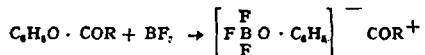
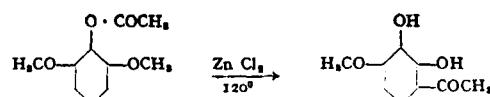


Durch die Komplexbildung erlangt die Acylgruppe kationischen Charakter:



Sie tauscht sodann ihren Platz mit einem kationischen Wasserstoffatom. Alle Faktoren die den kationischen Charakter des Wasserstoffatoms verstärken, (Alkyl- oder Methoxyl-Gruppen in m-Stellung zur Phenoester-Gruppe) erleichtern die Umlagerung, Faktoren die ihn herabsetzen (Substitution durch CO- oder NO₂-Gruppen) erschweren oder verhindern die Umlagerung. Bei geeigneter Substitution kann auch ein Austausch der Acyl-Gruppe mit einem m-ständigen, kationischen Wasserstoffatom erfolgen*.

* F. Mauthner, J. prakt. Chem. (2) 118, 314 [1928].



Der Austausch der Acyl-Gruppen gegen Wasserstoff kann nicht nur intramolekular, sondern auch intermolekular vor sich gehen, wenn die zweite Moleköl, die die Alkyl-Gruppe aufnehmen soll, ein hinreichend kationisches Wasserstoffatom besitzt.

Die ausgeföhrten reaktionskinetischen Untersuchungen sprechen für einen intramolekularen Verlauf der Frieschen Verschiebung, verließen jedoch nicht ganz eindeutig. (M.) (VB 5)

Rundschau

Die Stärke dünner Druckerschwärze- und Lackschichten bestimmten R. Buchdahl u. Margaret F. Polglase durch Zugabe von Farbstoffen oder radioaktiven Isotopen. Eine bestimmte Farbstoffmenge wurde der Druckerschwärze zugesetzt, nach dem Druck quantitativ extrahiert und colorimetrisch bestimmt. Die Genauigkeit beträgt zumindest $\pm 7\%$. Im anderen Falle wurde der Druckerschwärze ein radioaktives Phosphorotop mit einer Halbwertszeit von 15 Tagen zugesetzt und die Stärke der Radioaktivität mit einem gewöhnlichen Geiger-Zählrohr gemessen. Der Fehler beträgt etwa $\pm 3\%$. Die Methoden sind genauer und universeller anwendbar als die bisher bekannten gravimetrischen Methoden. (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 115/117 [1946].) — Bo. (42)

Neue Elemente. — In den letzten Jahren wurden 6 neue Elemente hergestellt und dadurch das Periodische System verbessert und ergänzt. Die früheren Entdeckungen von Nr. 43 Maserium und Nr. 61 Illinium werden als Irrtum bezeichnet; an ihre Stelle treten Elemente, die unter den Spaltprodukten des Urans aufgefunden wurden. Ihre Reindarstellung gelang C. Coryel. Nr. 43 existiert in mehreren Isotopen, deren stabilstes ein β -Strahler von $3 \cdot 10^6$ Jahren Halbwertszeit ist; Nr. 61 hat eine Halbwertszeit von $\sim 4,5$ Jahren. Für diese Elemente sind noch keine neuen Namen eingeführt worden, doch werden die Bezeichnungen Maserium und Illinium vermutlich nicht bestehen bleiben. 4 Transurane sind mit Sicherheit erkannt und dargestellt worden. Ihre Chemie ist bereits weitgehend erforscht und es sind mehrere Salze mit verschiedener Löslichkeit bekannt. Alle vier sind 3–6 wertig, doch sind die niederen Wertigkeitsstufen die stabilsten. Über andere Einzelheiten gibt Tabelle 1 Aufschluß.

(Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 1205 und 1324 [1946]; Z. Naturforsch. 1, 543/544 [1946]; Neue Physik. Blätter 1, 23 [1946].) — (W.) (74)

