

Die Bestimmung von Diamant in Carbiden, keramischen Massen, Schneidmetallen der unterschiedlichsten Zusammensetzung, Schleifpasten und Schleifmaterialien auf Kunstharzbasis beschreiben *R. S. Young, H. R. Simpson* und *D. A. Benfield*. Zum Aufschluß dieser Materialien verwenden sie Flußsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, allein oder in Gemischen, bei Versagen dieser Säuren, Schmelzen mit Natriumsulfat oder Kaliumhydroxyd bei Temperaturen nicht über 450° C. Bei höheren Temperaturen wird Diamant, besonders, wenn er in sehr feiner Verteilung vorliegt, merklich angegriffen. Organische Bestandteile werden durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernt und Reste mit Schwefelsäure, Kaliumchlorat und Schwefelsäure naß verascht. Graphit oder andere Kohlenstoff-haltige Materialien, die den Angriff aller vorgenannten Reagentien überstehen, zerstört man schließlich durch Kochen mit Bichromat-Schwefelsäure. Der Rückstand wird als Diamant ausgewogen. (Analyt. chim. Acta 6, 510 [1952]). —Bd. (616)

Als neues Reagens für die kolorimetrische Bestimmung von Zink wird von *J. H. Yoe* und *R. M. Rush* o-[α -(2-Oxy-5-sulphophenylazo)-benzylidenhydrazino]-benzoesäure vorgeschlagen. Kleine Zink-Mengen geben mit dem Reagens eine blaue Färbung, größere einen tiefblauen Niederschlag. Für die Bestimmung werden zu der neutralen Probelösung je 50 ml Endvolumen 10 ml Clark-Lubbs-Puffer mit einem p_H von 8,5—9,5 und 3 ml einer 0,002 m Reagenzlösung in 0,02 n Ammoniak (Diese Reagenzlösung ist etwa 1 Woche haltbar) gegeben und nach Auffüllen zur Marke die Absorption der Lösung bei 625 m μ gemessen, wo die Absorptionskurve ein Maximum besitzt. Die Färbung entwickelt sich sofort nach Reagenzzugabe und bleibt über mindestens 5 h konstant. Bei Verwendung eines Beckman-DU-Spektrophotometers und 1-cm-Küvetten läßt sich noch 1 μ g Zink in 50 ml Lösung erkennen. Verschiedene Elemente, darunter besonders Cu, Fe, Co und Ni stören. (Analyt. chim. Acta 6, 526 [1952]). —Bd. (617)

Die Extraktion des Wismutjodid-Komplexes zum Mikronachweis für Wismut verwenden *P. W. West, P. Senise* und *J. K. Carlton*. Zur Ausschaltung von Störungen durch Ionen, die mit J^- Färbungen oder Fällungen ergeben, arbeiten sie wie folgt: Der Probetropfen wird mit 2 Tropfen Bromwasser und 2 Tropfen konz. HCl versetzt. Durch Extraktion mit 10 Tropfen Methylisobutylketon werden Fe, Ti, Au, Sb entfernt. Bei Anwesenheit von Hg, Se, Te werden nach gelindem Erwärmen 2 Tropfen 30-proz. unterphosphorige Säure und zur vollständigen Fällung des Se 2 oder 3 Tropfen 0,1 m KJ-Lösung zugesetzt. Nach Abtrennen des Niederschlags werden zu der Lösung 2 Tropfen gesättigter Na-acetat-Lösung, 4 Tropfen gesättigter Oxalsäure-Lösung (zur komplexen Bindung von Kupfer, und, falls die erste Extraktion unterlassen wurde, von Antimon) und noch 3 Tropfen 0,1 m KJ-Lösung gegeben. Dann wird mit 5 Tropfen Methylisobutylketon extrahiert. Bei Anwesenheit von Wismut ist die organische Phase rosa bis rotorange. Grenze der Erkennbarkeit: 1 μ g Bi. Die vor dem Nachweis des Bi ausgeführten Trennungen können gegebenenfalls weggelassen werden. Von vielen Ionen stören nur Platin und Palladium. Die rosa Färbung der Ketonsschicht ist charakteristisch für Bi, da Jod und verschiedene Metalljodide gelb färben. Für quantitative Zwecke ist das Verfahren ungeeignet, da die Färbung im Keton eine zu geringe Konstanz zeigt. (Analyt. chim. Acta 6, 488 [1952]). —Bd. (618)

Eine Tüpfelreaktion für Kobalt wird von *P. W. West* und *L. A. Longacre* beschrieben. Mn(II) wird durch Butyraldehyd langsam zu Mn(IV)-oxydhydrat oxydiert. Anwesendes Kobalt beschleunigt diese Reaktion katalytisch. Zum Nachweis von Kobalt wird ein Tropfen der auf Co zu prüfenden Lösung mit 1 Tropfen 10-proz. Ammoniacetat-Lösung und 1 Tropfen Butyraldehyd versetzt, nach Durchmischen 1 Tropfen einer 1-proz. Mn(II)-nitrat-Lösung zugegeben und erneut durchgemischt. Die Zeit bis zum Auftreten einer Braunfärbung der Oberfläche wird mit der Zeit verglichen, in der eine Blindprobe sich braun zu färben beginnt. Der Einfluß einer großen Zahl von Ionen wird untersucht. Verhindert wird die Reaktion durch NO_2^- , SCN^- , J^- , $S_2O_8^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-} und HPO_3^{2-} . Verzögernd wirken $AuCl_4^-$, Be^{2+} , Hg^{2+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , S^{2-} , MoO_4^{2-} , Citrate, Oxalate und Malonate. Durch ihre Eigenfarbe stören Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , $(Fe(CN)_6)^{3-}$, $(Fe(CN)_6)^{4-}$, MnO_4^- und Cr^{3+} . Mit Hilfe der Reaktion lassen sich noch 1 μ g Kobalt bei einer Grenzkonzentration von 1:250000 nachweisen. (Analyt. chim. Acta 6, 485 [1952]). —Bd. (619)

Die „dead-stop“-Endpunkt-Indizierung benutzt die Erscheinung, daß sich ein kleines, zwischen zwei in die Lösung eintauchende Platin-Elektroden angelegtes Potential am Ende der Titration verändert, indem entweder ein Strom entsteht oder verschwindet. Dies wurde durch die Annahme erklärt, daß an der Oberfläche der kathodisch und anodisch geladenen Metalle Wasserstoff und Sauerstoff adsorbiert sind, deren Verschwinden das System ändert. Jedoch ist das geringe Potential von nur 15 mV zur Bildung von Wasserstoff an der Kathode unzureichend, und das Elektrodenpotential ändert sich mit der Konzentration. *K. G. Stone* und *H. G. Scholten* nehmen deshalb an, daß es sich nicht um eine Polarisationswirkung handelt, die auf der Gasadsorption an der Elektrodenoberfläche beruht, sondern, zum mindesten zum Teil, um eine elektrochemische Erscheinung, die auf einer Elektrolyse, also einer Oxydation an der Anode und einer Reduktion an der Kathode basiert. Sie konnten zeigen, daß unter Verwendung passender Potentiale und passender Elektroden sämtliche Redox-Titrationen nach der dead-stop-Methode angezeigt werden. Hierzu gehören Titrationen mit folgenden Maßflüssigkeiten: Jodlösung, Cer(IV)-sulfat, Permanganat, Eisen(II)-sulfat, Vanadat, Titan(III)-sulfat, Thiosulfat und Wasserstoffperoxyd. Die anzuwendenden Potentiale sind in der Tabelle zusammengestellt:

System	Potential mV	System	Potential mV
J_2-J^-	15	$Ti^{3+}-Ti^{4+}$	50
$Ce^{4+}-Ce^{3+}$	100	MnO_4^- (sauer)	100
$Fe^{3+}-Fe^{2+}$	50	$VO_3^- - VO^{2+}$	100
$Fe(CN)_6^{3-} - Fe(CN)_6^{4-}$	50		

(Analyt. Chemistry 24, 671 [1952]). —J.

