

CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND
EDITEUR: ASSOCIATION PROFESSIONNELLE SUISSE DES CHIMISTES
EDITORE: ASSOCIAZIONE PROFESSIONALE SVIZZERA DEI CHIMICI

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

Prof. E. Cherbuliez, Dr. ès sc., Genève
Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern
Dr. E. Jaag, Biel
Dr. O. Kaiser, Basel
Dr. A. Kùng, Attisholz
G. Malet, Dr. ès sc., Petit-Lancy (GE)
Prof. Dr. H. Mohler, Zürich, Präsident
Prof. Dr. H. Pallmann, Zürich
Dr. Ch. Schweizer, Gersau
Dr. E. Stirnemann, Basel
Prof. Dr. A. v. Zeerleder, Neuhausen



VOL. 2 · 1948

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

BUCHDRUCKEREI H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU (SCHWEIZ)

AUTORENVERZEICHNIS / TABLE DES AUTEURS

A

ABEGG, H. 133
 AEBI, F. 122
 AEBY, A. 247
 AMMANN, H. 123
 VAN ARKEL, A. B. 160

B

BADGER, A. L. 278
 BARON, A. 14
 BATHAT, 89
 BAUDERET, A. 14
 BERENSTEIN, M. 124
 BERGMANN, F. 45
 BERNFELD, P. 124
 BIEDERMANN, W. 56
 BÖHLER, K. 210
 BOLLIGER, H. R. 232
 BORLOZ, G. 158
 BRANDENBERGER, E. 15, 129, 149, 162
 v. BRASCH, A. 156
 BRECHBÜHLER, T. 121
 BRINER, F. 42, 123, 124
 BROCHON, R. 125
 BUTENANDT, A. 145

C

CARRARD, A. 38
 CHAUDRON, G. 121
 CHERBULIEZ, E. 42, 252
 CLUSIUS, K. 160, 209

D

DELATRE, 88, 91
 DERIBIÈRE, M. 14
 DE YEL, 90
 DUCKERT, F. 124

F

FEITKNECHT, W. 122
 FISCHER, Ed. 124
 FREY, W. H. 265
 FORTER, R. 210

G

GOLDSTEIN, H. 125
 GUEN, W. 251

H

HAGGER, O. 252
 HAHN, O. 205
 HÄNNY, Ch. 124
 HAUROWITZ, F. 209
 HEGEDÜS, B. 121

HOEK, H. 227
 HUBER, K. 121
 HUBLER, M. 14
 HÜBSCHER, H. 78
 HOLSKAMP, J. 42
 HUNTER-VELDEMAN, 91

I

INDUNI, G. 62
 ISLER, O. 251

K

KARAGOUNIS, A. 250
 KARRER, P. 101, 279
 KAUFMANN, Z. 82
 KIRK, 93
 KÖFLER, M. 251
 KÖNIG, H. 94
 KRAG, 89
 KUHN, H. 173, 249
 KUHN, W. 173
 KÜNG, A. 82

L

LEBER, J. P. 252
 LEVADITI, C. 281
 LOCHER-ERNST, L. 282
 LÜTHI, M. 94

M

MAGET, K. 122
 MARK, H. 202
 MARTINENGO, G. B. 281
 MEITNER, L. 162
 MEYER, 89
 MEYER, K. U. 36
 MOHLER, H. 241, 281
 DE MONTMOLLIN, G. 186
 MUIR, A. C. 242

N

NAVES, Y. R. 42
 NOWACKI, W. 274

O

OTHMER, 93
 OTHMER, D. 232
 OTTENHOFF, 92

P

PALLMANN, H. 246
 PANETTI, L. 210
 PIATTI, L. 197

PLATTNER, Pl. A. 248
 PREGI, F. 93
 PRELOG, V. 248

R

RAMUZ, A. 75
 RANDALL, J. T. 92
 RISI, J. 109
 ROCHAT, G. 124
 RONCO, A. 251
 ROTH, H. 93
 ROTH, P. 123
 RUSSEL, B. 210

S

SAAL, R. N. J. 281
 SCHWEIZER, Ch. 12
 SCHENK, M. 280
 SCHERRER, P. 63
 SCHMID, H. 123
 SCHÖPE, C. 206
 SCHWAB, G. M. 1, 124
 SCHWARZ, M. 42
 SCHWARZENBACH, G. 56, 145
 SIGNER, R. 121, 142, 247
 SMYTH, H. D. 146
 STAUDINGER, H. 194, 279
 STETTbacher, A. 232
 STOLL, M. 42, 217
 SUSZ, B. 124
 SUTHERLAND, G. B. B. M. 231

T

TIEBLSHEIMER, W. 281
 TOBLER, A. 122
 TOLON, E. 42
 TROLLER, A. 281

U

URICH, P. 52

V

VITRANEN, A. I. 276

W

VAN DER WAARDEN, M. 281
 WAHL, H. 14
 WATERMAN, Ir. H. I. 162
 WEHRLI, S. 249
 WIEDEMANN, F. 25
 WIELAND, H. 61

Z

v. ZERLEIDER, A. 69, 163

B ... Bücherbesprechungen / V ... Vortragsreferate / Z ... Zeitschriftenreferate

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

A

α -Amino-Stickstoff, Bestimmung von — als Ammoniak nach der Oxydation der Aminosäure durch Ninhydrin, Z 16
 α -Cellulose, Bestimmung der — in ungebleichten Zellstoffen, Z 63
 Acetylenchemie, Z 233
 Acetylenpolymere, Die Entwicklung der Industrie der —, 197
 Acide cyclo-phénylène-phosphorique et l'estérification de l'acide orthophosphorique, V 42
 — 4,5-dinitro-2-éthoxy-benzoïque, Sur l'— V 125
 — folique, De l'—, Z 19
 — orthophosphorique, Sur l'estérification directe de l'— et les mécanismes de l'estérification général, V 252
 Acrylate für Prothesen, Z 170
 Alclad 3 S (für Rohre), Z 17
 Alkaloidsynthesen, Neure — unter zellmöglichen Bedingungen, V 206
 Allgemeine anorganische Industrien, Referate 17, 65, 126, 164, 233, 254
 — chemische Technik, Referate 16, 126, 164, 253
 — organische Industrie, Referate 17, 127, 165, 211, 233, 256
 Allgemeine und anorganische Chemie, B 145
 — — (Eine Einführung für Laboranten), B 232
 Altbackenwerdens von Brot, Verhinderung des —, Z 20
 Alumine, L'évolution de l'industrie de l'—, 75
 Aluminium, Azidimetrische Bestimmung von —, Z 164
 — de très haute pureté, Propriétés structurales et chimiques de l'— (Helv. Chim. Acta 31, 1553, 1948), V 121
 — durch Elektrolyse, Herstellung von —, Z 256
 — in Gegenwart von Eisen, Ein neues Verfahren zur direkten Fällung von —, Z 164
 — -Silicium-Legierungen durch elektrothermische Reduktion von Ton mit Kohle, Z 256
 — und seine anodische Oxydation, Werkstoff —, B 280
 — und seine Legierungen, Anodische Reaktionen von — in Schwefelsäure- und Oxalsäure-Elektrolyten, Z 126
 Aluminiumerzeugung, Schweizerische —, 69
 Aluminiumgruppe, Über einige Reagenzien auf Ionen der —, Z 64
 Aluminiumlegierungen, Z 96
 Amine, aromatischer, Kolorimetrische Bestimmung primärer und tertiärer —, Z 64

Ammoniac, Le gaz —, nouvelle source d'azote pour l'agriculture, Z 283
 Ammoniumnitrat, Verwendung von — als Kunstdünger in den Vereinigten Staaten, Z 213
 Ammoniumsalze, quarternäre, Photokolorimetrische Methode zur Bestimmung, V 125
 Ammoniumverbindungen, hochmolekularen quarternären, Bestimmung von — als Trijodide, V 125
 Amylase de pancréas humain, Cristallisation de l'—, V 124
 Analytische Chemie, Referate 16, 63, 125, 163, 210, 232, 252
 Anodische Deckschichtbildung auf Aluminium und Zink, Über den Mechanismus, V 121
 Argyrothérapie clinique, Essai d'—: La katalyne, Z 66
 Arithmetik und Algebra, B 282
 Aromatische Stoffe und Olefine, Bestimmung in Kohlenwasserstoff-Mischungen (Säurelöslichkeitstest), Z 210
 Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Richestoffe, Referate 18, 65, 167, 212, 234
 Association des Chimistes de Genève, 42
 — — de l'Industrie Textile, 14
 Äthylbenzol, Pyrolytische Dehydrierung von — zu Styrol, Z 18
 Atomenergie und ihre Verwendung im Kriege, B 146
 Atomumwandlung und Atomenergie, V 63
 Auxingehalt, Der Einfluß organischer Dünger auf den — und das «Auxungleichgewicht» der Böden, Z 283

B

Barium, Calcium und Strontium, Die quantitative Trennung von —, Z 232
 Benzylcellulose, Z 65
 Benzylpenicillin, Chemische Analyse von kristallinem —, Z 232
 Betriebstechnik, Literaturberichte über —, Z 126
 Biochemie, Fortschritte der — 1938—1947, B 209
 Biophysics, Recent Work in —, V 92
 Blausäurebestimmung für forensische Zwecke, Eine Mikromethode zur —, Z 249
 Blei, Zinn, Zinn und ihre Legierungen, Z 95
 Bor, Fluorometrische Bestimmungen in Mikromengen, Z 64
 Brenztraubensäure, Zum Problem des Stoffwechsels der —, Z 234
 Bücherbesprechungen, 43, 93, 146, 162, 209, 232, 279
 Butadiene, Sintesi del — da alcool etilico, Z 17

C

Carotin, Bestimmung von — in getrocknetem Gras, Z 16
 Cedren, Über die Konstitution, V 248
 Cellules carcinomateuses, Antibiotiques pour —, Z 234
 Cellulose, Aufteilung der — in Moleküle und Micellen bei der Veresterung, V 247
 Cellulosederivat, wasserlösliches: Natrium-Carboxymethylcellulose, 242
 Cétones terpéniques aliphatiques d'origine végétale, Nouvelles —, V 42
 Charbon actif, La fabrication du — par «fluidification», Z 255
 Chemical Engineering, V 278
 Chemiker-Koloristen, Sektion Schweiz des Internationalen Vereins der —, 194
 Chemische Forschung in den Vereinigten Staaten, 36
 Chemische Gesellschaft, Basler —, 14, 61, 206, 277
 — —, Schweizerische — —, 121, 247
 — — Zürich, 14, 15, 142, 160, 205, 206, 209, 231, 232
 Chemische Industrie und ihre Nebenprodukte, B 281
 Chemischen Verbindungen, Die Klassifikation der — auf stereochemischer Grundlage, 129, 149
 Chimica e Tecnologia degli Oli, Grassi e Derivati, B 281
 Chimie mégacyclique, Les produits à odeur musquée et l'évolution de la —, 217
 — organique, Traité de —, B 279
 Chinolinderivaten, Untersuchung über die Wirkung von — auf pathogene Mikroorganismen *in vitro*, Z 19
 2-Chlor-4-dimethylamin-6-methylpyrimidin (Castrix), Nagetiertötende Wirkung von —, Z 283
 Chlor, freiem — in Wasser, Zur kolorimetrischen Bestimmung von — mittels o-Tolidin, Z 125
 Chloride, Eine rasche Methode zur Analyse, Z 125
 Chlorures alcalins, Sur l'hydrolyse des — par la vapeur d'eau, V 123
 Chromatographie, Zentrifugal- — in der Industrie, Z 16
 Chronik, 13, 40, 59, 115, 158, 193, 229, 245, 273
 Civettone naturelle, La synthèse de la —, V 42
 Colorants naturels et — synthétiques, V 14
 — polyméthiniques, V 14
 Confiturerie, L'équipement moderne en —, Z 20

- Cupriäthylendiamin-Viskosität von Zellstoffen und die Bestimmung des Polymerisationsgrades, 82
 Cutare, Z. 257
 — -Alkaloide aus Calabassen, Z. 65
- D**
 Dairy Products, Chemical and Physical Investigations on —, B 281
 Darmparasiten, Über die Wirkung des Reinbenzins auf die — und seine Folgen, V 235
 Data for Chemical Engineering Use, Correlating Physical and Chemical —, V 232
 Dental-Kunststoffe, Aufbau und Eigenschaften, Z. 170
 Depot-Penicillin-Präparaten, Erfahrung mit neuen wachsfreien — in der inneren Medizin, Z. 212
 Dezimal-Klassifikation (DK) im Dienste des Chemikers, 10
 2,7-Diaminodiphenyloxyd als analytisches Reagens, Z. 252
 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und seine Verbindungen in Herbiziden des Handels, Bestimmung von —, Z. 125
 Differential- und Integralrechnung, B 282
 Distillation et rectification à double effet, Z. 16
 Dowex 50, ein neues Kationenaustauschharz hoher Leistungsfähigkeit, Z. 254
- E**
 Eaux-de-Vie, Perfectionnements à la distillation industrielle des —, Z. 236
 Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Robert-Gnehm-Vorlesung, V 162, 276
 Eisen, Galvanischer Schutz von — durch Anbringen von Magnesiumplatten, Z. 17
 —, gewöhnlicher Stahl und niedrige Stahlegierungen, Z. 94
 —, zugesetztes — in Mehl, Eine rasche qualitative Prüfung auf —, Z. 64
 Eisenoxyden, Zur Kenntnis der Reduktion von — mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd, Z. 211
 «Elastomere», Z. 96
 Elektrochemie, Aufgaben und Probleme der neuerzeitlichen —, V 144
 Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe, V 249
 Elektronenspektroskopie, V 62
 Elektrophorese, Methodik und Anwendungen der —, 25
 — von Mischungen verschiedener Kettenmoleküle, V 121
 Encyclopedia of Chemical Technology, B 93
 Enductions et impregnations sur tissus, La polymerisation rapide des —, V 14
 Engerlinge, Die Bekämpfung mit Hexachlorcyclohexan-Präparaten, Z. 170
 Enniatin B, Über die Konstitution, Z. 168
 Enzyme in der Textilindustrie, Z. 65
 Erbfaktoren, Chemische Untersuchungen zur Wirkungsweise der —, V 145
 Erdalkalien, Die komplexometrische Titration der — und einiger anderer Metalle mit Eriochromschwarz T, 56
- Erhitzen im Vakuum, Versuchsergebnisse über —, Z. 212
 Eriochromschwarz T, 56
 Eugenon, Über das —, V 123
- F**
 Fadenmolekülen, Steifheit von — und deren Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen, 173
 Farben, Einfluß von stickstoffhaltigen Verbindungen auf das Trocknen von —, Z. 65
 Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie, Referate 18, 65, 166, 233, 257
 Fasern, Synthetische — auf Basis von Acrylnitril, Z. 234
 —, Über den Bau von natürlichen und künstlichen —, V 194
 — und Färbungen, Die Verbesserung der Eigenschaften von — unter Verwendung von hydrophoben Melamin-Formaldehyd-Verbindungen, Z. 167
 Faserstoffe, Z. 96
 —, Die vollsynthetischen —, Z. 257
 Fer, Sur l'échange isotopique du —, V 124
 Fettprodukte, synthetischer, Zur Frage der Herstellung — in Deutschland, Z. 256
 Feuerfeste Massen, Z. 94
 Fibres, Le rapport entre les propriétés textiles — et leur structure chimique et physique, V 14
 Filtern, Technische Anwendungen von mit Diatomenerde gefüllten —, Z. 164
 FISCHER-TROPSCH-Synthese, Chemie der —, Z. 211
 Flammen, Merkwürdige Eigenschaften von —, V 160
 Flavone, Biologische und medizinische Bedeutung der —, Z. 168
 Fluorid-Ion, Bestimmung von — durch Titration mit Aluminiumchlorid, Z. 164
 Fluor-Ion in Gegenwart von Phosphaten, Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von —, Z. 164
 Folsäuregehalt gewisser Nahrungsmittel, Vorläufige Mitteilung über den —, Z. 19
 Formaldehyd aus Trioxan, Z. 18
 Furanharze, Z. 169
 Furanverbindungen, Katalytische Hydrierung von —, Z. 166
 Furfural, Chemische Zwischenprodukte aus —, Z. 166
 Furfurol, Bildung und Eigenschaften, Z. 165
- G**
 Gamma-Hexachlorcyclohexan (666), Bestimmung von — durch Partition- (Verteilungs-) Chromatographie, Z. 252
 Gasindustrie, Verwendung von Sauerstoff in der —, Z. 254
 Gelatine, photographische, Neues Verfahren zur Untersuchung und Kennzeichnung, V 123
 Generalversammlung des SChV 1948 in Genf, 116
 Gesteinsbohrer, thermische, Z. 254
 Gewerbliche Rechtsschutz, Der schweizerische —, B 281
 Glas, Z. 94
 Glutathion, Über eine neue Synthese, V 121
- Glyceriden, Gelenkte Umesterung von —, Z. 257
 Glycerinhaltigen Lösungen, Oxydation von — in der Mikro-KJELDAHL-Bestimmung von Stickstoff, Z. 16
 Guanidinnitrat-Erzeugung unter Druck aus Dicyanamid und Ammoniumnitrat, Z. 18
- H**
 Harn, Über Ionenderivate aus —, V 248
 Hartgummi, Z. 96
 Hauts polymères, Considérations fondamentales sur la technologie des —, 202
 Hefepreparate, Versuche zur Herstellung haltbarer —, Z. 234
 Heizmöglichkeit, Über eine neue — im chemischen Laboratorium, 156
 Helligkeit, Der Begriff der —, B 94
 Hercules-Produkten, Die Verwendung von — in Kunststoffen, Gummi und Klebstoffen, V 90
 Hexäthyltetraphosphat und Tetraäthylpyrophosphat, Z. 212
 Hexachlorcyclohexan, Bestimmung kleiner Mengen von —, Z. 126
 Hochofenverfahren, Verwendung von Sauerstoff im —, Z. 255
 Hochvakuumtechnik, 16
 Holz, Z. 96
 —, Die chemische Behandlung von —, Z. 170
 Hydrate, anorganischen, und Hydroxyverbindungen, Die Struktur der —, V 160
- I**
 Impression et décoration à la main avec les colorants grand teint, V 14
 Infra-Red, Recent Development of the Physics of the — and their Applications of Chemical Problems, V 231
 Infrarotspektroskopie, Qualitative organische Analyse und —, Z. 210
 Insektizide Wirkung auf Hausfliegen von Acetalen, die das 3,4-Methylenedioxyphenylradikal enthalten, Z. 169
 Ionenaustausch, Z. 253
 Ionenaustauschern, Die Anwendung von —, Z. 254
- J**
 Jodid- bzw. Bromidion, Neue Verfahren zur jodometrischen Mikrobestimmung von —, Z. 252
- K**
 Kalkstein, asphalthaltigem, aus dem Val de Travers, Pyrolyse von —, Z. 233
 Kanadischen chemischen Industrie, Neuzeitliche Entwicklung der —, 109
 Katalyse-Forschung, Der heutige Stand der —, 1
 Kautschuk aus der Guayulpflanze, Z. 169
 — und Kunststoffe, Referate 19, 66, 169, 282
 Kautschuke, Einheimische, natürliche —, Z. 169
 Kesselspeisewasser, Siliciumfreimachen von — durch Ionenaustausch, Z. 255
 Klassifikation chemischer Verbindungen auf stereochemischer Grundlage, 129, 149

- Kleberverbindungen von Leichtmetallen nach dem Redux-Verfahren, 265
- Kohle, Selbstentzündung von —, Z 126
- Kohlendioxyd in Luft, Neue kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Spuren von —, Z 64
- Kohlenoxyd in Luft, Bestimmung von — unter Verwendung von rotem Quecksilberoxyd, Z 164
- Kohlenstoff, Konduktometrische Mikrobestimmung von — insbesondere zur Ermittlung seines Gehaltes in Aluminium, Z 253
- und Graphit, Z 94
- Kohlenwasserstoffe, polyzyklischen, Untersuchungen auf dem Gebiet der —, 45
- Kongorot als Adsorptionsindikator, Z 253
- Kontaktschwefelsäure aus Schwefel, Z 254
- Korrigenda, 24, 128, 216, 240
- Korrosion durch Chlor und Chlorwasserstoff bei hohen Temperaturen, Z 17
- Korrosions-Kongreß, Internationaler —, 42, 60
- Kraftpatronen, Z 165
- Kunstharzapparaturen mit besonderer Berücksichtigung der Harzemulsionen, Z 167
- Kunstleder, Die Fabrikation von — mit natürlichem und synthetischem Latex, V 91
- Kunststoffe, Z 96
- aus Milchsäure, Z 282
- , Neue — auf der Basis ungesättigter Polyester, Z 19
- Kunststoff-Technik, Zwei ausgewählte Kapitel aus der neueren —, V 89
- Kupfer, Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode, Z 253
- , Geschmiedetes — und Kupferlegierungen, Z 95
- in Zinn-Legierungen, Rasche Kolorimetrische Bestimmung von —, Z 233
- , Schmelzen und Gießen von — im Vakuum, Z 212
- Kupferbromids, basischen, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ Die Kristallstruktur des —, V 122
- Kupferhydroxyd, Über Bildung und Dehydratation von —, V 122
- L**
- Laboratoriumsmitteilungen, 156
- LANDOLT-Effekt, Über den — (Eine kritische Studie mit Versuchen), V 205
- Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene, Referate 20, 66, 170, 213, 283
- Latex-Schaum, Herstellung von —, Z 282
- Legierungen, Über den Temperaturgang der Festigkeit von —, V 124
- Leichtmetalle, Technologie der —, B 163
- Limnologie, Kongreß der Internationalen Vereinigung für —, 277
- Lochkartenmaschinen, Verwendung von — zur FOURIER- und PATTERSON-Synthese von Kristallen, V 274
- M**
- Makromolekulare Chemie und Biologie, B 279
- Mathematisches Werkzeug des Chemikers, Biologen, Statistikers und Soziologen, B 210
- Mäusekarzinomen, Hemmungswirkungen an experimentellen —, Z 234
- Melamin-Harze in der Papierfabrikation, Z 18
- Menthol, Synthese von racemischem —, Z 66
- Metalle, Erzeugung und Verwendung reinster —, Z 165
- Metallgewinnung, Eine Methode zur —, Z 17
- — II, Z 165
- Metallraffination, Physikalische, elektrolitische und chemische Methoden, Z 211
- Metallurgie, Referate 17, 126, 165, 211, 255
- 2-Methylfuran, Gewinnung von — aus Furfural durch Hydrierung in der Dampfphase, Z 166
- Mikroanalyse, Quantitative organische —, B 93
- Milchsäure und Lactate, Z 256
- Mineralwässern, Über das Altern von —, Z 66
- Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 13, 41, 59, 87, 116, 159, 229, 245
- Molekulargewicht, Mikrobestimmung durch eine Dampfdruckvergleichsmethode, Z 63
- Molekülen, Methode zur Trennung von polaren und unpolaren —, V 250
- Molybdän, Fünfwertiges — als ein volumetrisches Reagens, Z 253
- Monsanto-Produkten, Die Verwendung von — in der Kautschukfabrikation, V 91
- Motoren Brennstoffe aus Tungöl, Chinas —, Z 127
- Mottenschutz, Chemische und physiologische Aspekte, Z 235
- MÜLLER, DR. PAUL, Nobelpreisträger für Medizin, 241
- N**
- Nährstoffverteilung im Boden, Neue Gesichtspunkte über die —, Z 66
- Nahrungsmittel, Die mikroanalytische Prüfung auf Reinheit der — mit besonderer Berücksichtigung des Getreides, Z 253
- Nahrungsstoffe in der Zelle, Überblick über den heutigen Stand der Forschungen über die oxydativen Umwandlungen der —, V 61
- Narkose, Die modernen Methoden der —, Z 169
- Natrium-Carboxymethylcellulose, eine wasserlösliches Cellulosederivat, 242
- Natrium oder Kalium in verschiedenen Materialien, Polarographische Bestimmung von —, Z 164
- Naturforschende Gesellschaft Bern, 92
- —, Schweizerische — —, 224
- — Zürich, 14, 160
- Neoprene, ihre Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Verwendung, V 92
- Neutronen-Einfangprozeß bei den schwersten Elementen, V 162
- Nickel dans les alliages, Détermination rapide du —, 157
- und Nickellegierungen mit hohem Nickelgehalt, Z 95
- Nicotinsäure (β -Pyridincarbonsäure), Über die lösungsvermindernde Wirkung der — auf Metalle, Z 65
- Niedermolekulare Stoffe, Versuche zur Zerlegung von Gemischen, V 142
- Nylon aus Furfural, Z 167
- , Une nouvelle méthode pratique pour la teinture du — par un procédé de plaquage et vaporisation, V 14
- O**
- Odeur musquée, Les produits à — et l'évolution de la chimie mégacyclique, 217
- Olefine, Methylierung mit Methylchlorid, Z 233
- Oli, Grassi e Derivati, Chimica e Tecnologia degli —, B 281
- Organisation scientifique du travail, 38
- Organischen Chemie, Synthetische Methoden der — —, Repetitorium 2, B 281
- —, Über einige Fortschritte der — —, 101
- Organische Säuren, Gewinnung durch Gärung, Z 256
- Ossido rameoso e di ossicloruro di rame, Produzione elettrolitica di —, Z 233
- 8-Oxychinolin, Bromo-potentiometrische Titration des —, Z 125
- Ozone, Sur la production de l'— par électrolyse des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique, V 42
- P**
- Parathion-Acrosol zur Schädlingsbekämpfung im Treibhaus, Z 213
- Parpanit, Pharmakologische Wirkungen des Diäthylaminoäthylesters der Phenolcyclopentancarbonsäure (Parpanit), Z 257
- Patente, Neue Schweizer —, 21, 44, 68, 98, 128, 148, 172, 196, 214, 237, 259, 285
- Patentgesetz, Das schweizerische — und dessen Revision vom Standpunkt der chemischen Industrie, 186
- Patentrubrik, Zur Umgestaltung der —, 237
- Pflanzensoziologie und Bodenkunde, Über die Zusammenarbeit von —, V 236
- Phlobaphene als Weichmachungsmittel, Z 20
- Phosphor, Stabilisierter, roter —, Z 164
- Photographie, Die menschlichen Sinnesorgane und die —, V 14
- Physik, Internationale Tagung für —, 230
- Physik und Erfahrung, B 210
- Physikalische Gesellschaft Zürich, 62, 162, 205, 231
- Physikalisches Kolloquium der Universität Bern, 274
- Phytosterine aus Tallölpech, Z 168
- Pilzgifte, Zum Problem der —, Z 257
- Plastics, British Catalogue of —, B 43
- Plexiglas, durch neuartige Aktivatoren bei Raumtemperatur polymerisiert, V 252
- Polymerisation, Kontinuierliche — in Deutschland, Z 170
- Prothesen, Über Zusammensetzung, Verarbeitung und Struktur der zur Herstellung von — am meisten gebrauchten Acrylate, Z 170
- Pulvermetallurgie, Z 255
- , USA-Patente über —, Z 64
- Q**
- Qualitative organische Analyse und Infrarotspektroskopie, Z 210