Künstlich radioaktive Isotope. — Innerhalb eines Jahres nach Kriegsende sind im Manhattandistrikt von Oak Ridge 50 radioaktive Isotope untersucht worden. Vom 1. Juli bis 30. September 1946 wurden über 150 Anwendungen erprobt, davon 48 für ^{14}C . Dieses Isotop ist für die organische Chemie von großer Bedeutung und soll 1947 in ausreichendem Maß zur Verfügung stehen. Zum Studium des Hämoglobins und der Eisen- und Alkalireserven des Körpers wurden Fe-, Na- und K-Isotope angewendet. F. C. Henries, G. B. Kistiakowsky, C. Margnetti und W. G. Schneider haben ^{35}S , ^{14}C , 3H und ein As-Isotop vom Atomgewicht 72 oder 73 untersucht und fanden folgende Halbwertszeiten: 87 Tage für ^{35}S , ~ 1000 Jahre für ^{14}C , ~ 30 Jahre für 3H und 90 Tage für das As-Isotop. Für diese vier wurden analytische Meßmethoden mit dem Lauritzen-Quarzfaden-Elektroskop und dem Geiger-Zählrohr angegeben. Tritium, 3H , (chem. Symbol T) entsteht im

wesentlichen in einer Nebenreaktion beim Beschuß von 9Be mit Deuteronen im Cyclotron. — Chem. (Engng. 53, 12; 254 [1946]; Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 349/353 und 415/422 [1946].) (W.) (62)

Der „lineare Beschleuniger“ soll Kerngeschossen Energien von 280 MeV verteilen, berichten J. Halpern und L. W. Alvarez (Berkeley), die verschiedene Bauarten dieses neuen Gerätes entwickelt haben. Kräftige Impulse von Zentimeterwellen beschleunigen das Kerngeschoß in verschiedenen Abschnitten beim Durchfliegen eines geraden Kupferrohres. Große Magnete wie beim Zyklotron sind nicht notwendig. Weitere Erhöhung der Energie läßt sich durch zusätzliche Beschleunigungsabschnitte erreichen. Halpern hat errechnet, daß er bei einer Rohrlänge von 90 Metern Elektronen mit einer Energie von 1 Milliarde eV erhalten kann. (Time 22, 6. 1946.) — Bo. (34)

Etwa 48 kg Plutonium (Element 94) soll jede der ungefähr 7,5 m langen und 4 Tonnen schweren, torpedoförmigen, amerikanischen Atombomben enthalten; die monatliche Produktion beträgt 6 Stück. (Nach einer Veröffentlichung von Ch. Pincher im „Daily Express“.) (New York Herald Tribune 4. 11. 1946.) — Bo. (32)

Zur Messung der Teilchengröße benutzt E. D. Baley die spezifische Extinktion im sichtbaren und infraroten Teil des Spektrums. Zwischen ihr und dem Ausdruck $\left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right] \cdot \frac{n_0}{\lambda} \cdot r$ besteht eine empirisch festgestellte Abhängigkeit. Hierin bedeutet $\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}$ den Lorentz-Bruch, m den relativen Brechungsindex, n_0 den Brechungsindex der Suspension, λ die Wellenlänge und r den Radius der Teilchen. Die erhaltene Kurve wird graphisch ausgewertet. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen der Svedbergschen Ultrazentrifuge überein. — Diese und andere Methoden wurden auf einer Tagung der American Chemical Society über Messung und Größe kleiner Teilchen im Dez. 1945 in Brooklyn vorgetragen; vgl. Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 360/373 [1946].) — W. (59)

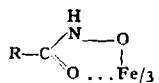
Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmungen von Ergosterin, Cholesterin und 7-Dehydrocholesterin in Acetylchlorid mit 18- oder 30%igen Antimontrichlorid-Lösungen führten F. W. Lamb, A. Mueller und G. W. Baech durch. Gegenüber dem Spektrum der Sterine ergab sich in der Aufnahme der eingetretenen Rot- bis Gelbfärbung die Möglichkeit, nun auch Ergosterin und 7-Dehydrocholesterin nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Das UV-Spektrum zeigt besonders gut ausgeprägte Absorptionsmaxima (7-Dehydro-

Tabelle 1:

Nr.	Name	Symbol	Isotope	Darstellung	Zerfall	Halbwertszeit	Entdecker
93	Neptunium	Np	237	$^{238}_{92}U(n; 2n) \xrightarrow{237} \frac{\beta}{7d} \rightarrow ^{237}_{93}Np$	α -Strahler	$2,25 \cdot 10^6$ a	Hahn, Strassmann u. Meitner 1939 Wahl u. Seaborg 1942 McMillan u. Abelson
			238	$^{238}_{92}U(d; 2n) \xrightarrow{238} ^{238}_{93}Np$	β -Strahler	2 d	
			239	$^{238}_{92}U(n; \gamma) \xrightarrow{239} \frac{\beta}{23m} \rightarrow ^{239}_{93}Np$	β -Strahler	23 d	
94	Plutonium	Pu	238	$^{238}_{93}Np \xrightarrow{2d} ^{238}_{94}Pu$	α -Strahler	50 a	Seaborg, McMillan, Kennedy u. Lawrence
			239	$^{239}_{93}Np \xrightarrow{23d} ^{239}_{94}Pu$	α -Strahler	$2,4 \cdot 10^6$ a	
			241	—	—	—	Seaborg 1946
95	Americum	Am	$^{238}_{92}U$	werden im Cyclotron mit α -Teilchen von 40 MeV beschossen	—	—	Seaborg, James, Morgan u. Ghiorso
96	Curium	Cm	$^{239}_{94}Pu$		—	—	