(633)

Mehrstufige Polarogramme, die man besonders häufig bei der Reduktion organischer Verbindungen beobachtet, beruhen, wie *P. Rüetschi* und *G. Trümpler* theoretisch ableiteten und experimentell bewiesen, häufig auf einer Wasserstoffionen-Verarmung an der Elektrodenoberfläche (vgl. *Winkel* u. *Proske*, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1785 [1938]). Die Autoren betrachten die Vorgänge in einem Reaktionsraum an der Elektrodenoberfläche, der vom Inneren der Lösung durch eine Diffusions-Brücke getrennt gedacht wird. In ihm stellt sich, ebenso, wie im Reaktionsraum selbst, das Ionen-Gleichgewicht rasch ein. Die bei der Zersetzung des Wassers frei werdenden OH^- -Ionen müssen von der Elektroden-Oberfläche in die Lösung hineindiffundieren. Es ergibt sich eine zweistufige Kurve bei einer Wasserstoff-Ionenkonzentration, die ungefähr in der Größenordnung der Konzentration des reduzierbaren Stoffes liegt. Die gleichen Berechnungen für Pufferlösungen erklären den Einfluß dieser Lösungen auf die Strom-Spannungs-Kurven, und die Resultate zeigen, daß die Annahme einer Konstanz der Wasserstoffionen-Konzentration keineswegs immer berechtigt ist. Die früheren Erklärungs-Versuche, wie stufenweise Reduktion, isomere und ionisierte Formen oder Adsorption, lassen sich mit den Vorstellungen einer Wasserstoffionen-Verarmung kombinieren und verlieren nicht ihre Berechtigung. (Helv. Chim. Acta. 35, 1021 [1952]). —J. (572)

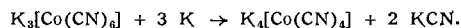
Die Reindarstellung von Aluminiumhypophosphit gelang *D. A. Everest*. $Al(H_2PO_2)_3$ wurde durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd oder einer Al-Salzlösung mit 50-proz. unterphosphoriger Säure auf 80—90° (1h), sowie einer Al-Salzlösung mit Na-Hypophosphit als wasserfreier, kristalliner Niederschlag erhalten. Die Verbindung ist in Wasser, unterphosphoriger Säure und Na-Hypophosphit unlöslich. Sie löst sich in warmer Natronlauge, verd. Schwefelsäure und Salzsäure. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung wird Al-Hypophosphit unverändert zurück erhalten. Erhitzen des Hypophosphits auf ca. 220° führt zur Abspaltung von Phosphin. Der Hypophosphit-Gehalt wurde in 3n H_2SO_4 mit $KMnO_4$ bestimmt. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 2945). —Ma. (647)

Fluorokomplexe des Palladiums und des Goldes der Formeln $Me_2(PdF_6)$ und $Me(AuF_4)$ (Me = Alkalimetall) werden von *R. Hoppe* und *W. Klemm* durch Überleiten von Fluor über die entspr. Chlorokomplexe bei Temperaturen zwischen 200 und 300° C hergestellt. Alle Verbindungen sind zitronengelb bis gelb. Durch Feuchtigkeit werden sie unter Abgabe von HF sehr leicht hydrolysiert. $Rb_2(PdF_6)$ und $Cs_2(PdF_6)$ kristallisieren im $K_2(PtCl_6)$ -Gitter, $K_2(PdF_6)$ hexagonal. $K(AuF_4)$ gibt ein sehr linienreiches Debyeogramm, seine Kristallstruktur wurde nicht bestimmt. Bei der Fluorierung von $Me(AuCl_4)$ konnten Zwischenprodukte gefaßt werden, die neben F noch Cl enthalten; sie sind rot und gegen Wasser beständiger als die entspr. vollständig fluorierten Verbindungen. (Z. anorg. allg. Chem. 263, 364 [1952]). —Bd. (613)

Die Bestimmung von Fluor in fluor-haltigen Polymerisaten beschreiben *J. Haslam* und *S. M. A. Whettem*. Die Probe wird in einer elektrisch geheizten *Parr*-Bombe mit Na-Peroxyd geschmolzen und der wäßrige Extrakt der Schmelze mit Perchlorsäure in Gegenwart von etwas Quarz destilliert. Den Fluorid-Gehalt des Destillats bestimmt man bei pH 3,0 mit $Th(NO_3)_4$ -Lösung und Na-Alizarinsulfonat als Indikator. Der Endpunkt der Titration wird durch Vergleich mit einem Farbstandard, der Thoriumfluorid, Kobaltsulfat und Kaliumbichromat enthält, ermittelt. Die $Th(NO_3)_4$ -Lösung wird mit NaF, das der Peroxydschmelze und Perchlorsäure-Destillation unterzogen wurde, eingestellt. Die Methode wurde speziell zur F-Bestimmung in dem äußerst reaktions-trägen und beständigen Polytetrafluoräthylen entwickelt, ist aber prinzipiell auch für andere fluor-haltige Polymere, wie z. B. Poly-2-fluoräthyl-methacrylat, geeignet. (*J. appl. Chemistry* 2, 339 [1952]). —Ma. (644)

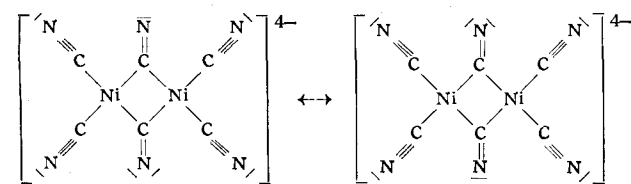
Kristallisierte Nitride des Titans, Vanadiums und Niobs stellen *F. H. Pollard* und *G. W. A. Fowles* in einem der van Arkel-de Boerschen Reduktions-Methode nachgebildeten Verfahren dar. An einem erhitzten Wolframdraht wird der Dampf des flüchtigen Metallechlorids mit Stickstoff und Wasserstoff umgesetzt. Einer der wichtigsten Faktoren ist die Faden-Temperatur, die kritisch für das Kristallwachstum ist. Sie beträgt für TiN 1250—1450°, für NbN 1340—1350° und für VN 1500—1570°. Da die Nitride eine geringere elektrische Leitfähigkeit haben als der Metalldraht, muß der Strom kontinuierlich verstärkt werden. Stickstoff und Wasserstoff werden durch das flüssige Vanadiumchlorid bei einer Temperatur von 20°, über das feste Niobchlorid (Fp 209,5°) bei 150 bis 200° geleitet, so daß der Partialdruck des Chlorids ausreicht, gute Kristalle zu erzeugen, ohne daß Verluste durch Zersetzung an der Wand des Reaktionsgefäßes eintreten. Dort bildet sich nur amorphes Material, während das am Heizdraht abgeschiedene, gut ausgebildete kubische Kristalle gibt. VN ist gelbbraun NbN silberweiß. (*J. Chem. Soc. [London]* 1952, 2444). —J. (636)

Die Isolierung von Kalium-tetraeyano-cobaltat(0), $K_4[Co(CN)_4]$, gelang *W. Hieber* und *Chr. Bartenstein* durch Reduktion von Kalium-hexacyano-cobaltat(III) mit Kalium in flüssigem Ammoniak nach:



Durch oxydimetrische Titration dieses kristallinen, braunvioletten, sehr luftempfindlichen Komplexes mit $K_3[Fe(CN)_6]$ konnte die „Nullwertigkeit“ des Kobalts in dieser Verbindung exakt bewiesen werden. (*Naturwiss.* 39, 300 [1952]). —N. (621)

Die Struktur von „Kalium-tricyano-niecolat(I)“, dem bisher die Formel $K_2[Ni(CN)_3]$ zugeschrieben wurde, konnte röntgenographisch von *R. Nast* und *W. Pfab* geklärt werden. Dabei ergab sich, daß die Verbindung plan gebaute, zweikernige Anionen $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ enthält und somit als Kalium-hexacyano-diniecolat(I) $K_4[Ni_2(CN)_6]$ entsprechend



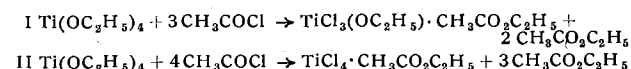
zu formulieren ist. In den dimeren Anionen sind die beiden zentralen Metallatome durch Cyano-Brücken miteinander verknüpft, wodurch der bisher unverständliche Diamagnetismus dieses Komplexes und einige andere Befunde befriedigend gedeutet werden können. (*Naturwiss.* 39, 300 [1952]). —N. (620)