- Qualitativer anorganischer Analysengang, B 210
- Qualitätskontrolle während der Produktion, Z 64
- R**
- RAMAN, Mesure du facteur de dépolariation — des maléate et fumate d'éthyle, V 124
- Ramiefaser, Gewinnung der — mittels einer neuen australischen Aufarbeitungsmethode, Z 257
- Referate, 16, 63, 94, 125, 163, 210, 232, 252
- Reflexions-Spektrophotometrie, Anwendung der — in der qualitativen Mikroanalyse, Z 16
- Rektifizierkolonnen im Laboratorium, Die Anwendung hochwirksamer —, 133
- Rheumaproblem, Ein Beitrag zum —, Z 18
- Rohrzuckersirup und Melasse, Demineralisierung von — durch Ionenaustausch, Z 283
- S**
- Saccharose, Principales étapes de la synthèse du —, Z 236
- Saphire, Synthetische —, Z 126
- Sauerstoff, Billiger —, Z 254
- Säureanhydride, dibasischer, Die Anilinsäurezahl, eine analytische Kennzahl zur Bestimmung —, Z 252
- Schwefel, Bestimmung von — durch Verbrennen in einem vertikalen Rohr, Z 163
- Schweflige Säure als Katalysator für einige technische Prozesse, V 162
- Schwefelwasserstoff, Herstellung von — (Thermodynamik), 265
- Schweizerischer Chemiker-Verband, Mitteilungen, 13, 41, 59, 87, 116, 159, 229, 245
- Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, 63, 278
- Serumeiweißkörper, Neuere Beiträge zur Technik der Fraktionierung der —, Z 163
- Silicone (Silastic), Chemie und Technologie der elastischen —, V 89
- Sinnesorgane, Die menschlichen — und die Photographie, V 14
- Speisewasseraufbereitung, Abriß der —, Z 255
- Spektralanalyse, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für —, 206
- Spektralphotometrie, Entwicklung der —, 52
- Spermatozoen und deren Bildung, Die Wirkung von Penicillin auf —, Z 234
- Sprengstoffe und Schießstoffe, B 232
- Spurenelemente, Gelöste und ungelöste Probleme aus der Bio- und Geochemie der — an der Pflanzennährstofflinie, Z 213
- Stahl, Rostfreier — und andere Eisenlegierungen, Z 95
- Stahlguß, Korrosionsbeständiger — für die chemische Industrie und die Lebensmittelindustrie, 78
- Steinzeug, Chemisches —, Z 94
- Stickstoffbindende Mikroorganismen im Verdauungstraktus pflanzenfressender Haustiere, Z 283
- Stickstoffbindung, Die biologische — und ihre Bedeutung, V 276
- Stickstoffchemie, Tendenzen der —, 217
- Stickstoffdünger, Neuer synthetischer —, Z 235
- Streptomycin, Z 65
- , Die Position der Bindung zwischen Streptobiosamin und Streptidin im —, Z 168
- Streptomycin et ses applications thérapeutiques (principalement dans la tuberculose), B 281
- Strychnin, Die Struktur, Z 235
- Studentenschaft der ETH und der Universität Zürich, 205
- Sucré blanc dans l'alimentation humaine, Z 283
- Sulfathiazols, Über ein Formaldehydpräparat des —, Z 168
- Sulfonamid-Weichmachungsmittel und -Harze, Z 66
- Superphosphat, Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von konzentriertem —, Z 170
- Surface Reactions, Pittsburgh International Conference on —, 230
- Synthesegas und Wasserstoff aus festen Brennstoffen unter Sauerstoffzufuhr, Z 211
- , Erzeugung von —, Z 211
- und Wasserstoffgewinnung aus Kohlepulversuspensionen unter Sauerstoffzufuhr, Z 221
- Synthesegaskewinnung durch partielle Oxydation von Methan, Z 211
- Systematik der chemischen Verbindungen auf konstitutioneller Grundlage, V 15
- T**
- «T. B.-Block» (Mikroskopierheizplatte) und einige seiner Anwendungsmöglichkeiten, Z 16
- Tabellen (mit Logarithmen) für Chemiker und Physiker, B 94
- Teste und Analysen, industrieller, Kontrolle der Genauigkeit und Präzision —, Z 164
- Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Z 127
- Thérapeutique martiale parentérale par le cacodylate ferrique, Z 66
- Titan und Zirkon, Aussichten für ihre technische Verwertung, Z 165
- Titration, komplexometrische — der Erdalkalien und einiger andern Metalle mit Eriochromschwarz T, 56
- Tonerde, Die industrielle Verwendung von —, Z 126
- , Herstellung von — aus Lehm nach einem abgeänderten PEDERSEN-Verfahren, Z 17
- Tuberkulose, Kombinierte Chemotherapie der —, Z 212
- -Prophylaxe, Z 212
- , Zur Chemotherapie der —, Z 212
- Typhus abdominalis*, Behandlung des — mit kolloidalen Siliciumverbindungen, Z 234
- U**
- Überdruckhochofenverfahren, Fortschritte im —, Z 255
- Unkrautvertilgung, Leichte —, Z 283
- Uran, Von den natürlichen Umwandlungen zu seiner künstlichen Zerspaltung, V 205
- V**
- VANDERBILT-Produkte, Die neuen —, V 89
- Verband schweizerischer Gummi- und Thermoplast-Industrieller, 88
- Vereinigten Staaten, Chemische Forschung in den —, 36
- Veresterungsverfahren, Grundlagen der modernen technischen —, Z 166
- Verödungsmittel «Geigy», Erfahrungen mit dem neuen —, Z 234
- Versammlungen, Kongresse, 14, 42, 60, 88, 121, 142, 194, 205, 230, 246, 274
- Verzuckerungsverfahren, Das Hochische zum chemischen Aufschluß von cellulosehaltigen Materialien, Z 235
- Viscoscektunseide, Über Veränderung spinnmattierter bei der Belichtung, Z 166
- Vitamines du sol, Recherches sur les —, Z 213
- Vitamins A, Ester und Äther des synthetischen —, V 251
- —, Synthese des —, Z 167
- Vulkanisate, Schwefelverbindungen in —, Z 282
- Vulkanisationsbeschleuniger, Die jüngste Entwicklung der —, V 88
- W**
- Wachstumsanregenden Substanzen, Verwendung von —, Z 283
- Wasseraufbereitung mit aktivierten Kieselsäuresolen, Z 255
- Wässern, Bestimmung des Gesamtkationengehaltes von —, 227
- Wasserstoff, Fünfzig Jahre flüssiger —, V 209
- Wasserstoffexplosion, Mechanismus der — an der oberen und unteren Zündgrenze, V 209
- Wasserstoffsuperoxyd, Hochkonzentriertes —, Z 126
- Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, B 280
- Werkstoffe für die chemische Industrie, Z 94
- Werkstoffkunde, Grundlage der —, B 162
- Wetterschutzbekleidung, Vergleich zwischen gummierten und kunststoffbeschichteten Geweben für —, Z 18
- Wirtschaft, 20, 44, 67, 96, 127, 147, 171, 195, 214, 236, 258, 284
- Wismut, Eine neue analytische Reaktion auf —, Z 253
- Wolle, Chemische Veränderung von —: Ersatz der Disulfidgruppen durch widerstandsfähigere Bindungen, Z 233
- Z**
- Zellstoff aus Bambus, seine Fabrikation in Indochina, Z 18
- Zellstoffen, Die Cupriäthylendiamin-Viskosität von — und die Bestimmung des Polymerisationsgrades, 82
- Zentrifugal-Chromatographie in der Industrie, Z 16
- Zink, Zinn, Blei und ihre Legierungen, Z 95

Der heutige Stand der Katalyse-Forschung

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB, Athen

Abteilung für anorganische, physikalische und katalytische Chemie
des Instituts «Nikolaos Kanellopoulos», Piräus (Griechenland)

Was «Katalyse» ist, ist in Chemikerkreisen wohl mehr oder weniger bekannt, und wir werden darüber später noch einige Worte zu sagen haben. Was aber «Forschung» bedeutet, darüber kann man verschiedener Ansicht sein. Man versteht darunter ganz allgemein die Erarbeitung bis dahin unbekannter Tatsachen mit den Mitteln der betreffenden Wissenschaft. Es besteht aber ein erheblicher Unterschied je nach der Allgemeingültigkeit der betreffenden Tatsachen, d. h. je nachdem, ob man «Grundlagenforschung» — fundamental research — im Auge hat, oder «Zweckforschung» — technical research. Wohl der Großteil aller Forschung, die heute speziell auf dem Gebiet der Katalyse getrieben wird, gehört zu der zweiten Kategorie: Es werden planmäßige Versuche angestellt, unter welchen Bedingungen und mit welchen Katalysatoren sich der oder jener Prozeß vorteilhaft durchführen läßt, und die Ergebnisse, die sich dann in technischen Produktionsanlagen auswirken, sind gerade im letzten Jahrzehnt zu bewundernswürdiger Mannigfaltigkeit und Brauchbarkeit angewachsen. Die Wissenschaft als solche dagegen, d. h. als menschliches Erkenntnisstreben, betrachtet als Forschungsergebnis nicht die Durcharbeitung eines Einzelfalles, sondern die Herausarbeitung allgemein gültiger Tatsachen, sogenannter Gesetze, die sich dann auf die einschlägigen Einzelfälle ohne Einzelforschung anwenden lassen.

Wenn es erlaubt ist, auf den Vormarsch der Wissenschaft ins Unbekannte ein militärisches Gleichnis anzuwenden, so ist die Zweckforschung wohl einem Frontalangriff zur Besetzung einer wichtigen Höhenstellung zu vergleichen, während die Grundlagenforschung mehr darauf ausgeht, eine Situation zu schaffen, die es erlaubt, gleich ein ganzes Stück der feindlichen Front aufzurollen. Ein Beispiel beider Arten des Vorgehens ist die Chemotherapie. Auf der einen Seite hat man durch Synthesen unter mannigfaltiger Abwandlung der Konstitution, Tierversuche und klinische Erprobung zahlreiche neue Heilmittel geschaffen, ohne ihren Wirkungsmechanismus immer zu verstehen; auf der anderen Seite haben die neueren Arbeiten über Sulfonamide, Penicillin und ähnliche «Verdrängungsgifte» zu systematischen Gesichtspunkten geführt, wie bakterio-statische Heil-

mittel ungefähr aufgebaut sein müssen. Der unmittelbare Erfolg ist hier immer auf der Seite des Probiereus gewesen, aber schon sind die ersten großen Erfolge der andern Richtung da, die auf eine systematische Chemotherapie der Zukunft hinweisen.

Ähnlich liegt es auf dem Gebiet der Katalyse. Stimuliert durch die Voraussicht des großen Krieges und dann durch diesen selbst, hat die technische Forschung in den letzten Jahren eine große Zahl von neuen katalytischen Verfahren von der größten Bedeutung geschaffen. Wir erinnern an die Kohle- und Erdöl-Hydrierung, die Polymerisationsreaktionen, die zu Kunstharz, Kunstfaser und Kunstkautschuk führen, und an all die neuen Prozesse, die sich um diese Gebiete gruppieren. Die Erforschung der allgemeinen Grundlagen der Katalyse ist in dieser Zeit ihren Weg unbeeinflusst, vielleicht sogar mit reduzierten Mitteln, weitergegangen, ohne unmittelbar zu diesen Erfolgen beizutragen. Man hat das gelegentlich so ausgedrückt, daß heute wieder auf dem Gebiet der Katalyse die Anwendungen der Theorie weit voraus sind. Man übersieht dabei zweierlei: einmal, daß das Tempo der heutigen technischen Erfolge doch zum großen Teil, wenn auch oft unbewußt, auf den Gesichtspunkten beruht, die die rein wissenschaftliche Forschung früherer Jahre dem Zweckforscher in die Hand gegeben hat, und zweitens, daß die Anwendbarkeit bei der heutigen Wirtschaftslage kein Kriterium für die Bedeutung wissenschaftlicher Ergebnisse ist. Schon heute ist die Auswahl geeigneter Katalysatoren für einen gegebenen Vorgang nicht mehr ein so planloses Suchen wie früher, und das Ziel einer Katalysator-Voraussage a priori wird sicher nicht durch die Ausarbeitung zahlloser technischer Prozesse erreicht werden, sondern durch die Erforschung des molekularen Mechanismus der Vorgänge — wenn auch vielleicht zu einer Zeit, da andere Fragen im Vordergrund des technischen Interesses stehen werden.

Es kann nun nicht unsere Aufgabe sein, in diesem Artikel den heutigen Bestand der Anwendungen der Katalyse zu schildern; das würde zu einer unlesbaren Patentsammlung führen oder allenfalls zu einer mehr wirtschaftspolitischen als chemischen Studie. Fruchtbarer für den weiteren Fortschritt dürfte es sein, hier

die Ergebnisse zusammenzufassen, die die rein wissenschaftliche Katalyseforschung zur Beherrschung des ganzen Gebietes in letzter Zeit zusammengetragen hat.

Begriffsbestimmung

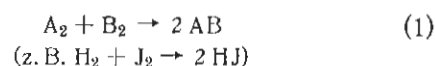
Nachdem BERZELIUS 1836 Vorgänge, bei denen ein Stoff auf die gegenseitige Einwirkung anderer Stoffe einen Einfluß ausübt, unter dem zunächst rein heuristisch gemeinten Begriff der «Katalyse» zusammengefaßt hatte, hat bekanntlich OSTWALD um 1900 die so fruchtbare Definition aufgestellt: «Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.» Es wird also vorausgesetzt, daß die zu katalysierende Reaktion auch ohne den Katalysator schon «existiert», d. h. eine Geschwindigkeit besitzt, wenn sie nur thermodynamisch überhaupt möglich ist. Es sind nun in den letzten Jahren Zweifel laut geworden, ob die heutigen Kenntnisse über katalytische Reaktionen es noch erlauben, an dieser Definition festzuhalten. Es sind insbesondere die Erscheinungsformen der Katalyse in der organischen Chemie, die zu diesen Zweifeln geführt haben: einmal die enzymatischen Reaktionen, andererseits die hochspezialisierten technischen Katalysen der organischen Chemie. Beiden Gebieten gemeinsam ist, daß durch geeignete Wahl des Katalysators in demselben Stoffsystem ganz verschiedene Reaktionsabläufe hervorgebracht werden können. So gibt es Fermente, die Polypeptide auf der Seite der freien Aminogruppe spalten, und andere, die dieselben Polypeptide am Carboxyl-Ende aufspalten. Es gibt Katalysatoren, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Methanol, andere, die Methan, und wieder andere, die Paraffin gewinnen lassen. Es wäre ein formalistischer Zwang zu behaupten, daß tatsächlich alle diese Reaktionen schon ohne die entsprechenden Katalysatoren im System mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit nebeneinander herlaufen. Insbesondere MITTASCH, der Altmeister der technischen Katalyse, hat deshalb ausgesprochen, daß ein Katalysator nicht nur Reaktionen beschleunigen oder verlangsamen, sondern auch solche hervorrufen und lenken kann. Eine neue wissenschaftliche Erkenntnis ist dieser Satz natürlich nicht, denn zwischen einer infinitesimal kleinen Geschwindigkeit und der Geschwindigkeit Null besteht kein beobachtbarer und deshalb für den exakten Naturwissenschaftler auch kein diskutierbarer Unterschied. Aber das konsequente Durchdenken des neuen Ausdrucks hat sich doch als fruchtbar erwiesen, indem es die Katalyse in einen weiteren logischen Zusammenbang gestellt hat: Neben der gewöhnlichen Kausalität in der Natur hat man eine zweite Art der Kausalität, die «bilanzfreien Impulse» oder die «Richtungs- und Auslösungskausalität» zu betrachten. Die Betonung dieses Gesichtspunktes im Bewußtsein des Forschers kann

einmal ebenso anregend wirken wie das alte «causa aequat effectum».

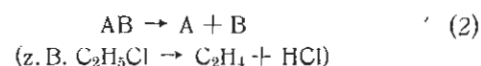
Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie

Es bleibt natürlich bestehen, daß die Katalyse als «bilanzfreier Impuls» nicht gegen die Thermodynamik arbeiten kann, daß also nur freiwillig verlaufende Reaktionen katalytisch beschleunigt oder hervorgebracht werden können. Daraus folgt, daß nach wie vor das Kennzeichen einer Katalyse wesentlich ihre Geschwindigkeit ist. Um nun die letzten durch das unentbehrliche Geschwindigkeitsstudium erreichten Ergebnisse zu verstehen, müssen wir uns zunächst mit einigen Grundtatsachen der neueren Reaktionsgeschwindigkeitslehre vertraut machen.

Betrachten wir eine einfache Gasreaktion, etwa eine Addition:



oder eine Dissoziation:



so ist klar, daß im Falle (1) Vorbedingung der Reaktion ein Zusammenstoß der Molekeln A_2 und B_2 ist, im Falle (2) eine Schwingung der Molekelteile A und B gegeneinander, die zur Dehnung der sie verbindenden Bindung führt. Diese Bedingung genügt aber nicht, denn es finden in der gleichen Zeit viel mehr Stöße bzw. Schwingungen statt als Reaktionsakte. Es muß noch eine zweite, energetische Bedingung erfüllt sein: Die Molekeln A_2 , B_2 , AB müssen mindestens eine bestimmte Energie des Zusammenstoßes bzw. der Schwingung besitzen, damit die Neuordnung der Atome möglich wird. Nun ist es ein allgemeiner, gaskinetisch oder thermodynamisch, allgemein gesprochen statistisch ableitbarer Satz, daß der Bruchteil der Molekeln eines Gases, die mindestens eine Energie q oder mehr besitzen, annähernd gleich $e^{-q/RT}$ ist, also um so größer, je höher die Temperatur ist. Bezeichnen wir nun die Stoßzahl im Falle (1) mit Z , wobei $Z = Z_0 [A_2] \cdot [B_2]$ ist, und die Frequenz der Molekelschwingung im Falle (2) mit ν , so kommen wir für die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion zu den Ausdrücken:

$$k_1 = Z_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (3)$$

für bimolekulare Reaktionen vom Typus (1), und

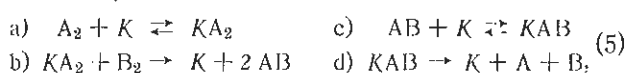
$$k_2 = \nu \cdot e^{-q/RT} \quad (4)$$

für monomolekulare Dissoziationen vom Typus (2).

Diese Gleichungen, die von ganz der gleichen Form sind, heißen die ARRHENIUSsche Gleichung und beschreiben die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion in so guter Annäherung, wie wir katalytische Reaktionen bis heute erforschen können. Z_0 ist dabei eine annähernd universelle Kon-

stante und hängt nur ein wenig von den Molekeldurchmessern ab. Sie beträgt, wenn wir die Konzentrationen in Mol/cm³ messen, ungefähr 10¹¹ sec⁻¹ Mol⁻¹cm³. Ebenso ist ν , die intramolekulare Schwingungsfrequenz, ziemlich allgemein von der Größe 10¹³ sec⁻¹. Die verschiedenen Reaktionen unterscheiden sich also nur durch ihre charakteristische Energie q . Diese wird die Aktivierungsenergie genannt, weil sie die Energie ist, die die Molekeln aufnehmen müssen, um für die betreffende Reaktion aktiviert zu werden.

Wir gehen nun zu einer einfachen Gaskatalyse über, d. h. wir lassen die beiden Vorgänge (1) und (2) in Gegenwart eines Katalysators K verlaufen, der zunächst ein Gas sein möge. Dann können wir uns über dessen Wirkung zunächst ein Bild machen, wie folgt:



d. h. der Katalysator bildet zunächst mit den «Substraten» A_2 bzw. AB Zwischenverbindungen, die im Gleichgewicht mit den Ausgangskörpern stehen. Dann erhalten wir für die Konzentrationen dieser Zwischenverbindungen nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$[KA_2] = G_1[A_2] \cdot [K] \quad \text{und} \quad [KAB] = G_2[AB] \cdot [K] \quad (6)$$

und somit für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{2}{dt} \frac{d[AB]}{dt} = k_b[KA_2] \cdot [B_2] = k_b G_1[A_2] \cdot [B_2] \cdot [K] \quad (7)$$

$$\text{bzw. } \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_d[KAB] = k_d G_2[AB] \cdot [K]. \quad (8)$$

Damit nun eine Katalyse, d. h. eine Reaktionsbeschleunigung, herauskommt, müssen diese Ausdrücke größer sein als $k_1[A_2] \cdot [B_2]$ bzw. als $k_2[AB]$. Nun ist $G_1[K]$ und $G_2[K]$ der Anteil der Substrate A_2 bzw. AB , der an den Katalysator gebunden ist; dieser ist, wenn der Katalysator noch in beliebig kleiner Menge reaktionsbeschleunigend wirkt, sicher < 1 , und daraus folgt als Bedingung für positive Katalyse:

$$k_b > k_1 \quad (9)$$

$$\text{bzw. } k_d > k_2. \quad (10)$$

Nun ist k_b die Konstante einer bimolekularen Reaktion, für die Gleichung (3) gilt, und k_d die einer monomolekularen, für die Gleichung (4) gilt, mit andern Worten:

$$k_b = Z_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (11)$$

$$\text{und} \quad k_d = \nu \cdot e^{-q'/RT}. \quad (12)$$

Die Ungleichungen (9) und (10) können dann, wegen der unveränderlichen Größenordnung von Z_0 bzw. ν , offenbar nur gelten, wenn bei beiden Reaktionen

$$q' < q. \quad (13)$$

Damit haben wir an zwei einfachen Modellfällen ein sehr wichtiges Resultat abgeleitet, das sich in

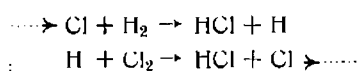
der Tat als der nützlichste Leitfaden für alle Regelfälle der homogenen und heterogenen Katalyse erwiesen hat: Der Katalysator eröffnet einen neuen Reaktionsweg über Zwischenverbindungen, deren Aktivierungsenergie geringer ist als die der spontanen Reaktion. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie ist somit ein quantitatives Maß für die Wirksamkeit eines Katalysators, und wir werden sehen, daß die Hauptfolge der neueren Katalysatorforschung sich auf das Studium von Aktivierungsenergien stützen. Wir werden später, bei der heterogenen Katalyse, sehen, daß man die Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch den Katalysator auch theoretisch bereits verstehen kann.

Gaskatalysen

Es muß nun zugegeben werden, daß die Anzahl einfacher Gaskatalysen, die unserem Schema entsprechen, ganz beschränkt ist, und zwar deshalb, weil die ganz einfachen Gasreaktionen selbst selten sind. Dafür kennt man aber im Gebiet der homogenen Gasreaktionen noch einige andere Mechanismen der Geschwindigkeitserhöhung durch Zusätze. So gibt es monomolekulare Gasreaktionen, die bei kleinen Drucken nach zweiter Ordnung («bimolekularem Gesetz») verlaufen, insbesondere Zerfallsreaktionen organischer Gase, z. B. Äther. Das kommt daher, daß die Aktivierung selbst, also die Zuführung der Aktivierungsenergie durch Stöße, ein bimolekularer Vorgang ist, und wenn nun $Z = Z_0[AB]^2$ bei kleinem $[AB]$ kleiner wird als ν , dann können nur so viele aktivierte Molekeln abreagieren, wie sich bilden, und die Reaktion wird erstens langsamer, als Gleichung (4) verlangt, und zweitens von zweiter Ordnung. Hier greifen nun Katalysatoren ein, nämlich Gasmolekeln, die beim Stoß Energie an AB abgeben können. Wenn man z. B. zu verdünntem Ätherdampf Wasserstoff zusetzt, dann treten an die Stelle der Zusammenstöße zweier Äthermolekeln solche zwischen Äther und Wasserstoff, und die Stoßzahl wird so wieder größer als ν , die Reaktion erlangt wieder die normale Geschwindigkeit und erste Ordnung, die sie in konzentriertem Ätherdampf hat (HINSHELWOOD).

Wieder eine andere Art der Gaskatalyse ist die «Dreierstoßkatalyse». Wenn freie Atome (die durch Lichteinwirkung oder elektrische Entladung entstehen) miteinander zusammenstoßen, können sie sich im allgemeinen nicht miteinander vereinigen, weil die freiwerdende Reaktionswärme gerade ausreicht, um die Atome wieder auseinanderzutreiben. Nur wenn ein Katalysator in Form eines dritten Stoßpartners, etwa irgendeine Gasmolekel oder eine Wandoberfläche, zugegen ist, um die freiwerdende Reaktionswärme aufzunehmen und abzuführen, kann die Rekombination der Atome, nunmehr katalytisch, verlaufen (BODENSTEIN u. a.).

Die meisten Gasreaktionen aber sind recht komplizierte Folgen von einzelnen Reaktionsschritten. Z. B. die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff erfolgt in einer «Kettenreaktion»:



wenn einmal irgendwie freie Chloratome entstanden sind. Solche Reaktionen sind insbesondere einer *negativen Katalyse* zugänglich, indem ein Zusatzstoff, in unserm Fall etwa Sauerstoff, mit den freien Atomen (H) reagiert und so die Fortsetzung des Zyklus beendet, «die Kette abbricht». Wohl das wichtigste Beispiel dieser Art ist die Hemmung der Benzin-Oxydation durch Bleitetraäthyl, das deshalb dem Motorenbenzin zugesetzt wird, um das Klopfen durch zu frühe Zündung zu verhindern. Das Studium solcher Kettenreaktionen hat zu Erkenntnissen geführt, die heute auf die nach ähnlichen Mechanismen verlaufenden Polymerisationsreaktionen nutzbringend angewandt werden.

Gelöste Katalysatoren

Bei Katalysen in Lösungen ist es besonders die Säure- und Basen-Katalyse, die eine weitgehende Aufklärung erfahren hat. Hierher gehören die Säurekatalysen der Hydrolyse von Polysacchariden, der Verseifung von Estern, der Mutarotation, der hydrolytischen und alkolytischen Stickstoffabspaltung aus Diazoestern und der Enolisierung des Acetons, sowie die Basenkatalysen der Spaltung von Diacetonalkohol und von Nitramid, der Mutarotation, der Hydrolyse von Aminen und Lactonen. Der gemeinsame Punkt aller dieser Katalysen ist der, daß aus einer Säure oder allgemein einem Protonen-Donator (der auch das Lösungsmittel sein kann) ein Proton vorübergehend an eine Seite der Substratmolekel angelagert wird, während eine Base oder allgemein ein Protonen-Akzeptor (der wiederum auch das Lösungsmittel sein kann) auf der andern Seite ein Proton abspaltet. Mit dieser Protonenwanderung ist eine Verschiebung des ganzen Elektronensystems der Molekel verbunden, die in geeigneten Fällen zu einer solchen Schwächung der zu spaltenden Bindung führt, daß wegen des verminderten σ die Reaktion eintritt (BRÖNSTED, LOWRY). Man ist hier recht weit gekommen in dem Bestreben, aus der Elektronenverteilung in organischen Molekeln und ihrer Beeinflußbarkeit durch Substitution heraus (englische Schule; INGOLD u. a.) die katalytischen Wirkungen zu verstehen. Es ist zu hoffen, daß diese Erfolge sich bei sinngemäßer Übertragung später auch für das Verständnis heterogener organischer Katalysen als fruchtbar erweisen werden. Ein erstes einfaches Beispiel hierfür werden wir zum Schluß noch kennenlernen.

Eine besondere Art der Lösungskatalyse, die ebenfalls in ihrem Wesen als aufgeklärt angesehen wer-

den kann, ist der sogenannte *Saltzeffekt*. Das ist die Tatsache, daß Reaktionen in Lösung durch anwesende Elektrolyte in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst werden. In einer Elektrolytlösung ist ja nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie die «aktive Masse» einer Ionengattung nicht gleich ihrer Konzentration, sondern um einen gewissen Faktor, den «Aktivitätskoeffizienten», kleiner, weil die in der Lösung notwendig vorhandenen Ionen entgegengesetzten Vorzeichens eine abschirmende Wirkung ausüben. Man würde danach zunächst vermuten, daß alle Reaktionen, an denen Ionen, sei es direkt, sei es als Katalysatoren, beteiligt sind, durch Elektrolytzusätze verlangsamt werden. Das ist aber keineswegs der Fall, vielmehr werden Reaktionen zwischen gleichnamigen Ionen durch Elektrolyte beschleunigt (z. B. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{J}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{J}_2$). Man kommt zu einer befriedigenden quantitativen Deutung, wenn man sich vorstellt, daß die beiden Reaktionspartner zunächst im Gleichgewicht eine Vorverbindung, den «kritischen Komplex», bilden, und daß die aktive Masse dieses Komplexes, die in das Gleichgewicht, nicht aber in die Geschwindigkeit der konzentrationsabhängigen Abreaktion eingeht, ebenfalls durch die Ionenabschirmung, und zwar bei gleichnamigen Partnern stärker als die der niederwertigen Ausgangsionen, vermindert ist (BRÖNSTED).