cholesterin: 322 $\mu\mu$, Ergosterin: 392 $\mu\mu$, Cholesterin: 505 $\mu\mu$). Das Absorptionsmaximum stellt sich in kurzer Zeit ein und kann zwischen 1—15 Min. gemessen werden. Die Konzentration der untersuchten Lösungen betrug weniger als 0,006 %. Die Genauigkeit der Methode wird mit $\pm 0,5\%$ angegeben. (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 187/190 [1946].) —Rw. (40)

Eine schnelle kolorimetrische Bestimmung von Fettsäuren und ihren Estern wird von U. T. Hill in der Bildung von Hydroxamsäure aus Fettsäureestern und Hydroxylamin-chlorid in alkalischem Medium angegeben. Auf Zusatz einer angesäuerten Lösung von alkoholischem Eisen-3-perchlorat entsteht ein stabiler roter Komplex, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



Das Absorptionsmaximum liegt bei 520 $\mu\mu$, die Genauigkeit beträgt $\pm 0,01$ mg. Freie Fettsäuren müssen vorher in H_2O -freiem Äther mit Diazomethan methyliert werden. — (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 317/319 [1946].) —(W.) (63)

Der Nachweis von wenig d(—)-Leucin neben großen Mengen des natürlichen Antipoden l(+)-Leucin gelingt K. Weil und W. Kuhn. Die Methode beruht darauf, daß der d(—)-Leucinmethylester mit dem negativdrehenden Antipoden der 1,1'-Dinaphthyl-2,2'dioxy-3,3'-dicarbonsäure ein gut kristallisierendes, schwer lösliches Salz bildet, während das Salz des l(+)-Leucinmethylesters mit der Säure leicht löslich ist und nicht kristallisiert. Derartige große Unterschiede in den Eigenschaften von diastereomeren Salzen scheinen noch bei keinem andern in der Literatur beschriebenen Diastereomerenpaar beobachtet worden zu sein. Nach dieser Methode sind noch 0,5—0,8 % d(—)-Leucin, bezogen auf das Gesamt-Leucin, nachweisbar. Merkwürdigerweise eignet sich aber die Dinaphthylidoxycarbonsäure nicht zum Nachweis anderer optisch aktiver Aminosäureester. Rößhaarproben von zwei alten Pferden ergaben einen d(—)-Leucin-Gehalt von 33, und 1,6 %, von einem jungen Pferd 0 %. Der Befund stimmt überein mit der Vermutung von W. Kuhn, daß in den Lebewesen mit zunehmendem Alter die unerwünschten optischen Antipoden zunehmen und daß die Begrenztheit der Lebensdauer damit zusammenhängen könnte. — (Helv. chim. Acta 27, 1648 [1944].) —Gd. (10)

Über die antagonistische Wirkung bestimmter Sulfonamide auf Colchicin berichtet R. Bauch. Eine 2 %ige Lösung von *Prontosil soluble*, die allein nur eine etwa 50 %ige Wachstumshemmung hervorruft, ergibt bei sonst stark mitosegünstigen Colchicin-Konzentrationen bereits eine geringe Zahl normal verlaufender Mitosen. Noch bei 0,1 %iger Lösung wurden deutliche Effekte beobachtet. Es wurden Mais- und Zwiebelwurzeln untersucht. Die Wirkung der Sulfonamide ist jedoch auf das Colchicin beschränkt und ihre Wirkung ist unterschiedlich. Es konnte gezeigt werden, daß es sich nicht etwa um eine chemische Zerstörung des Alkaloids handelt, sondern daß es den Sulfonamiden möglich ist in die Zell- und Körperphysiologie einzugreifen. Einzelne Sulfonamide rufen in konzentrierter Lösung Keulenbildung hervor. Konzentrierte Sulfonamid-Lösungen unterdrücken die Zellwandbildung und erzeugen zweikernige Zellen. Da ähnliche Beobachtungen über das Seeigel vorliegen¹⁾, muß man auch klinisch mit einer Teilungsstörung bei hohen Konzentrationen rechnen. (Naturwiss. 33, 25 [1946].) —Bo. (31)