Über Nitroso-Pentammine des Rutheniums berichten *K. Gleu* und *I. Böldcker*. Durch Oxydation NO-freier Ruthenium-ammine wie $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ o. ä. mit $(NH_4)_2S_2O_8$ in wässrigem Ammoniak stellen sie das schwerlösliche $[Ru(NH_3)_5NO]^{SO_4}_{1/2}$ her, das ihnen als Ausgangskörper für andere Verbindungen dieser Reihe (Chlorid, Bromid und verschiedene Sulfate) dient; diese sind in saurer Lösung recht beständig, lassen sich nicht oxydieren und durch Stoffe, die die NO-Gruppe nicht angreifen, auch nicht reduzieren. In alkalischen Lösungen, auch in konzentriertem wässrigem Ammoniak gehen die Salze der Nitrosopentammin-Reihe in solche der Nitrosotetrammin-Reihe $[Ru(NH_3)_4OH]^{NO}^{+2}$ über. Ein

so gewonnenes $[Ru(NH_3)_4OH]^{NO}^{+2}Cl_2$ ist der nach alten Verfahren hergestellten Verbindung gleicher Formel sehr ähnlich, aber im chemischen Verhalten nicht gleich. Ein Übergang in die Tetrammin-Reihe findet auch statt bei trockenem Erhitzen des Chlorids, allerdings unter teilweiser Zersetzung. Ein so erhaltenes Präparat ist

mit einem nach alten Verfahren hergestellten Tetramminsalz identisch. Die Frage, ob diese Salze der trans- oder der cis-Reihe angehören, bleibt offen. Sämtliche NO-Ru(III)-Komplexe mit der KZ = 6 sind, wie theoretisch vorauszusehen, diamagnetisch. (*Z. anorg. allg. Chem.* 268, 202 [1952]). —Bd. (614)

Die Darstellung neuer Titanchlorid-Derivate vom Typ $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2R$ und $TiCl_3(OR) \cdot CH_3CO_2R$ sowie neuer Alkoxyde, $TiCl_3(OR)$, beschreiben *D. C. Bradley*, *D. C. Hancock* und *W. Wardlaw*. Ti-Tetraäthoxyd (1 Mol) reagiert mit Acetylchlorid (3 Mol.) nach I unter Bildung der stabilen, im Vakuum unzersetzt destillierbaren Verbindung $TiCl_3(OC_2H_5) \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ (Kp_{0.5} ca. 90°, hellgelbe, kristalline Substanz). Mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht nach II $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ (Kp ca. 80°/2 mm, hellgelbe, kristalline Substanz). Überschüssiges CH_3COCl reagiert lebhaft mit Ti-Tetraäthoxyd unter Bildung



von $TiCl_3(OC_2H_5)$ (Kp₂ 60—85°, gelbe Kristalle). Analog sind die Trichlorid-monoalkoxyde mit den Alkyl-Resten CH_3 , $i-C_3H_7$ und $n-C_4H_9$ (weiße bis hellgelbe, kristalline, teilweise unzersetzt destillierbare Substanzen) darstellbar. Beim Erhitzen der letzteren im Vakuum tritt z. T. Disproportionierung zu $TiCl_2(OR)_2$ und $TiCl_3$ ein. $TiCl_3(OC_2H_5)$ und $TiCl_3(OC_3H_7)$ geben mit Äthylacetat die Komplexe $TiCl_3(OR) \cdot CH_3CO_2C_2H_5$. (*J. Chem. Soc. [London]* 1952, 2773). —Ma. (646)

Eine quantitative Bestimmung von Thorium mit Vanillinsäure wird von *K. V. S. Krishnamurty* und *A. Purushottam* angegeben. Vanillinsäure fällt Thorium aus Lösungen von pH ca. 3,6 quantitativ aus. Die Gegenwart von Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Ni, Co, Be, Al und der seltenen Erden stört nicht. Der Niederschlag kann nach Veraschen als ThO_2 gewogen werden. Auf diese Weise ist die Bestimmung von Thorium in Monazit in einem Arbeitsgang möglich. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 71, 671 [1952]). —Ma. (645)

Die Verwendbarkeit von Thallium-Alkoxyden und -Aryloxyden als Oxydationsmittel wiesen *L. P. McHutton* und *M. J. Soual* nach. Benzoinen werden nach I durch Thalloalkoxyde und -aryloxyde quantitativ zu den entspr. Diketonen oxydiert, wobei gleichzeitig metallisches Tl entsteht. Aliphatische Acyloine erleiden bei der gleichen Behandlung keine Oxydation, sondern geben normale Tl-Derivate.



Die Diketon-Ausbeute liegt zwischen 86—97%. Furoin und die gemischten Benzoyl-2-furoylacyloine werden in gleicher Weise wie die Arylverbindungen oxydiert. Die Darstellung der Alkoxyde und Aryloxyde gelingt durch Umsetzung von Tl-Amalgam mit dem Alkohol oder Enol in Benzol bei Raumtemperatur unter Schütteln in einer O_2 -reichen Atmosphäre. (*J. Chem. Soc. [London]* 1952, 2771). —Ma. (622)

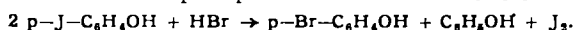
Über organisch substituierte Siliciumamide und deren Derivate berichten *R. Schwarz* und *F. Weigel*. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Triisopropoxy-siliciumchlorid bzw. Triphenoxysiliciumchlorid (I) werden entspr. Amide erhalten, die durch längeres Erhitzen unter Rückfluß zu Disilazanen $(R-O)_2Si-NH-Si(O-R)_3$ kondensiert werden. Die analog zu den Monamiden hergestellten Verbindungen Diisopropoxy-siliciumdiamid (II) und Diphenoxysiliciumdiamid neigen wesentlich stärker zu Kondensationsreaktionen als die Monamide. Aus ihnen entstehen (bei II) schon während der Darstellung neben anderen Verbindungen auch Cyclotri- bzw. Cyclotetrasilazane. Bei Umsetzung von (I) mit Hexamethyldiamin wurde ein Triphenoxycyclohexylsilazin erhalten, das im Gegensatz zu den Amid- und Silazanen wesentlich beständiger gegen Luftfeuchtigkeit ist. Durch Einwirkung von Triisopropoxy-siliciumamid auf Adipinsäurechlorid entsteht Triisopropoxy-cyclotetramethylen-diketosilazin. Bei den beiden zuletzt genannten Reaktionen zeigt sich, daß bei Verwendung von Kieselsäureester-Derivaten, im Gegensatz zur rein organischen hochpolymeren Chemie, die Anwendung bifunktionaler Verbindungen nicht zum Aufbau linearpolymerer Produkte führt, sondern unter Abspaltung einer substituierten oder nicht substituierten Amino-Gruppe Ringschluß eintritt. (*Z. anorg. allg. Chem.* 268, 291 [1952]). —Bd. (615)

N-Bromsuccinimid als Reagens zum Nachweis primärer und sekundärer Alkohole, sowie primärer Amine schlagen *M. Z. Barakat* und *G. M. Mousa* vor. N-Bromsuccinimid wandelt in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur prim. bzw. sek. Alkohole oxydativ in die entspr. Aldehyde bzw. Ketone um (z. B. Benzylalkohol in

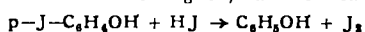
Benzaldehyd und Isopropanol in Aceton). Die Keto-Verbindungen können als 2,4-Dinitrophenyl-hydrazone charakterisiert werden. Primäre Amine bilden unter den gleichen Bedingungen in lebhafter Reaktion die Aldehyde, Benzylamin z. B. Benzaldehyd. Als Nebenprodukte entstehen bei diesen Umsetzungen Bernsteinsäureimid und HBr. N-Bromphthalimid reagiert mit prim. Alkoholen analog, jedoch ist Erwärmen erforderlich. (J. Pharmacy Pharmacol. 4, 115 [1952]). —Ma. (648)