Es wäre verlockend, von denselben Gesichtspunkten aus auch das große ungelöste Rätsel der Lösungskatalyse, den oft sehr großen *Einfluß des Lösungsmittels* auf die Reaktionsgeschwindigkeit, zu behandeln. Während aber die Aktivitätskoeffizienten von Ionen fast nur von ihrer Ladung abhängen und daher auch für die kritischen Komplexe auf Grund von Messungen an stabilen Ionen ungefähr angegeben werden können, wissen wir nichts über die Aktivitätskoeffizienten von ungeladenen kritischen Komplexen in verschiedenen Lösungsmitteln, weil hier die maßgebenden Eigenschaften des Komplexes nicht aus denen der Komponenten, etwa deren Löslichkeiten, vorausgesagt werden können. Hier herrscht noch Dunkel, das wohl erst durch eine allgemeine Theorie der Löslichkeit von Neutralmolekeln behoben werden wird.

Mikroheterogene Katalyse — Enzyme

Wenn die Katalysatormolekeln eine gewisse Größenordnung überschreiten, gehen die gelösten Katalysatoren von Lösungsreaktionen in Kolloidteilchen über, und wir haben es dann mit mikroheterogenen oder kolloiden Katalysatoren zu tun, wie sie uns in der belebten Natur in den Fermenten in größter Mannigfaltigkeit entgegentreten. In ihrer Erforschung hat lange Zeit die Kinetik der Fermentreaktionen das Feld beherrscht, wie es bei der katalytischen Natur der Vorgänge ja berechtigt ist. Diese Methode der Charakterisierung der Enzyme durch ihre kinetischen

Daten — Affinitätskonstante G und spezifische Zerfallskonstante k — hat als Testmethode bei dem Bestreben, die Enzyme immer konzentrierter zu machen und zuletzt ganz zu reinigen, sich als wertvoller Führer bewährt. Die Frucht dieser Arbeitsrichtung war hauptsächlich die Erkenntnis, daß die in der Natur vorkommenden Enzyme einen dualen Aufbau haben, aus einem hochmolekularen Träger, gewöhnlich einer Eiweißmolekel, und einer eigentlich katalytisch wirkenden prosthetischen oder Wirkgruppe bestehen. Angesichts der hochspezifischen Wirkungen vieler Enzyme hat sich dann die Frage angeschlossen, welcher dieser beiden Bausteine wohl der Sitz der Spezifität sei. Dieser Frage wurde einerseits durch Modellversuche nähergetreten: LANGENBECK hat große organische Molekeln mit festgehaltener Wirkgruppe durch Substitution im Molekelrumpf — dem Träger — systematisch variiert und dabei einen Einfluß des Trägers auf die katalytische Wirksamkeit festgestellt; SCHWAB hat einen anorganischen optisch aktiven Träger mit Metallatomen als Wirkgruppe gepaart und dabei eine Bestimmung der optischen Reaktionsauswahl durch den Träger konstatiert. Andererseits hat man an natürlichen Enzymen öfter einen Wechsel des Eiweißträgers vornehmen können, ohne daß sich die Spezifität dadurch verschoben hätte. Es ist wohl so, daß beide Fälle möglich sind, und zwar scheint bei hydrolytischen Fermenten dem Träger, bei oxydierenden — dehydrierenden — Fermenten der Wirkgruppe der größere Einfluß zuzukommen.

Für letzteres spricht besonders der Umstand, daß die durch Dialyse abspaltbare Wirkgruppe bestimmter Fermente sich als verwandt oder identisch mit bestimmten Vitaminen erwiesen hat; so die des gelben Atmungsferments mit dem Vitamin B_2 . Es scheint, daß hier die Katalysatorforschung bald einmal auch für die Deutung der Vitaminwirkungen wertvolle Beiträge liefern wird. Das ist in noch stärkerem Maße, wenn auch vielleicht in noch fernerer Zukunft, der Fall für eine andere Gruppe von Reaktionen: die Eiweißsynthese in der Zelle. Bekanntlich baut jede Zelle im Organismus das ihr arteigene Eiweiß aus den Aminosäuren der Nährstoffe auf, weil sie hierfür spezifische Fermente besitzt. Wenn man nun beobachtet, daß dieselben Zellen, wenn sie bestimmte Eiweißstoffe, die sogenannten Viruseiweiße, enthalten, nicht mehr viel zelleigenes Eiweiß aufbauen, sondern vorwiegend eben dieses Viruseiweiß, so muß man schließen, daß die Virusmolekel selbst das Ferment für ihre eigene Synthese ist, die dann natürlich autokatalytisch den ganzen Zellstoffwechsel ergreift und zur Viruserkrankung führt. Man muß sich vorstellen, daß nach einer Art Schablonenmechanismus die Anordnung der Aminosäuren, wie sie im Virus vorliegt, an dessen Oberfläche immer wiederholt wird. Von hier ist nur ein Schritt zur Deutung der Genwir-

kung, also der Tatsache, daß die Anwesenheit einer bestimmten Konfiguration im Chromosom des Keimzellkerns bestimmend auf das Zelleiweiß von ganzen Generationen von Zellen des neuen Organismus wirkt, und es ist auch nur ein Schritt zu der Annahme, daß auch der Krebs eine solche überwuchernde Autokatalyse eines «falschen Eiweißes» sei, wenn auch hier sich die einfache Annahme, es handle sich um ein Diastereomer des gewöhnlichen Eiweißes, nicht halten ließ. Jedenfalls sehen wir, daß es Gesichtspunkte der Katalysatorforschung sind, die sich hier anschicken, die Grundfragen des Lebens ihrer Klärung näherzubringen.

Heterogene Katalyse

Bei den kolloiden Katalysatoren, also den kolloiden Metallen und den Enzymen, war die Frage aufgetaucht, ob sie als homogene oder heterogene Katalysatoren aufgefaßt werden müssen. Nach längerer Diskussion ist diese Frage heute dahin entschieden, daß beide Auffassungen gleichberechtigt sind. Auf alle Fälle sind diejenigen prosthetischen Gruppen bzw. Metallatome wirksam, die in Berührung mit der Flüssigkeitsphase stehen. Die reaktionskinetischen Gesetzmäßigkeiten ergeben sich aus beiden Vorstellungen heraus formal und inhaltlich identisch: Während aus der Auffassung homogener Katalyse für die Konzentration der Zwischenverbindung das Massenwirkungsgesetz in Form der bekannten «Dissoziationsrest-Kurve» folgt, würde die Auffassung als heterogene Katalyse eine Formulierung in der Art der unten zu besprechenden LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme verlangen. Der schließlich erhaltene Ausdruck jedoch ist genau derselbe, so daß sich eine weitere Diskussion erübrigt. Wenn wir hier trotzdem die heterogene Katalyse nunmehr als besonderes Gebiet besprechen, so hat das weniger systematische, als phänomenologische Gründe.

Wie schon erwähnt, ist auch bei heterogener Katalyse eine Bindung des Substrats an den Katalysator Vorbedingung der Reaktion. Diese Bindung wird hier als «Adsorption» bezeichnet. Nicht jede Adsorption ist jedoch katalytisch wirksam; so ist Silikagel ein gutes Adsorbens für fast alle Stoffe, jedoch für sehr wenige auch ein Katalysator. Verfolgt man die Adsorption eines Gases an einem festen Körper bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen, so erhält man in vielen Fällen (TAYLOR) eine Kurve wie Abb. 1. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man also eine ziemlich starke Adsorption, die in mittleren Temperaturlagen (Zimmer-temperatur) wieder fast auf Null herabgeht. Dieser Abfall ist thermodynamisch bedingt, weil die Adsorption ein exothermer Vorgang ist. Bei etwas höheren Temperaturen aber setzt in geeigneten Systemen Adsorbens-Adsorptiv ein neuer Anstieg ein (punk-

tierte Linien), der je nach der Wartezeit zu mehr oder weniger hohen Werten führt, also ein Zeitvorgang ist, und schließlich zu Gleichgewichtswerten führt (ausgezogene Linie), die nun ihrerseits wieder mit steigender Temperatur kleiner werden.

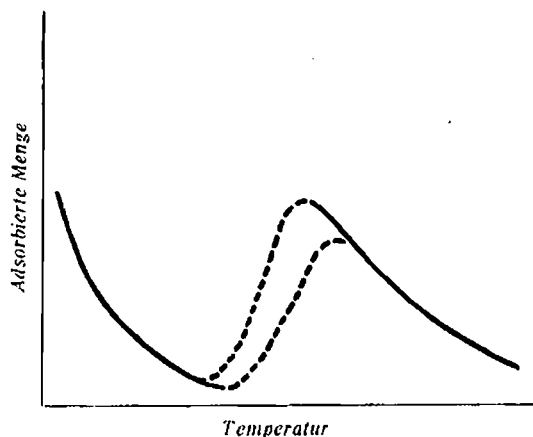


Abb. 1

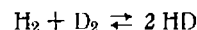
Bei geeigneter Versuchsführung läßt sich nun aus den Temperaturkoeffizienten beider Arten von Adsorption nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{-\lambda}{RT^2} \quad (14)$$

die Adsorptionswärme λ aus den Gleichgewichtsdaten entnehmen, und es ergeben sich für die Tieftemperatur-Adsorption Werte in der Größenordnung von 2—5 kcal/Mol, also von Verdampfungswärmen, die also VAN DER WAALSschen Molekularkräften entsprechen; deshalb spricht man hier von VAN DER WAALSscher oder molekularer Adsorption. Für die Hochtemperatur-Adsorption hingegen findet man Werte von 15—50 kcal/Mol, also in der Größenordnung chemischer Reaktionswärmen. Deshalb spricht man hier von Chemisorption. Es ist nun charakteristisch, daß diese nur bei solchen Systemen beobachtet wird, in denen auch eine katalytische Einwirkung des Adsorbens (Katalysators) auf bestimmte chemische Reaktionen des Adsorptivs beobachtet werden kann, und zwar in demselben Temperaturbereich, in dem auch diese Einwirkung stattfindet. Dies ist die nunmehr erbrachte direkte Bestätigung für den auch früher schon von den Katalytikern gezogenen Schluß, daß nur die Chemisorption katalytisch wirksam ist. Bezeichnend für diese Adsorption ist ferner der Umstand, daß in dem Gebiet, wo sie von der Wartezeit abhängig ist, also eine meßbare Geschwindigkeit aufweist, diese Geschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt, und daß dieser Anstieg nach der ARRHENIUSSchen Gleichung eine Aktivierungsenergie von der Größenordnung chemischer Aktivierungsenergien ergibt. Man nennt

diese Adsorption deshalb auch aktivierte Adsorption.

Was nun die Kinetik der heterogenen Katalyse betrifft, so wäre anzunehmen, wenn ein Zeit erfordernder Adsorptionsakt die Reaktion einleitet, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Umsetzung derjenigen der Adsorption gleich sei. Es sind in der Tat einzelne Vorgänge bekannt, bei denen das zutrifft. Dazu gehört insbesondere die Umwandlung von Para-Wasserstoff in das Gleichgewichtsgemisch von Para- und Ortho-Wasserstoff an Metallen im Temperaturgebiet der Chemisorption, ebenso auch der Austausch



Das sind nun Vorgänge, bei denen die Aufspaltung des Wasserstoffs in Atome gleichbedeutend ist mit der Vollziehung des Umsatzes, denn aus den getrennten Atomen wird sich immer das Gleichgewichtsgemisch von Ortho- und Para-Wasserstoff bzw. von leichtem, schwerem und halbschwerem Wasserstoff bilden. Und die Chemisorption ist in diesem Falle nichts anderes als Aufspaltung des Wasserstoffs in Atome; man weiß, daß der in Metallen gelöste Wasserstoff elektrolytisch zur Kathode wandert, und daraus folgt, daß er in Form leicht beweglicher Protonen zwischen den Gitteratomen liegt, während seine Elektronen in dem Elektronengas des Metalls aufgegangen sind. Für diese Reaktionen ist also die Geschwindigkeitsgleichheit von Adsorption und Umsatz selbstverständlich, weil beide identisch sind (FARKAS, RIDEAL, TAYLOR). In den meisten Fällen aber wird die Chemisorption bereits ihr Gleichgewicht erreicht haben, wenn die katalytische Umsetzung in der Oberfläche beginnt.

Die Auffassung, von der man gewöhnlich ausgeht, um die Reaktionskinetik, d. h. die Konzentrationsabhängigkeit einer katalytischen Reaktionsgeschwindigkeit, darzustellen, ist daher wesensgleich mit der, die wir eingangs als Prototyp einer homogenen Gaskatalyse hingestellt haben, und die auch bei enzymatischen Reaktionen gebräuchlich ist: Man stellt sich vor, daß die Chemisorptionsverbindung im Gleichgewicht vorhanden ist und proportional ihrer Flächenkonzentration abreagiert. Nennt man diese Flächenkonzentration (in Bruchteilen der Gesamtfläche) σ , so berechnet sich das Adsorptionsgleichgewicht nach LANGMUIR folgendermaßen: die Adsorptionsgeschwindigkeit ist $dp/dt = k_1 p (1 - \sigma)$, die Desorptionsgeschwindigkeit: $dp/dt = k_2 \sigma$. Im Gleichgewicht sind beide gleich, und es folgt (mit $k_1/k_2 = b$):

$$\sigma = \frac{bp}{1 + bp} \quad (15)$$

oder, analog, für zwei Gase der Drucke p_A und p_B :

$$\sigma_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (16)$$

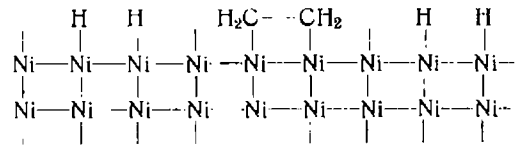
Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann erhalten durch Multiplikation solcher Adsorptionsisothermen mit einer Geschwindigkeitskonstante k , die die Wahrscheinlichkeit der Abreaktion einer adsorbierten Molekel angibt (also gewöhnlich wieder die Bedeutung eines v wie in Gleichung [4] hat), und außerdem die Reaktion von Mol/sec cm² in das gemessene Druck- oder Volumenmaß übersetzt. Es soll hier nicht auseinandergesetzt werden, welche verschiedenen Typen von Geschwindigkeitsgleichungen sich aus dieser Anwendung von (15) und (16) ergeben; es sei nur folgendes betont: Wenn b sehr klein ist, geht (15) über in: $\sigma = bp$, und dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Partialdruck, die Reaktion erster Ordnung (HJ an Pt; PH₃ an Porzellan); wenn wiederum b sehr groß ist, also die Oberfläche immer fast bedeckt ist, dann wird annähernd $\sigma = 1$ und die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Druck, «nullte Ordnung» (NH₃ an W; HCOOH an Metallen). Wichtiger sind die Zwischenstadien, wo b von mittlerer Größe ist, denn dann gelingt es, k und b getrennt voneinander zu bestimmen und so die ganze Reaktion durch diese Konstanten auszudrücken. Es sei noch bemerkt, daß, ähnlich wie wir das in Gleichung (16) angegeben haben, nicht nur ein Ausgangsgas, sondern auch zwei solche oder auch die Reaktionsprodukte im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung auftreten, also hemmend wirken können (HINSHELWOOD, SCHWAB u. a.).

Die Bestimmung von k und b ist von besonderer Bedeutung für das Verständnis vieler Reaktionen. Der Temperaturkoeffizient von k gibt nämlich nach der ARRHENIUSSCHEN Gleichung die wahre Aktivierungsenergie q der Reaktion, der negative von b nach der VAN'T HOFFSCHEN Gleichung (es handelt sich um ein Gleichgewicht!) die Adsorptionswärme λ . Die Kenntnis solcher Werte gibt viele Aufklärungen. So haben z. B. die meisten Hydrierungen ein Temperatur-Optimum zwischen 80 und 150°. Es hat sich nun gezeigt, daß unterhalb dieses Optimums die Reaktionsgeschwindigkeit wegen des positiven q -Wertes ansteigt, oberhalb aber wegen der nunmehr ins Gewicht fallenden verdünnten Adsorption abfällt, weil $q-\lambda$ negativ ist (SCHWAB, MAXTED). Man ist mit den heutigen experimentellen Mitteln wohl in den meisten Fällen in der Lage, Bedingungen zu finden, unter denen eine solche vollständige kinetische Analyse möglich wird, und so die unerläßliche Grundlage für eine molekulare Deutung der Reaktionen zu schaffen.

Es muß übrigens hier angeführt werden, daß die Vorstellung des eingestellten vorgelagerten Adsorptionsgleichgewichts durch die Erfolge der kinetischen Gleichungen keineswegs bewiesen ist; die Vorstellung, daß ein Reaktionspartner, statt absorbiert zu werden, auf die nicht von Gasmolekeln bedeckte Teiloberfläche des Katalysators auftrifft und dort bei

einem aliquoten, energiereichen Bruchteil aller Stöße reagiert, führt genau auf dieselben Geschwindigkeitsausdrücke, und auch die Absolutgeschwindigkeit der Katalyse (s. u.) führt zu keiner Entscheidung. Die Frage ist aber sekundär, denn es ist für den Mechanismus der Reaktionen gleichgültig, ob erst Adsorption vieler Molekeln und dann Aktivierung weniger erfolgt, oder ob die wenigen gleich beim Stoß aktiviert sind und reagieren, mit andern Worten, ob die vielen inaktiven in der Oberfläche festgehalten worden oder nicht. Wesentlich ist, daß der aktiviert adsorbierte Zustand durchlaufen wird.

Wir kommen nun zu der Frage, was man aus den so bestimmten Werten von k bzw. q über den eigentlichen molekularen Mechanismus der Katalyse erfahren hat. Zunächst ist zu bemerken, daß die wahre Aktivierungswärme katalytischer Reaktionen tatsächlich in den Fällen, wo man vergleichen kann, immer erheblich kleiner ist (oft halb so groß) als die der unkatalysierten Reaktion. Das bedeutet also, daß auch in der heterogenen Katalyse ein neuer Zwischenzustand erniedrigter Energie geschaffen wird, und nach dem Vorhergehenden werden wir nicht fehlgehen, diesen als den adsorbierten aktivierten Zustand zu bezeichnen. Die Katalyse-Chemiker pflegen sich vorzustellen, daß dieser Zustand in adsorbierten Molekeln besteht, die durch die Einwirkung der chemischen Sorptionskräfte des Katalysators gedehnt oder ganz in Atome zerfallen sind, also etwa im Falle der Äthylenhydrierung so:



Und dabei geben ihnen die Physiker in der LONDON-POLANYISCHEN Anwendung der Quantenmechanik auf chemische Prozesse recht. Die Auffassung der chemischen Valenz als einer Resonanz zwischen den elektrischen Schwingungen (= Elektronenumläufen der älteren Theorie) zweier Atome führt zu bestimmten Gesetzen über die Wechselwirkung einer chemischen Bindung einerseits, mit ungebundenen Atomen andererseits. Wenn zwei freie Atome X und Y sich einer Molekel AB annähern, so werden Bindungskräfte X—A und Y—B wirksam, während gleichzeitig die Bindungskraft A—B nachläßt. Damit dies geschieht, muß aber zunächst eine Abstoßung zwischen den Atomen und der Molekel überwunden werden, und das geschieht auf Kosten der thermischen Bewegungsenergie — Aktivierungswärme. Schließlich wird ein energiereichster Zustand erreicht, in dem die verschiedenen Bindungskräfte sich die Waage halten. Dies ist der aktivierte Zustand, der bei der aktivierten Adsorption durchlaufen werden muß. Aus ihm klappt das System dann in den End-

zustand der Adsorption um. Dieser ist durch den starren Abstand der Katalysator-Atome vorgegeben (daher der Einfluß von Atomabständen auf katalytische Wirkungen — BEECK): Wenn in ihm die Schwächung der Bindung A—B schon bis zu völliger Auflösung geführt hat, haben wir Dissoziation, atomare Adsorption, wie im Falle des Wasserstoffs zwischen Nickelatomen. Die Resonanz geht dann so weit, daß die Elektronen des Wasserstoffs ganz in das Metall übergegangen sind und die getrennten Protonen übrigbleiben. Wenn eine so weitgehende Entfernung der Substratbruchstücke A und B voneinander nicht möglich ist, wie in unserem zweiten Beispiel des Äthylens, dann ist ihre Bindung im adsorbierten Zustand wenigstens stark aufgelockert, und es ist nur noch wenig Aktivierungsenergie nötig, um eine Reaktion in der Adsorptionsschicht herbeizuführen. Wie man sieht, liegt die Anwendung der Theorie auf die Katalyse darin, daß die Oberflächenatome des Katalysators, die ja freie Valenzen tragen müssen, wie freie Atome betrachtet werden. Tatsächlich ist es möglich, durch Vergleich der bekannten Bindungsfestigkeiten X—A, A—B und B—Y (etwa Ni—C und C=C) wenigstens die Abstufungen der Aktivierungsenergien innerhalb bestimmter Gruppen von Katalysen richtig wiederzugeben (BALANDIN). Zu einer quantitativen Vorausberechnung der Aktivierungsenergie, wie sie bei einfachen Gasreaktionen schon einigermaßen möglich ist (EYRING), reichen natürlich unsere Kenntnisse der Kraftgesetze an Katalysatoroberflächen im allgemeinen nicht aus. Doch können wir sagen, daß wir im Prinzip die gewöhnlichen Aktivierungskatalysen durch diese Auffassung verstehen gelernt haben. Wir werden weiter unten noch eine direkte Bestätigung kennenlernen.

Die zweite charakteristische Konstante der ARRHENIUSschen Gleichung ist das k , das im Prinzip die Bedeutung einer Frequenz haben muß, nämlich der Schwingungsfrequenz der aktiviert adsorbierten Molekeln. Wenn das zutrifft, muß grundsätzlich eine Berechnung der Absolutgeschwindigkeit einer Katalyse bei bekannter Aktivierungsenergie möglich sein, wenigstens solange die wahre Oberfläche des Katalysators bekannt ist. Für blanke metallische Oberflächen sind solche Absolutberechnungen tatsächlich durchgeführt worden, und zwar auf zwei Wegen, einmal dem hier gekennzeichneten, und zum andern nach einer statistischen Methode, die hier nicht erläutert werden kann («transition state method», EYRING). Von praktischer Wichtigkeit ist nun die Frage, ob dasselbe auch möglich ist für rauhe Oberflächen poröser oder stückiger Katalysatoren, wie sie in der Praxis meist vorkommen. Hier sind nun zwei Dinge interessant: einmal, daß tatsächlich der auf Grund der geometrischen Oberfläche berechnete Wert, unter Berücksichtigung einer Aufräuhung bis auf das Zehnfache, eine obere Grenze für Katalysen-

geschwindigkeiten an solchen Oberflächen darstellt, und zum andern, daß viele Katalysen hinter diesem Wert weit zurückbleiben, und zwar um so weiter, je kleiner die Aktivierungswärme bei sonst vergleichbarem Reaktionstyp ist. Diese Erscheinung kompensiert bis zu einem gewissen Grade den Vorteil sehr kleiner Aktivierungsenergien.

Man hat sich das folgendermaßen zu erklären: Vielerlei Beobachtungen, insbesondere Vergleiche von Adsorption und Katalyse, Vergiftungserscheinungen und katalytische Selektivitäten, deuten darauf hin, daß für eine bestimmte Reaktion zumeist nicht die ganze Katalysatoroberfläche eines umgeformten Kontakts wirksam ist, sondern nur bestimmte Bezirke derselben, die «aktiven Zentren» (TAYLOR) oder «aktiven Linien» (SCHWAB). Zwischen den verschiedenen Arten solcher Zentren oder Atomlagen in der Oberfläche bestehen nun Energieunterschiede, und zwar werden die energiereichsten Zentren die Aktivierungsenergie am meisten herabsetzen, die energieärmsten am wenigsten. Da nun statistisch die energiereichsten Zentren auch die seltensten sein müssen, ist es verständlich, daß an Katalysatoren oder für Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie viele Zentren wirksam sind, bei kleiner Aktivierungsenergie aber nur wenige, und dies erklärt den eben erwähnten Kompensationseffekt. Man kann sogar einen Schritt weitergehen und für Katalysatoren, die auf thermischem Wege formiert wurden, aus der quantitativen Beziehung zwischen Eigenenergie der Zentren (die der Aktivierungsenergie antiparallel ist) und ihrer Zahl die Herstellungstemperatur zurückzuberechnen, und kommt dabei in vielen Fällen zu guter Übereinstimmung mit den tatsächlichen Verhältnissen (SCHWAB, CONSTABLE). Es scheint also auch das so schwierige und dunkle Gebiet der absoluten Katalysatoraktivität allmählich in den Kreis quantitativer Behandlung zu rücken.

Mischkatalysatoren

Die Mischkatalyse oder katalytische Verstärkung («promoter effect») ist eine der auffallendsten Erscheinungen insbesondere der heterogenen Katalyse. Ihre technische Bedeutung ist enorm, weil durch Mischung von Katalysatoren Effekte erzielt werden, die sowohl quantitativ über die der Komponenten hinausgehen, als auch sich qualitativ von ihnen unterscheiden können. Erinnerung sei an die Vierstoffkatalysatoren, die ganz spezifisch die Benzinsynthese nach FISCHER-TROPSCH hervorbringen. Auch die wissenschaftliche Bedeutung dieser Erscheinung ist sehr groß, weil hier eine Möglichkeit einer systematischen Variation der Katalysatorsubstanz gegeben ist, aus der Zusammenhänge zwischen Stoffeigenschaften und Katalyse erschlossen werden können. Rein formal-systematisch können wir Mischkatalysatoren nach folgendem Schema einteilen:

	Nicht-metallische Stoffe	Nicht-metalle mit Metallen	Metalle
Heterogene Mischungen	1	2	3
Homogene Mischungen	4	5	6

Die praktisch bedeutsamste Gruppe ist *Gruppe 1*, heterogene Gemenge nichtmetallischer Stoffe, insbesondere Oxyde und Sulfide. Hierher gehört der Großteil der technischen Mischkatalysatoren der Oxydation und auch der Hydrierung (z. B. $ZnO - Cr_2O_3$). In der wissenschaftlichen Erforschung dieser Systeme hat sich auch wieder, nachdem ein ungeheures empirisches Material zu keinerlei systematischen Gesichtspunkten geführt hatte, die Verfolgung der Aktivierungsenergien als besonders aufschlußreich erwiesen. An einer einfachen Modellreaktion, dem Zerfall von N_2O (SCHWAB) konnte gezeigt werden, daß, von Anomalien abgesehen, drei Hauptfälle unterschieden werden können: a) *A d d i t i v i t ä t* der Wirkung, wobei dann die Aktivierungsenergie des Mischkatalysators zwischen denjenigen der Komponenten liegt; b) *s t r u k t u r e l l e* Verstärkung, wobei eine an sich wenig wirksame Komponente dahin wirkt, daß die Dispersität und Oberflächenentwicklung der wirksameren Komponente während des Herstellungsverfahrens und während der Katalyse erhalten bleibt; die Aktivierungsenergie ist dann diejenige der wirksameren Komponente; und c) *s y n e r g e t i s c h e* Verstärkung, d. h. eine Wirkung, die weit über die der Einzelkomponenten hinausgeht und bei der die Aktivierungsenergie kleiner ist als an jeder der Komponenten. In diesem letzten Fall muß man sich vorstellen, daß an den Phasengrenzen, wo beide Stoffe zusammenwirken, neuartige aktive Zentren neuen chemischen Charakters mit besonderer Wirksamkeit entstanden sind. Sehr aufschlußreich sind hier Versuche von HÜTTIG, wonach das Auftreten dieser Zentren mit einer analytisch noch nicht faßbaren Vorstufe der chemischen Vereinigung der Komponenten zusammenfällt.

Der wichtigste Vertreter der *Gruppe 2*, der Mischungen von Oxyden usw. mit Metallen, ist der technische Ammoniak-Kontakt von MITTASCH, $Fe - Al_2O_3 - K_2O$. Hier haben eingehende, insbesondere röntgenographische und kinetische Untersuchungen von verschiedenen Seiten ergeben, daß die Rolle der Oxyde einfach darin besteht, die Rekristallisation des metallischen Eisens, das über ein intermediäres Nitrid als «aktiviert adsorbierte» Stufe katalysiert, zu verhindern. Tatsächlich ist auch die Aktivierungsenergie des Katalysators der des reinen Eisens gleich; wir haben rein strukturelle Verstärkung vor uns. Von hier ist nur ein Schritt zu den verbreiteten «Trägerwirkungen», wo ein inaktiver Stoff, wie Bimsstein, dazu dient, die Oberfläche der auf ihm niedergeschlagenen Metalle zu vergrößern.