Über die Chemotherapie der Hyperthyreosen in den letzten Jahren, berichtet E. Huf. Es wurden eine Reihe von Substanzen gefunden, welche die Thyroainbildung der Schilddrüse hemmen. (Kaliumrhodanid, Thioharnstoff, Diaminodiphenylsulfon und einige Sulfonamide). Versuche an Ratten ergaben neben der Unterfunktion eine enormes Wachstum der Schilddrüse. Man nimmt an, daß die genannten Stoffe die Kondensation des Dijodtyrosins zum Thyroxin nach der Art eines Fermentgiften verhindern. Der Hypophysenvorderlappen produziert dadurch verstärkt thyreotropes Hormon und es kommt so zur Hyperplasie der Schilddrüse, ohne daß sich eine Art Gleichgewicht herausbilden kann. Die klinischen Erfahrungen in Fällen von Hyperthyreose, insbesondere von Morbus Basedow, sind noch gering, doch liegen einige Ergebnisse über die Behandlung mit Thiouracil vor. (Cookson: Lancet 1944; B. T. King und L. J. Dosellini: Journ. Am. Med. Ass. 129 (1945). Die Krankheitsercheinungen verschwanden gewöhnlich bis auf den Exophthalmus; die Schilddrüse selbst wurde in einigen Fällen kleiner, in anderen größer. Die toxischen Wirkungen der Behandlung (3 mal 0,2 g tägl.) waren nicht einheitlich. Eine thyreostatische Wirkung der Sulfonamide in der heute üblichen Dosis erscheint nicht wahrscheinlich, doch wäre eine Prüfung in Fällen in denen Sulfonamide längere Zeit gegeben wurden, wünschenswert. — (Dtsch. med. Wechr. 71, 22 [1946].) —Bo. (3)

Die Eignung von Kunstfetten als Nahrungsmittel untersuchten K. Thomas und G. Weitzel. Die Fettsäuren des vorliegenden Fettes stammten aus den Paraffinen der Kohlehydrierung und hatten eine Kettenlänge von 10 bis 20 C-Atomen. Die weiße, geruch- und geschmacklose Masse hat etwa die Konsistenz von Schweineschmalz. Mengen bis 100 g täglich wurden

¹⁾ I. A. Thomas C. R. Acad. Sci. 213, 890 [1942]; dgl. 214, 90 [1942]; C. R. Soc. Biol. 136, 789 [1942]

eine Woche lang gut vertragen. Größere Tagesmengen störten das Wohlbefinden in steigendem Maße. Im Gegensatz zu natürlichem Fett hinterläßt es im Körper jedoch saure Schläcken, in solchen Mengen, daß u. U. bei Dauergebrauch mit Schädigungen gerechnet werden muß. Die Schläcken bestehen aus normalen und iso-Dicarbonsäuren. Aus dem Harn ließen sich die normalen Dicarbonsäuren von C_6 — C_{11} kristallinisch abscheiden, während die iso-Dicarbonsäuren nur als Öl erhalten werden konnten. Die Schädlichkeit des Fettes wurde geprüft durch die Menge der im Harn ausgeschiedenen Bernsteinsäure. Dabei zeigte sich, daß „ungerade“ und unverzweigte Fettsäuren den Organismus anscheinend nicht stören. Ein Fett, welches sich von Tieftemperaturhydrierungsparaffin aus Braunkohle herleitete, war von unserem heutigen Standpunkt aus einwandfrei. Dennoch ist anzustreben, alle Isosäuren zu entfernen. Auf alle Fälle muß man nicht nur chemisch, sondern auch biologisch einwandfreies Glycerin verwenden. — (Dtsch. med. Wschr. 71, 18 [1946].) —Bo. (2)

