anscheinend die Abstufung der Solvationsneigung wieder. Die Umsetzung des Nitroso-acet-anilids in Alkohol liefert in einer Nebenreaktion eine kristalline Substanz, wahrscheinlich:



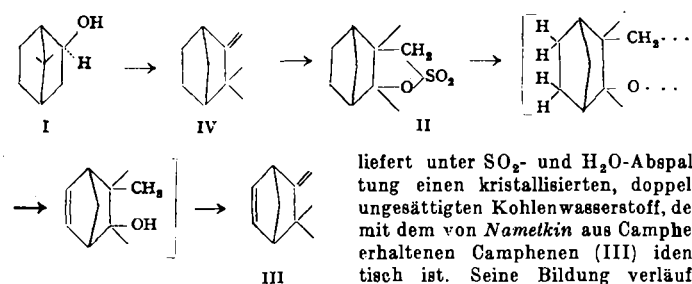
Nach Waters (J. Chem. Soc. [London] 1937, 2014) soll Reaktion I über freie Radikale verlaufen. Versuche mit o-Toluol-diazo-acetat (aus o-Toluol-diazoniumchlorid + Acetat oder aus Nitroso-acet-o-toluidid) zeigen jedoch eindeutig, daß bei I. keine freien Radikale auftreten können. Wo radikalische Stufen durch Einwirkung eines Reaktionspartners erzeugt werden, steht für diese der Acceptor schon fest, bevor sie den Molekelverband verlassen. (Liebigs Ann. Chem. 573, 181 [1951]). —Pj. (249)

Glutaminsäure synthetisierten H. Hellmann und E. Brendle nach einem neuen ergiebigen Verfahren. Mit der Mannich-Base Piperidino-methyl-formamido-malonester (I) aus Formamido-malonester, Piperidin und Formaldehyd läßt sich der Alanin-Rest an solche Verbindungen knüpfen, die ein aktives Wasserstoff-Atom enthalten. Kondensiert man diese Base (I) in Xylol bei Gegenwart von etwas gepulvertem Natriumhydroxyd mit Malonester, erhält man ein Produkt (II), das sich in 75% Gesamt-Ausbeute zu D,L-Glutaminsäure (III) mit Salzsäure hydrolysieren läßt.



(Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 275 [1951]). —J. (207)

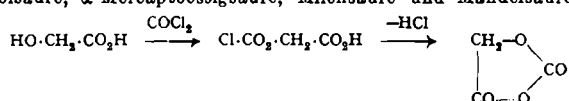
Über eine neue Darstellungsweise des Camphensultons und dessen thermische Zersetzung zum Camphenen berichten W. Treibs und I. Lorenz. Bei der Sulfonierung von Isoborneol (I) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Essigsäureanhydrid in der Kälte entsteht in 55proz. Ausbeute optisch inaktives Camphensulton (II), wobei die Reaktion über Camphen als Zwischenprodukt verläuft. Die thermische Zersetzung von II in Gegenwart von ZnO



liefert unter SO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Abspaltung einen kristallisierten, doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff, der mit dem von Nametkin aus Campher erhaltenen Camphenen (III) identisch ist. Seine Bildung verläuft wahrscheinlich über radikalartige

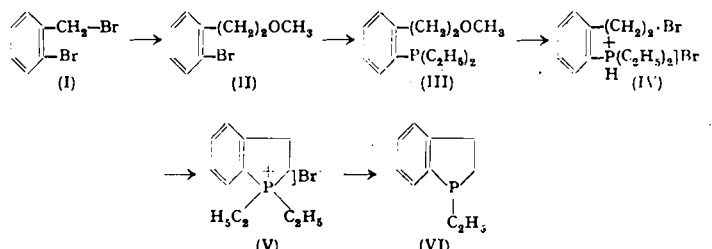
Zwischenverbindungen. III zeigt eine hohe molare Gefrierpunkterniedrigung von 23,6. — (Chem. Ber. 84, 666 [1951]). Kristallisiertes Pulegonsulton, dessen thermische Spaltung Menthofuran liefert, wurde von W. Treibs (Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 85 [1937]) hergestellt; die Synthese von Furan-Derivaten (diese Ztschr. 63, 224 [1951]) beruht auf dieser Methode. (229)