Gruppe 3: Heterogene Metallmischungen zeigen ebenfalls oft Verstärkerwirkungen. Hierher gehören die Nickel-Kupfer-Katalysatoren der Hydrierung. MITTASCH konnte zeigen, daß die Verstärkerwirkung bei Metallpaaren mit kompliziertem Zustandsdiagramm nur in den mehrphasigen Gebieten und nicht in den homogenen Phasen auftritt, was wieder auf die ausgezeichnete Beschaffenheit der Phasengrenzen hinweist.

Über homogene Mischkatalysatoren, die in der Technik keine Rolle spielen, ist bedeutend weniger bekannt. In *Gruppe 4*, Mischkatalysatoren aus Oxyden u. dgl., haben wir z. B. den Mischkatalysator $Fe_2O_3 - Al_2O_3$, der nach ECKELL für die Co-Verbrennung eine systematische Herabsetzung der Aktivierungsenergie des Fe_2O_3 durch Zuschlag von Al_2O_3 zeigt, solange die Löslichkeitsgrenze nicht überschritten wird. Man hat dies mit den veränderten Abstandsverhältnissen in Zusammenhang gebracht, jedoch ist dieser Schluß anfechtbar. Für die Absolutgeschwindigkeiten gilt hier wieder das oben erwähnte Prinzip der Kompensation kleiner Aktivierungsenergien durch kleine Aktivitäten. Für homogene *S a l z m i s c h u n g e n* (SCHWAB) hat sich an Beispielen zeigen lassen, daß einfache Mischkristallbildung isomorpher Stoffe nicht zur Verstärkerwirkung führt, daß dagegen Verbindungs- (Komplexsalz) -Bildung zu erheblich erniedrigter Aktivierungsenergie führen kann.

Zu *Gruppe 5*, den Mischungen von Oxyden (Carbiden, Nitriden) mit Metallen, hat man die theoretisch sehr wichtigen Defekt- oder Überschußgitter zu rechnen, z. B. Eisen, das Kohlenstoff gelöst enthält und daher als homogene Mischung von Eisen und Eisencarbid aufgefaßt werden kann, oder Kupfer, das Sauerstoff, oder Palladium, das Wasserstoff gelöst enthält. Die Bedeutung dieser Systeme liegt darin, daß nach C. WAGNER die gelösten Atome Zwischenstufen der katalytischen Reaktion sind, also im Sinne des oben für atomar adsorbierten Wasserstoff Ausgeführten als aktiviert adsorbierter oder richtiger sorbierter Zustand anzusehen sind. Da hier die Leitfähigkeit des Metalls von der Konzentration der gelösten Atome abhängt, indem diese entweder Zwischengitterplätze besetzen und so die Leitung behindern oder das Auftreten von Lücken im Metallgitter und damit erhöhte Leitfähigkeit bewirken, besteht hier einmalig die Möglichkeit, die Konzentration der Zwischenstoffe quantitativ zu erfassen und zu verfolgen.

Gruppe 6, die das weite Gebiet der *Legierungskatalyse* erfaßt, hat neuerdings zu besonders interessanten Aufschlüssen über den Mechanismus der Metallkatalyse geführt (SCHWAB). Es gibt eine bestimmte große Gruppe von Metallegierungen, die sog. HUME-ROTHERY-Legierungen, z. B. Messing und Bronze, die durch rein metallische Bindung, d. h. durch das Gas der frei beweglichen Elek-

tronen, zusammengehalten werden. Wir sind in diesen Legierungen durch die Quantenmechanik (MOTT, JONES) ziemlich genau darüber unterrichtet, bis zu welchem Grade das Band der erlaubten Energieniveaus der Elektronen im Metall jeweils tatsächlich von Elektronen erfüllt ist. Die Aktivierungsenergie einer Dehydrierungsreaktion, die von solchen Legierungen katalysiert wird, nimmt nun immer zu, wenn durch Zunahme der Konzentration der höherwertigen Komponente der Besetzungsgrad des Energiebandes zunimmt, bis zu dem Punkt, wo eine neue Phase sich ausscheidet. Gehen wir dann zu der neuen Phase über, so nimmt die Aktivierungsenergie zu, wenn in dem neuen Gitter der Besetzungsgrad des Bandes größer ist, und sie nimmt ab, wenn er kleiner ist. Dies gibt nun einen direkten Hinweis darauf, wozu eigentlich die thermische Aktivierungsenergie verbraucht wird: Offenbar müssen Elektronen aus dem Substrat in das Metallgitter eintreten, und sie können das um so leichter (kleine Aktivierungsenergie), je mehr freie Niveaus das Energieband noch aufweist.

Eine solche Aufnahme von Valenzelektronen aus einer homöopolaren Bindung in das Metall bedeutet aber nichts anderes als Lösung dieser (schon geschwächten) Bindung und Herstellung von Bindungen Metall—Substratbruchstücke, also Bindungen X—A und Y—B, wie wir oben sagten. Dies ist wohl der direkte kinetische Beweis für die in diesem Aufsatz mehrfach vorgetragene Auffassung von der Kontakt-Aktivierung. Man wird nicht fehlgehen, wenn man vermutet, daß derselbe Gesichtspunkt, der hier an homogenen Mischungen quantitativ durchgeführt werden konnte, auch auf die Phasengrenzen heterogener Mischkatalysatoren übertragbar ist. Auch in

ihnen wird in einer Grenzschicht eine wechselseitige Veränderung der Elektronendichten der Komponenten eintreten. Die Durchführung dieser Übertragung, insbesondere auf nichtmetallische Katalysatoren, liegt natürlich noch in der Zukunft, aber es steht zu hoffen, daß auf diesem Wege eine speziellere Vorstellung über die neuartigen Zentren der Phasengrenze erreicht werden kann.

Schluß

Es gibt noch viele spezielle Erscheinungsformen der Katalyse, die wir in diesem Aufsatz absichtlich nicht besprochen haben, um den Raum nicht zu überschreiten und die Hauptzüge der neueren Entwicklung deutlicher hervortreten zu lassen, so die katalytische Spezifität und Selektivität, die Autokatalyse, die Vergiftungserscheinungen u. a. m. Aber wir hoffen, daß auf diese Weise besser klargeworden ist, in welcher Richtung die Entwicklung gegangen ist: Ausgehend von einer exakten kinetischen Analyse der katalytischen Reaktionen ist man schrittweise zunächst zu dem zwischenmolekularen Mechanismus der Katalyse vorgedrungen, d. h. zu der Beantwortung der Frage, welche Molekeln und in welchem Zustand an der Reaktion teilnehmen, und von da aus durch Studium der verschiedenen Materialeinflüsse zum innermolekularen Mechanismus, d. h. zu Aussagen darüber, welches die inneren Veränderungen der Molekeln sind, die sie bei der Katalyse durchlaufen. Diese allgemeinen Vorstellungen müssen nun in einzelnen ausgebaut werden, damit sie einmal zu einer relativen Beherrschung des ganzen Erscheinungsgebietes führen, aber es ist wohl schon zu sehen, daß der Weg dahin vorgezeichnet ist.

Die Dezimal-Klassifikation (DK) im Dienste des Chemikers

Mancher Chemiker steht der vom Institut International de Bibliographie de Bruxelles angenommenen Dezimal-Klassifikation (*Classificatio decimalis*) ablehnend gegenüber. Spezialisten der Dokumentation geben auch zu, daß diese Einteilung gerade auf dem Gebiet der Chemie nicht durchwegs befriedigt. Es dürfte dies namentlich im Abschnitt über organische Chemie der Fall sein. So nimmt die Schweizerische Landesbibliothek, die im übrigen die DK eingeführt hat, die Unterteilung dieses Gebietes nach dem Lehrbuch von KARRER vor, während bei unserer chemischen Industrie diese Einteilung vorwiegend nach BEILSTEIN erfolgt. Mehr befriedigen dürfte den Chemiker die DK-Unterteilung der anorganischen Chemie. Für die angewandte Chemie müssen leider die Dezimalenzahlen aus verschiedenen Abschnitten der DK zusammengesucht werden. Dies erklärt sich dadurch, daß diese Klassifikation ein Ordnungsprinzip für das gesamte menschliche Wissen darstellt, also nicht nur vom Standpunkt einer einzelnen Wis-

senschaft aus aufgestellt wurde. Den größten Dienst leistet denn auch die DK dem Chemiker, wenn dieser seine Dokumentation in das gesamte Wissensgebiet einbauen will.

Das naheliegendste Einreihungsprinzip für die Ordnung von Dokumenten wäre die alphabetische Reihenfolge, wie sie in Enzyklopädien und Wörterbüchern angewendet wird. Dabei werden aber oft zusammengehörende Begriffe, wie z. B. die Stickstoffverbindungen Ammoniak und Stickstoffdioxid, weit auseinandergerissen. In der DK haben dagegen die Stickstoffverbindungen aufeinanderfolgende Zahlen, so daß ein Zusammenhang wie bei einem Lehrbuch gewahrt bleibt.

Ganz besondere Vorteile bietet die DK bei einer mehrsprachigen Dokumentensammlung, indem eine DK-Zahl in allen Sprachen das gleiche bedeutet. Aber auch bei einsprachigen Sammlungen kann es vorkommen, daß man bei alphabetischer Einordnung gewisse Begriffe unter verschiedenen Bezeichnungen

einordnet. So hat man vielleicht nach einiger Zeit vergessen, daß man ein gewisses Dokument unter «Kunststoffe» eingereiht hat und reiht ein neues Dokument über das gleiche Gebiet unter «Plastische Stoffe» ein. Die DK dagegen verwendet anstelle dieser beiden Bezeichnungen die eindeutige Zahl 679.5.

Besonders unerfreulich erweist sich die alphabetische Einteilung aber dann, wenn man eine weitere Unterteilung vornehmen möchte. Dann muß man womöglich alle Dokumente mit neuen alphabetischen Bezeichnungen versehen. Bei der DK-Zahl dagegen braucht man nur neue Dezimalen anzuhängen. Die DK gewährleistet also auch eine ständige Erweiterungsmöglichkeit.

Auch ich hatte früher meine allgemeine Dokumentensammlung in alphabetischer Reihenfolge eingeordnet. Nur so nebenbei brachte ich neben den alphabetischen Bezeichnungen auch die DK-Zahlen an. Erst nach einiger Zeit erkannte ich die Vorteile dieses Einordnungsprinzips und ordnete die Dokumente nach der DK um, was ich nie zu bereuen hatte.

Was nun das Wesen der DK anbetrifft, so ist sie, wie ihr Name sagt, eine auf der Grundlage der Zehnerung aufgebaute systematische Einteilung. Das gesamte menschliche Wissen ist in folgende zehn Hauptabteilungen zerlegt:

- 0 Allgemeines, Bibliographie, Bibliothekswesen
- 1 Philosophie
- 2 Religion
- 3 Sozialwissenschaft, Recht, Verwaltung
- 4 Philologie
- 5 Mathematik, Naturwissenschaften
- 6 Angewandte Wissenschaften
- 7 Kunst, Kunstgewerbe, Spiel, Sport
- 8 Schöne Literatur
- 9 Geographie, Geschichte

Von diesen kann jede wieder in zehn weitere Unterabteilungen eingeteilt werden und so fort, wie folgendes Beispiel zeigt:

- 5 Mathematik, Naturwissenschaften
- 51 Mathematik
- 52 Astronomie, Geodäsie
- 53 Physik
- 54 Chemie
- usw.

Je mehr Dezimalen angehängt werden, desto enger wird der Begriff. Diese Unterteilung sei an einem Beispiel aus dem Gebiet der analytischen Chemie gezeigt:

- 54 Chemie
- 544 Qualitative Analyse
- 544.6 Qualitative Spektralanalyse
- 544.68 Qualitative Emissionsspektralanalyse

Auf diese Weise kann jeder Begriff immer weiter in seine feinsten Einzelheiten zergliedert werden, wodurch die bereits erwähnte stetige Erweiterungsmöglichkeit gegeben ist. Am zuletzt erwähnten Beispiel dürfte auch die Kürze der DK-Zahl gegenüber der Bezeichnung mit Worten auffallen.

Den DK-Zahlen kommt nun numerisch nicht der Wert einer ganzen Zahl, sondern der eines Dezimalbruches zu. Zur Erleichterung des Verständnisses denkt man sich vor jede Zahl «0,» (Null Komma) gesetzt und ordnet sie sodann wie einen Dezimalbruch ein. Geschrieben wird aber z. B. nicht 0,544 sondern nur 544. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wird nach jeder dritten Ziffer ein Punkt gesetzt, z. B.:

669.162.2 Hochöfen

Was das Lesen dieser Zahlen anbetrifft, so wird z. B. die Zahl 544.6 nicht «fünfhundertvierundvierzig — sechs», sondern «fünf vier vier — sechs», also wie bei gewöhnlichen Dezimalbrüchen, gelesen.

Durch verschiedene Zeichen werden zusammengesetzte DK-Zahlen erhalten. So bedeutet das Zeichen der Erstreckung «/» (bis), daß ein Begriff eine Reihe von aufeinanderfolgenden Abteilungen umfaßt. So ist 667.0/3 (Textilchemie) gleichbedeutend mit 667.0 (Allgemeines über Textilchemie) + 667.1 (Bleichen, Veredeln von Textilerzeugnissen) + 667.2 (Färberei) + 667.3 (Zeugdruck). Für die Beiordnung verschiedener Begriffe wird das Zeichen «+» (und) gebraucht. So bedeutet 622 + 669 Bergbau (622) und Metallurgie (669). Die Beziehung wird durch «:» (Doppelpunkt) ausgedrückt. So kann beispielsweise «Qualitative Spektralanalyse» (544.6) «des Aluminiums» (669.71) mit 544.6: 669.71 dargestellt werden, wenn man das Dokument unter Qualitativer Analyse (544) einordnen will, aber auch umgekehrt mit 669.71: 544.6, wenn die Einreihung unter Aluminium (669.71) erfolgen soll. Sollte ein Dokument an verschiedenen Stellen eingeordnet werden, so behilft man sich mit Verweiskarten.

Anhängezahlen der Sprache, der Form, des Ortes, der Rassen und Völker, der Zeit, des Gesichtspunktes usw. ergeben weitere Möglichkeiten, auf die wir hier nicht eingehen wollen. Es sei nur an einem Beispiel gezeigt, daß der Begriff «Enzyklopädie der technischen Chemie in deutscher Sprache» mit 66(031)=3 zum Ausdruck gebracht werden kann, wobei 66 Chemische Industrie (Hauptzahl), (031) Enzyklopädie (Anhängezahl der Form) und = 3 Deutsche Sprache (Anhängezahl der Sprache) bedeutet.

Näheres findet sich in der deutschen Gesamtausgabe oder Kurzausgabe der Dezimal-Klassifikation (beide im Beuth-Vertrieb G. m. b. H., Berlin SW 68) oder in Classification Décimale Universelle (Editiones Mundaneum, Bruxelles). Diese Werke werden aber in erster Linie benötigt, wenn man die DK-Zahlen selbst ermitteln will. Sie sind zurzeit schwer erhältlich, dürften aber in großen Bibliotheken eingesehen werden können. Für die Ordnung nicht zu umfangreicher Bibliotheken und Schrifttum-Sammlungen genügt die deutsche Kurzausgabe. Sie ist ausreichend für die Ordnung von allgemeinen Bibliotheken bis zu etwa 100 000 Bänden und von Fachbibliotheken bis zu etwa 10 000 Bänden. Sie erleichtert aber auch die Benutzung der Gesamtausgabe, da

sie infolge der starken Zusammenfassung des Stoffes leichter übersehbar ist. Der Sachteil der Kurzausgabe umfaßt etwa einen Zehntel des Umfangs der Gesamtausgabe.

Mit Beginn des neuen Jahres werden in der *Chimia* die Referate mit DK-Zahlen versehen. Es wurden dabei folgende Grundbegriffe verwendet:

- 340.67 Gerichtliche Chemie (34 Rechtswissenschaft)
- 542 Laboratoriumstechnik
- 543 Allgemeines über Analyse
- 544 Qualitative Analyse
- 545 Quantitative Analyse
- 614.3 Analyse der Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände (614 Öffentliches Gesundheitswesen)
- 615 Pharmazeutika (61 Medizin)
- 620 Materialprüfung
- 621 Allgemeiner Maschinenbau
- 621.35 Elektrochemische Technik
- 622 Bergbau
- 628 Gesundheitstechnik
- 63 Landwirtschaft
- 631.8 Düngemittel
- 637 Tierische Erzeugnisse (Konserven s. u. 664.9)
- 658.5 Betriebsorganisation
- 66 Chemische Industrie
- 66.0 Betriebstechnik
- 661.1 Verschiedene Sonderzweige der chemischen Industrie
- 661.2 Schwefelindustrie
- 661.3 Alkalien, Soda- und Pottasche-Industrie
- 661.4 Halogene
- 661.5 Stickstoffverbindungen (Freier N s. u. 661.9)
- 661.6 Verschiedene Metalloide und ihre Verbindungen
- 661.7 Verschiedene organische Stoffe
- 661.8 Metallverbindungen
- 661.9 Gase
- 662.1/.5 Pyrotechnik
- 662.6/.8 Brennstoffe
- 662.9 Wärmekunde
- 663.1/.5 Gärungsgewerbe
- 663.6 Wasser (Abwässer s. u. 628)
- 663.8 Mischgetränke
- 663.9 Genußmittel
- 664.1/.7 Feste pflanzliche und mineralische Nahrungsmittel
- 664.8/.9 Konserven
- 665.1/.3 Biologische Fette, Öle und Wachse
- 665.4/.5 Mineralische Fette und Öle
- 666 Gesteinshüttenkunde (Glas, Keramik, Kalke usw.)
- 667.0/.3 Textilchemie
- 667.4/.5 Tinten, Schreibstoffe
- 667.6/.8 Anstrichmittel
- 668.1/.2 Seifen und Glycerin
- 668.3/.4 Klebstoffe, Gummi, Harze usw.
- 668.5 Kosmetische Erzeugnisse
- 668.7 Teerverarbeitung
- 668.8 Farbstoffe
- 669 Metallurgie
- 675 Leder
- 676 Zellstoff, Papier usw.
- 677 Textilfasern
- 678 Kautschuk (auch künstlicher)
- 679.5 Kunststoffe
- 77 Photographie

Zahlen mit weiteren Dezimalen bedeuten, wie bereits erwähnt, Unterteilungen dieser Begriffe. Die drei Punkte nach den im Referatenteil verwendeten Zahlen stellen das von der DK vorgeschriebene Zeichen für zu ergänzende Ziffern dar, die je nach Bedarf vom Leser selbst eingesetzt werden können.

Wer sich aus obiger Zusammenstellung einmal «seine» Zahlen gemerkt hat, der wird mit größter Schnelligkeit, ohne jeweils alle Titel durchlesen zu müssen, die ihn interessierenden Referate herausfinden.

Obige Zahlen können aber auch dazu dienen, eine vorläufige Einordnung eigener Dokumente vorzunehmen. Es wird sowieso empfohlen, mit möglichst kleinen Zahlen anzufangen und die Unterteilung erst dann zu erweitern, wenn etwa zwanzig bis dreißig Dokumente der gleichen Zahl erreicht sind. Inzwischen kann man auch eigene Erfahrungen sammeln und ist dann besser in der Lage zu beurteilen, ob man sich zum weiteren Ausbau seiner Dokumentation die Kurz- oder die Gesamtausgabe der Dezimal-Klassifikation anschaffen will.

Dokumente verschiedenen Formats werden selbstverständlich am besten nach den Formaten geordnet in getrennten Reihen parallel geführt. Eine Aufteilung in die Normalformate A 4 (210 × 297 mm, z. B. für Manuskripte, große Zeitungsausschnitte usw.), A 5 (148 × 210 mm, z. B. für Sonderabzüge) und A 6 (105 × 148 mm, z. B. für Karteikarten) wird im allgemeinen genügen.

Résumé

Tandis que le classement par ordre alphabétique, suivi dans les encyclopédies et dictionnaires, fait voisiner des documents se rapportant à des sujets les plus différents, le système dénommé «classification décimale», adopté par l'Institut International de Bibliographie de Bruxelles, permet une répartition suffisamment logique des divers ordres d'idées. Cette classification est à la fois universelle (elle embrasse l'ensemble de toutes les connaissances humaines), internationale (elle utilise pour le classement des nombres et non des mots) et indéfiniment extensible (en ajoutant aux nombres des nouvelles décimales). L'ensemble des connaissances humaines, représentant l'unité, a été divisé en dix classes, numérotées de 0 à 9; chacune d'elle a été subdivisée en dix parties, et ainsi de suite. A partir de 1948, *Chimia* vient de munir ses extraits analytiques de chimie appliquée des nombres de la classification décimale, afin de faciliter l'orientation du lecteur, ainsi que la classification éventuelle de ces extraits et autres documents.

CH. SCHWEIZER

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Voranzeige

Generalversammlung 1948

Samstag, den 28. Februar, Ecole de chimie in Genf,
 Beginn 14 Uhr

Vorträge und Referate

- Prof. Dr. F. CHODAT: Les microorganismes au service de la chimie
 Ing. H. HÄRRY (SIA): Entwurf einer Ordnung über wissenschaftliche und technische Berufe
 Dr. A. FERRERO: Chambre des Chimistes
 Diskussion

Geschäftliche Sitzung

Traktanden

1. Bericht des Präsidenten
2. Bericht des Kassiers und der Revisoren
3. Festlegung des Jahresbeitrages
4. Bericht über die Stellenvermittlung
5. Chimia
6. Wahlen
7. Schaffung einer Chemiker-Kammer
8. Schaffung einer Geschäftsstelle
9. Verschiedenes

Gemäß Beschluß der Generalversammlung 1947 erfolgt die Einladung zur Generalversammlung nur durch die Chimia als offizielles, für alle Mitglieder obligatorisches Verbandsorgan. Persönliche Einladungen werden nicht versandt. Eine zweite Anzeige mit französischer Übersetzung erfolgt in der Februar-Nummer der Chimia.

Neue Mitglieder

Aebi Hannes, cand. chem., Murten
 Auer Lorenz, stud. chem., Brühlgartenstr. 1, Winterthur
 Berger K., Löchligutweg 22, Worblaufen BE
 Bertoni Berto, dipl. Ing., Via Tesserete 33, Lugano
 Bertschi M., dipl. Chemiker TW, Ahornstr. 27, Basel
 Bühler Richard, dipl. Chemiker TW, Länggasse 7a, Thun

Christen Karl, stud. chem., Bahnhofstr., Pfäffikon SZ
 Dittus Bruno, stud. chem., Anton Graff-Straße 35, Winter-
 Egli H., Dr., c/o. Ciba AG., Basel |thur
 Flück H., Prof. Dr., Pharm. Institut der ETH, Clausiusstr. 25,
 Zürich
 Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG.,
 Gerlafingen
 Haerberli Ernst, dipl. Chem. TB, Colmarerstr. 124, Basel
 Haessig M., dipl. Chemiker, Hof, Pfäffikon SZ
 Horlacher E., Dr., Kant. Laboratorium, Aarau
 Hürlimann W., dipl. Ing. chem., «Wylene», Brunn
 Hürzeler Walter, Universitätsstr. 105, Zürich
 Knöpfel Rud., Dr., c/o. Schweiz. Sodafabrik, Zurzach
 Leutenegger Willi E., cand. phil., Albisriederstr. 94, Zürich
 Mangold Paul, Dr. ing., 9, Av. Gaspard, Valette, Genève
 Matthey R., Dr., chemin de la Vuachère, Chailly-sur-Lau-
 Morf M., Dr., Storchengasse 11, Brugg |sanne
 Müller Hans F., dipl. chem. TW, c/o. The China Engineers
 Ltd., Queen's Building, P.O. Box 148, Hong Kong (China)
 Nispfle H., Import und Export, Hofwiesenstr. 248, Zürich-
 Ott R., Chemiker, Vogelsangstr. 25, Zürich |Oerlikon
 Pelet Henri, Rue Maturin Cordier 7, Lausanne
 Rey Ed., Dr. sc. nat., Stauffbergstr. 7, Aarau
 Rieger Fritz, stud. chem., Mörschwil SG
 Rüetschi Werner, Dr. sc. nat., Bachstr. 40, Aarau
 Schaad C., Chemiker TB, Gerlafingerstr., Biberist
 Schrade Jean, Dr., Chemiker, c/o. M. Nußbaum, Tivoli 5,
 Neuchâtel
 Spichtig Remigius, Schulhausstr. 8, Dübendorf
 Stettler Hans, Spalenring 40, Basel
 Stoll M., Ch. Claire-vue 5, Genève
 Walti Rudolf, Dr., dipl. Chem. ETH, Balustr. 11, Winter-
 thur

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SCHV zu richten.

Chronique Chronik Cronaca

Fritz Hoffmann-La Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz

Vom Gedanken ausgehend, daß in der heutigen Zeit auch die naturwissenschaftliche Forschung bis zu einem gewissen Grade organisiert werden muß, wenn sie innert nützlicher Frist bedeutende Forschungsziele erreichen soll, und in der Absicht, der schweizerischen Forschung in diesem Sinne zu helfen, hat die Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, im Anschluß an das Jubiläum ihres fünfzigjährigen Bestehens eine Stiftung im Betrage von zwei Millionen Franken errichtet.

Diese Stiftung ist nach dem Namen des Firmengründers, FRITZ HOFFMANN-LA ROCHE, benannt und bezweckt die Unterstützung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften von Forschern, welche an schweizerischen Hochschulen oder anderen schweizerischen Instituten arbeiten. Die Stiftung stellt Mittel zur Verfügung, um ein naturwissenschaftliches oder medizinisches Problem gleichzeitig von verschiedenen Seiten angreifen und gemeinsam lösen zu können.

Die Leistungen der Stiftung sollen aus Geldbeiträgen bestehen

zur Bezahlung von Mitarbeitern, Assistenten und Hilfspersonal,
 zur Anschaffung von Apparaten, Einrichtungen, Chemikalien und Literatur, welche für den subventionierten Forschungszweck nötig sind,
 an Reisen, welche der Förderung des Forschungszweckes oder dem Meinungsaustausch zwischen den Mitgliedern der Arbeitsgemeinschaft dienen,
 an Publikationen über erzielte Forschungsergebnisse.

Voraussetzung für eine Leistung der Stiftung ist das Bestehen einer Arbeitsgemeinschaft von mindestens zwei in der Schweiz arbeitenden Forschern, welche sich zur gemeinsamen Bearbeitung eines bestimmten wissenschaftlichen Problems zusammengefunden haben und dessen Lösung durch Kombination ihrer Anstrengungen und Kenntnisse suchen wollen.

Die Stiftung wird von einem vierköpfigen Vorstand geleitet, der zurzeit aus den Herren Prof. Dr. P. KARRER, Zürich (Präsident), Prof. Dr. P. NIGGLI, Zürich, Dr. E. C. BARELLI, Basel, und Dr. R. C. VETTER, Basel, besteht. Gesuche um Stiftungsleistungen sind an den Präsidenten zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

**Association des Chimistes de l'Industrie Textile
(A. C. I. T.)**

XX. Kongreß vom 26. bis 28. September 1947, in Kolmar

Die A. C. I. T., welche außer den französischen und belgischen auch eine Anzahl schweizerischer Koloristen umfaßt, hält traditionsgemäß jährlich einen Kongreß ab, abwechselnd in Paris und in einer der Industriestädte Frankreichs oder Belgiens. Der diesjährige Kongreß war sehr gut besucht. Die Teilnehmerliste weist 258 Namen auf.