Die Bestimmung primärer aromatischer Amine durch Diazotieren wurde von H. G. Scholten und K. G. Stone unter Verwendung der dead-stop-Methode ausgearbeitet. Wird an die in die Lösung eintauchenden Elektroden eine Spannung von 0,4 Volt angelegt, so wird ein Überschuß von 0,05 ml einer 0,1 m Natriumnitrit-Lösung in 400 ml Lösung angezeigt, so daß damit eine ziemlich empfindliche Indizierung des Endes der Titration gegeben ist. Der Elektrodenvorgang ist die kathodische Reduktion des Nitrits zu NO ($\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$) und die anodische Oxydation zu Stickstoffdioxid ($\text{HNO}_2 - e = \text{NO}_2 + \text{H}^+$). Eine Probe des Amins, die etwa 30 ml Nitrit (0,1 m) äquivalent ist, wird in einem Becherglas in 250 ml Wasser und 20 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, 1 g Kaliumbromid als Katalysator zugesetzt und die gereinigten Platin-Draht-Elektroden eingetaucht, an die 400 mV angelegt werden. Unter mechanischem Rühren läßt man die Nitrit-Lösung zufließen, so daß nur ein kleiner Strom fließt (Galvanometer-Empfindlichkeit 0,01 $\mu\text{A}/\text{mm}$). Bei Annäherung an den Endpunkt steigt der Strom an. Man wartet, bis sich das Galvanometer beruhigt hat und titriert dann ganz langsam weiter, bis das Galvanometer 0,1 μA Änderung anzeigt. Von dem gefundenen Wert subtrahiert man 0,05 ml. Die Vorteile der Methode sind besonders folgende: Durch Verwendung von Natriumnitrit werden Verluste an Salpetriger Säure vermieden; die Analysenzeit ist kurz, da man bei Zimmertemperatur anstatt bei 0° arbeitet; durch das KBr stellt sich der Endpunkt rasch ein; Zugabe eines Farbindikators ist nicht erforderlich. Die Resultate stimmen mit denen der früheren Methoden gut überein; der Fehler beträgt maximal 0,4%. (Analyt. Chemistry 24, 749 [1952]). —J. (634)

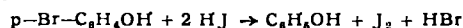
Das anomale Substitutionsverhalten des Jod-monobromids ist aus den Arbeiten von Militzer (J. Amer. Chem. Soc. 60, 256 [1938]) bekannt und wird i. allgem. als eine Jod-monobromid-katalysierte Bromierung oder als eine erfolgreiche Konkurrenz-Reaktion des Broms gegenüber dem Jod angesehen. D. E. Pearson und C. J. Ross geben nun eine andere Deutung. Sie hatten beobachtet, daß Bromwasserstoff mit p-Jodphenol austauscht nach der Gleichung:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ebenso groß, wie die der Substitution durch JBr. Es ist möglich, daß die Reaktion nach



oder nach



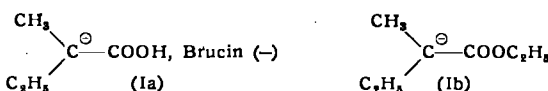
abläuft. Diese Beobachtung eines Halogensaustausches legt nahe, anzunehmen, daß Jodmonobromid, wie es natürlich wäre, ein Jodierungsmittel ist, aber daß die Stabilitätsverhältnisse der Reaktionsprodukte p-Jodphenol und Bromwasserstoff die Bildung des p-Bromphenols begünstigen. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2933 [1952]). —J. (635)

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Isonicotinylhydrazid und γ -Picolin geben C. W. Ballard und P. G. W. Scott an. Beide Substanzen geben mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol eine Violettfärbung, während 2,6-Lutidin, α -Picolin, β -Picolin, Pyridin, Isonicotinsäure oder deren Äthylester diese Reaktion nicht zeigen. Die Substanzprobe (bis ca. 0,1 mg) wird in wasserfreier alkoholischer Lösung mit 5proz. alkoholischer 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol-Lösung und etwas Borax versetzt, im Wasserbad 10 min erwärmt und nach Abkühlen und Verdünnen mit Methanol die optische Dichte bei 560 m μ (γ -Picolin) oder 530 m μ (Hydrazid) gemessen. Die Eichkurve verläuft fast linear; Reproduzierbarkeit der Werte auf 2–3%. Die Methode eignet sich zur Bestimmung des γ -Picolin in pyridin-haltigen Picolin-Gemischen und des Hydrazids in pharmazeutischen Präparaten, sowie vielleicht auch in Körperflüssigkeiten. (Chem. and Ind. 1952, 715). —Ma. (623)

Eine spektrophotometrische Bestimmung des Hydroxyl-Gehaltes aliphatischer und allylischer Alkohole gibt J. P. Riley an. Die β -2,4-Dinitrophenyl-propionsäure-ester haben ein Absorptionsmaximum λ_{max} 242 m μ und $\epsilon = 14443 \pm 0,7\%$. Da der molekulare Extinktionskoeffizient aller Ester gleich ist, kann durch Messung des Absorptionskoeffizienten bei 242 m μ die Konzentration des β -2,4-Dinitrophenyl-propionyl-Radikals ermittelt und der OH-Gehalt berechnet werden. Das Säurechlorid reagiert nicht

mit Äthylen-Doppelbindungen. Die Alkohole werden durch kurzes Erwärmen mit β -2,4-Dinitrophenyl-propionylechlorid auf 90° verestert. Nach dem Zersetzen überschüssigen Säurechlorids mit Wasser in der Wärme und Zusatz von n-Sodalösung wird mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Sodalösung von freier β -2,4-Dinitrophenyl-propionsäure befreit, neutral gewaschen und die Extinktion des Äther-Rückstands in Alkohol oder Äther-Alkohol bei 242 m μ gemessen. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 2108). —Ma. (643)

Die Marckwaldsche asymmetrische Synthese besteht in der thermischen Decarboxylierung des Monobrucinsalzes der Äthyl-methyl-malonsäure, wobei Äthyl-methyl-essigsäure entsteht, die einen 10proz. Überschuß an der linksdrehenden Form aufweist. J. Kenyon und W. A. Ross fanden, daß derartige Reaktionen nicht eintreten, wenn man die Brucinsalze entsprechender Halbester der Reaktion unterwirft, denn bei der Decarboxylierung entsteht in diesem Fall ein Ester, der nicht in chemischer Bindung mit dem (–)-Brucin steht. Man muß beide Male die Bildung eines Carbanions (Ia, b) annehmen. Bei der Säure entsteht durch Protonenaufnahme das diastereomere Brucinsalz, beim Halbester das Stereoisomere. Folglich müßte auch aus neutralen Alkaloidsalzen bei milder Decarboxylierung ein partiell asymmetrisches Derivat entstehen, was tatsächlich mit dem Dibrucinsalz der Äthyl-methyl-malonsäure gelang.



(J. Chem. Soc. [London] 1952, 2307). —J. (638)

β -substituierte Propionsäuren aus Propiolacton werden mit Indolen und Pyrrolen erhalten. Indol wird nach Untersuchungen von J. Harley-Mason in Stellung 3 substituiert, da die Ehrliche Farb-Reaktion nach der Kondensation von 2-substituierten Indolen mit dem Lacton ausbleibt. Beim Pyrrol tritt die Propionsäure-Gruppe in Stellung 2.

β -2-Methyl-3-indolyl-propionsäure Fp 138°

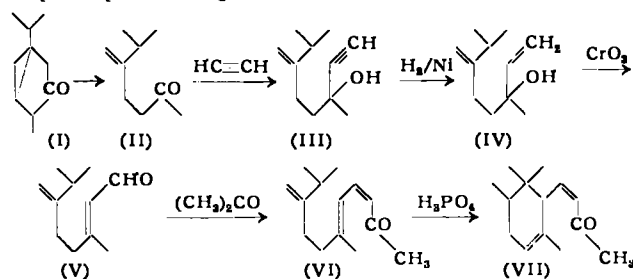
β -5-Oxy-2-methyl-3-indolyl-propionsäure Fp 183°

β -1-Methyl-2-phenyl-3-indolyl-propionsäure Fp 114/16°

β -2-Pyrrol-propionsäure Fp 85/86°.