Darstellung der Anhydrocarboxy-Derivate von Oxy- und Mercaptosäuren beschreibt W. H. Davies. Während Anhydro-N-carboxy-amino-säuren (Oxazoliddione-[2.5]) und Anhydro-O-carboxy-salicylsäure (Benzo-1.3-dioxendione-[2.4]) bereits bekannt sind, wurden die entspr. Derivate aus α-Oxysäuren (1.3-Dioxolandione-[2.4]) und α-Mercaptosäuren (1.3-Oxathiolandione-[2.5]) erstmals synthetisiert. Durch Einwirkung von Phosgen auf die in Dioxan gelösten Säuren entsteht bei Raumtemperatur das betr. Chloroformiat, das bei mäßig erhöhter Temperatur unter HCl-Abspaltung zur Anhydrocarboxy-Verbindung cyclisiert wird. Die aus Glycolsäure, α-Mercaptoessigsäure, Milchsäure und Mandelsäure erhal-



tenen Verbindungen reagieren mit Anilin unter Anilid-Bildung und CO<sub>2</sub>-Entwicklung, während Anhydro-O-carboxysalicylsäure o-Carboxyphenylphenylcarbamate liefert. Bei der Friedel-Crafts-Reaktion reagieren die neuen Substanzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Ketonbildung. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1357). —Ma. (140)

Die Synthese von 1-substituiertem Phosphindolin führten F. G. Mann und J. F. Miller aus (s. u.). Sie stellten damit als erste das Phosphor-Analoge des Indolins dar. o-Brom-benzylbromid (I) wird mit einem Mol Magnesium in die Grignard-Verbindung übergeführt und diese mit Chlor-methyl-methyläther zu o-Brom-phenyläthyl-methyläther (II) umgesetzt. Dieser wird wiederum mit aktiviertem Magnesium grignardiert und die Grignard-Verbindung mit Di-äthyl-chlorphosphin reagieren lassen. Das Phosphin (III) gab in siedendem Eisessig mit Bromwasserstoff das nicht-cyclische tertiäre Phosphin (IV), das beim Auflösen in Chloroform zum Phosphonium-bromid (V) cyclisiert. Es ist wasserlöslich und gibt bei der Destillation 1-Äthyl-phosphindolin (VI), Kp<sub>13</sub> 104/06°. Charakteristisch sind das Äthyljodid, Fp 96° und das Äthyl-pikrat, Fp 145°.



(J. Chem. Soc. [London] 1951, 2205). —J. (261)

Eine neue Synthese von β-Keto-Estern des Typs RCOCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> teilt A. Brandsström mit: Acylmalonester werden aus dem Säurechlorid und Malonester hergestellt und dann mit der theoretisch erforderlichen Menge der organischen Säure mit der gleichen Acyl-Gruppe wie das Acylchlorid hydrolysiert. Als Katalysator dient eine Mischung von Magnesiumoxyd und Kupferacetat. Z. B.: 1 Mol reiner Propionylmalonester wird mit 1 Mol Propionsäure gemischt, 0,1 g Magnesiumoxyd und 0,05 g Kupferacetat zugefügt und die Mischung 5–8 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird unter reduziertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute an Propionyl-essigester, vom Kp/10 mm = 72° beträgt 92%. In den untersuchten Fällen war die Ausbeute ähnlich hoch: i-Butyryl-essigester, Kp/10 mm 70°, 88%; n-Butyryl-essigester, Kp/10 mm 86°, 97%. Die Methode ist voraussichtlich für die Darstellung aller β-Ketoester brauchbar, wenn der entspr. Acylmalonester erhältlich ist. (Acta Chem. Scand. 5, 820 [1951]). —J. (197)