Es wurden folgende Vorträge gehalten:

A. BANDERET (Chemieschule, Mühlhausen), *Le rapport entre les propriétés textiles des fibres et leur structure chimique et physique*

Gestützt auf einige Veröffentlichungen der letzten Jahre, gab der Vortragende eine Übersicht über die zwischen den meßbaren Fasereigenschaften, wie Elastizitätsmodul, Bruchdehnung, Quellbarkeit usw. einerseits und chemischer Konstitution, Molekulargröße bzw. Kettenlänge und submikroskopischer Feinstruktur andererseits, festgestellten Zusammenhänge. Zum Schluß wurden die Produkte der modernen Kunstfaserindustrie mit den in ihrer Feinstruktur viel subtileren natürlichen Fasern verglichen.

M. HUBLER (Chantilly), *L'impression et la décoration à la main avec les colorants grand teint*

Dieser Vortrag war eine Mahnung an das französische Textilindustriegewerbe, über der künstlerischen Vollendung ihrer Produkte die Gebrauchsechtheit nicht zu vernachlässigen.

H. WAHL (Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris), *Les colorants polyméthiniques*

Der Vortrag behandelte die dem Koloristen wenig geläufige, aber für den Farbenchemiker um so interessantere Farbstoffgruppe des photographischen Sensibilisators Cyanin, welche in den SCHULTZschen Farbstofftabellen unter der Bezeichnung «Chinolinfarbstoffe» und bei WITZINGER als «Chinocyanine» figuriert.

A. BARON (Paris), *Colorants naturels et colorants synthétiques*

Es handelt sich um einen groß angelegten Nuancen- und Echtheitsvergleich zwischen den früher in der Wollfärberei verwendeten Naturfarbstoffen und den künstlichen Produkten, welche diese ersetzt haben. Wir haben keinen Anlaß, das Verschwinden der alten Naturfarbstoffe zu bedauern.

R. WITWER (Ciba, Basel), *Une nouvelle méthode pratique pour la teinture du nylon par un procédé de plaquage et vaporisation*

Es wurde ein neues, von der Ciba zum Patent angemeldetes Pflatschverfahren für Säure- und Direktfarbstoffe beschrieben. Die Pflatschlösung enthält als wesentlichen Bestandteil säureabspaltende Mittel. Die Fixation des Farbstoffes erfolgt durch einstündiges Dämpfen. In der Einfachheit der Ausführung, Gleichmäßigkeit des Ausfalles und im günstigen Verhalten bezüglich Farbmischung ist diese Methode dem älteren Klotzverfahren von DUPONT überlegen.

M. DERIBIERE (Cie des Lampes Mazda, Paris), *La polymérisation rapide des enductions et imprégnations sur tissus*
Kunstharze werden auf Gewebe als wäßrige Lösungen oder Emulsionen aufgebracht und müssen nach dem Trock-

nen durch eine Wärmebehandlung polymerisiert werden. Hierzu ist eine bestimmte Mindesttemperatur erforderlich, bei Harnstoff-Formaldehydharz 120° C, bei Phenol-Formaldehydharz 150° C, unterhalb welcher keine Härtung innert nützlicher Frist eintritt. Andererseits gibt es aber auch eine Maximaltemperatur, welche nicht überschritten werden darf, da sonst das Endprodukt leidet, bei Harnstoffharz 200° C, bei Phenolharz 300° C. Je mehr man sich ohne Gefahr lokaler Überhitzung dieser Höchsttemperatur nähern kann, um so rascher geht die Kunstharzhärtung. Aus diesem Grunde kann man mit Infrarotstrahlung sehr viel schneller arbeiten als mit Konvektionsheizung. Man kommt bei geeigneter Apparatur auf Warengeschwindigkeiten von 30 bis 60 und sogar von über 100 Meter in der Minute, muß aber dann Sorge tragen, daß die Infrarotlampen bei jedem noch so kurzen Warenstillstand automatisch erlöschen. Eine noch schnellere Polymerisation kann man mit kapazitiver Hochfrequenzheizung erreichen bei Verwendung extrem hoher Frequenzen, welche gestatten, dem Material innert kurzer Zeit sehr viel Energie zuzuführen. Es ist dies jedoch eine kostspielige Heizung, welche man nur anwendet, wenn auf andere Weise das gewünschte Resultat nicht zu erreichen ist. Bei der Hochfrequenzheizung wird die Wärme im Innern der zu behandelnden Masse erzeugt, so daß ein Überhitzen der Oberfläche ausgeschlossen ist. Sie kommt daher in erster Linie in Frage, wenn die zu härtende Kunstharzschicht zu dick ist, um sie mit Infrarotstrahlung zu durchdringen. Mittels Infrarot und Hochfrequenzheizung ist es gelungen, technische Probleme zu lösen, welche noch vor wenigen Jahren außerordentlich heikel oder überhaupt unlösbar waren.

Ein weiterer angekündigter Vortrag von J. DISERENS (Thann) über den Druck auf Glasfasern mußte wegen Erkrankung des Referenten ausfallen. E. HERZOG

**Chemische Gesellschaft Zürich
Basler Chemische Gesellschaft**

Sitzungen vom 15. bzw. 23. Oktober 1947

P. KARRER, *Über einige Fortschritte der neueren organischen Chemie* (erweiterte Form der «Congress Lecture», XIth International Congress, London, Juli 1947).

Der Vortrag erscheint in der Chimia. H. MOHLER

Naturforschende Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 20. Oktober 1947

J. EGGERT, *Die menschlichen Sinnesorgane und die Photographie*

So interessant die Angaben des Vortragenden über die optischen Daten des menschlichen und verschiedener tierischer Augen und ihrer Leistung im Vergleich zur photographischen Kamera sowie seine knappe und klare Schilderung der optischen Tonaufnahme waren, begnügen wir uns mit der Wiedergabe einiger Stellen, die direkt in unseren Interessensbereich fielen. Die photographische Schicht kann auch «fühlen», sie reagiert zwar ebensowenig wie unser Nervensystem auf allseitigen Druck und dessen langsame Veränderungen, aber sie ist empfindlich gegen einseitigen Druck, besonders gegen scherenden Druck, wie sich leicht durch Entwickeln so behandelter photographischer Schichten nachweisen läßt. Dabei macht es einen Unterschied, ob der Druck vor oder nach dem Belichten der Schicht ausgeübt worden ist. In einem Falle ist die Druckspur dunkel auf hellem Grund, und in anderen hell auf dunklem Grund.

Ähnlich steht es mit dem «Wärmesinn» der photographischen Schicht. Es ist durchaus nicht gleichgültig, bei welcher Temperatur belichtet wird. Die Empfindlichkeit ist eine ziemlich komplizierte Temperaturfunktion. Sie weist bei mittlerer Zimmertemperatur ein Minimum auf und fällt gegen den absoluten Nullpunkt zu auf ganz geringe Werte. Dies verhält beim Photographieren unter extremen Temperaturverhältnissen, z. B. in sehr großer Höhe, zu Schwierigkeiten.

Ferner ist bekannt, daß warme Lagerung zum Schleieren der Schichten führt. Es ist dies ein gesetzmäßig verlaufender Vorgang, dessen Geschwindigkeit von der Temperatur abhängt.

Schließlich gibt es für Infrarot sensibilisierte Platten, auf welche man durch ein heißes Bügeleisen «beleuchtete» Gegenstände photographieren kann. Auch hier könnte man von einem Wärmesinn der Platte sprechen.

Die photographische Schicht hat gewissermaßen einen «Geruchsinn». Sie ist empfindlich gegen gewisse Gase und Dämpfe, wie H_2S , PH_3 , O_3 , H_2O_2 -Dampf, Terpentinöldampf, flüchtige Säuren usw., gegen andere Substanzen ist sie dagegen ganz unempfindlich.

Diese Erscheinung kann in der Photographie zu Störungen Anlaß geben. In einer mit ungeeignetem Lack oder mit einem Balg aus ungeeignetem Material versehenen Kamera verschleiern die Filme. In holzschliffhaltiges Papier eingeschlagene Platten zeigen kleine geschwärzte Punkte, gerade als sei an den Stellen, wo ein Holzsplitterchen lag, ein Loch im Einwickelpapier gewesen.

In allen Fällen handelt es sich darum, daß die Körner der Schicht durch Gasmoleküle oberflächliche Veränderungen erleiden, welche beim nachfolgenden Entwickeln als Reduktionskeime wirken. Bei Terpenen, die bei Sauerstoffgegenwart zur Bildung von Peroxyden neigen, wird H_2O_2 abgespalten. Die Wirkung von Säure und auch von Ammoniakdampf ist noch nicht vollständig abgeklärt.

Hierher gehört auch die merkwürdige Beobachtung, daß gewisse Gase, wie Quecksilberdampf, in geeigneter Menge eine merkliche Empfindlichkeitssteigerung der Schicht verursachen können. Auch das ist als eine Veränderung der sehr subtilen Oberfläche der Körner zu deuten.

In vielen Fällen ermöglichen photographische oder kinematographische Aufnahmen Beobachtungen, zu welchen unsere natürlichen Sinne bei weitem nicht ausreichen würden. So lassen sich äußerst schwache Lichtreize durch lange Belichtung summieren. Man hat auf photographischem Wege Sterne entdeckt, die man auch im größten Teleskop niemals hätte sehen können. Man kann bei Mondschein Farben photographieren, welche unser Auge nicht zu erkennen vermag. Infrarot- und Röntgenphotographie arbeiten mit Strahlen, für welche uns der Sinn fehlt. Zeitlupen- und Zeitrafferaufnahmen erlauben die Beobachtung von Vorgängen, welche viel zu rasch oder viel zu langsam verlaufen, um sie direkt wahrzunehmen.

Den Schlußeffekt bildete die Vorführung einer Zeitrafferaufnahme des Sonnenrandes von Prof. LYOT (Paris), welche den Ausbruch einer Protuberanz zeigt. Ein wahrhaft großartiger Vorgang, der ohne Photographie niemals hätte beobachtet werden können.

E. HERZOG

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 5. November 1947

E. BRANDENBERGER, *Systematik der chemischen Verbindungen auf konstitutioneller Grundlage*

Es gibt viele Möglichkeiten, die Gesamtheit der chemischen Verbindungen in ein System zu ordnen. Jede hat Vor- und Nachteile, je nach dem besondern Gesichtspunkt,

der einer Klassifikation der chemischen Verbindungen zugrunde gelegt wird. Die in den letzten Jahrzehnten in bemerkenswerter Zahl ausgeführten Strukturbestimmungen mittels der Röntgen- und Elektroneninterferenzen — nicht allein an Kristallen, sondern teilweise auch an Gasen vorgenommen — haben unsere Kenntnis der Konstitution der chemischen Verbindungen beträchtlich erweitert und legen es nahe, die chemischen Verbindungen nach ihrer Konstitution zu ordnen. Ausgangspunkt hierfür bildet die Tatsache, daß nicht jede Verbindung ihren individuellen Bauplan besitzt, sondern zahlreiche Verbindungen grundsätzlich gleiche Atomanordnung zeigen, sich voneinander lediglich in der absoluten Größe der Atomabstände unterscheiden. So gehören etwa fünfzig Verbindungen der verschiedensten Art (z. B. Halogenide, Oxyde, Sulfide, Carbide, Legierungen) zum Strukturtyp des Flußspats CaF_2 .

Vom konstitutionellen Standpunkt aus ist es gegeben, die verschiedenen Strukturtypen in den Mittelpunkt der Betrachtung zu stellen — im Rahmen eines bestimmten Strukturtyps dann eine Unterteilung nach Kristallarten vorzunehmen (zu einer Kristallart gehört, was sich von einer Verbindung aus durch stetige Variation der stofflichen Zusammensetzung erreichen läßt, zur Kristallart MgO daher nicht allein das reine MgO , sondern auch alle davon sich ableitenden Mischkristalle, z. B. $[Fe, Mg]O$, $[Ni, Mg]O$, $[Li_2Ti, Mg]O$, usw.).

Die Zusammenfassung der Strukturtypen zu Gruppen darf nicht nach dem Formeltyp vorgenommen werden, sondern hat von den einem Strukturtyp eigenen Bauverbänden der Atome auszugehen. Dies führt dazu, Verbindungen verschiedener Ordnung zu unterscheiden. Dabei wird man trennen zwischen Molekül- und Kristallverbindungen, die erstern aus Molekülen im klassischen Sinne aufgebaut, die letztern hingegen durch Atomverbände gekennzeichnet, welche ihrem Wesen nach unbegrenzt, tatsächlich stets völlig willkürlich begrenzt sind, daher von Fall zu Fall verschiedene Größe erreichen und verschiednen viele Atome umfassen. Sodann ist es gegeben, als Hauptklassen drei Fälle auseinanderzuhalten, je nachdem, ob der kürzeste Bindungsabstand, der in einem Atomverband auftritt, verschiedene Atome betrifft, gleichartige Atome unter sich nächst benachbart sind oder endlich die Entfernungen zwischen nächst benachbarten gleichartigen und verschiedenartigen Atomen vergleichbare Größe besitzen. Der erste Fall ist bei den meisten anorganischen Verbindungen verwirklicht, der letzte beherrscht die organische Chemie, während der zweite vor allem bei gewissen Legierungen anzutreffen ist, im übrigen auch die chemischen Elemente (ihrerseits als homogene Verbindungen aus einerlei Atomen aufzufassen) betrifft.

Zugleich ist es möglich, durch eine solche Betrachtung der Konstitution der chemischen Verbindungen die Mannigfaltigkeit ihrer Erscheinungsformen, insbesondere als feste Körper, mit ihrem Aufbau in einen zwanglosen Zusammenhang zu bringen. Es folgt hieraus, daß es Verbindungen gibt, welche ihrer strukturellen Anlage nach nur im kristallisierten Zustand auftreten können, während andere wieder nur als amorph-feste Körper denkbar sind. Eine ausführliche Darstellung aller dieser Gesichtspunkte enthält das kürzlich vom Referenten im Verlag Rascher erschienene Buch «Grundlagen der Werkstoffchemie, ein Überblick über die Struktur und Konstitution der Werkstoffe». Es wird dort nicht allein versucht, die verschiedenen Werkstoffe zu Konstitutionstypen zu ordnen, sondern auch die mannigfachen Beziehungen aufzuzeigen, welche teils unmittelbar, teils mittelbar zwischen Konstitution und Eigenschaften der Werkstoffe bestehen.

E. HERZOG

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

542.4... *Der «T. B.-Block» und einige seiner Anwendungsmöglichkeiten.* F. LÜBY, Pharm. Acta Helv. **22**, 460—88 (1947). — Der Verfasser beschreibt eine dem KOFLER-Block ähnliche Mikroskopier-Heizplatte. Es handelt sich hierbei um einen Leichtmetall-Zylinder mit einem Durchmesser von 8 cm und einer Höhe von 2 cm, der bis zu 350° C erwärmt werden kann. Eine zentrale Bohrung von etwa 8 mm Durchmesser dient als Lichtschacht. Die untere Seite der Platte wird mit Wasser gekühlt, so daß sie ohne Beschädigung des Mikroskopes drehbar auf dieses aufgesetzt werden kann. Für Schmelzpunktbestimmungen wird der Apparat unter Verwendung von Testsubstanzen geeicht, wodurch von einer Tabelle sowohl die korrigierten wie auch die Schmelzpunkte nach der Ph.H.V. abgelesen werden können. Besondere Einsätze gestatten es, die Platte für die verschiedensten Zwecke zu verwenden. Es werden beschrieben: Mikro-Schmelzpunktbestimmungen, einfache wie auch EIDERSche Vakuum-Mikro-Sublimationen, Molekularbestimmungen nach RAST, einfache kristallographische Beobachtungen, die Verwendung als Rückflußapparat zu Halb-Mikrosynthesen, als Mikro-Schiebofen, als regulierbare Heizquelle für Mikrodestillationen und zu Mikro-Jodzahlbestimmungen.

H. FORSTER

543.846... *Oxydation von glycerinhaltigen Lösungen in der Mikro-KJELDAHL-Bestimmung von Stickstoff.* P. E. PORTNER, Anal. Chem. **19**, 502—3 (1947). — Bei der nassen Verbrennung stark glycerinhaltiger Lösungen kann die dabei fast unvermeidlich auftretende, sehr lästige Kohlebildung wie folgt vermieden werden. Man gibt zu 1 cm³ der Proteinlösung 1 cm³ 18n H₂SO₄ und erhitzt, bis sich die Lösung leicht braun färbt. Sofort darnach gibt man 2—3 Tropfen reines Br₂ zu und erhitzt vorsichtig weiter. Wenn sich die Lösung wieder bräunt, gibt man nochmals eine Portion Br₂ bei und erhitzt wieder vorsichtig weiter, um eine spontane Carbonisierung zu vermeiden. Hierauf gibt man nochmals einige Tropfen Br₂ zu und hierauf 2—3 Tropfen 30prozentiges H₂O₂. Nach 4—5 Zusätzen von Br₂ und H₂O₂ braucht nicht mehr so vorsichtig erhitzt zu werden und zuletzt kann reines H₂O₂ ohne Br₂ verwendet werden. Nach dieser Behandlung gibt man NaOH zu und destilliert das NH₃ wie üblich ab.

H. FORSTER

543.865... *Bestimmung von α-Amino-Stickstoff als Ammoniak nach der Oxydation der Aminosäure durch Ninhydrin.* F. S. SCHLENKER, Anal. Chem. **19**, 471—4 (1947). — Ninhydrin wird bei einem pH von 1,0 durch α-Aminosäuren reduziert und es entsteht Ammoniak. Dieses reagiert bei einem pH von 2,5—3 mit unverändertem Ninhydrin und bildet damit einen blauen Komplex. Dieser wird wiederum bei einem pH von 11,0 hydrolysiert. Der sich hierbei entwickelnde Ammoniak kann in verdünntem H₂SO₄ aufgefangen und titriert werden. Etwa 25 Aminosäuren wurden nach dieser Methode untersucht.

H. FORSTER

545.822... *Anwendung der Reflektions-Spektrophotometrie in der quantitativen Mikroanalyse.* J. SENDORY JR., W. C. GRANVILLE, Anal. Chem. **19**, 500—1 (1947). — Die Anwendung der Reflektions-Spektrophotometrie zur quantitativen Mikroanalyse wird an der Bestimmung von CO in der Luft illustriert. Ein mit PdCl₂ imprägnierter, weißer Papierstreifen wird für einige Minuten der zu untersuchenden Luft ausgesetzt. Das vom gefärbten Papierstreifen reflektierte Licht wird mit einem Spektrophotometer gemessen. Zum Vergleich dienen Standardmuster. Für CO-

Gehalte der Luft von 0 bis 0,01 % beträgt die Genauigkeit $\pm 0,0002$ %, für solche von 0 bis 0,1 % beträgt sie $\pm 0,002$ %. Diese Analysemmethode läßt sich auf jede Reaktion anwenden, die auf einer Farbänderung einer reflektierenden Oberfläche beruht.

H. FORSTER

545.844 ; 633.2... *Bestimmung von Carotin in getrocknetem Gras.* W. A. G. NELSON, Analyst **72**, 200—5 (1947). — 1—2 g feingemahlene, getrocknete Gras werden mit 50 bis 60 cm³ Petroläther (Sdp. 80—100° C) unter Rückfluß während einer Stunde extrahiert. Nach dem Abkühlen wird filtriert, worauf man die Lösung durch eine Knochenmehlkolonne fließen läßt. Hierauf spült man mit Petroläther (Sdp. 40—60° C) die Kolonne durch und konzentriert wenn nötig. Der Carotingehalt wird kolorimetrisch bestimmt. Aus zahlreichen Bestimmungen schließen die Verfasser, daß Petroläther vom Sdp. 80—100° C die Carotinoide aus Gras gut herauslöst und daß Knochenmehl β-Carotin von andern Pigmenten des Grases trennt. Die Methode soll, trotzdem sie rascher und leichter auszuführen ist, gerade so genau sein wie andere Methoden.

F. FORSTER

**Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale**

66.048... *La distillation et la rectification à double effet.* M. CAMPION, Ind. Agricol. Aliment. **64**, 149—52 (1947). — Tout appareil de distillation-rectification se compose de trois colonnes — A: Colonne d'épuisement du produit contenant l'alcool, B: Colonne épuratrice, C: Colonne rectificatrice. Lorsque on fait travailler A sous vide, on peut le chauffer par les vapeurs de C (B et C travaillent à pression atmosphérique). Ainsi il n'y a de dépense de vapeur de chauffage qu'aux colonnes B et C, à condition toutefois, que la dépense en A ne soit pas plus grande que la dépense en C. Autrement un appoint de vapeur est nécessaire au soubassement de A. En travaillant d'après le principe exposé, on réalise une économie de combustible. L'auteur décrit les rectificateurs BARBET à double effet (types K et BM).

CH. SCHWEIZER

66.048... *Hochvakuumtechnik.* R. S. MORSE, Ind. Eng. Chem. **39**, 1064—71 (1947). — Während die Anwendungsmöglichkeit von Hochvakuum sich vor 1940 mit wenigen Ausnahmen auf den Laboratoriumsmaßstab beschränkte, hat sie sich heute auf Operationen aller Dimensionen ausgebreitet. Es wird eine Übersicht über die neueste Entwicklung der Vakuumtechnik im Bereich von 10⁻⁵ bis 10⁻¹ mm Druck gegeben. Besprochen wird in besonderem die Anwendung in der Elektrotechnik, beim Verdampfen von Metallen und Salzen, in der Vakuummetallurgie, in der Vakuumdestillation und in der Vakuumtrocknung.

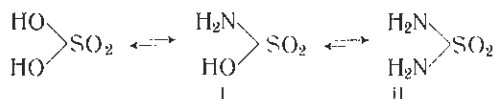
CH. SCHWEIZER

66.067... *Zentrifugal-Chromatographie in der Industrie.* P. P. HOPF, Ind. Eng. Chem. **39**, 938—40 (1947). — Die chromatographische Adsorptionmethode fand kürzlich auch in der Industrie Eingang, indem die Adsorptionssäule durch Adsorptionstürme ersetzt wurde. Zur Isolierung und Reinigung billiger Produkte erwies sich aber diese Anordnung als zu teuer. Vorteilhafter soll ein in England hergestellter und als Chromatofuge bezeichneter Apparat sein, bei dem die zu behandelnde Flüssigkeit in einer Scheibe oder einem Zylinder aus Adsorptionsmittel unter Schleudern von innen nach außen fließt. Die Chromatofuge scheint die Trennung in großem Maßstab unter Einsparung von Zeit, Arbeit und Bodenfläche zu gestatten.

CH. SCHWEIZER

**Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales**

661.5... *Tendenzen der Stickstoffchemie*. L. F. AUDRIETH, Chem. Ing. News **25**, 2552—4 (1947). — Seit NH_3 in großen Mengen zum Preise von etwa \$ 60/t erhältlich ist, ist auch die technische Herstellung solcher Substanzen in den Bereich der Möglichkeit getreten, die durch Einführen des betreffenden Ausgangsproduktes in flüssiges NH_3 erhalten werden. So entstehen durch Einführen von H_2SO_4 in NH_3 bekanntlich Sulfamidsäure (I) und Sulfamid (II):



Sulfamidsäure stellt eine kristalline, nicht hygroskopische Substanz dar, die sich in Wasser unter Bildung einer stark sauren Lösung löst. Sie stellt ein Basisprodukt dar, das in der Farbstofffabrikation, in der Gerberei, zum Metallreinigen und in andern Industrien bereits Verwendung gefunden hat. Ihr Ammoniumsalz ist ein weit verbreitetes Flammenschutz- und Unkrautbekämpfungsmittel. Ihre Metallsalze sind vollkommen löslich und wurden deshalb zur Elektroaffination von Metallen empfohlen. Sulfamatbäder wurden auch für galvanoplastische Zwecke vorgeschlagen. Stickstoffsubstituierte Sulfamidsäuren könnten als oberflächenaktive Zusätze zu Reinigungsmitteln, als korrosionshemmende Mittel usw. vorgesehen werden. Einige Stickstoff-cyclohexylsulfamidsäuren zeichnen sich durch besondere Süßigkeit aus. Sulfamid ergibt mit Formaldehyd Harze, die den mit dem analogen Harnstoff erhaltenen überlegen sein sollen, aber wegen des hohen Preises des Sulfamids noch keinen Eingang in die Technik gefunden haben. Von den Phosphor-Stickstoff-Verbindungen haben die Alkylphosphate Bedeutung als Gelatinier- und Weichmachungsmittel erlangt. Phosphonitrichloride vom Typ PNCl_2 gehen eine große Anzahl von Reaktionen ein und gehören zu den wenigen anorganischen Substanzen, die sich zu hohen Polymeren kondensieren lassen. Diese wurden als «anorganischer Kautschuk» bezeichnet, sind aber wenig beständig. Die Angaben über Silicium-Stickstoff-Verbindungen widersprechen sich noch. Von den Stickstoffwasserstoffen werden Hydroxylamin (HONH_2) und Hydrazin ($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$) besprochen. Jenes wird heute durch Hydrolyse von Nitroparaffinen billiger erhalten als früher. Hydrazin wurde von den Deutschen als Raketenbrennstoff hergestellt, dürfte aber bei niedrigem Herstellungspreis auch zahlreiche Möglichkeiten in der chemischen Industrie haben.

CH. SCHWEIZER

661.41... *Korrosion durch Chlor und Chlorwasserstoff bei hohen Temperaturen*. M. H. BROWN, W. B. DELONG, J. R. AULD, Ind. Eng. Chem. **39**, 839—44 (1947). — Bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von Feuchtigkeit sind HCl und Cl verhältnismäßig indifferent, so daß sie in Gußeisen oder Stahl gehandhabt werden können. Anders verhält es sich bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und bei höheren Temperaturen. Bei diesen haben sich Ni und stark Ni-haltige Legierungen am widerstandsfähigsten erwiesen. Gegenüber trockenem HCl waren Pt und Au bei höherer Temperatur widerstandsfähiger als Ni, nicht aber gegenüber trockenem Cl.

CH. SCHWEIZER

Metallurgie / Métallurgie

669.01... *Eine Methode zur Metallgewinnung*. R. LAUTHE, A. MOUTET, Bull. Soc. Chim. France **237**—9 (1947); Ref. Chem. Abstr. **41**, 5827 (1947). — CaC_2 eignet sich sehr gut zur Gewinnung von Metallen aus ihren Sulfiden, weniger gut zur Reduktion von Oxiden, Carbonaten und Chloriden. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Ammoniumchromate,

-molybdate, -wolframate, -vanadate und -uranate können ebenfalls auf diese Weise reduziert werden. Die Reduktion wird am besten im Vakuum vorgenommen, besonders wenn es sich um ein flüchtiges Metall handelt. Die Ausbeuten liegen gewöhnlich über 75 % und erreichen in manchen Fällen über 90 %. Die Reinheit ist verschieden, jedoch meistens auch über 90 %. Die Verunreinigungen bestehen vorwiegend aus Graphiteinschlüssen und Carbiden.

F. J. KING / CH. SCHWEIZER

669.1... *Galvanischer Schutz von Eisen durch Anbringen von Magnesium-Platten*. B. J. C. RACLOT, Métaux et Corrosion **22**, 28—30 (1947). — Zum Schutz der im Erdboden verlegten eisernen Kanalisationsrohre wird in einigem Abstand davon ein Mg-Barren in den Boden eingelassen und durch einen isolierten Draht mit der zu schützenden Leitung verbunden. Das Mg wird dabei zur Lösungsanode eines galvanischen Elements und wird allmählich aufgebraucht. Der Boden in einigem Umkreis vom Mg wird mit Salzlösung oder Calciumsulfat getränkt, wobei Sägespäne, Kaolin, Al-Gel oder ähnliche Stoffe zum Feuchthalten dienen. In sauren oder alkalischen Böden können noch Puffersubstanzen zugesetzt werden, weil die Wirksamkeit der Mg-Anoden bei annähernd neutraler Reaktion am besten ist. Anoden aus Mg-Al-Zn-Legierung sind besser als solche aus Rein-Mg; Zink ist weniger wirksam.