Über verstärkte Sulfonamidwirkung bei Gonorrhoe durch Pyrifer berichtet Schönfeld. Wenn bei sulfonamidfesten Gonokokkenstämmen der sog. „Kurzschlag“ (2—3 stündl. 1,0 g Eleudron oder Cibazol bis zur Gesamtmenge von 20—30 g) versagt¹⁾, wird eine zweite Behandlungsreihe durchgeführt. Sie wird durch Einspritz von Pyrifer in die Adern, abgekochte Milch (10 cm³), Olobintinum forte 40 % (0,5—1,0 cm³), oder Ol.-Terebintinae 4,0 Ol. Arachidis bzw. Ol. Oliv. ad 10,0 (10 cm³) in die Muskeln, unterstützt. Auch in der „örtl. Kurzbehandlung gepaart mit Sulfonamidstoß“ hat sich die künstliche Fieberauslösung bewährt. Nach einer intensiven sechstägigen Spülkur mit Targasin oder Argentum proteinicum-Lösungen, die durch häufige Spülungen mit verdünnten KMnO_4 -Lösungen unterstützt wird, erhält der Patient am 7. Tage Olobintin, Milch, Pyrifer (Stärke 1). Nachdem das Fieber aufgetreten ist, erfolgt der übliche zweitägige Euleudron- oder Cibazolstoß. Einschließlich Nachuntersuchungen ist die Kur bei Männern in etwa drei Wochen beendet. — (Dtsch. med. Wschr. 71, 15 [1946].) —Bo. (1)

Nitro-Verbindungen des Thiophens und Furans prüften O. Dann und E. F. Möller auf ihre bakteriostatische Wirkung und fanden, daß 5,5'-Dinitro-dithienyl-(2,2')-sulfid und 5,5'-Dinitro-difuryl-(2,2')-sulfid zu den wirksamsten bisher bekannten synthetischen Verbindungen gehören. Sie erwiesen sich in einer Verdünnung von 1:500000 noch als wachstumshemmend gegen vereinzelte Staphylokokken-Stämme. Reduktionsversuche mit Merckschen Redox-Farbstoffen zeigten, daß diejenigen Nitroverbindungen des Thiophens und Furans am leichtesten reduziert werden können, die in vitro am stärksten hemmend wirken. Die rasche Reduktion ist auch in den Kulturlösungen der Staphylokokken gewährleistet, da in ihnen ein Potential von -140 mV herrscht. Da keine der geprüften Aminoverbindungen so aktiv befunden wurde wie die entsprechenden Nitroverbindungen, scheint die bakteriostatische Wirksamkeit mit einer Reduktion verknüpft zu sein. Die wirksame Stufe ist vielleicht auch hier, wie man es schon für die Sulfonamide annimmt, eine Oxyamino-verbindung. — (Chem. Ber. 80, 23/36 [1947].) —W. (57)

Die Bildung des Alkaloids Lupanin in der Lupinenwurzel konnten K. Mothes u. D. Kretschmer nachweisen. Eine Mitwirkung des Sprosses oder das Zuströmen von Vorstufen des Alkaloids sind nicht notwendig. Die isolierten Lupinenwurzeln wurden in anorganischer Nährösung unter Zusatz von 2 % Saccharose gezüchtet. Dieses Ergebnis läßt erneut die Auffassung bezweifeln, daß die Alkaloide im Zuge der Eiweißdissimilation aus Abbauprodukten entstünden. Die Untersuchung eröffnet neue Ausblicke für die Biosynthese der Alkaloide. (Naturwiss. 33, 26 [1946].) —Bo. (38)

Die Rolle des Mangans bei der Vitamin-C-Synthese wird von M. N. Rudra durch einige biologische Versuche nachgewiesen. Danach zeigen einerseits Bohnensamen (*Phaseolus radiatus*) und andererseits junge, mit Skorbutkost ernährte Meerschweinchen in Gegenwart von etwas Mangansalz eine erhöhte Vitamin-C-Synthese bzw. einen verhältnismäßig guten Skorbutschutz. — (Nature [London] 153, 743 [1944].) —R. (8)