4-Aminopyridin in über 80% Ausbeute läßt sich in einem Schritt reproduzierbar erhalten, wenn 1,4'-Pyridin-pyridiniumchlorid (I) mit Phenol unter Rückfluß auf 180–190° erhitzt und gleichzeitig Ammoniak mit einer Geschwindigkeit von 2–3 Blasen/sec. 3 h lang eingeleitet wird. Diese Methode ist auch ganz allgemein zur Aminierung von γ-Gruppen in der Acridin-, Benzacridin-, Chinolin-, Benzochinolin- und Phenanthridin-Serie brauchbar. 1,4'-Pyridin-pyridiniumchlorid ist Handelsprodukt; es läßt sich im Laboratorium leicht aus Pyridin und Thionylchlorid darstellen. Ein Teil seiner Derivate besitzt pharmakologisches Interesse. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1376). —J. (182)

Ein antidiuretisches Peptid erhielten H. Croxatto, G. Rojas und L. Barnafi durch Verdauen von Globulin mit Pepsin. Wird die das Hypertensinogen enthaltende Globulin-Fraktion des Serums mit Pepsin verdaut, erhält man Extrakte, die einerseits blutdruck-steigernde, andererseits eine erhebliche wehen-erregende (Oxytocin-)Wirkung besitzen. Erstere Substanz wurde Pepsitensin genannt. Wird diese nochmals mit Pepsin behandelt, verschwindet die drucksteigernde Wirkung, dafür entsteht ein Stoff, der einen sehr erheblichen Antidiurese-Effekt zeigt, wenn er intraperitoneal injiziert wird. Verschiedene Plasma-Fractionen, die durch Ammoniumsulfat-Fällung von Säugetier-Blut (Mensch, Pferd, Rind) gewonnen wurden, wurden dialysiert, auf pH 3,5 gebracht und bei 37° 4 h mit Pepsin (10 mg/100 ml) behandelt. Sie wurden anschließend in das doppelte Volum siedenden Alkohol gegossen, die Fällung zentrifugiert und die Lösung eingedampft. Diese Fractionen enthielten das Pepsitensin und den Oxytocin-Faktor, ohne jedoch die Nierentätigkeit zu beeinflussen. Nun wurden sie ein zweites Mal mit Pepsin bei pH 2,5 bis 3,5 24 h verdaut (3 mg/100 ml). Der dabei entstehende Stoff dialysiert durch Kollodium-Membranen, ist im Alkalischen instabil und stellt ein Peptid dar. Er hat noch die Oxytocin-Wirkung und verhindert im Ausscheidungsversuch die Diurese fast völlig. Derartige Stoffe finden sich auch physiologisch im Plasma, und ein Teil von ihnen hat seinen Ursprung also nicht in der Hypophyse, besonders die nicht, die bei renalem Hochdruck und Ekklampsie im Serum gefunden werden. (Science [New York] 113, 494 [1951]). —J. (109)

l-Histidinol wird als Vorstufe des l-Histidins in B. coli von Vogel, Davis und Mingioli angesehen. Von 3 Histidin-bedürftigen Mutanten reicherte die eine eine Substanz an, die bei den beiden anderen Histidin als Wachstumsstoff zu ersetzen vermochte. Diese Substanz wurde aus einem größeren Ansatz isoliert und als l-Histidinol identifiziert. (Misch-Fp mit einem synth. Präparat von Karrer). Somit vollzieht sich die Histidin-Synthese in B. coli auf einem anderen Wege als in Milchsäurebakterien, bei denen nach Broquist und Snell<sup>1)</sup> Imidazolbrenztraubensäure als direkte Vorstufe des Histidins angesehen wird. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 1897 [1951]). —M6. (118)

<sup>1)</sup> Siehe diese Ztschr. 62, 128 [1950].