A. KOLLER

669.71... *Herstellung von Tonerde aus Lehm nach einem abgeänderten PEDERSEN-Verfahren*. T. P. HIGNETT, Ind. Eng. Chem. **39**, 1052—60 (1947). — Die Tennessee Valley Authority hatte in einer Versuchsanlage mit einer Tageskapazität von 140 kg ein Verfahren entwickelt zur Herstellung von Tonerde aus Lehm, ähnlich wie beim PEDERSEN-Verfahren. Der Lehm wird in passendem Verhältnis mit Kalkstein vermischt und nach dem Brikettieren im Drehofen gesintert. Es bildet sich Ca-Aluminat, aus dem mit Natrium-Carbonat-Bicarbonat-Lösung die Tonerde ausgelaut wird; der unlösliche Rückstand wird durch rotierende Vakuumfilter zurückgehalten. Aus der Na-Aluminat-Lösung wird mit CO_2 die Tonerde ausgeflockt, die Na-Carbonat-Lösung wird im Kreislauf zurückgeführt. Die Versuchsanlage, Einrichtungen und Arbeitsweise werden näher beschrieben. Die Anlage stand während zwei Monaten kontinuierlich in Betrieb.

A. KOLLER

669.71... *Alclad 3 S (für Rohre)*. — Ind. Eng. Chem. **39**, 94 A (1947). — Die Alcoa bringt seit einiger Zeit Rohre aus Al-Mn-Legierung 3 S in den Handel, die innen mit Al-Zn-Legierung 72 S (Al mit 1 % Zn) ausgekleidet sind. Die Al-Zn-Legierung wird dabei zur Lösungskathode und schützt so das 3 S-Rohr gegen chemischen Angriff. Die Alclad-3 S-Rohre ergeben einen guten Wärmeübergang und zeichnen sich aus durch ihre Beständigkeit gegen Chemikalien verschiedenster Art. Sie werden deshalb mit gutem Erfolg verwendet zur Herstellung von Leitungen, Wärmeaustauschern usw. in chemischen Fabriken und verwandten Betrieben. In einigen Fällen war die Lebensdauer von Kondensatorrohren aus Alclad 3 S bis zu zehnmal größer als bei gewöhnlichen 3 S-Rohren.

A. KOLLER

**Allgemeine organische Industrien
Industries organiques générales**

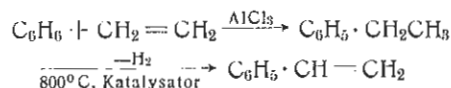
661.715... *Sintesi del butadiene da alcool etilico. Considerazioni termodinamiche e comportamento specifico dei catalizzatori*. G. NATTA, R. RIGAMONTI, Chim. e Ind. **29**, 195—200 (1947). — Es ist in esame die preparatione del butadiene dall'alcool etilico (Chimia **1**, 152—3, 1947) con catalizzatori misti, formati da una parte disidratante ed una deidrogenante. Alcune considerazioni sulla natura di tali catalizzatori portano alla conclusione che essi debbano possedere anche una terza funzione, conden-

sante, per favorire la formazione di composti C_4 da composti C_3 . Questa funzione condensante è fornita prevalentemente da ossidi basici. Tra i catalizzatori esaminati quello che ha dato le rese migliori è costituito da silice (componente disidratante) e magnesia (componente deidrogenante e condensante) nel rapporto 2 : 3. Prove di aggiunte varie a tale catalizzatore hanno dimostrato che la silice può essere parzialmente sostituita da altri agenti disidratanti (allumina) senza diminuire la resa. L'aggiunta di piccole quantità di ossido di cromo attiva tale catalizzatore migliorando le rese in butadiene. Col catalizzatore silice-magnesia, preparato con particolari cautele, in modo da impedire la salificazione dei due componenti, si sono raggiunte rese del 60 % sul teorico. CH. SCHWEIZER

661.727... *Formaldehyd aus Trioxan*. J. F. WALKER, A. F. CHADWICK, Ind. Eng. Chem. **39**, 974—7 (1947). — Gegenüber dem monomeren wässrigen Formaldehyd und dem polymeren wasserhaltigen Paraformaldehyd hat das Trioxan, das zyklische Trimere des Formaldehyds, den Vorteil, in den meisten organischen Lösungsmitteln und Reagenzien löslich zu sein, kein Wasser zu enthalten und einen angenehmen Geruch zu besitzen (so daß es keine besondern Ansprüche an die Ventilation stellt). Es ist auch nicht sehr giftig. Außerdem kann seine Reaktionsgeschwindigkeit als Formaldehyd durch die Verwendung von Säuredepolymerisationskatalysatoren kontrolliert werden. Trotzdem Trioxan teurer ist als die handelsüblichen Formen des Formaldehyds, wird es in manchen Fällen aus den erwähnten Gründen als Formaldehydquelle für synthetische Zwecke (wie Chloromethylierung, Gewinnung von Formalen, Kondensation mit Phenolen und Amiden und Synthese nach MANNICH) vorgezogen. Seine Verwendbarkeit hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der es depolymerisiert wird; in wässrigen Lösungen benötigt diese Depolymerisierung ziemlich hohe Konzentrationen starker Säuren, während in nichtwässrigem Milieu bedeutend geringere Säurekonzentrationen genügen. CH. SCHWEIZER

662.1/5... *Guanidinnitrat-Erzeugung unter Druck aus Dicyanamid und Ammoniumnitrat*. J. H. PADEN, K. C. MARTIN, R. C. SWAIN, Ind. Eng. Chem. **39**, 952—8 (1947). — Am Anfang des Krieges wurden von den Engländern große Mengen Nitroguanidin zur Herstellung von blitzlosem Schießpulver benötigt. Gewöhnlich geht man zu dessen Gewinnung von $CaCN_2$ oder seinem Dimeren, dem Dicyanamid, und NH_4NO_3 aus. Die Reaktion geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Von verschiedenen Verdünnungsmitteln zur Abschwächung der Wärmebildung hat sich flüssiges NH_3 am besten bewährt. Es hat allerdings den Nachteil, höheren Druck zu erzeugen, der sich aber innerhalb der technisch möglichen Grenzen bewegt. Gegenüber den Verfahren, bei denen ein Schmelzen eintritt oder Wasser als Verdünnungsmittel verwendet wird, hat das Verfahren mit flüssigem NH_3 den Vorteil leichterer Kontrollierbarkeit sowie höherer Ausbeute und größerer Reinheit des Produkts. Bei der Umsetzung scheinen eine große Anzahl von Reaktionen einzutreten. CH. SCHWEIZER

665.581... *Pyrolytische Dehydrogenierung von Äthylbenzol zu Styrol*. G. A. WEBB, B. B. CORSON, Ind. Eng. Chem. **39**, 1153—6 (1947). — Das für die Gewinnung von künstlichem Kautschuk (GR-S, Buna S) benötigte Styrol wird gewonnen, indem man zuerst Benzol und Äthylen nach FRIEDEL und CRAFTS zu Äthylbenzol umsetzt, aus welchem bisher H_2 durch Mischen mit Wasserdampf bei $800^\circ C$ in Gegenwart eines Bauxit-Katalysators abgespalten wurde (Ind. Eng. Chem. **34**, 1267, 1942):



Es wird nun gezeigt, daß bei dieser Temperatur die H_2 -Abspaltung auch ohne Wasserdampf und Katalysator vorgenommen werden kann. CH. SCHWEIZER

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

676.1... *Zellstoff aus Bambus — seine Fabrikation in Indochina*. L. PIATTI, Textil-Rdsch. **2**, 292—8, 330—40 (1947). — Bambus steht in heißen Gegenden in großen Mengen zur Verfügung und wächst auch sehr schnell wieder nach. Die Fabrikation von Zellstoff aus diesem Material bietet keinerlei technische Schwierigkeiten. Das so erhaltene Produkt weist gegenüber dem aus andern Ausgangsmaterialien gewisse Vorzüge auf; insbesondere für die Erzeugung von Edzellstoff ist Bambus sehr geeignet. CH. SCHWEIZER

667.18... *Vergleich zwischen gummierten und kunststoffbeschichteten Geweben für Wetterschutzbekleidung*. KIHREN, Textil-Rdsch. **2**, 371—80 (1947). — Unter «beschichteten» Geweben versteht man ganz allgemein Gewebe, die durch einen einseitigen oder auch doppelseitigen elastischen Aufstrich einer Dichtungsmasse geschlossen und dadurch absolut wasserundurchlässig geworden sind. Wenn die aufgestrichene Dichtungsmasse vorwiegend aus einer Kautschukschicht besteht, die zur Erhöhung ihrer Beständigkeit gegenüber Luft, Licht und den sonstigen Gebrauchseinflüssen kalt oder heiß vulkanisiert worden ist, spricht man von einer Gummierung. Besteht aber der Aufstrich aus einem in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten synthetisch hergestellten Kunststoff oder seiner wässrigen Dispersion, so handelt es sich um ein «kunststoffbeschichtetes» Gewebe. Trotz des großen Vorsprungs der Gummierungsindustrie halten die kunststoffbeschichteten Gewebe schon heute in vielfacher Hinsicht einen Vergleich mit den gummierten aus. Nach Freistellung geeigneter Lösungsmittel dürften die Eigenschaften der kunststoffbeschichteten Regenmäntel noch weiter verbessert werden können. CH. SCHWEIZER

676.2... *Melamin-Harze in der Papierfabrikation*. Papierfabrik Balsthal und Ciba AG., Textil-Rdsch. **2**, 403—11 (1947). — Die durch Kondensation von Melamin mit Formaldehyd erhaltenen Melamin-Harze eignen sich nicht nur zum Leimen von Holz (vgl. *Chimia* **1**, 172, 1947), sondern auch zum wesentlichen Erhöhen der Naßreißfestigkeit von Papier. Es wird die Verwendung von «Melamin-Harz Ciba 286» besprochen. CH. SCHWEIZER

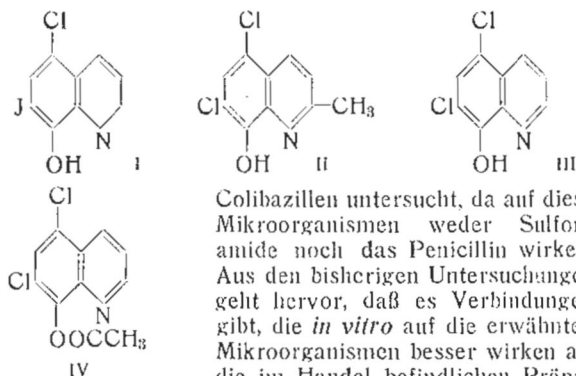
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.371... *Ein Beitrag zum Rheumaproblem*. A. F. LUCKHARDT, Schweiz. med. Wschr. **77**, 868—71 (1947). — Der «Rheumatismus» in seinen mannigfachen Formen, Ursachen und Folgeerscheinungen ist eine Volkskrankheit, deren Ausbreitung die Zahl anderer Erkrankungen, wie Tuberkulose, Krebs, Zuckerkrankheit, Herz- und Gefäßkrankungen, zusammengenommen weit übersteigt. Die allgemein bekannten Behandlungsmethoden, wie die hydrotherapeutische, elektrische und sonstige physikalische Therapie sowie die medikamentöse Behandlung mit Salicyl, Aminosäure, Goldpräparaten, Vitaminen, Drüsenstoffen, Proteinen usw., leisten in vielen Fällen Gutes, wenn sachgemäß und systematisch angewandt. Bessere Erfolge sollen aber mit «Cutivaccin Paul» erzielt werden, das aus einem aus Bazillen der Gruppe der Saprophyten hergestellten Extrakt («Saprophytin»), aus einem Eiweißstoffwechselprodukt von Tuberkelbazillen («Tuberculomucin»)

und aus einer «mitigierten» abgetöteten Pockenvakzine in einer Verdünnung von 1 : 1000 in Glycerin besteht. Später wurde dieser Mischung polyvalenter Bakterienextrakte noch ein kleiner Prozentsatz ATK hinzugefügt («Cutivaccin fortior»). Erfolge wurden damit sowohl bei der Behandlung der chronischen Arthritis als auch bei bestimmten Formen von Rheumatismus, von Ischias, Neuralgie, Myalgie usw. erzielt.

CH. SCHWEIZER

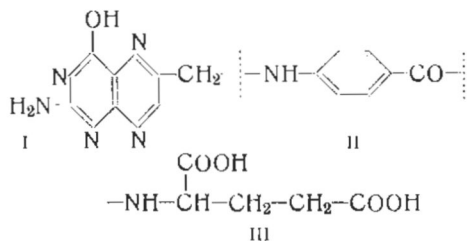
615.31 ... Weitere Untersuchungen über die Wirkung von Chinolinderivaten auf pathogene Mikroorganismen *in vitro*. W. JADASSOHN, E. PFANNER, W. HAUSMANN, Schweiz. med. Wschr. 77, 987—9 (1947). — Es wurde die Wirkung von 8-Oxychinolinderivaten auf Staphylokokken, Pilze und



Colibazillen untersucht, da auf diese Mikroorganismen weder Sulfonamide noch das Penicillin wirken. Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß es Verbindungen gibt, die *in vitro* auf die erwähnten Mikroorganismen besser wirken als die im Handel befindlichen Präparate «Vioform» (I), «Sterosan» (II) und «Permin» (III). Für Staphylokokken und Colibazillen ist das beste bis jetzt hergestellte Präparat das 5,7-Dichlor-8-Acetoxychinolin (IV). Da es auf diese beiden Bakterienarten wirkt, ist es besonders für die Behandlung von Darminfektionen u. U. wichtig. Auf Pilze ist diese Substanz nur wenig wirksam.

CH. SCHWEIZER

577.16 ... De l'acide folique. J. BEGUIN, Pharm. Acta Hely. 22, 430—6 (1947). — Il y a deux ans que SPIES et ses collaborateurs rapportaient les premiers succès thérapeutiques dans le traitement de certaines anémies avec l'acide folique isolée des feuilles (— foliae) d'épinard et d'autres végétaux. Plus tard on en trouva dans les levures, le foie, mais les quantités que l'on pouvait extraire de ces différentes sources restaient très faibles. AGNIER et quelques collaborateurs réussirent à obtenir par synthèse cette vitamine appartenant au complexe B nommée vitamine Bc ou B'. Sa formule développée montre trois groupes: le groupe ptéridine, pigment qui donne aux écailles de poissons ou aux ailes de papillons des colorations remarquables (I), le groupe de l'acide p-aminobenzoïque dont on ne connaissait encore aucun dérivé naturel (II) et le groupe de l'acide glutamique (III).



L'auteur insiste sur le fait que cette nouvelle vitamine n'agit favorablement que dans les anémies hyperchromes macrocytaires. Dans les anémies hémolytiques, aplastiques, achrestiques, les leucémies, l'agranulocytose on ne nota que des échecs (comme avec le foie d'ailleres).

CH. SCHWEIZER

577.16 ... Vorläufige Mitteilung über den Folsäuregehalt gewisser Nahrungsmittel. O. E. OLSEN, R. H. BURRIS, C. A.

ELVEHJEM, J. Amer. Dietetic Ass. 23, 200—3 (1947); Ref. Chem. Abstr. 41, 5642 (1947). — Der Folsäuregehalt war: 1. sehr hoch bei frischen tiefgrünen Blättergemüsen und Leber; 2. hoch bei frischen grünen Gemüsen, Blumenkohl und Nieren; 3. mittel bei Rindfleisch, Kalbfleisch und trockenen Frühstückspräparaten aus Weizen; 4. niedrig bei Wurzelgemüsen, Tomaten, Gurken, hellgrünen Blattgemüsen, Bananen, Schweinefleisch, Schinken, Schafffleisch, Käse, Milch, trockenen Frühstückspräparaten aus Reis und Mais sowie bei vielen Konserven. Verluste an Vitaminen Bc waren beträchtlich, wenn Gemüse bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde, gering dagegen im Kühlschrank oder in Eis. Es wird auch über den Einfluß verschiedener Behandlungsverfahren auf den Vitamin-Bc-Gehalt von Nahrungsmitteln gesprochen.

W. B. ESSELEN jr. / CH. SCHWEIZER

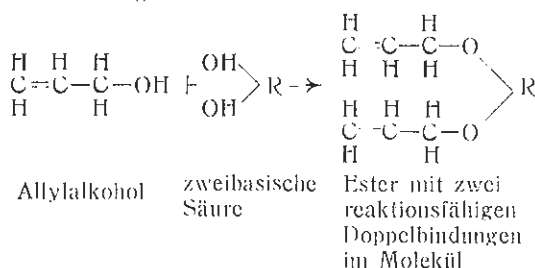
Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

679.5 ... Neue Kunststoffe auf der Basis ungesättigter Polyester. F. HELD, Neue Zürcher Ztg., Beilage Technik, Nr. 1703, 3. 9. 1947. — Bekanntlich beruht die Herstellung von rein synthetischen Kunststoffen auf dem Aneinanderknüpfen kleiner Moleküle zu Makromolekülen. Je nach Art der Verknüpfung unterscheidet man thermoplastische (thermoplastic) und härtbare (thermosetting) Kunststoffe (resins). Die ungesättigten Polyesterharze gehören zur Klasse der härtbaren Kunststoffe. Sie unterscheiden sich aber von den klassischen härtbaren Typen dadurch, daß die Härtung durch eine Polymerisationsreaktion, d. h. ohne Abspaltung von Zwischenprodukten, erfolgt. Die Unterschiede im Reaktionsverlauf sind in nachstehender Tabelle schematisch dargestellt.

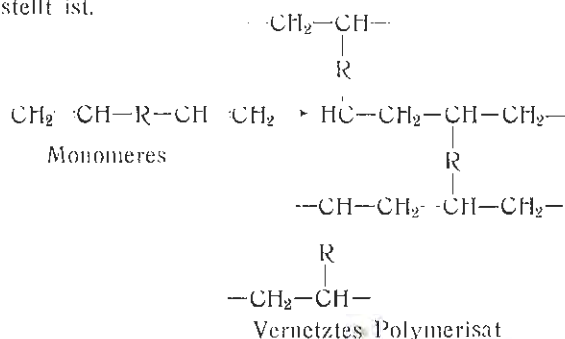
Tabelle über die Bildung von Polykondensaten und vernetzten Polymerisaten

Härtbare Kunststoffe vom Typus der Polykondensate (Phenolharz und Melaminharz)			
Niedermolekulare Ausgangsstoffe, z. B. Phenol und Formaldehyd	+	Wärme und Katalysator	→
Vorkondensation			
Vorkondensat meist fest, schmelzbar, löslich	+	Wärme und Druck	→
Endkondensation			
Ausgehärteter Kunststoff unschmelzbar, unlöslich	+	Niedermolekulare Reaktionsprodukte	
Vernetztes Polykondensat			
Härtbare Kunststoffe vom Typus der vernetzten Polymerisate (ungesättigte Polyester-Harze)			
Niedermolekulare Ausgangsstoffe, z. B. Allylalkohol Phtalsäure	+	Wärme und Katalysator	→
Vorkondensation (Veresterung)			
Vorkondensat flüssig, löslich	+	Katalysator und Wärme	→
Polymerisation			Ausgehärteter Kunststoff unschmelzbar, unlöslich
		Vernetztes Polymerisat	

Die Zahl der Ausgangsmaterialien zur Herstellung der flüssigen Vorkondensate ist sehr groß. Es können einerseits gesättigte, mehrwertige Alkohole mit ungesättigten mehrwertigen Säuren oder aber ungesättigte mehrwertige Alkohole mit gesättigten mehrwertigen Säuren verestert werden. Wesentlich ist, daß bei der Veresterung Produkte entstehen, die pro Molekül zwei oder mehr polymerisationsfähige Doppelbindungen enthalten. Ein Beispiel für die Herstellung eines ungesättigten Polyesterharzes ist nachstehend dargestellt:



Die Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung derartiger ungesättigter Ester sind sehr groß und es ist daher möglich, Produkte mit ganz speziellen Eigenschaften herzustellen. Die Vorkondensate bilden das Ausgangsmaterial für die Herstellung der fertigen Werkstoffe. Es sind meist flüssige bis salbenartige Massen, die in dieser Form den verarbeitenden Industrien geliefert werden. Durch Erwärmen auf etwa 40° C zeigen die Polyester ungefähr die Viskosität eines Spindelöls. Die Härtung dieser Produkte zu unlöslichen, unsmelzbaren Massen erfolgt auf dem Wege der Polymerisation, analog wie bei der Synthese der meisten thermoplastischen Kunststoffe. Weil nun aber pro Molekül mehr als eine reaktionsfähige Doppelbindung vorhanden ist, erfolgt die Verknüpfung nicht nur in einer Richtung, sondern räumlich, wie es hier schematisch dargestellt ist.



Dabei entstehen strukturell ähnliche Körper wie bei den klassisch härtbaren Kunststoffen, mit dem Unterschied, daß bei der Härtung keine niedermolekularen Zwischenprodukte abgespalten werden. Dies bedingt, daß bei der Härtung der Reinharze kein Druck angewendet werden muß, bei der Härtung gefüllter Harze oder geschichteter

Materialien nur so viel Druck, daß die nötige Verdichtung erreicht wird. Es werden noch die Verarbeitung und Verwendung dieser Kunststoffe besprochen.

CH. SCHWEIZER

679.5... *Phlobaphene als Weichmachungsmittel*. V. F. YARSLLEY, *Times Rev. Ind.* 1, Nr. 7, 47 (1947). — Phlobaphene wurden kürzlich durch Pyrolyse von Kiefernrinde und nachfolgende Reinigung durch Fraktionieren erhalten. Sie stellen Brenzcatechinester verschiedener gesättigter und ungesättigter aliphatischer Säuren dar. Ihre physikalischen Eigenschaften machen sie als Weichmachungsmittel plastischer Stoffe anstelle von Ricinusöl, Alkyden und Phthalsäureestern in hohem Maße geeignet. Damit wäre also eine Verwertung für die reichlich abfallenden Baumrinden gefunden. Mit Phenolharzen scheinen die Phlobaphene und einige ihrer Derivate bei höheren Temperaturen chemische Umsetzungen einzugehen.

CH. SCHWEIZER

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

664.6... *Verhindern des Altbackenwerdens von Brot*. R. L. K. *Ind. Eng. Chem.* 39, A, 10—2 (1947). — Es ist bekannt, daß das die Entquellung des Stärkekugels verhindernde KCNS auch das Altbackenwerden der Brotkrume verhindert (*Mitt. Lebensm. Hyg.* 21, 1—27, 1930). Trotzdem Rhodanide nicht körperfremd sind (Zahnschmelz), wurden wegen der Giftigkeit dieser Salze keine weiteren Versuche zur praktischen Anwendbarkeit unternommen. Nun wurde im Polyoxyäthylenstearat (erhalten durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Stearinsäure) ein ungiftiges Produkt gefunden, das bei einem auf Mehl berechneten Zusatz von 0,5 bis 1 % das Brot während mehrerer Tagen frisch erhält. Dieses Stearat enthält auf ein Molekül Stearinsäure etwa 8 Oxyäthylengruppen.

CH. SCHWEIZER

664.85... *L'équipement moderne en confiserie*. P. LERAILLEZ, *Ind. Agric. Aliment.* 64, 189—93 (1947). — Pour obtenir une confiture de qualité, la cuisson doit se faire ou bien en petites bassines d'une capacité de 50 kg. au maximum (on en parle même de 500 g. pour les confitures de luxe, C. S.), ou bien sous vide partiel dans des cuiseurs de 50—600 kg. Le chauffage se fait dans les deux cas par la vapeur indirecte. Chez les cuiseurs, l'eau évaporée est condensée et mesurée, afin de contrôler l'état de la cuisson de la confiture. Pour la construction des bassines et des cuiseurs, le cuivre est de plus en plus abandonné pour l'acier inoxydable. Si celui-ci a le désavantage d'avoir une conductibilité plus faible que le cuivre, il présente les avantages d'une résistance mécanique plus grande, d'être inattaquable aux acides organiques, de ne donner pas le goût métallique et de n'oxyder pas certaines substances des fruits, telle la vitamine C. L'article se termine par la description d'une installation type d'une fabrique de confiture.

CH. SCHWEIZER

Economie Wirtschaft Economia

Wir sind der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie zu großem Dank verpflichtet, daß sie sich auf unsere Anfrage hin bereit erklärte, an dieser Stelle regelmäßig über die Aspekte der schweizerischen Chemie-Wirtschaft und ihre Zusammenhänge mit dem Ausland zu berichten.

Redaktion

Die schweiz. chemische Industrie im Jahre 1947

Wenn wir uns anschicken, künftig alle zwei Monate in der *Chimia* kurz über die wirtschaftlichen Fragen zu berichten, die unsere chemische Industrie besonders interessieren, beginnen wir wohl am besten mit einem kurzen Rückblick auf das abgelaufene Jahr.

In organisatorischer Beziehung konnte zur allseitigen Genugtuung ein fast vollständiger Abbau der kriegswirtschaftlichen Stellen stattfinden. Die Sektion für Chemie und Pharmazeutika wurde — bis auf die nun direkt dem KIAA unterstellte Gruppe Seifenrationierung — aufgelöst, und auch das Schweizerische Chemie-Syndikat beendete seine schon im Vorjahr begonnene Liquidation. Dadurch gewann die Wirtschaft nach langen Jahren der Lenkungs- und Verteilungsmaßnahmen ihre Handlungsfreiheit beim Import und der Produktion fast vollständig wieder zurück. Diese Freiheit bedeutet zwar in manchen Fällen auch den Wegfall eines bisherigen Schutzes, doch sind sich Industrie und Handel wohl bewußt, daß sie mit dem Wiedereintritt in ihre Rechte auch die Pflichten zu übernehmen haben, die sich daraus ergeben.

Das Ende der Kriegswirtschaft bedeutete aber nicht auch das Ende der Schwierigkeiten in der Versorgungs- und namentlich in der Absatzpolitik der chemischen Industrie. Kann man im großen und ganzen sagen, daß die Findeckung mit den wichtigsten Roh- und Hilfsstoffen keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bereitet, so ist andererseits festzustellen, daß der Absatz der Fertigprodukte im Ausland nur teilweise zu befriedigen vermag. Zwar besteht nach schweizerischen Erzeugnissen eine außerordentliche Nachfrage, und zwar ganz besonders für Produkte, die zu Wiederaufbauzwecken Verwendung finden können. Der Befriedigung dieses ausgesprochenen Warenhungers des Auslands sind aber Grenzen gezogen, weil die schweizerischen Exporte durch Gegenleistungen oder Zahlungen des Vertragspartners ausgeglichen werden müssen. Liefer- oder Devisenschwierigkeiten der anderen Länder haben die Schweiz gezwungen, ihre Exporte zu überwachen und zu beschränken, sollte nicht unsere eigene Zahlungsbilanz in Unordnung geraten. Während sich mit einzelnen Ländern trotz dieser Kontingentierung der Warenverkehr in einer erfreulichen Größenordnung abspielt, genügen bei andern die verfügbaren Mengen nur zur Befriedigung eines Bruchteiles der schweizerischen Exportwünsche. In dieser Lage befinden wir uns speziell gegenüber dem Sterlinggebiet und Schweden. Die bei diesen Ländern drastischen Reduktionen der schweizerischen Exporte werden um so mehr bedauert, als es sich bei beiden um sehr gute Abnehmer der schweizerischen Industrie handelte, mit denen früher ein weitgehend freier Waren- und Zahlungsverkehr die Regel bildete. Ganz besonderen Schwierigkeiten begegnen die Exporte von Produkten, die nicht zu den lebenswichtigen Erzeugnissen gehören, weil die ausländischen Behörden bei

der Erteilung der nötigen Bewilligungen und der Freigabe der Zahlungsmittel außerordentlich zurückhaltend sind.

Auf dem Weltmarkt stellt sich die internationale Konkurrenz allmählich wieder ein. Ihr zu begegnen war — nicht wegen der Qualitäts-, sondern wegen der Preisfrage — nicht immer leicht. Damit rückt die Bedeutung der Exportpreiskalkulation in ihren sämtlichen Faktoren immer stärker in den Vordergrund. Wenn auch im Ausland die Tage des «Kaufens um jeden Preis» bald gezählt sein dürften, so glaubt die schweizerische chemische Industrie dennoch, sie könne der bevorstehenden Auseinandersetzung mit Zuversicht entgegensehen. Dies allerdings nur unter der Voraussetzung, daß ihren Bedürfnissen und ihrer Bedeutung für die schweizerische Volkswirtschaft von seiten der Behörden und der Arbeitnehmerschaft das nötige Verständnis entgegengebracht wird. Die Positiva, auf die sich unsere Industrie im internationalen Wettbewerb stützen kann, sind der anerkannte Ruf ihrer Erzeugnisse und vor allem die von jeher intensiv geförderte Forschungstätigkeit.