(J. Chem. Soc. [London] 1952, 2433). —J. (637)

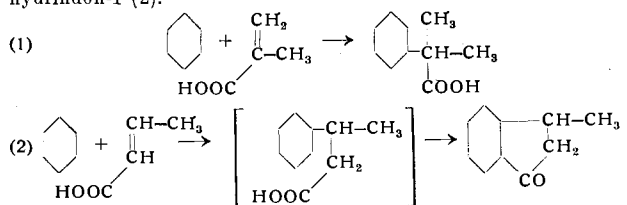
Eine neue Synthese von \pm - α -Iron teilen H. Grütter, R. Helg und H. Schinz mit. Sie gehen aus von dem bequem zugänglichen 2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6) (II). Dieses Keton gewinnt man durch Oxydation von Thujon (I) mit Kaliumpermanganat zu α -Thujaketonsäure und anschließende Pyrolyse (Kp₁₈ 73–76°, Semicarbazon Fp 141°). Durch Kondensation mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid erhielt man 2, 6-Dimethyl-3-methylen-octin-(7)-ol-(6) (III) und aus diesem durch partielle Hydrierung mit Raney-Nickel (IV). Letzteres gibt bei der Chromsäure-Oxydation unter Allyl-Umlagerung (V). Die Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat lieferte 2,6-Dimethyl-3-methylen-undecadien-(6,8)-on-(10) (VI) (Dinitrophenylhydrazon, Fp 147,5°). Bei Behandlung des Ketons mit Phosphorsäure trat Cyclisierung zum α -Iron (VII) ein (Phenylsemicarbazon Fp 172°; Dinitrophenylhydrazon Fp 120°). Es ist zum größten Teil das trans-Isomere. Wird die Cyclisierung mit Bortrifluorid ausgeführt, erhält man größere Mengen β -Iron, wie das UV-Absorptionsspektrum zeigte.



(Helv. Chim. Acta 35, 771 [1952]). —J. (571)

Über die Addition von Benzol an Methacrylsäure unter der katalytischen Wirkung von Aluminiumchlorid berichtet B. Prijs. Es entsteht dabei Phenyl-dimethyl-essigsäure, weiße Kristalle, Fp 76/78°. Diese Verbindung ist isomer mit der, bei gleichem Verlauf wie mit Crotonsäure, zu erwartenden α -Methyl-hydrozimtsäure. Jedoch überwiegt der positivierende Einfluß der α -ständigen Methyl-Gruppe auf das α -C-Atom der Methacrylsäure den

negativierenden Einfluß der Carboxyl-Gruppe, so daß eine Aryldimethylessigsäure entsteht (1), wie J. Cologne und G. Weinstein beim Toluol und Xylol ebenfalls beobachtet haben. Mit Crotonsäure erhält man über β -Methyl-hydrozimtsäure das 3-Methylhydrindon-1 (2).

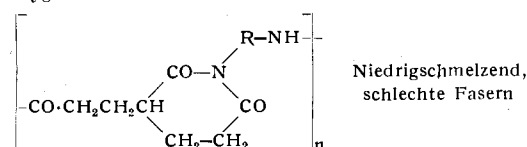


(Helv. Chim. Acta 35, 780 [1952]). — J.

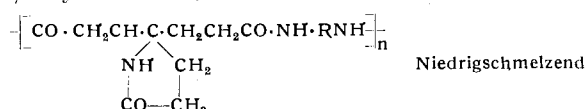
(570)

Eine allgemeine Methode zur Darstellung synthetischer Kondensationspolymerer mit heterocyclischen Ringen beschreibt J. W. Fisher. Hierzu werden polyfunktionelle Verbindungen kondensiert, deren überschüssige funktionellen Gruppen in der C-Kette 5–6 C-Atome voneinander entfernt liegen und dadurch leicht reagieren. Die heterocyclischen Ringe entstehen während des Kondensationsprozesses. Eine Reihe neuer linearer Polymerer wurde auf diese Weise aufgebaut.

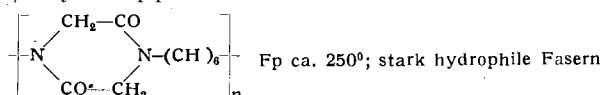
1) Polyglutarimide:



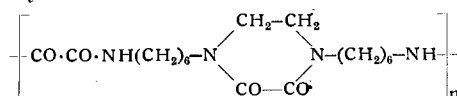
2) Polyamidlactame:



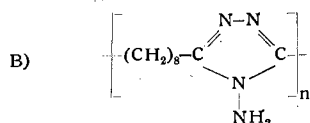
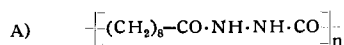
3) Polydiketo-piperazine:



4) Polyäthyl-oxamide:



5) Polyaminotriazole: Durch Erhitzen von Sebacinsäure-dihydrazid entsteht ein Polyhydrazid (A), das wegen seines hohen Fp zum Verspinnen ungeeignet ist. Verläuft die Kondensation in Gegenwart von überschüssigem Hydrazin, dann wird ein Produkt (B) gebildet, das gute Fasern liefert (Fp 256°).

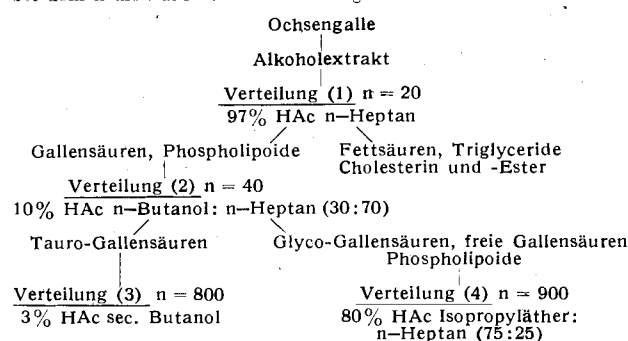


Es ähnelt Nylon 66 und weist ausgezeichnete Farbstoffaffinität auf. Auch Mischpolymerisate mit niedermolekularem Nylon 66 wurden hergestellt. (Chem. a. Ind. 1952, 244). — Ma. (642)

Die Isolierung von „aktivem“ Methionin, d. i. einem Methionin-Derivat, das auch in Abwesenheit von Adenosintri-phosphorsäure bei der enzymatischen Transmethylierung als Methyl-Donator wirkt, gelang jetzt Cantoni. Aus einem enzymatischen Ansatz mit radioaktivem Methionin (Methionin-³⁵S oder Methionin-2-¹⁴C) wurde es nach Enteiweißung, Ausfällung des Mg als Pyrophosphat und der Phosphate als Ba-Salze in 80proz. Äthanol durch Papierchromatographie (80% Äthanol + 5% Eisessig) fast rein erhalten. Die auffallende Ähnlichkeit seines Absorptionsspektrums mit dem der Adenylsäure und die Identifizierung verschiedener Spaltstücke nach saurer Hydrolyse, u. a. Adenin, Homoserin und einer Thio(methyl?)ribose machen die Konstitution einer Sulfonium-Verbindung (S-Adenosyl-methionin) wahrscheinlich. Aktives Methionin entsteht also durch chemische (enzymatische) Reaktion von „normalem“ Methionin mit seinem Aktivator, der Adenosintri-phosphorsäure, unter Abspaltung der ganzen Triphosphorsäure-

Kette. Das ist neuartig und unerwartet im Hinblick auf die Rolle, die Adenosintri-phosphorsäure bei anderen „Aktivierungen“ spielt. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2942 [1952]). — Mö. (629)

Die Trennung und Isolierung der Gallensäuren gelingt E. H. Ahrens jr. und L. C. Craig durch Gegenstromverteilung; dadurch ist zum ersten Mal eine vollständige Analyse der Komponenten der Galle möglich, während solche Trennungen für die bisher angewandten Verfahren wegen der starken Assoziationskräfte zwischen den verschiedenen Lipoiden und Gallensäure-Komponenten fast unmöglich ist. Der Vorgang ist im folgenden Schema skizziert, bei dem n die Zahl der Elemente angibt:



Es wurden 2 Taurin- und 5 Glycin-Gallensäuren gefunden, während freie Säuren nicht auftreten. Das Verhältnis der Taurin- zu den Glycin-Verbindungen ist 5 zu 1. — Die Verteilungs-Konstanten für 100 mg Substanz in 10 ml jeder zuvor ins Gleichgewicht gebrachten Phase ist in der Tabelle für die wichtigsten Gallensäuren angegeben.