100 mg Cocain/kg. Dagegen ist beim Menschen das 4,4'-Diaminobenzil-dichlorhydrat anästhetisch erheblich wirksamer als das Cocain-chlorhydrat; die freien Basen stimmen überein. Im Gegensatz zu allen anderen anästhesierenden Mitteln bleibt 4,4'-Diaminobenzil selbst beim Kochen mit konz. HCl unverändert. Die Substanz ist als Antagonist der p-Aminobenzoesäure bekannt, ihre bakteriostatische Wirkung kommt in einzelnen Stellen der besten Sulfonamide gleich. Sie zeigt also neben dieser Hemmstoff-Eigenschaft auch in modifizierter Form die gleichen Wirkungen wie die Ester der p-Aminobenzoesäure. Das ähnlich gebaute 4,4'-Diamino-diphenylsulfon,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , ist nur bakteriostatisch, nicht anästhetisch wirksam. (Naturwiss. 38, 12/13 [1951]). (230)

Spinnen lassen sich als Versuchstiere beim Test pharmakologischer Substanzen vorteilhaft verwenden, da sie beim Menschen gleichartig subjektiv wirkende, aber an verschiedenen Orten angreifende Stoffe (Pervitin/Strychnin) zu differenzieren erlauben. Spinnen besitzen ein hochentwickeltes Zentral-Nervensystem, zeigen aber bei der spontanen Triebhandlung des Netzbaues nur geringe individuelle Schwankungen. Sie sind daher geeignet, psychisch wirkende Drogen objektiv zu bestimmen. Aus der Winkelgröße der Radiär-Fäden und dem Abstand der Klebfäden des Netzes können solche Substanzen empfindlich und quantitativ ausgewertet werden. P. N. Witt prüfte die beim Menschen gleiche Erscheinungen auslösenden Stoffe D-Lysergsäure-diäthylester (LDS 25) und Mezkalin. Sie zeigen bei der Spinne (*Zilla decemnotata*) Unterschiede: LDS 25 erhöht, Mezkalin verringert die Genauigkeit der Netzstruktur. Sie haben also verschiedene Angriffspunkte im Organismus. (Experientia 7, 310 [1951]). — J. (218)

Die Hitze-Koagulation des Eidotters wird durch Bienen- und Schlangengift gehemmt. A. Fleckenstein und B. Feltig fanden diese Wirkung noch in Verdünnungen bis 1:8 Millionen. Besonders wirksam sind Gifte

gewisser Klapperschlangen und vom Sandaal Obwohl die Wirkungsstärke der Gifte annähernd deren Citrico-dehydrase-Hemmung parallel geht, wird der gleiche Effekt nicht von anderen, bekannten Dehydrase-Inhibitoren, wie Allylsenfö, seitenketten-halogenierten Aromaten und Halogenketonen, gezeigt, oder durch Dehydrase herabgesetzt. Vielmehr ist nur geringe oder teilweise Hemmung zu beobachten nach Zusatz von spezifischen Phosphatase-Inhibitoren, Natriumfluorid, Oxalat, Phloridzin, Citrat oder Tartrat, die in der angegebenen Reihenfolge absteigend wirksam sind. Das Antikoagulase-Prinzip ist demnach entweder selbst eine Phosphatase oder bedarf zur Entfaltung seiner Wirkung einer solchen. Die fluorid-hemmbar Lezithinase ist vermutlich nicht daran beteiligt. Dies ist der erste Hinweis für die Notwendigkeit der Gegenwart von organisch gebundenem Phosphor beim Dotter-Koagulations-Prozess. Bei der Inkubation des Eidotters mit Schlangengiften entsteht überdies ein hochtoxisches hämolysierendes Prinzip (Lysolezithin?). (Z. Naturforsch. 6b, 213 [1951]). — J. (175)

Die ersten Nobelpreise. Am 10. Dezember 1901 wurde erstmalig der Nobelpreis verliehen: den Nobelpreis für Physik erhielt Dr. W. C. Röntgen, Prof. der Physik an der Univers. München (geb. 1845 in Lennep (Rheinl.), gest. 1923) für seine außerordentl. Leistungen, bei der Entdeckung der nach ihm benannten Strahlen. Den Nobelpreis für Chemie erhielt 1901 Dr. J. H. van t'Hoff, Prof. der Chemie an der Univers. Berlin (geb. 1852 in Rotterdam, gest. 1911), als Anerkennung seiner bes. Leistungen in Verbindung mit der Entdeckung der Gesetze der chem. Dynamik und des osmot. Druckes in Lösungen. Der Nobelpreis für Physiologie und Medizin wurde Dr. Emil v. Behring, Prof. der Hygiene und Geschichte der Medizin an der Univers. Marburg, (geb. 1854 in Hansdorf-Ostpreußen, gest. 1917) für seine Arbeiten über die Serum-Therapie und bes. für deren Anwendung gegen die Diphtherie, zuerkannt.