Eiweißmangelschäden können sich in vielen Formen zeigen; Schwäche, Schwindel, Durchfälle, Polyurie (Nykturie), „Absterben“ („Einschlafen“) von Fingern, Händen usw., bestimmten Kreislaufstörungen, aber auch in psychischer Schwierigkeit und Schwerhörigkeit. Das Blut hat erniedrigte Ca-Werte. Ödeme — zuerst an unbekleideten Hautstellen — müssen nicht unbedingt auftreten. Wenn sie erscheinen, wobei sie oft ein „volles“ Gesicht vortäuschen, so ist zumeist der letzte Abschnitt der Eiweißmangel-Krankheit bereits erreicht. Die Ödemflüssigkeit ist eiweißarm, hat den NaCl-Gehalt des Blutes und ein niedriges spez. Gewicht. Vitamine können Ödeme bestenfalls verzögern; verhindert werden sie von Kaseinzulagen. Wahllose Erhöhung der Kalorienzahl bleibt unwirksam. Das beste Gegenmittel ist Zuführung größerer Mengen von tierischem Eiweiß. Von den Eiweißbausteinen wirken nur die schwefelhaltigen Aminosäuren (Cystein, Glutathion, Methionin). Charakteristisch ist in allen Fällen das Ergebnis der Kreislaufprüfung nach Schellong. Hier zeigte sich, nach kurzer körperlicher Anstrengung, im Gegensatz zum Maximum der normalen systolischen Kurve eine flachere, verzögerte Kurve. Drei Viertel der Eiweißmangel-Kranken waren über 170 cm groß. Da bei

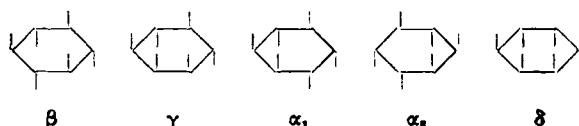
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 55, 166 [1943]

Erwachsenen das tägliche Eiweißminimum 1 g pro kg Körpergewicht sein soll (Völkerbund 1936), der Mensch andererseits etwa soviel kg wiegen müßte wie er über 100 cm groß ist, ist dieser Befund verständlich. (Tagearbeit der engl. Zone am 4. 3. 48: 26,7 g Eiweiß.) (Ickert, Dtsch. med. Wschr. 71, 99 [1946].) — Bo.

(30)

Delta-Hexachlorocyclohexan („Gammexane“, „666“) ist ein neues insektizides Mittel, welches das Gesarol (DDT) teilweise noch übertreffen soll. Aus dem durch Chlorierung von Benzol im Sonnenlicht gewonnenen Rohprodukt wird es nach I. C. Smart isoliert. Man extrahiert mit einer begrenzten Menge Methanol, worin die α - und β -Isomeren verhältnismäßig schwer löslich sind. Die Lösung enthält hauptsächlich die γ - und δ -Formen neben anderen höher chlorierten Verbindungen. Beim Eindampfen scheidet sich zunächst eine geringe Menge praktisch reines γ -Hexachlorocyclohexan aus, welches durch Umkristallisation aus Chloroform gereinigt werden kann. Beim weiteren Eindampfen wird eine Mischung der γ - und δ -Isomeren erhalten, aus der man nach Lösen in Methanol und Fällung mit Petroläther nach Umkristallisation aus Chloroform die reine δ -Form erhält. Reine α - und β -Isomere sind aus dem Methanol-Lösungsrückstand auf Grund der geringen Löslichkeit der β -Form in fast allen Lösungsmitteln erhältlich.

Die Struktur der β -Verbindung ist bekannt. Von der α -Form gibt es ein Spiegelbildisomeres. Die genaue röntgenographische Untersuchung der γ - und δ -Form stehen noch aus. Man nimmt folgende Konfigurationen an (Cl eingezeichnet):



Die Hexachlorocyclohexane sind chemisch recht stabil. Sie können aus heißer konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert werden. Empfindlicher sind sie gegenüber Alkalien, mit denen sie Trichlorbenzole bilden. Am stabilsten, unlöslichsten und gleichzeitig am ungiftigsten ist die β -Form.

Schmelzpunkte		Dampfdrucke bei 20° C	
α	157,5—158		0,02
β	309		0,005
γ	112,5		0,03
δ	138—139		0,02

Die Löslichkeit bei 20° beträgt in Gramm auf 100 Gramm Lösungsmittel

	α	β	γ	δ
Eisessig	4,2	1,0	12,8	25,6
Aceton	13,9	10,3	43,5	71,1
Chloroform	6,3	0,3	24,0	13,7
Dioxan	33,6	7,8	31,4	58,9
Aether	6,2	1,8	20,8	36,4
Methylalkohol	2,3	1,8	7,4	27,3
Aethylalkohol	1,8	1,1	20,8	35,4

Die Toxicität der γ -Form ist am stärksten. Das Mittel wird in Lösung, als Pulver oder als Rauch zur Wirkung gebracht. Es wirkt sowohl als Kontakt- wie als Fraßgift, aber auch als Atemgift. Man nimmt an, daß γ -Hexachlorocyclohexan auf Grund seiner Strukturähnlichkeit mit den Inositen die lebenswichtigen Zellfunktionen blockiert. — Bo. (73)