Gallensäure	System A	System B	System C	System D	System E
Natrium Taurocholat ..				0,013	0,94
Glycocholsäure	0,004	0,024	0,06	2,25	6,2
Glycodesoxycholsäure ...		0,075	0,25		12,8
Dehydrocholsäure			0,16		
3,12-Dioxy-7-ketocholansäure			0,18		
3,7-Dioxy-12-ketocholansäure			0,20		
3-Oxy-7,12-diketocholansäure			0,20		
Cholsäure	0,017	0,14	0,31		
Hydrodesoxycholsäure ..			0,88		
Dehydrodesoxycholsäure ..		0,49	1,05		
-Dehydro-desoxycholsäure ..			1,05		
-Dehydro-desoxycholsäure ..			1,06		
3-Oxy-12-ketocholansäure ..			1,24		
Desoxycholsäure	0,06	1,14	2,14		
Dehydrolithocholsäure ..		7,4			
Lithocholsäure	0,24	7,7	12,4		

System A: n-Heptan/97,5 % Essigsäure
System B: Isopropyläther: n-Heptan (75:25)/60 % Essigsäure
System C: Isopropyläther: n-Heptan (85:15)/60 % Essigsäure
System D: n-Butanol: n-Heptan (30:70)/10 % Essigsäure
System E: sec-Butanol/3 % Essigsäure.

(J. biol. Chem. 195, 763 [1952]). — J.

(544)

Über Drosophyllin A, das erste Antibioticum mit einem halogenierten Benzolkern, berichtet Anchel. Beim Chloromyecin (Chloramphenicol), dem ersten überhaupt Halogen-haltigen Antibioticum, befinden sich die Chlor-Atome bekanntlich in einer Seitenkette. Drosophyllin A ließ sich als der Monomethyläther des Tetra-chlorhydrochinons (p-Methoxytetra-chlorphenol) identifizieren. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2943 [1952]). — Mö. (630)

Die mikrobiologische Bestimmung von Carnosin (β -Alanyl-histidin) in tierischem Gewebe wurde von Williams und Krehl in der Weise ermöglicht, daß Histidin-Bestimmungen mit der bekannten Methode mit *Leuconostoc mesenteroides* P-60 vor und nach Hydrolyse ausgeführt wurden. Der Test ist sehr spezifisch, denn er spricht praktisch nicht auf Anserin (ein Methyl-Derivat des Carnosins) an, und freies Histidin wird durch die Bestimmung vor der Hydrolyse eliminiert. Da die bisher bekannten chemischen Methoden weit weniger spezifisch sind — sie erfassen neben Histidin auch noch andere Imidazol-Derivate — konnte so mit der neuen mikrobiologischen Methode zum ersten Mal einwandfrei die Carnosin-Synthese aus β -Alanin und Histidin in der Leber nachgewiesen werden. (J. biol. Chemistry 196, 443 [1952]). — Mö. (632)

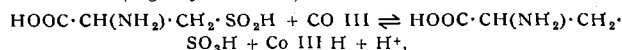
Über den Mechanismus der N₂-Fixierung in Azotobacter erhielten *Repaske* und *Wilson* weitere Aufschlüsse, als sie die schon früher (J. Amer. Chem. Soc. 70, 1713 [1948]) gefundene Hemmung durch N₂O näher studierten. Die Hemmung ist kompetitiv gegenüber N₂, findet aber in Gegenwart bereits kleiner (physiologischer) Konzentrationen von NH₃ nicht statt (nicht-kompetitive Ent-hemmung), so daß NH₃ als Produkt (bzw. ein Folgeprodukt) der gehemmten Reaktion angesehen werden muß. Als Zwischenprodukt hatten schon *Wilson* und *Burris* (Bact. Revs. 11, 41 [1947]) ein Oxydationsprodukt von N₂, möglicherweise Hyponitrit, angenommen. Eine Stütze dieser Annahme wird in der Tatsache gesehen, daß N₂O als ebenfalls Sauerstoff-haltiges Stickstoff-Derivat Hemmstoff der N₂-Fixierung ist. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 3101 [1952]). —Mö. (625)

Strontiumchlorid beseitigt Chlorose von Pfirsichbäumen, die auf kalkarmem Boden wachsen. *B. Wolf* und *S. J. Cesare* spritzten die Bäume mit 0,05proz. Lösungen auf der Blatt-Ober- und -Unterseite und konnten binnen drei Tagen normales Ergrünen der Blätter erzielen. Da Strontium stets mit Calcium vergesellschaftet ist, genügt im allgemeinen eine ausreichende Düngung mit Gips oder Kalk, um die erforderlichen Mengen Strontium zuzuführen. (Science [New York] 115, 606 [1952]). —J. (607)

Formamid steigert die bakterizide Wirkung verschiedener Verbindungen, wie *E. A. Cooper* und *A. E. Goddard* an *Bacterium aerogenes* feststellten. Wäßrige Formamid-Lösung (20proz.) übt auf die germicide Wirkung von Ameisen- und Essigsäure sowie von NH₄OH einen spezifischen Einfluß aus, in dem sie deren bakteriziden Effekt gegen *B. aerogenes* auf das 6 bis 12 fache erhöht. Verschiedene andere Desinfektionsmittel werden durch Formamid in geringerem Maße beeinflusst, z. B. Phenole, Isopropanol, Aceton, Oxalsäure, Milchsäure und gewisse Ester, während o-Chlorphenol und Trichloressigsäure entgegengesetzt beeinflusst werden. Möglicherweise sind die Additionsverbindungen des Amids mit den Säuren (Formyl-ammoniumformiat und -acetat) bakterizider als die freien Säuren und werden in der Bakterienzelle in ausreichender Menge gebildet. Vielleicht verändert das Amid auch die Verteilung der undissoziierten Säuren und Base zwischen den bakteriellen Zellproteinen und Wasser derart, daß ein erhöhter Anteil der Verbindungen in der Zelle zur Desinfektion zur Verfügung steht. (J. appl. Chemistry 2, 49 [1952]). —Ma. (557)

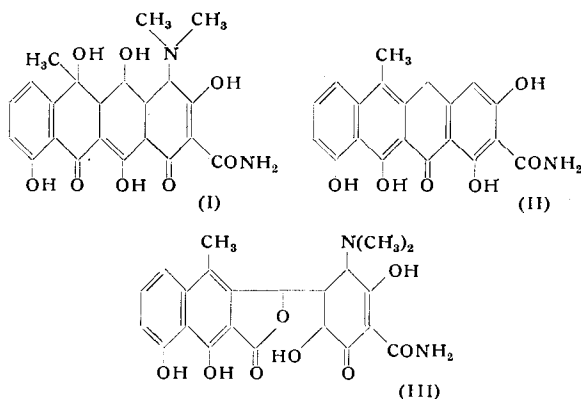
Synthetische wasserlösliche Poly-Aminosäuren können bakterio-statisch wirken — analog zu den Polypeptiden unter den Antibiotica, wie *Katchalski*, *Bichowski-Slomnitski* und *Volcani* fanden. Sowohl gram-negative wie gram-positive Bakterien werden im Wachstum gehemmt, aber nur durch basische Poly-Aminosäuren, wie Poly-L-Lysin, Poly-D,L-Lysin, Poly-D,L-Ornithin und Poly-D,L-Arginin und zwar bereits in Konzentrationen von 1 bis 15 γ/cm³, während saure (Poly-D,L-Asparaginsäure, sowie die natürliche Poly-D-Glutaminsäure) und neutrale Poly-Aminosäuren (Poly-D,L-Alanin) bis 500 γ/cm³ ohne eine solche Wirkung sind. Die sauren Poly-Aminosäuren vermögen vielmehr die durch die basischen verursachte Hemmung in etwa äquivalenten Konzentrationen aufzuheben. Dies hängt offenbar mit der bekannten Bildung unlöslicher Salze aus basischen und sauren Poly-Aminosäuren zusammen. Auch Agar wirkt stark enthemmend, und es wurde beobachtet, daß er mit basischen Poly-Aminosäuren einen kolloidalen Niederschlag bildet. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch die bakterio-statische Wirkung der basischen Poly-Aminosäuren wenigstens z. T. auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen ist. (Nature [London] 169, 1095 [1952]). —Mö. (627)