## Literatur

Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, von Landolt-Börnstein. 6. Auflage.

I. Band: Atom- und Molekularphysik, 2. Teil: Molekeln I (Kerngerüst). Vorbereitet von G. Joos, herausgeg. von A. Eucken † und K. H. Hellwege. Springer-Verlag 1951. Berlin-Göttingen-Heidelberg. 571 S., 460 Abb., DM 168. — in Moleskin geb.

Während der 1. Teil: „Atome und Ionen“ des I. Bandes des neuen Landolt-Börnstein in seinen Haupttabellen Zahlenwerte bringt, die besonders für den Physiker von Bedeutung sind, enthält der 2. Teil: Molekeln I (Kerngerüst) umfangreiche Tabellen, die auch der moderne Chemiker nicht entbehren kann.

Der Teilband beginnt mit einer von P. Debye jr. und H. Stuart zusammengestellten, 17 S. umfassenden Tabelle der Atomabstände, Strukturen und Valenzwinkel einer großen Zahl anorganischer und organischer Verbindungen, wie sie durch Elektronenbeugung ermittelt worden sind.

Darauf folgen zwei von E. Wicke bearbeitete Tabellen über Valenz- und Trennungsenergien chemischer Bindungen, wobei unter Valenzenergie der Bindung zweier Atome in einer mehratomigen Molekel derjenige Anteil der atomaren Bildungswärme der Molekel zu verstehen ist, welcher der betreffenden Bindung im Mittel zukommt. Die Trennungsenergie hingegen gibt an, welcher Energiebetrag aufzuwenden wäre, wenn die Molekel an der betreffenden Bindung in zwei in sich noch zusammenhaltende Bruchstücke zerlegt werden sollte. Diese Tabellen sind also für thermochemische Berechnungen und reaktionskinetische Überlegungen von großem Nutzen.

Den Hauptteil des vorliegenden Bandes bilden die von W. Maier, R. Mecke, F. Kerkhof, H. Pajenkamp und H. Seidel bearbeiteten Tabellen der Schwingungen und Rotationen der Molekeln. Im Gegensatz zu den umfangreichen und dafür sehr kostspieligen Katalogen von Ultrarotspektren der amerikanischen Literatur bringen diese Tabellen nur eine gewisse Auswahl besonders charakteristischer Absorptionskurven von Verbindungen. Dafür enthalten sie ein umfassendes Substanzverzeichnis, in dem nicht nur die Literaturstelle genannt ist, in der nähere Angaben über Raman-, Ultrarot- oder Mikrowellenspektren der betreffenden Substanz zu finden sind, sondern auch Angaben über den untersuchten Aggregatzustand, das Beilstein-Zitat (bei organischen Verbindungen) sowie diejenige Einzeltabelle oder Abbildung des vorliegenden Bandes, die spezielle Angaben über die betreffende Molekel enthält. An das auf etwa 140 S. dargestellte Substanzverzeichnis schließt sich ein nahezu 2400 Zitate enthaltendes Literaturverzeichnis an, das alphabetisch nach Verfasseramen geordnet ist.

Da für die Charakterisierung und Einordnung der Molekelschwingungen die Symmetrieeigenschaften der Molekel maßgebend sind, werden diese an Hand von Beispielen behandelt und anschließend die Anzahl und die Symmetrieeigenschaften der bei Molekeln bestimmter Punktsymmetrieklassen möglichen Schwingungen besprochen. Diese Tabelle enthält gleichzeitig Angaben, ob die betreffende Schwingung ultrarotaktiv oder -inaktiv bzw. im Raman-Spektrum polarisiert, depolarisiert oder verboten ist. Aus ihr vermag man also auf die Zahl und die Eigenschaften der bei einer bestimmten Molekel zu erwartenden Ramanlinien bzw. Ultrarotbanden zu schließen.