Über den Gefüeaufbau deutscher Eisenerze und seinen Einfluß auf die Anreicherbarkeit stellen H. Kirchberg und W. Luyken umfangreiche Untersuchungen an einer großen Anzahl von Erzen an (mikroskopische Beobachtungen von Dünnschliffen, Anfärbeverfahren im Anschliff, Röntgendurchstrahlung von Dünnschliffen, Debye-Scherrer-Aufnahmen, Farbphotographien, Aufbereitungsversuche unter der Praxis angepaßten Bedingungen usw.). Es ergibt sich: 1. Ein Erz ist nicht anreicherbar, wenn es a) aus Gemengteilen besteht, deren Fe-Gehalt des Erzes abweichen; b) aus Gemengteilen mit verschiedenem Fe-Gehalt besteht, die aber so innig verwachsen sind, daß ein Aufschluß praktisch nicht möglich ist; c) aus einer Grundmasse mit mittlerem Fe-Gehalt mit nur wenigen reichen Fe-Trägern und/oder wenig Fe-freier Gangart besteht; d) zwar größere Mengen reiner Fe-Träger und Fe-freier Gangart enthalten, der Anteil an Fe-Trägern II. Ordnung mit $\sim 20\%$ Fe-Gehalt, aber einen bestimmten rechnerisch ermittelten Höchstwert überschreitet. 2. Ein Erz ist anreicherbar, wenn es nur aus reichen Fe-Trägern und Fe-freier Gangart besteht, die durch Zerkleinerung freigelegt werden können; b) aus reichen Fe-Trägern und Fe-schüssiger Gangart besteht, die jedoch einen mit dem Fe-Gehalt des Roherzes in Beziehung stehenden Höchsteisengehalt nicht überschreitet; c) aus reichen Fe-Trägern, Fe-freier Gangart und Fe-Trägern II. Ordnung besteht, die Maßstab für den Anreicherungserfolg dabei galten die Mindestforderungen: 1. Das Fe-Ausbringen im Konzentrat muß mindestens 80% betragen, 2. der Gehalt des Konzentrates an Fe bzw. Fe + Mn darf nicht unter 35%, bezogen auf trockenes Roherz, liegen. — (Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, Bd. 27, Lfg. 5, 1944, Abhandlung 460.) (5)

Den Vitamin-A-Gehalt von Trockenöl untersuchten C. R. Thompson, M. A. Ewan, S. M. Hauge, B. B. Bohren u. F. W. Quackenbush. Eine Probe wurde mit Alkali hydrolysiert, der Äther-Extrakt über Natriumsulfit getrocknet und im Vacuum eingedunstet. Die in besonders sorgfältig gereinigtem Petroläther erneut gelöste Substanz wird chromatographisch an einer Calciumhydroxyd-Säule zerlegt. Von unten nach oben scheiden sich ab: β -Carotin, Cryptoxanthin, Vitamin A, Lutein und Zeaxanthol. Mit einer Mischung von 60% reinem Benzol und 40% trockenem Petroläther werden zunächst die Provitamine durchgewaschen, abgetrennt und das Lösungsmittel abgedampft. Sodann wird die Menge des Provitamins in Petrolätherlösung colorimetrisch bestimmt. Das Vitamin A wird durchgewaschen bis die gelbe Farbe des Luteins erscheint. Die Lösung wird zusammen mit der der Provitamine eingedunstet und die Substanz in Chloroform erneut gelöst. Mit Antimontrichlorid ergibt sich eine blaue Färbung, deren Stärke im Kolorimeter gemessen wird. Eine chromatographisch gereinigte Probe β -Carotin wurde zur Eichung verwendet. (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 113/115 [1946].) (37)

Die Na- und K-Bestimmung in Silikaten führt S. Kallmann aus, indem er die beiden Alkali-Perchlorate mit einer 20% HCl-Lösung in wasserfreiem n-Butylalkohol als Gemisch von NaCl, KCl und KClO_4 ausfällt. Nach Wiederauflösen erfolgt die Trennung mit Perchlorsäure in einer Butylalkohol/Aethylazetat-Lösung; während K als KClO_4 ausfällt und gewogen wird, bleibt Na in Lösung und wird dann als Chlorid bestimmt. Da die Fällung in Gegenwart der meisten Elemente ausgeführt werden kann, das Verfahren besonders zur Silikatanalyse geeignet. Ba und Pb müssen vorher als Sulfat oder Carbonat entfernt werden. Große Mengen Ti können beim Abrauchen zersetzen wirken. Genauigkeit $\pm 2\%$. — Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 678/680 [1946]. (W.) (61)

Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4 wurde 1945 von H. I. Schlesinger und A. E. Finkolt hergestellt und hat sich inzwischen als hervorragendes Reduktionsmittel bewährt. Es ist weiß und kristallin und kann leicht aus Lithiumhydrid und Aluminiumchlorid hergestellt werden. Es reduziert organische Verbindungen in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur schneller, zuverlässiger und mit größerer Ausbeute als die bisher gebräuchlichen Reduktionsmittel. Aryl-Nitro-Verbindungen werden zu den entsprechenden Azoverbindungen, Nitrile zu Aminen reduziert. Ketone, Aldehyde, Ester, Säureanhydride und Säurechloride liefern die zugehörigen Alkohole. Auch zur Reduktion ungesättigter Verbindungen kann LiAlH_4 benutzt werden, da es die C=C-Bindung nicht angreift. In der anorganischen Chemie soll es für direkte Substitution von Halogen durch Wasserstoff brauchbar sein, z. B. können Alkylsilane leicht aus Alkyl-Siliciumchloriden gewonnen werden. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 12; 14/16 [1946]). — W. (70)

Die Guanidinsynthese aus Kalkstickstoff und Ammoniumnitrat ist von K. G. Herring, L. E. Toombs, R. S. Stuart und G. F. Wright so verbessert worden, daß ihre technische Durchführung mit 92—94% Ausbeute möglich ist. Gegenüber den früheren Vorschriften¹⁾ ist vor allem die niedrige Reaktions temperatur von 120° C bemerkenswert. $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ muß in mindestens 100% Überschuß verwendet werden. Außerdem wird Harnstoff beigegeben, sein Anteil soll aber möglichst gering sein und 15% nicht überschreiten. Der Harnstoff sorgt, in Verbindung mit etwas geschmolzenem Guanidinhydrat, dafür, daß das Reaktionsgemisch während des gesamten Prozesses flüssig bleibt. Wichtig ist, daß unter völligem Wasser-Ausschluß gearbeitet wird, da Wasser hydrolysiert und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte fördert; 5% senken die Ausbeute bereits um 10%. Die niedrige Reaktionstemperatur vermeidet die Bildung organischer Zersetzungsprodukte. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 1315/1318 [1946]). (W.) (65)

Eine schnelle photometrisch-nephelometrische Ca-Bestimmung in der Wasseranalyse ist von A. Saifer und F. D. Clark für den Gebrauch der amerikanischen Wehrmacht im Kriege entwickelt worden. Ca-Salze in ammoniakalischer Lösung bilden mit Kaliummoleat in Duponol-Lösung eine weiße kolloidale Suspension von Ca-Oleat. Der Grad der Trübung ist der Ca-Konzentration proportional und kann in Konzentrationsgrenzen von 0,004 bis 0,28 mg Ca auf 10 cm Lösung bei einem Fehler von 4% mit entsprechendem Filter im photoelektrischen Kolorimeter gemessen werden. Das beste Spektralgebiet liegt bei 420 m μ . Die Temperatur soll zwischen 15 und 25° C liegen und die $(\text{NH}_4)_2\text{OH}$ -Konzentration bei der Endmessung 0,5% nicht überschreiten. Duponol PC ist ein Emulsionsreagens von Du Pont und wird in 3%-Lösung verwendet. Es stabilisiert die kolloidale Suspension für längere Zeit und verhindert die Bildung von Mg-Oleat, so daß die Reaktion spezifisch für Ca ist. Selbst große Mengen Mg und die meisten Ionen stören nicht. Für eine Reihe von ihnen ist die höchst zulässige Konzentration angegeben. In Verbindung mit der Mg-Bestimmung von E. E. Ludwig und C. R. Johnson²⁾ unter Benutzung von Titangelb als kolorimetrisches Reagens wird die Methode zur Gesamthärte-Bestimmung des Wassers verwendet. — Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 17, 757/759 [1945]. (W.) (64)

¹⁾ Vgl. H. Gockel, diese Zeitschr. 47, 555/556 [1934].

²⁾ Ebenda, 14, 895 [1942].