Coenzym III, ein neues Coferment unter den Pyridin-Nucleotiden wurde von *Singer* und *Kearny* in Hefe entdeckt und weitgehend gereinigt. Es katalysiert in zellfreien Extrakten aus *Proteus vulgaris* (O X-19) die Oxydation von Cysteinsulfinsäure zu Cysteinsulfonsäure (sog. Cysteinsäure):



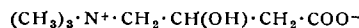
einer Reaktion, die für den intermediären S-Stoffwechsel von Bedeutung ist. Es handelt sich bei der neuen Substanz offenbar um ein Pyridin-Nucleotid, im speziellen um eine Nicotinsäure-amid-ribosepyrophosphorsäure. Reinste Coenzym-III-Präparate sind im Thunberg-Röhrchen (anaerob) hochaktiv, bedürfen aber im Warburg-Manometer (aerob) noch der Ergänzung durch eine spezifische Diaphorase, deren Coferment jedoch mit den bekannten Flavin-Nucleotiden nicht identisch zu sein scheint. (Biochem. Biophys. Acta 8, 700, s. a. 698 [1952]). —Mö. (628)

Die Struktur des Terramycins wurde von *F. A. Hochstein* und *Mitarbb.* (Chas. Pfizer u. Co.) und *R. B. Woodward* (Harvard Univers.) aufgeklärt und dem Antibioticum folgende Formel (I) zugeschrieben:



Die Formel entspricht in keiner Weise den bisher bekannten Antibiotika-Formeln. Die technische Synthese dürfte wohl zunächst recht schwierig bleiben. Das Naphthacen-Skelett wurde folgendermaßen erwiesen: Reduktion mit Zink in Essigsäure führt zu Desoxy-desdimethylaminoterramycin, das in methanolischer Salzsäure glatt umgewandelt wird in das orangefarbene, kristallisierte Produkt (II), das bei der Zinkstaub-Destillation Naphthacen gibt. Die Struktur (I) ist auch in Übereinstimmung mit der Dehydrierung und Umlagerung des Terramycins in saurem Medium zur Dioxynaphthalid-Struktur der Apoterramycine (III). (J. Amer. Chem. Soc. 74, 3708 [1952]). —J (668)

Identität von Vitamin B₇ mit Carnitin. Vitamin B₇, der Mehlwurm-Faktor, der außer beim Mehlwurm noch bei einigen weiteren verwandten Insekten als Wachstumsvitamin wirkt, und vielleicht in gewissen Beziehungen zum sog. Vitamin T (*Goetsch*) steht, konnte kürzlich von *Fraenkel* (Arch. Biochem. Biophys. 34, 457, 468 [1951]) aus Hefe kristallin gewonnen werden (Fp 196–198°). Durch CH-Bestimmung, spezifische Drehung, Schmelzpunkt von 7 Derivaten, durch drastischen alkalischen Abbau zu Trimethylamin und Dehydratisierung mit konz. Schwefelsäure zu Crotonobetain vermochten jetzt *Carier*, *Bhattarcharya*, *Weidman* und *Fraenkel* Vitamin B₇ mit Carnitin zu identifizieren. Diese Substanz war schon vor fast 50 Jahren von *Gulewitsch* und *Krimberg* (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 45, 326 [1905]) aus Fleischextrakt isoliert worden und hatte sich bald darauf in ihrer Konstitution als das Trimethylbetain der β-Oxy-γ-aminobuttersäure (β-Oxy-γ-butyrobetain):



erwiesen. Die Wirksamkeit (auch für das aus Fleischextrakt nach bekannten Methoden isolierte Carnitin) liegt zwischen 0,37 und 0,75 γ/g Diät. (Arch. Biochem. Biophys. 35, 241 [1952]). —Mö. (569)

Die enzymatische Synthese eines Hexose- aus einem Pentose-Derivat durch CO₂-Fixierung konnten *Horecker* und *Smyrniotis* mit Hilfe von ¹⁴CO₂ beweisen. Die durch Coenzym II katalysierte Gesamtreaktion ist: Glucose-6-phosphat + Ribulose-5-phosphat + CO₂ + H₂O $\xrightarrow{\text{Coenzym II}}$ 2 Mol 6-Phosphogluconsäure. Damit haben wir ein System, das den bekannten Carboxylierungen von Brenztraubensäure zu Äpfelsäure oder α-Ketoglutaräure zu Isocitronensäure (*Ochoa*)¹ ganz analog ist. Allerdings kann auf diese Weise noch keine totale Hexose-Synthese zustande kommen, da zur Bildung von 2 Molen 6-Phosphogluconat bereits 1 Mol Hexose, nämlich Glucose-6-phosphat, vorhanden sein muß. (J. biol. Chemistry 196, 135 [1952]). —Mö. (624)

Ein neuer Wachstumsstoff für Staphylococcus albus, der lediglich die Latenzperiode beim Anwachsen wesentlich verkürzt, ohne die Wachstumsgeschwindigkeit oder das Endwachstum zu erhöhen, konnte von *Sloane* und *McKee* aus Ochsen-Blutplasma fast rein isoliert werden. Nach etwa 1700facher Anreicherung durch Enteiweißung bei pH 5–6, Reinigung über das Silbersalz, weiterer Enteiweißung mit Chloroform-Amylalkohol und Extraktion mit Phenol, konnte ein Gluco-Proteid erhalten werden, dessen Kohlehydrat-Gehalt 3,9% betrug und dessen Aminosäuren mikrobiologisch bestimmt wurden. Auf Grund einer Messung in der Ultrazentrifuge enthält das Präparat nur noch 2 Komponenten

¹) S. diese Ztschr. 64, 62 [1952].

(im Mengenverhältnis 1:4). Der neue Wuchsstoff ist in der Natur sehr verbreitet; da die Aktivität vieler kristallisierter Proteine trotz sehr häufigen weiteren Umkristallisierens auf einem kleinen konstanten Wert stehen bleibt, wird angenommen, daß es sich — wie beim Strepogenin — um ein sog. „strukturelles Peptid“ handelt, d. h. daß eine gewisse, in vielen Proteinen auftretende Anordnung von Aminosäuren für den Wuchsstoff-Effekt maßgebend ist. Diese Anordnung muß aber hier eine andere sein als im Strepogenin, da letzteres bei *Staphylococcus albus* unwirksam ist. (J. Amer. chem. Soc. 74, 983, 987 [1952]). — Mö. (567)

Kationen-Austauscher zur klinischen Verwendung werden bei verschiedenen Krankheiten empfohlen, die mit Ödemen einhergehen, da sie die Natrium-Ionen binden, ohne die der Körper kein Wasser retenieren kann. Bei der Kationen-Austauscher-Therapie werden entweder bereits vorhandene Natrium-Ionen gebunden, oder die zugeführten an der Aufnahme verhindert. Die gebundenen Kationen werden mit dem unverdaulichen Austauscher zusammen ausgeschieden. Natrium-Retention tritt auch bei verschiedenen Hyperfunktionszuständen der Nebennierenrinde auf

und bei der Verabfolgung von Cortison und Adrenocorticotropem Hormon, so daß bei gleichzeitiger Gabe der Austauscher, die Ödem-bildung verhindert wird. Bei Hochdruck-Erkrankungen, die durch kochsalzarme Kost zu beeinflussen sind, kann man mit normaler Kost bei Zugabe des Austauschers auskommen. Eine etwaige Kalium-Verarmung kann dadurch verhindert werden, daß man mit dem Kaliumsalz des Austauschers arbeitet, wobei dann im Organismus dies gegen Natrium ausgetauscht wird. Andererseits lassen sich natürlich auch die Hyperkalämien, die bei Urämischen stets auftreten, durch entspr. Austauscher-Therapie normalisieren. Über die Therapie von Schwermetall-Vergiftungen wurde bisher noch nicht berichtet. Die Kationen-Austauscher sind absolut ungiftig, wie H. Herken und M. Wolf in einer Übersicht über die therapeutische Verwendung der Austauscher-Harze angeben. Als Nebenwirkung wurde in seltenen Fällen durch die vermehrte Säurebildung — die Wasserstoffionen-Konzentration des Harnes erreichte minimal 4,5 — eine leichte Nieren-Irritation beobachtet. Die durch den Kationen-Entzug gelegentlich auftretenden Mangelerscheinungen können jederzeit durch Veränderung des Mineralgehaltes der Kost ausgeglichen werden. (Klin. Wschr. 30, 529 [1952]). — J. (654)

Literatur

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.