Für das Verhältnis zwischen Arbeitgeber und Arbeitnehmer bedeutsam war der am 5. Dezember erfolgte Abschluß eines Gesamtarbeitsvertrages für die Basler chemische Industrie. Diese Vereinbarung kam nach längeren Verhandlungen zustande, an welchen der Verband Basler Chemischer Industrieller einerseits und die Vertreter von fünf Arbeitnehmerorganisationen andererseits teilnahmen. Der Vertrag ersetzt den Gesamtarbeitsvertrag, der am 1. Januar 1945 für drei Jahre in Kraft getreten war, und hat die gleiche Geltungsdauer. Er bringt den Arbeitnehmern erhöhte Grundlöhne und Dienstalterszulagen, einen vermehrten Kündigungsschutz und verbesserte Ferien. In einem gemeinsamen Communiqué der Vertragsparteien wird darauf hingewiesen, daß die Verhandlungen auf beiden Seiten mit ehrlichem Verständigungswillen geführt wurden. Es muß mit Genugtuung festgehalten werden, daß es in freien Verhandlungen wiederum gelungen ist, eine Lösung herbeizuführen, die für eine weitere Vertragsperiode den für den Arbeitgeber wie für den Arbeitnehmer gleich wichtigen sozialen Frieden im Zentrum der schweizerischen chemischen Industrie gewährleistet. Zweifellos wird auch der neue Basler Vertrag, gleich wie seine Vorgänger, auf den Abschluß weiterer Gesamtarbeits- oder Firmaverträge einen bestimmenden Einfluß ausüben.

Mitgeteilt vom Sekretariat der
Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte Juli 1947 (Fortsetzung)

Kl. 96 b, n^o 249932. 18. XI. 44. Procédé de traitement de surface en vue de les préparer à être lubrifiées. Compagnie Française de Raffinage, Paris. Priorité: France, 5. X. 43.

Kl. 112, Nr. 249958. 19. III. 43. Elektronen aussendende Elektrode für elektrische Entladungsröhren. N. V. Philips' Gloeilampfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 21. III. 42.

Kl. 113, Nr. 249965. 28. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Kunstkohlenkörpern. Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.

Kl. 116 h Nr. 249970. 4. VI. 46. Verfahren zur Darstellung von Pyridyl-3-carbinol. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel.

Zusatzpatente

Kl. 36 p, Nr. 249997—250007 (244345—47). 23. V. 41. Verfahren zur Herstellung eines Benzolsulfonamidderivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Deutsches Reich, 23. V. 39.

Kl. 37 b, Nr. 250008 (243843). 12. XI. 43. Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 42, n^o 250009 (241213). 21. XII. 44. Procédé de fabrication d'engrais. Eduard Krebs & Co., Zurich. Priorité: France, 15. IV. 44.

Kl. 116 h, Nr. 250014 (244718). 7. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines Salzes eines p-Amino-benzolsulfonamidderivates. J. R. Geigy AG., Basel.

Erste Hälfte August 1947

Kl. 2 e, Nr. 250018. 16. II. 46. Dampfglocke zum Sterilisieren von Erde. Ernst Meister, Dachsen.

Kl. 5 b, Nr. 250024. 27. III. 46. Verfahren zum Verfestigen und Dichten von Bauwerken und Baugrund. Gebr. Brun Aktiengesellschaft Bauunternehmung Luzern, Luzern.

Kl. 12 a, Nr. 250033. 5. VI. 45. Verfahren zur Überführung von festem Brennmaterial in für die Verwertung geeigneten Zustand. Claes-Wilhelm Pilo, Chefingenieur, Stockholm.

Cl. 13 a, n° 250034. 15. VI. 45. Procédé pour la production de chaleur par combustibles solides, et appareil pour la mise en œuvre de ce procédé. Pierre-Georges Vicard, ingénieur, Lyon. Priorité: France, 29. VI. 44.

Kl. 18 a, Nr. 250051. 27. X. 44. Verfahren zum Entholzen von Bastfasern und Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. Gesellschaft für Chemische Werte Aktiengesellschaft, Glarus.

Kl. 24 d, Nr. 250059. 14. III. 46. Trockenschrank mit künstlicher Luftumwälzung. Aloys Huwyler, Zürich.

Kl. 24 e, Nr. 250061. 5. VII. 46. Reinigungsmittel. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 33 a, Nr. 250066. 3. IV. 44. Verfahren zur Herstellung von gesäuertem Malz. The Enzymic Malt Co. Ltd., Ipswich (Suffolk, Großbritannien).

Cl. 33 d, n° 250067. 10. VII. 45. Dispositif pour le traitement par la chaleur de liquides contenus dans des récipients. Etablissements G. Pepin Fils Aîné et Société du Filtre Gasquet, Bordeaux. Priorité: France, 26. II. 44.

Kl. 36 a, Nr. 250068. 17. IV. 45. Verfahren zur Kurzwegdestillation und Destillationsapparatur zur Ausübung dieses Verfahrens. Dr. Gustav Utzinger, Basel.

Kl. 36 d, Nr. 250069. 8. VI. 46. Filter für Flüssigkeiten oder Gase, insbesondere zum Reinigen von Öl. Gerrit van der Wiele, Fabrikant, Beverwijk (Niederlande). Priorität: Niederlande, 2. I. 46.

Kl. 36 e, Nr. 250070. 19. VI. 43. Ein stückiges bzw. körniges Adsorptionsmittel enthaltender Adsorber mit Vorrichtung zum Austragen des Adsorptionsmittels. Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur.

Kl. 36 i, Nr. 250071. 27. VI. 46. Verfahren zur Reinigung von rohen, durch Chlorieren oxydischer Erze erhaltenen, flüchtigen Metallchloriden. Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle.

Kl. 36 o, Nr. 250072. 24. V. 46. Verfahren und Apparatur zur Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Ed. Krebs & Co., Zürich.

Kl. 37 b, Nr. 250073. 6. XI. 40. Verfahren zur Darstellung eines neuen Farbstoffes der Anthrachinonreihe. Sandoz AG., Basel.

Kl. 37 f, Nr. 250074. 9. III. 46. Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffes. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 5. V. 44.

Kl. 41, Nr. 250075. 7. IX. 45. Polymerisationsverfahren. The Firestone Tire & Rubber Company, Akron (Ohio, Ver. St. v. A.). Priorität: Ver. St. v. A., 8. IX. 44.

Kl. 41, Nr. 250076. 8. IV. 46. Verfahren zur Herstellung von Leichtwerkstoffen mit korkähnlichen Eigenschaften. Hans Holzach, Ing.-Chem., Dietikon.

Kl. 42, Nr. 250078. 6. VII. 46. Verfahren zum Neutralisieren von Calciumnitrat-Lösungen oder -Schmelzen mit einem Gehalt an sauren Phosphaten. De Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelende voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerlen. Priorität: Niederlande, 12. VI. 45.

Kl. 61, Nr. 250099. 17. XII. 45. Klein-Thermostat. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 67, Nr. 250103. 19. XI. 45. Elektrothermische Einrichtung zur Erhitzung von Gasen. Fritz Bächler, dipl. Ingenieur, Liebfeld bei Bern.

Kl. 76, Nr. 250118. 17. VII. 46. Verfahren zur Herstellung von Leichtmetallkörpern und nach diesem Verfahren hergestellter Körper. Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.

Kl. 78 a, Nr. 250119. 29. V. 46. Gießerei-Ofen. Ernest Arber, Lausanne-Pully.

Kl. 79 m, Nr. 250129. 13. IV. 45. Vorrichtung zur Herstellung von Formstücken aus Metallpulver. Crown Fastener Corporation, Warren (Ver. St. v. A.).

Kl. 81, Nr. 250135. 29. III. 45. Verfahren zur Herstellung von Kunstharzgegenständen, deren Oberfläche mit Drucken, Färbungen, Zeichnungen usw. versehen ist. Leopold Rado, Whitehaven (Cumberland, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 1. X. 43.

Kl. 92, Nr. 250146. 23. V. 46. Spritzapparat zum Spritzen von dickflüssigen Materialien. Henri Moll und Hugo Mini, beide in Bern.

Kl. 99 a, Nr. 250168. 6. XI. 45. Presse. Samuel Meisels Mezöfi, Zürich.

Cl. 99 b, n° 250169. 17. XII. 45. Machine pour former des objets par compression à partir d'une matière pulvérulente. Henry-Manners Kerfoot, Buxton (Comté de Derby, Grande-Bretagne).

Kl. 116 c, Nr. 250212. 10. IX. 45. Verfahren zum Aufbewahren von mit Penicillin bzw. einem Salz desselben imprägnierten, trockenen chirurgischen Verbänden. Herts Pharmaceuticals Limited, und Roche Products Limited, Welwyn Garden City, Hertfordshire (Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 14. IX. 44.

Kl. 116 h, Nr. 250213. 30. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung von 1-Äthyl-2-(p-acetoxy-phenyl)-3-methyl-5-acetoxy-inden. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Schweden, 20. XI. 44.

Kl. 116 h, Nr. 250214. 30. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung von 1-Äthyl-2-(p-acetoxy-phenyl)-3-methyl-5-acetoxy-inden. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Schweden, 20. XI. 44.

Kl. 116 h, Nr. 250215. 30. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung von 1-Methyl-2-(p-oxy-phenyl)-3-äthyl-6-oxy-indan. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Schweden, 20. XI. 44.

Kl. 116 h, Nr. 250216. 3. X. 46. Verfahren zur Herstellung von für die Behandlung von Schleimhäuten geeigneten Salben. Walter Baumann, Zürich.

Cl. 116 i, n° 250217. 18. I. 46. Ozonateur. Abel Froidevaux, Genève.

Kl. 121 b, Nr. 250228. 22. VI. 44. Verfahren und Vorrichtung zum Fernmessen von Temperaturen. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 10. III. 43.

Zusatzpatente

Kl. 36 o, Nr. 250266 (242835). 15. XI. 43. Verfahren zur Herstellung von 5-Brom-pentanon-2. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Kl. 37 b, Nr. 250267 (243337). 6. X. 43. Verfahren zur Herstellung eines neuen Anthrachinonfarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 9. X. 42 und 28. VII. 43.

Kl. 41, Nr. 250268 (245077). 21. V. 46. Verfahren zur Herstellung von Formartikeln, insbesondere Isolierplatten mit Hilfe von Sulfitcelluloseablauge. Dr. Tibor Holzer, Zürich.

Kl. 116 h, Nr. 250274 (244719). 30. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung von 1-Methyl-2-(p-acetoxy-phenyl)-3-äthyl-6-acetoxy-inden. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Schweden, 20. XI. 44.

Kl. 116 h, Nr. 250275 (244719). 30. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung von 1-Methyl-2-(p-propionoxyd-phenyl)-3-äthyl-6-propionoxy-inden. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Schweden, 20. XI. 44.

Zweite Hälfte August 1947

Kl. 2 e, Nr. 250284. 24. VI. 46. Apparat zum feinen Verteilen von pulverförmigem oder körnigem Material. Georg William Higgins, Pulborough, und Ernest James Allman, Chichester (Großbritannien).

Kl. 3 c, Nr. 250287. 19. VI. 45. Verfahren zur Herstellung von insektiziden künstlichen faser- oder flächenförmigen Gebilden. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 3 c, n° 250288. 2. VII. 45. Procédé de préparation d'un produit propre à former, par délayage avec de l'eau, une bouillie arsenicale. J. Delpech & ses Fils, Toulouse; et Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Lyon. Priorités: France, 5. V., 22. VI. 42, 4. I., 8. XII. 43, 14. III., 21. IV. 44 et 25. I. 45.

Kl. 4 a, n° 250289. 11. VII. 45. Procédé pour l'imperméabilisation de surfaces poreuses. Gilbert de Smet, Watermael-Bruxelles. Priorité: Belgique, 7. III. 44.

Kl. 4 a, Nr. 250291. 12. IX. 45. Verfahren zum Dichten von Gebäudewandfugen und nach dem Verfahren gedichtete Gebäudewandfuge. Dipl. Arch. ETH Hans Escher, Zürich.

Kl. 6 c, Nr. 250304. 5. IX. 46. Verfahren zur Kalttherstellung von bituminösen Oberflächen von Straßen, Plätzen usw. Wilhelm Steiner, Bern-Bümpliz.

Kl. 11 a, n° 250314. 15. XI. 44. Appareil pour la fabrication de fibres de verre. Algemeene Kunstvezel Maatschappij N. V., Nunspeet (Pays-Bas). Priorité: E.-U. d'Am., 29. IV. 40.

Kl. 11 a, Nr. 250315. 26. XI. 45. Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen und Läutern von Glas. Feuerungsbau AG., Zürich.

Kl. 12 b, n° 250316. 13. VII. 44. Corps combustible et procédé pour sa fabrication. Marcel Fracheboud, Castelmont, Le Mont sur Lausanne.

Kl. 15 c, Nr. 250322. 19. XI. 46. Vorrichtung zum maschinellen Auftragen von flüssigen bis pastenförmigen Substanzen auf eine Unterlage. Wilhelm Morath, dipl. Chemiker, Zürich.

Kl. 15 i, n° 250330. 5. IV. 45. Marmite à pression. Ekco Products Company, Chicago. Priorité: E.-U. d'Am., 5. IV. 44.

Kl. 17 b, Nr. 250336. 27. XII. 45. Verfahren zum büstenlosen Reinigen von Flaschen. Ernst Gfeller, Pratteln-Basel.

Kl. 17 b, n° 250337. 14. I. 46. Machine automatique à laver les bouteilles. G. Gangloff & Cie. Société à Responsabilité Limitée, Lyon. Priorité: France, 7. XII. 45.

Kl. 18 a, Nr. 250339. 12. VI. 46. Mundstück mit Düse, insbesondere zur Herstellung von Kunstseidenfäden und Verfahren zur Herstellung des Mundstückes. Julius Züblin, Ingenieur, Glarisegg bei Steckborn.

Kl. 34 b, n° 250359. 16. VIII. 44. Procédé de désulfitage à froid de denrées alimentaires conservées à l'anhydride sulfureux. Gabriel Duch, docteur ès sciences, Lyon.

Kl. 35 c, Nr. 250360. 30. V. 44. Filterkörper zum Entnikotinisieren von Tabakrauch. Dr. Hans Herzog, Freie Straße 85, Zürich.

Kl. 36 c, n° 250361. 22. V. 44. Procédé et appareil pour l'obtention continue de corps cristallisés formés par réaction chimique au sein d'un liquide. Solvay & Cie, Bruxelles. Priorité: Belgique, 31. VII. 43.

Kl. 36 e, Nr. 250362. 27. III. 46. Boden zum Inberührungbringen von Gasen und Flüssigkeiten für Rektifizier-, Wasch- und Reaktionskolonnen. F. & E. Kühni vorm. Hans und Fritz Kühni, Allschwil bei Basel.

Kl. 36 g, n° 250363. 28. VIII. 45. Dispositif pour le traitement continu de matières solides à l'aide de fluides. André Hérens, Paris. Priorité: France, 26. VII. 45.

Kl. 36 h, Nr. 250364. 19. XII. 45. Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung elektrolytischer Reduktionen. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 17. II. 44.

Kl. 36 i, n° 250365. 8. I. 46. Procédé de préparation de soufre colloïdal. Fernand-Frédéric Schwartz, Santiago (Chili).

Kl. 36 l, n° 250366. 25. VI. 45. Procédé et dispositif pour la décomposition des amalgames alcalins. Solvay & Cie, Bruxelles. Priorité: Belgique, 9. II. 44.

Kl. 36 m, n° 250367. 26. II. 46. Procédé et installation pour le traitement des bauxites, notamment des bauxites siliceuses et ferrugineuses. Ineo de Vecchis, Paris; et Oscar Ramuz, Enclos Laffoux, Montpellier (France). Priorité: France, 2. III. 45.

Kl. 36 n, Nr. 250368. 28. IX. 44. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Kupferverbindungen. Sirco AG., Zürich.

Kl. 36 n, Nr. 250369. 27. VI. 46. Verfahren zur Herstellung von reinen Metalloxyden. Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle.

Kl. 36 n, Nr. 250370. 27. VI. 46. Verfahren zur Herstellung gereinigter Metalloxyde. Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle.

Kl. 36 o, Nr. 250371. 26. VI. 44. Verfahren zur Herstellung von trockenem Acetylsulfanylchlorid. American Cyanamid Company, New York. Priorität: Ver. St. v. A., 5. I. 43.

Kl. 36 o, Nr. 250372. 10. I. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Oxyhydrophenanthren-Derivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 250373. 10. I. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Oxyhydrophenanthren-Derivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 250374. 18. X. 45. Verfahren zur Darstellung eines Zwischenproduktes. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 p, Nr. 250375. 24. VIII. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen therapeutisch verwendbaren Produktes. Galactina und Biontalz AG., Belp.

Kl. 39 b, Nr. 250378. 6. VII. 46. Verfahren zur Nitrierung von Toluol. De Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelende voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerlen (Niederlande). Priorität: Niederlande, 12. VI. 45.

Kl. 41, n° 250379. 14. VI. 45. Procédé de plastification. Compagnie Française de Raffinage, Société Anonyme, Paris. Priorité: France, 21. II. 44, 23. I. et 31. V. 45.

Kl. 42, Nr. 250380. 28. II. 45. Verfahren zur Herstellung von Nitrophosphaten in körniger Form. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.

Kl. 44 a, n° 250381. 26. XI. 45. Procédé pour la métallisation d'articles constitués par une masse poreuse non conductrice de l'électricité. Callender-Suchy Developments Limited et Charles Theodor Suchy, Londres. Priorités: Grande-Bretagne, 29. II. et 19. III. 44.

Kl. 44 b, Nr. 250383. 27. VI. 46. Mittel zum Entfernen von Schwermetallverbindungen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 45 d, Nr. 250384. 6. V. 44. Zum Leimen von Papier geeignetes Mittel. George Brainard Fowler, Springfield (Ver. St. v. A.). Prioritäten: Ver. St. v. A., 11. VI. und 14. VIII. 42.

Kl. 49 a, Nr. 250391. 28. IX. 44. Vorrichtung zur Führung eines dünnen Filmbandes. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 30. IX. 43.

Kl. 49 a, n° 250392. 6. II. 46. Dispositif d'entraînement par galets lisses de ruban en cellulose, entièrement ou partiellement régénérée. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Pays-Bas). Priorité: Belgique, 8. II. 45.

Kl. 62, Nr. 250405. 28. XI. 45. Einrichtung zur Prüfung der Verteilung der durch eine Düse zerstäubten Flüssigkeitsmenge. William Rede Hawthorne, South Farnborough (Hampshire) und John Ruskine Joyce, London. Priorität: Großbritannien, 29. VIII. 41.

Kl. 112, Nr. 250502. 10. V. 43. Verfahren zur Anfertigung von Röntgenaufnahmen und Einrichtung zur Durchführung

dieses Verfahrens. C. H. F. Müller Aktiengesellschaft, Hamburg-Fuhlsbüttel. Priorität: Deutsches Reich, 11. V. 42.

Kl. 112, Nr. 250506. 11. V. 44. Elektronenmikroskop mit magnetischen und elektro-statischen Linsen. Trüb, Täuber & Co. AG., Fabrik elektrischer Meßinstrumente und wissenschaftlicher Apparate, Zürich.

Kl. 116 h, Nr. 250522. 24. VI. 44. Verfahren zur Herstellung eines Wurmmittels. Max Hunziker, St. Gallen.

Kl. 116 h, Nr. 250523. 15. X. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen, therapeutisch wertvollen Naphthylidins. Therapeutic Research Corporation of Great Britain Limited, London. Priorität: Großbritannien, 21. IX. 44.

Kl. 116 h, Nr. 250524. 18. VII. 46. Verfahren zur Herstellung von Penicillinsalzen von Alkali- und Erdkalimetallen. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 19. VII. 45.

Kl. 116 i, no 250525. 30. VI. 43. Procédé de désinfection et installation pour sa mise en œuvre. Julien-Maurice Wydooghe, et François-Julien-Marie Heynderickx, Bruxelles. Priorität: Belgique, 4. III. 43.

Kl. 116 k, no 250526. 13. III. 46. Installation de dialyse, utilisable notamment pour la dialyse des liquides organiques. S.A.R.L. Endexmos, Paris. Priorität: France, 9. IV. 45.

Kl. 125 b, Nr. 250547. 25. I. 46. Behälter für Flüssigkeiten mit Ausguß- und Füllvorrichtung. Franz Wezel, Hätzingen (Glarus).

Erste Hälfte September 1947

Kl. 2 e, Nr. 150585. 15. XII. 45. Verfahren zur Behandlung von lebendem pflanzlichem Material. Koninklijke Industriele Maatschappij voorheen Noury & van der Lande N. V., Deventer (Niederlande). Priorität: Niederlande, 21. I. 44.

Kl. 14 d, Nr. 250604. 22. VII. 46. Verfahren zur Reinigung von Gas und Gasreiniger zur Ausübung des Verfahrens. Vokes Limited, Guildford (Surrey, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 5. IV. 44.

Kl. 15 b, Nr. 250605. 20. VIII. 46. Vorrichtung zum Zerkleinern von Eis. Hans Gehrig und Ernst Hofmann, beide in Lyb.

Kl. 15 l, no 250613. 22. I. 45. Bouilloire, notamment destinée à la cuisson du lait. Jules Deshayes, La Parrine, Figeac (Lot, France). Priorität: France, 3. XI. 43.

Kl. 15 l, Nr. 250616. 14. V. 46. Rührmaschine. Emil Gerstenecker, Zürich.

Kl. 15 l, Nr. 250617. 21. VI. 46. Rührvorrichtung. Marie Hartl-Kuhn, Brunnadern (St. Gallen).

Kl. 18 a, Nr. 250623. 14. III. 46. Verfahren- und Maschine zur Gewinnung der faserigen Anteile aus pflanzlichen Geweben. Dr. med. Paul Janosfia, Flachau (Salzburg, Österreich).

Kl. 18 a, Nr. 250624. 7. VI. 46. Spinnkopf für Kunstfäden. Ing. A. Maurer S.A., Bern.

Kl. 19 b, Nr. 250626. 22. VIII. 46. Verfahren und Vorrichtung zur Ermittlung des Stapeldiagramms von Faserstoffen. Zellweger AG. Apparate- und Maschinenfabriken Uster, Uster.

Kl. 24 a, Nr. 250633. 22. XII. 45. Farbstoffpräparat. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 24 f, Nr. 250635. 21. IV. 43. Maschine zum Teilen von aus einem thermoplastischen Cellulosederivat gewobenem Stoff in Streifen. Charles Clay & Sons, Limited, Luton (Bedfordshire, Großbritannien).

Kl. 31 b, Nr. 250649. 31. X. 45. Verfahren zur Herstellung von fleischhaltigen Nahrungsmitteln. Sven Olof Rosenqvist, Rotebro, und Sven Johan Tage Johansson, Stockholm (Schweden).

Kl. 32 d, Nr. 250650. 18. II. 46. Einrichtung zum Antreiben von Zuckerschleudern. Aktiengesellschaft vormals Skoda-werke in Pilsen, Prag.

Kl. 32 f, Nr. 250651. 30. I. 45. Verfahren zum Entfernen von wasserhaltigen, einen Kuchen bildenden Rückständen aus im untern Teil mit einem Filter versehenen geschlossenen Gefäßen, insbesondere aus Perkolatoren zum Verzuckern cellulosehaltigen Materials. Dipl.-Ing. Rudolf Fickemeyer, München.

Kl. 34 d, no 250652. 14. I. 46. Procédé pour la préparation d'extrait d'un produit torréfié. Karel Beijer, directeur, Groningen (Pays-Bas). Priorität: Pays-Bas, 21. I. 44.

Kl. 36 a, Nr. 250654. 31. III. 45. Thermisches Verfahren zum Trennen von Stoffen und Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 36 a, Nr. 250655. 21. XII. 45. Verfahren und Einrichtung zum Verdampfen der Trägerflüssigkeit bei zerstäubten Lösungen und Suspensionen. «Patelhold» Patentverwertungs- & Elektro-Holding AG., Glarus.

Kl. 36 i, Nr. 250656. 21. VI. 46. Elektrischer Ozonerzeuger. Adolf Brüderlin, Karl Meier und Herbert Mühleder, alle in Zürich.

Kl. 36 o, Nr. 250657. 17. X. 45. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Internationale Aktiengesellschaft für Gassynthesen, Vaduz.

Kl. 36 o, Nr. 250658. 19. VIII. 46. Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 250659. 8. X. 46. Verfahren zur Herstellung von Celluloseabkömmlingen. Textillaboratorium K. F. T., Budapest.

Kl. 36 p, Nr. 250660. 24. IX. 46. Verfahren zur Darstellung von 2-Amino-6-oxy-8-(oxymethyl)-pteridin. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 q, Nr. 250661. 12. XII. 44. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminsulfonatlösungen. Bata AG., Zlin (Tschoslowakei). Priorität: Deutsches Reich, 25. XI. 43.

Kl. 37 b, Nr. 250662. 18. IV. 42. Verfahren zur Herstellung eines Anthrachinonderivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 41, Nr. 250663. 17. IX. 45. Guttaperchaartige Komposition. Max Haefeli, Basel.

Kl. 48 k, Nr. 250671. 31. X. 45. Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbendruckern, deren Teilfarben durch Vermischen mit einem Deckfarbstoff unsichtbar gemacht sind. Aage Karl Villhelm Siems, Kopenhagen.

Kl. 49 c, Nr. 250672. 12. XII. 45. Verfahren und Vorrichtung zur automatischen Behandlung eines Filmbandes. Diebold Incorporated, Canton (Ohio, Ver. St. v. A.). Priorität: Ver. St. v. A., 28. X. 43.

Kl. 104 c, Nr. 250734. 15. IX. 44. Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen eines Kolbens mittels eines gasförmigen Kühlmittels. Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur.

Kl. 112, Nr. 250759. 7. IX. 45. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung einer Mehrzahl von Selenen. Standard Telephone und Radio AG., Zürich. Priorität: Ver. St. v. A., 11. IX. 43.

Kl. 112, Nr. 250760. 18. XII. 45. Verfahren zur Herstellung eines Selen-Überzuges. Standard Telephone und Radio AG., Zürich. Priorität: Ver. St. v. A., 18. XII. 44.

Kl. 116 h, Nr. 250770. 20. III. 44. Verfahren zur Darstellung eines basischen Esters einer 1-Aryl-cycloalkyl-I-carbonsäure. J. R. Geigy AG., Basel.

A. Ebert

Korrigenda

Im Referat über «Chemische Zusammensetzung und physiologische Wirkung von Zahnpasten» (Chimia 1, 233, 1947) muß es r. Sp., Z. 7, heißen «Tintenfischbein» anstatt «Tintenfischlein».

C. SCHWEIZER

Methodik und Anwendungen der Elektrophorese

VON E. WIEDEMANN

Chemisch-pharmazentisches Laboratorium «Sandoz» (Prof. Dr. A. STOLL), Basel¹

Die Elektrophorese, wie sie aus den führenden, seit 1937² mitgeteilten Untersuchungen von A. TISELIUS hervorgegangen ist, stellt eine in den letzten Jahren zu hoher Vollkommenheit entwickelte Methode dar, die es ermöglicht, Stoffe von großem bis sehr großem Molekulargewicht, sofern sie durch eine elektrische Ladung charakterisiert sind, in rohem oder gereinigtem Zustande zu trennen, quantitativ zu bestimmen und zu charakterisieren, ohne sie dabei zu verändern. Hierzu wird ihre Lösung unter passend gewählten und stationären Bedingungen der Wirkung eines elektrischen Feldes ausgesetzt. Die elektrisch geladenen Stoffteilchen bewegen sich dann entsprechend der Art und Größe ihrer Ladung und im allgemeinen unabhängig voneinander. Es hat sich gezeigt, daß auch bei sehr nahe verwandten Stoffen der Unterschied der Ladungen zumeist recht erheblich ist, so daß ein gegebenes elektrisches Feld fast immer recht verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten zur Folge hat. So sind mittels der Elektrophorese Unterscheidungen und Trennungen ermöglicht worden, die auf andere Weise nicht oder kaum auszuführen waren. Da die Eigenladungen und damit Wanderungsgeschwindigkeit und Wanderungsrichtung der in Frage kommenden Stoffe innerhalb ihres *pH*-Stabilitätsbereiches durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration des Milieus variierbar sind, ist es möglich, das Auflösungsvermögen der Elektrophorese durch *pH*-Variationen zu steigern. Auch die abermalige Wauderung elektrophoretisch abgetrennter Fraktionen unter Änderung der Wasserstoffionenkonzentration des Milieus kann diesem Zwecke dienen.