Hierauf folgen auf etwa 100 S. die im Raman- und Ultrarotspektrum beobachteten Eigenschwingungen derjenigen etwa 600 Verbindungen, bei denen eine einigermaßen gesicherte Schwingungsanalyse der Eigenfrequenzen möglich war. Bei einer Anzahl einfacher Verbindungen

oder Atomgruppen sind außer den Frequenzen die aus ihnen berechneten Kraftkonstanten, die Kernabstände sowie (bei Verbindungen) die Trägheitsmomente angegeben.

Hieran schließen sich die im Ultraroten beobachteten Rotations- und Schwingungsspektren von 42 besonders einfach gebauten Molekeln (zwei bis siebenatomige und Benzol) mit den üblichen Molekeldata, unter anderen auch die mit den Trägheitsmomenten in Beziehung stehenden Rotationskonstanten.

Die nun folgenden Tabellen sind ebenso wie die Tabelle der Eigenschwingungen besonders für den praktischen Gebrauch in der Raman- bzw. Ultrarotanalyse geeignet. Sie enthalten zunächst eine übersichtliche graphische Darstellung der Lage der „charakteristischen Frequenzen“ von Molekelteilen und anschließend auf 124 S. eine Zusammenstellung der direkt beobachteten Ultrarotspektren zahlreicher Verbindungen insbesondere auch solcher, die man modellmäßig noch nicht vollständig zu erfassen vermochte, und die daher in den vorangehenden beiden Tabellen nicht enthalten sind, die aber doch praktisch von Bedeutung sein können.

Von großem praktischem Nutzen für den analytisch arbeitenden Raman-Spektroskopiker ist die folgende Tabelle der Ramanspektren weiterer ausgewählter Molekeln. Sie enthält neben den betreffenden Ramanfrequenzen Angaben über die Intensität, Struktur und den Polarisationsgrad der Linien, soweit solche bekannt sind. In dieser etwa 70 S. umfassenden Tabelle werden außer organischen auch anorganische Verbindungen berücksichtigt.

Den Schluß des Bandes bilden die Mikrowellenspektren und die Hemmung der inneren Rotation einiger Molekeln im Gaszustand. Unter den ersteren versteht man Absorptionsspektren der elektromagnetischen cm- und mm-Wellen. Ihre Lage wird durch Rotationsübergänge bedingt. Die hohe Absolutgenauigkeit der Frequenzmessung ermöglicht Präzisionsbestimmungen von Trägheitsmomenten und damit von Isotopenmassen sowie von Kernabständen und Bindungsmomenten. Ferner vermag man mit ihrer Hilfe durch Einwirkung elektrischer und magnetischer Felder elektrische Dipolmomente der Molekeln und magnetische Dipolmomente der Atomkerne mit großer Genauigkeit zu ermitteln. Entsprechende Zahlenangaben sind in den Tabellen enthalten.

Insgesamt ist der 2. Teilband des I. Bandes des neuen Landolt-Börnstein sehr folgerichtig und übersichtlich aufgebaut; er stellt ein Werk dar, das in der Weltliteratur nicht seinesgleichen hat.

R. Suhrmann [NB 450]

Thermodynamics of irreversible processes, von S. R. de Groot. North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1951. 242 S., F. 17.50.

Eine thermodynamische Beschreibung von irreversiblen Prozessen wird möglich durch Einführung von Begriffen wie Entropiestromung und Entropieerzeugung; und zwar wird Entropie überall dort erzeugt, wo irgendwelche physikalischen oder chemischen Größen (wie Masse, Energie, Ladung usw.) auf Grund irgendwelcher „Kräfte“ (wie Konzentrationsgefälle, Temperaturunterschiede, elektrische Spannungen usw.) fließen. Diese formale Beschreibung von irreversiblen Prozessen wird zu einer neuen Erkenntnis vermittelnden Theorie, wenn man noch ein Theorem von Onsager hinzunimmt betreffend die Koeffizienten in dem linearen Gleichungssystem, welche diese Ströme mit den stromtreibenden Kräften verknüpft. Dieses Onsager'sche Theorem wiederum läßt sich aus der statistischen Mechanik heraus verstehen. — In dem vorliegenden