Es wird für den Referenten immer mehr zum Vergnügen, neue Lieferungen des „Gmelin“ anzusehen und zu besprechen. Denn mehr und mehr kehrt das Werk zu seiner ursprünglichen Hauptbestimmung eines Handbuchs der anorganischen Chemie zurück und in immer stärkerem Maße gelangen an Stelle kleinerer Lieferungen mehr oder minder abgeschlossene, größere Bände zur Ausgabe. So kann der Referent dieses Mal über vier umfangreiche Lieferungen mit insgesamt 1510 Seiten Text und 239 Abbildungen berichten, die alle fernerstehenden Grenzgebiete in erfreulich knapper, wenn auch durchaus vollständiger Weise behandeln und dafür vor allem dem Anorganiker geben, was des Anorganikers ist

System-Nr. 41. Titan. Bearbeitet von Olga Angern, Hildegard Banse, Anna Böhne, H. Gedtschold, Gertrud Glauner-Breitinger, E. Gruner, J. v. Harlem, Erna Hoffmann, Else Marie Koch f, Isa Kubach, A. Kunze, H. Lehl, Irmberta Leitner, M. DuMaire, W. Massante, A. Mirtsching, Eberhard Müller, Wolfgang Müller, Gertrud Pietsch-Wilcke, N. Polutoff, L. Roth, H.-J. Rothe, K. Rumpf, L. Thaler, W. Träger. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1951. VIII, XXII, 481 S. mit 100 Abb. Preis kart. DM 113.—.

Mit dem stattlichen „Titan“-Band (481 S., 100 Abb.) erscheint nach dem Weltkrieg die erste größere, in sich abgeschlossene Lieferung des „Gmelin“. Dies gibt dem Gmelin-Kuratorium und -Institut Veranlassung, in einem beigefügten längeren Vorwort einen packenden Bericht über Niedergang und Wiederaufstieg der Gmelin-Arbeit vorzulegen und allen deutschen und ausländischen Förderern des Werkes für ideelle und materielle Unterstützung zu danken.

Der Text selbst geht nach Abschnitten über die Geschichte (4 S.) und das außerirdische und irdische Vorkommen (74 S.) des Titans zunächst zur technischen Darstellung (48 S.) des Titan-Metalls und seiner wichtigsten Ausgangsverbindung, des Titan-dioxyds, sowie zur Verwendung des Titans und Titan-dioxyds (2 S.) über. Dann folgt im Kapitel „Das Element“ (71 S.) die Reindarstellung des metallischen Titans und besonderer Formen desselben (Pulver, Einkristalle, Sole, Filme, Überzüge, Drähte), woran sich die Besprechung der physikalischen (kristallographischen, mechanischen, thermischen, optischen, magnetischen, elektrischen), elektrochemischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften anschließt. Alle diese Abschnitte beanspruchen naturgemäß besonderes Interesse, nachdem viele hervorragende Eigenschaften (wie große mechanische Festigkeit bei geringem Gewicht, hoher Schmelzpunkt, niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient, Korrosionsbeständigkeit gegenüber Atmosphären, Seewasser, Bleichlaugen, Salpetersäure, Königswasser) das Metall — das die Eigenschaften von Aluminium-legierungen und von rostfreiem Stahl in sich vereint — seit dem letzten Weltkrieg als besonders geeigneten Werkstoff für den Bau von Verkehrsmitteln (Flugzeuge, Schiffe, Eisenbahnwagen) und für den industriellen Apparatebau in den Mittelpunkt des Interesses

gerückt haben. Da weiterhin Titan mit einem Reinheitsgrad von 99 % und darüber erst seit etwa 20 Jahren dargestellt werden kann und sich die Angaben der älteren und neueren Literatur daher häufig widersprechen, ist die hier erstmals vorliegende lückenlose Zusammenstellung aller neueren Veröffentlichungen über physikalische und chemische Eigenschaften des Metalls naturgemäß an sich schon von besonderem Wert.

Nach einem kurzen, 3-seitigen Abschnitt über Legierungen des Titans mit Elementen der zweiten (Be, Zn, Cd, Hg) und dritten Gruppe (Ga, In, La) des Periodensystems geht der Text dann zu den „Verbindungen des Titans“ (265 S.) über, wobei entsprechend dem Einteilungsprinzip des „Gmelin“ die Verbindungen mit den Elementen der System-Nr. 1 bis 40, also mit Wasserstoff und allen Nichtmetallen der siebenten (F, Cl, Br, J), sechsten (O, S, Se, Te), fünften (N, P, As, Sb), vierten (C, Si) und dritten (B), sowie einigen Metallen der dritten (Al, Ti, seltene Erden), zweiten (Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg) und ersten (Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄) Gruppe behandelt werden. Besonders hervorgehoben seien hierbei die ausführlichen Abschnitte über Hydride, Oxyde, Sulfide und Sulfate, Nitride, Halogenide, Carbide des Titans und über Salze der Titansäure, speziell das Bariumtitanat. So sind allein 61 S. den Oxyden und Oxydhydraten (Säuren) des Titans, 87 S. den Salzen der Titansäuren gewidmet. Dies rechtfertigt sich durch die besondere Bedeutung des Titan-dioxyds, das als Weißpigment allen anderen Weißfarben an Reflexionsvermögen und Deckkraft überlegen und infolge seiner wertvollen Eigenschaften (Ungiftigkeit, Temperaturbeständigkeit, chemische Indifferenz) aus der Farben-, Papier- und Email-Industrie nicht mehr zu verdrängen ist, sowie durch das außergewöhnliche dielektrische Verhalten des Titan-dioxyds und der Erdalkalititanate, das seit einigen Jahren bevorzugter Gegenstand der Titan-Forschung ist und für die Hochfrequenztechnik wichtige Anwendungsmöglichkeiten erwarten läßt.

Ein zusammenfassender 14 seitiger Abschnitt über allgemeine Reaktionen von Titan(II)-, Titan(III)- und Titan(IV)-salzlösungen und über Übergänge zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Titans beschließt den inhaltsreichen Band. Die Literatur ist bis Ende Dezember 1949 erfaßt.

System-Nr. 3. Sauerstoff, Lieferung 2: Vorkommen, Technologie. Bearbeitet von G. Hantke, A. Hirsch, H. Lehl, W. Massante, A. Mirtsching, H.-J. Rothe, W. v. Engelhardt und P. Graßmann. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1952. II, IV, 218 S. mit 23 Abb. Preis kart. DM 65.—.

Die Lieferung 2 des „Sauerstoff“-Bandes, die sich an die vor 9 Jahren (1943) erschienene Lieferung 1 (Geschichtliches) anschließt, hält mehr, als ihr anspruchsloser Titel „Vorkommen, Technologie“ verspricht. Denn sie bringt nach ausführlichen Angaben über das irdische und außerirdische Vorkommen von Sauerstoff, Ozon und Wasser (99 S.) auf anschließenden 116 S. nicht nur eine Technologie des Sauerstoffs, sondern auch eine solche des Wasserstoffs (Wasserelektrolyse), Ozons, Wassers und Wasserstoffperoxyds. Besonders erwähnenswert sind dabei die Abschnitte über die Verflüssigung und Rektifizierung der Luft (16 S.), deren Grundlagen und technische Ausführungsformen