Als besonders gut geeignetes Objekt der Untersuchung war schon sehr bald die große und wichtige Körperklasse der Proteine und Proteide erkannt worden, nachdem H. PICTON und S. E. LINDER³ 1892 zur Feststellung gelangt waren, daß Hämoglobin, ein typisches Chromoprotein, in einem elektrischen Felde wandert. In der Tat liegen bei Proteinen und ihren

Verwandten die Verhältnisse infolge ihrer Wasser- bzw. Pufferlöslichkeit sowie ihrer mit dem *pH* des Milieus variablen Eigenladungen im allgemeinen recht günstig. Es gelang bald, durch Reihenversuche unter Änderung der Wasserstoffionenkonzentration des Milieus von wichtigen Proteinen, wie z. B. Ovalbumin, charakteristische *pH*-Beweglichkeitskurven zu erhalten⁴. Bei Proteinen, die umgeladen werden können, ohne auszuflocken (Albumine), durchläuft diese Kurve einen Beweglichkeitswert Null, nach W. B. HARDY⁵ also den isoelektrischen Punkt, dessen *pH*-Zahl eine für das betreffende Protein charakteristische Konstante darstellt. Sie ist später durch die Definition der Neigung der Beweglichkeitskurve am isoelektrischen Punkt, also den Wert $\frac{du}{d\text{pH}_0}$, verfeinert worden⁶.

Die Heranziehung der Elektrophorese zu den verschiedensten Untersuchungen, vorwiegend auf dem Gebiet der Proteinforschung, ist indessen jüngeren Datums. Sie wurde wesentlich gefördert durch den auf den Arbeiten von A. TISELIUS fußenden Ausbau der schlierenoptischen Beobachtungsmethode durch O. LAMM⁷, J. ST. L. PHILPOT⁸, L. G. LONGSWORTH⁹ und H. SVENSSON¹⁰, womit sich zusätzlich die quantitative Bestimmung der im Elektrophoreseversuch anwesenden hochmolekularen Stoffe mit großer Genauigkeit ermöglichen ließ. Damit war es gelungen, die Elektrophorese insbesondere auch zur Leitung und Kontrolle chemischer Methoden der Isolierung und Reindarstellung von Proteinen und Proteiden heranzuziehen, sowie quantitative Analysen von Proteingemischen, wie sie z. B. in Körperflüssigkeiten (Plasma usw.) vorliegen, auszuführen. Die erhebliche analytische Bedeutung der Elektrophorese spiegelte sich alsbald in einem enormen Anwachsen der diesbezüglichen Literatur wider, worauf noch zurückzukommen sein wird.

¹ A. TISELIUS, *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis* **4**, 7, No. 4 (1930).

² W. B. HARDY, *J. Physiol.* **24**, 288 (1899); **33**, 251 (1905).

³ Vgl. z. B.: THE SVEDBERG und KAI O. PEDERSEN, *Die Ultrazentrifuge*, Tab. 48, S. 368 ff., Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940.

⁴ O. LAMM, *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis* **10**, 6 (1937).

⁵ J. ST. L. PHILPOT, *Nature* **141**, 283 (1938).

⁶ L. G. LONGSWORTH, *Ann. Acad. Sci. (New York)* **39**, 105 (1939).

⁷ H. SVENSSON, *Koll.-Z.* **87**, 181 (1939); **90**, 141 (1940).

¹ Zum Teil nach zwei Vorträgen des Verfassers am 20. November 1946 vor der Naturforschenden, Chemischen und Medizinischen Gesellschaft Basel und am 16. Januar 1947 vor der Chemischen Gesellschaft, der Biochemischen Vereinigung und dem Ärzteverein Bern.

² A. TISELIUS, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 524 (1937); *Koll.-Z.* **83**, 129 (1938); *Svensk Kem. Tidskr.* **50**, 58 (1938); *Harvey Lectures* **35**, 37 (1939/40).

³ H. PICTON und S. E. LINDER, *J. Chem. Soc.* **61**, 148 (1892).

Zunächst sei bemerkt, daß es gegenwärtig möglich ist, in einem Elektrophoreseversuch von wenig mehr als einer Stunde Dauer mit etwa 100 mg eines Proteingemisches, das in 10–12 cm³ Puffer gelöst ist, eine Analyse durchzuführen, die mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0,5\%$ die Mengen der einzelnen unterscheidbaren Komponenten ergibt, wobei als weitere Angabe deren Beweglichkeitswerte mit noch höherer Sicherheit erhalten werden.

Im folgenden soll gezeigt werden, mit welchen Hilfsmitteln und auf welche Weise dieses Ergebnis erzielt wird. Anschließend sei kurz auf einige weitere Anwendungsmöglichkeiten der Elektrophorese eingegangen.

Die geforderte Konstanz aller Versuchsbedingungen (Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration, Stromstärke usw.) sowie die Notwendigkeit einer möglichst genauen Registrierung des Wanderungsvorganges der empfindlichen Grenzflächen von meist farblosen Stoffen im elektrischen Felde setzt eine recht weitgehende Durchbildung der apparativen Hilfsmittel voraus, wie sie verschiedentlich¹¹ vorgenommen worden ist. Die nachfolgende Abb. 1 zeigt die vom Verfasser 1946 konstruierte und seither im physikalisch-chemischen Laboratorium der Sandoz AG, Basel in Gebrauch stehende Elektrophorese-Apparatur¹².

Zwischen zwei starr miteinander verbundenen, in schwerer Ausführung gehaltenen Laboratoriumstischen ist ein Glas-Thermostat angeordnet, der vermittle der darunter sichtbaren, durch zwei elektrische Temperaturregler in Differentialschaltung gesteuerten Kühlmaschine sehr genau ($\pm 1/50^\circ$) auf der für die Versuche erforderlichen Temperatur der größten Dichte der Untersuchungslösung (etwa $+0,5$ bis $+2^\circ$) gehalten wird. In diesem Thermostaten findet das U-Rohr nach A. TISELIUS¹³ mit seinen Zusatzteilen Verwendung; die Form und Größe dieser Teile richtet sich nach der Art der auszuführenden Messung oder Trennung. In der nachfolgenden Abb. 2 ist eine dreiteilige Standard-Zelle mit den dazu passenden geschlossenen Elektrodengefäßen wiedergegeben, wie sie jetzt vorwiegend für analytische Bestimmungen benützt wird.

Die U-Röhre nach A. TISELIUS sind aus planparallelen Glasplatten aufgebaut und besitzen rechteckigen Querschnitt, um eine optisch einwandfreie Beobachtung und Registrierung der Versuche sowie eine gute Ableitung der JOULEschen Wärme zu ge-

währleisten. Entweder die untere Hälfte oder einer der Schenkel (einschließlich des Bodenteils) wird mit der Untersuchungslösung, also der Lösung der Proteine in Puffer, gefüllt, während der übrige Teil der Zelle sowie die Elektrodengefäße einschließlich der verbindenden Glasrohre mit reiner Pufferlösung, wie sie zum Lösen der Proteine diente, beschickt werden.

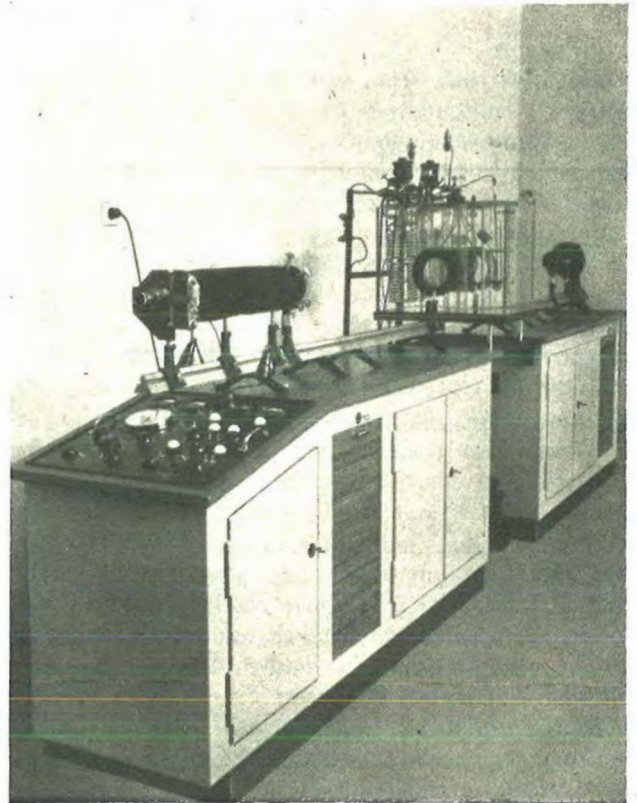


Abb. 1

Unterungslösung und Pufferlösung werden zunächst, durch Verschieben der Zellenabschnitte gegeneinander nach dem Einfüllen der Untersuchungslösung, getrennt gehalten, bis der Temperaturengleich im Thermostaten erreicht ist. Stellt man dann durch vorsichtiges Öffnen der Zelle mittels der kleinen Pumpen oder einer diesen entsprechenden mechanischen Einrichtung des Zellenhalters die Kommunikation her, so bilden sich zwei Grenzflächen zwischen Untersuchungslösung und Pufferlösung aus, deren Wanderungsgeschwindigkeit und Wanderungsrichtung nach Anlegen einer Gleichspannung in der Größenordnung von 100–200 Volt (bei analytischen Versuchen) an die beiden Elektroden aus Feinsilber mit Hilfe spezieller optischer Methoden verfolgt und aufgezeichnet wird. Der große Abstand zwischen Untersuchungslösung und Elektroden¹⁴ garantiert dabei die Aufrechterhaltung stationärer Milieubedingungen innerhalb des Wanderungsbereiches,

¹¹ In Schweden: Elektrophorese-Apparaturen nach TISELIUS-SVENSSON, hergestellt von L. K. B. Produkter, Stockholm; in England: nach A. S. MCFARLANE, hergestellt von Ad. Hilger, London; in den USA: nach L. G. LONGSWORTH, hergestellt von Klett Mfg. Co., New York; in der Schweiz: nach E. WIEDEMANN, hergestellt von Strübin & Co., Basel.

¹² Vgl. auch: E. WIEDEMANN, *Experientia* 3, 341 (1947).

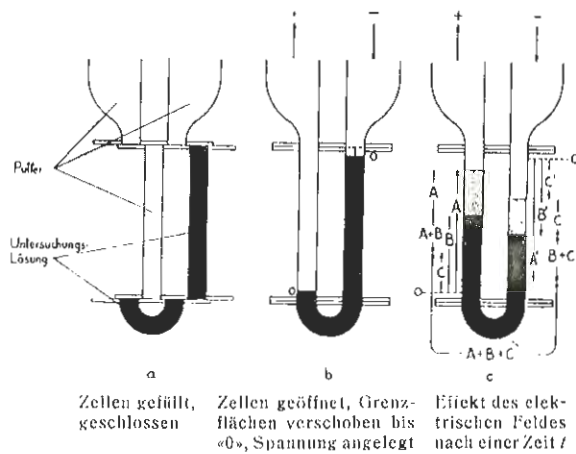
¹³ A. TISELIUS, *Trans. Faraday Soc.* 33, 524 (1937); *Koll.-Z.* 83, 129 (1938).

¹⁴ Vgl. W. PAULI und K. LANDSTEINER, *Verh. 25. Kongr. inn. Med.* S. 57 (1908).

sofern neben der Versuchstemperatur auch die Stromstärke genau konstant gehalten wird. Hierfür ist, da der Strom dem Netz entnommen wird, ein sehr gut stabilisierter Gleichrichter vorgesehen, der unter dem Schaltpult (vgl. Abb. 1) eingebaut ist und vermittle der links dort sichtbaren Drehknöpfe zu Beginn des Versuches auf die gewünschte Spannung und Stromstärke eingestellt wird. Die elektrischen Daten werden durch zwei Präzisionsmeßinstrumente angezeigt. Die Versuchszeit, deren Kenntnis zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit bzw. Beweglichkeit erforderlich ist, wird automatisch in Sekunden und auf eine Zehntelsekunde genau registriert. Diese Vervollkommnung der Hilfseinrichtungen gestattet dem Experimentator, während des Versuches seine volle Aufmerksamkeit den Vorgängen in der Zelle zuzuwenden.

Es sei bemerkt, daß der Thermostat einer ganz erschütterungsfreien Aufstellung bedarf, da die Grenzflächen der Lösungen mechanisch sehr empfindlich sind. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die Hilfseinrichtungen des Thermostaten (Kühl-schlangen, Rührmotoren usw.) ohne Berührung mit diesem darin aufzuhängen.

Der häufigste Fall der gleichsinnigen Wanderung eines Gemisches ist in der nachfolgenden Abb. 3 für drei Komponenten dargestellt. Abb. 3 a zeigt die gefüllte und durch seitliches Verschieben des unteren Zellenabschnitts geschlossene Zelle, Abb. 3 b die Zelle nach ihrer Öffnung und in Abb. 3 c ist der Effekt des elektrischen Feldes nach einer gewissen Zeit aufgezeichnet. Dadurch, daß sich die einzelnen Komponenten des Gemisches weitgehend unabhängig voneinander und hauptsächlich entsprechend ihrer verschiedenen großen Eigenladungen verschieden schnell be-



A b b. 3. Schematische Darstellung der gleichsinnigen Wanderung dreier Komponenten im elektrischen Feld

wegen, kommt eine entsprechende Schichtung und partielle Trennung zustande, so daß zumindest die schnellste und langsamste Komponente je zu einem Teil für sich allein erhalten werden können.

Die Beobachtung und Registrierung der Vorgänge in der Elektrophoresezelle ist nur dann ohne spezielle optische Einrichtungen möglich, wenn es sich um gefärbte Stoffe handelt. Sind die Substanzen aber ungefärbt, wie es bei Proteinen der Fall ist, so müssen besondere Vorkehrungen zur Sichtbarmachung der Grenzflächen getroffen werden. Von den beiden dafür in Betracht kommenden optischen Methoden, der interferometrischen und der Schlierenmethode, hat sich die letztere, obschon sie etwa viermal weniger empfindlich ist¹⁵, besonders gut den gegebenen Verhältnissen anpassen lassen, so daß heute alle Elektrophorese-Apparaturen damit ausgerüstet werden.

Die Schlierenmethode von A. TOEPLER¹⁶, die auf zwei von L. FOUCAULT¹⁷ angegebenen Prinzipien beruht, nützt den Umstand aus, daß die bei streifender Durchstrahlung von Grenzflächen, zufolge der dort gegebenen Brechungsindex-Änderung, gegen das dichtere Medium hin abgelenkten Strahlenbündel ausgeblendet werden können, so daß der Beobachter bei zweckmäßiger Anordnung des Strahlenganges und einer Blende die Grenzflächen als dunkle Querstreifen im hellen Bilde der Zelle sieht.

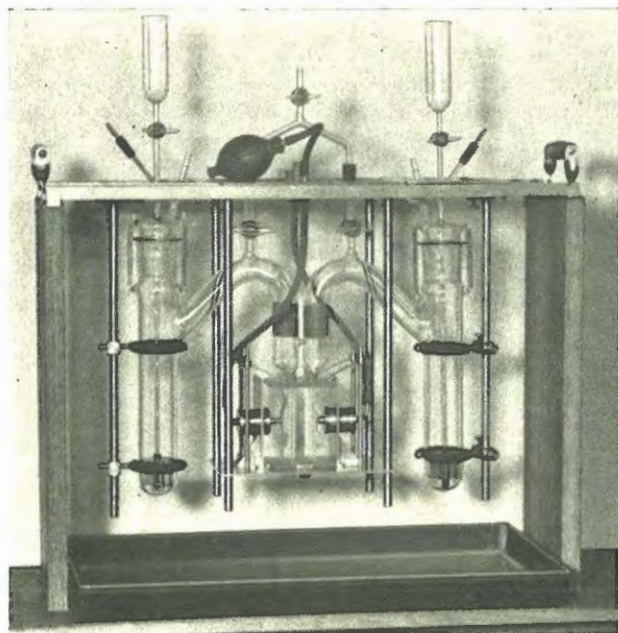
Praktische Anwendung findet diese ursprüngliche Abbildungsmethode für Brechungsindexgradienten¹⁸ indessen nicht mehr, weil es möglich war, ihre Leistungsfähigkeit durch einige geschickt gewählte Modifikationen noch erheblich zu steigern. Diese Modifikationen zielen dahin, den ganzen Verlauf jeder einzelnen Brechungsindexänderung, wie sie auf einer Konzentrationsänderung beruht und dieser proportional ist, zur Aufzeichnung zu bringen und damit

¹⁵ G. HANSEN, Zeiß-Nachr. 3. Folge, S. 302 (1939/40).

¹⁶ A. TOEPLER, Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode, Bonn 1864; Pogg. Ann. 127, 556, 128, 126 (1866); 131, 33, 180 (1867); 134, 194 (1868).

¹⁷ L. FOUCAULT, Ann. Observatoire Imp. Paris 5, 197

¹⁸ Vgl. A. TISELIUS, Koll.-Z. 83, 129 (1938). [(1859).



A b b. 2

Konzentrationsbestimmungen zu ermöglichen, die zumeist noch erheblich wichtiger sind als die Messungen elektrophoretischer Beweglichkeiten.

Drei Varianten des TOEPLERSchen Schlierenverfahrens sind bekanntgeworden, welche die Aufzeichnung des Verlaufs von Konzentrationsgradienten erlauben: die Skalenmethode von O. LAMM¹⁹, die «Schlieren scanning method» von L. G. LONGSWORTH²⁰ und die Methode der direkten Diagrammaufzeichnung von PHILPOT-SVENSSON²². Davon ist die Methode von O. LAMM die genaueste; leider weist sie den Nachteil auf, in ihrer Auswertung recht mühevoll zu sein. Dies ist der Grund, weshalb die beiden ande-

Das Zustandekommen des PHILPOT-SVENSSON-Bildes sei anhand der nachfolgenden Abb. 4 wie folgt erklärt:

Das von einer Lichtquelle *L* (Wolframbandlampe mit waagrechttem Band, Gasentladungslampe) ausgehende Strahlenbündel wird mittels einer Kondensatorlinse *K* auf einem ersten waagrechttem Spalt *SP₁* gesammelt. Die Schlierenlinsen *SL₁* und *SL₂* (Fernrohrobjektive sehr guter axialer Fehlerberichtigung), deren freier Durchmesser etwas größer als die Höhe der Zelle sein muß, bilden den ersten, waagrechttem Spalt mit bestmöglicher Schärfe auf einen zweiten, schrägen Spalt *SP₂* in natürlicher Größe

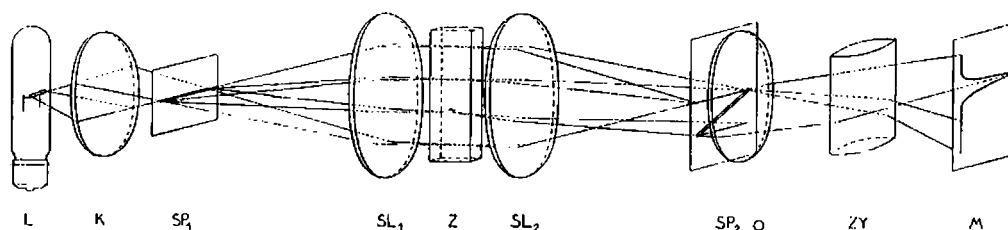


Abb. 4

ren Methoden, jene von L. G. LONGSWORTH hauptsächlich in Amerika und die zuletzt genannte besonders in Europa, eine größere Verbreitung erfahren haben. Wie in speziellen Untersuchungen von L. G. LONGSWORTH²³, H. SVENSSON²⁴ und des Verfassers²⁵ gezeigt werden konnte, ist aber auch die Genauigkeit der letztgenannten Methoden im allgemeinen völlig ausreichend und jener der üblichen analytischen Methoden durchaus ebenbürtig.

Bei der Skalenmethode von O. LAMM wird eine Skala mit etwa 0,5 mm Strichabstand, die sich vor der Zelle befindet, durch diese hindurch photographiert. Lichtablenkungen in der Zelle bewirken Verschiebungen der horizontalen Skalenstriche, die sich sehr genau messen und in Kurven umrechnen lassen und auf diese Weise den Verlauf der Gradienten wiedergeben.

Die «Schlieren scanning method» erreicht eine Gradientenwiedergabe in Form einer Beschattung des hellen Grundes durch Hochziehen einer Schlierenblende unter gleichzeitiger seitlicher Verschiebung der photographischen Platte während der Aufnahme.

und unter achsenparalleler Durchstrahlung der Zelle ab. Das unmittelbar auf den schrägen Spalt *SP₂* folgende Objektiv *O* erzeugt ein scharfes Bild der Zelle *Z* auf der Mattscheibe *M* bzw. auf der photographischen Schicht. Außerdem wird der schräge Spalt *SP₂* durch ein Zylinderlinsensystem *ZY* mit vertikaler Achse im Maßstab 1:1 scharf auf die Mattscheibe abgebildet.

Die Kombination dieser drei Abbildungsvorgänge führt wie folgt zum Bilde: Die Zelle unabgelenkt durchtretendes Licht erzeugt ein in Höhe der optischen Achse liegendes Bild des ersten Spaltes auf dem zweiten Spalt. Ist dessen Höhe so eingestellt, wie in Abb. 4 gezeichnet, so tritt nur rückwärts Licht durch diesen Spalt, das, durch das Zylinderlinsensystem nach vorne gebrochen, vorne auf die Mattscheibe fällt. Dabei bildet das Objektiv *O* die Zelle der Höhe nach ab, da in der Vertikalen das Zylinderlinsensystem nur als planparallele Platte wirkt. Der Breite nach wird aber der zweite, schräge Spalt abgebildet, da in der Horizontalen das Zylinderlinsensystem sammelnd bzw. abbildend wirkt. Somit entsteht als Bild einer von Gradienten freien Zelle eine helle, vorne liegende, vertikale Linie, deren Höhe derjenigen der Zelle und deren Breite derjenigen des zweiten Spaltes mal dem Tangens des Winkels, den dieser Spalt mit der Vertikalen bildet, proportional ist.

Entsteht nun in der Zelle ein Gradient, so wird infolge der Lichtablenkung ein zusätzliches Spaltbild auf dem zweiten Spalt erzeugt, das in Richtung des dichteren Mediums, also nach unten, versetzt erscheint. Das hat zur Folge, daß von diesem zusätz-

¹⁹ O. LAMM, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis 10, 6 (1937).

²⁰ L. G. LONGSWORTH, TH. SHEDLOVSKY und D. A. MCINNES, J. Exper. Med. 70, 399 (1939); L. G. LONGSWORTH und D. A. MCINNES, Chem. Rev. 24, 271 (1939).

²¹ J. St. L. PHILPOT, Nature 141, 283 (1938).

²² H. SVENSSON, Koll.-Z. 87, 181 (1939); 90, 141 (1940).

²³ L. G. LONGSWORTH, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 219 (1946).

²⁴ H. SVENSSON, Ark. Kem. Mineral. Geol. 22, A, 10, 1 (1946).

²⁵ F. WIEDEMANN, Helv. Chim. Acta 30, 639 (1947).

lichen Spaltbild nur ein in bezug auf das unabgelenkte Licht seitlich versetztes Strahlenbündel den zweiten Spalt durchtreten kann. Da diese seitliche Versetzung (in Abb. 4 nach vorne) durch das Zylinderlinsensystem abgebildet wird, so tritt auf der Mattscheibe eine seitliche Auslenkung der hellen, vertikalen Linie ein, wenn, was immer der Fall ist, der Verlauf der Brechungsindexänderung kontinuierlich erfolgt.

Es sei bemerkt, daß alle drei Varianten des TOEPLERSchen Schlierenverfahrens, die die Aufzeichnung des Gradientenverlaufs gestatten, Vor- und Nachteile aufweisen; so ist die Skalenmethode zwar außerordentlich genau, aber zur Abbildung starker, steiler Gradienten im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden weniger gut geeignet, da sich größere Skalenstrichverschiebungen nicht ohne weiteres mit bester Schärfe abbilden lassen. Bei der «Schlieren scanning method» ist die genaue Auswertung des Bildes mühsam, da hierzu die Linie fünfzigprozentiger Schwärzung des Übergangs von Hell nach Dunkel ausgezogen werden muß. Die Methode der direkten Diagrammaufzeichnung bedingt einen größeren Aufwand an optischen Mitteln und ist empfindlich für Abbildungsfehler²⁶, ergibt aber ein leicht auswertbares Bild. Ihre Durchbildung hat es indessen ermöglicht, die ursprünglichen Nachteile zu beheben²⁷, so daß sie heute als besonders geeignet bezeichnet werden darf, wenn es darauf ankommt, mit möglichst kleinem Aufwand an Arbeit ein größeres Versuchsmaterial zu bewältigen und dabei eine gute Genauigkeit einzuhalten.

Die an einem Elektrophoresebild (vgl. Abb. 5 a und 5 b) zu bestimmenden Größen sind:

1. die Werte der Beweglichkeiten u (v) der einzelnen Komponenten, wobei mit u die apparente anodische und mit v die apparente kathodische Beweglichkeit bezeichnet wird, und
2. die relativen (und evtl. absoluten) Mengen der einzelnen Komponenten.

Die Beweglichkeiten u (v) ergeben sich aus den Versuchsdaten nach der Formel:

$$u(v) = \frac{s q z}{I t}, \quad (1)$$

worin s die durchlaufene Weglänge in cm,
 q den Querschnitt des U-Rohres in cm²,
 z die spezifische Leitfähigkeit der Untersuchungslösung in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$,
 I die Stromstärke in Ampère und
 t die Zeit in Sekunden bedeutet.

Man gewinnt diese Daten wie folgt: Nach dem Ansetzen des Versuchs (vgl. später) und dem Öffnen der Zelle nach erfolgtem Ausgleich des hydrostatischen Drucks und der Temperatur im Thermostaten

verschiebt man die zunächst hinter den horizontalen Glasplatten der Zelle verborgenen Grenzflächen um einen kleinen Betrag in der zu erwartenden Wanderungsrichtung. Dies geschieht bei offenen Elektrodengefäßen durch Absaugen von ein wenig (etwa 0,5 cm³) Pufferlösung mittels eines Kapillarhebers, bei geschlossenen Elektrodengefäßen durch einen nachträglich hergestellten kleinen Druckunterschied. Dann photographiert man sie und zeichnet damit die Ausgangslage des allen Komponenten gemeinsamen Gradienten vor der Wanderung auf. Dann erst legt man Spannung an die Elektroden. Nach Beendigung der Wanderung, also nach Abschalten des Stromes, photographiert man auf die gleiche oder eine zweite photographische Schicht das erhaltene Bild. Man erhält dann die durchlaufenen Strecken s durch Messung des Abstandes der einzelnen Gradienten vom Ausgangsgradienten, evtl. unter Division durch den Vergrößerungsfaktor der auf genau gleiche Größe gebrachten Bilder. Dabei ist zu beachten, daß bei symmetrischen Gradienten die Scheitelordinate, bei unsymmetrischen dagegen die senkrechte Flächenhalbierende diese Maßzahl korrekt ergibt.

Der Wert q (Querschnitt des U-Rohres) ist für analytische Elektrophoresezellen normalisiert und beträgt 0,75 cm².

Die spezifische Leitfähigkeit z der Untersuchungslösung ist jeweils bei der Temperatur des Elektrophoreseversuches zu bestimmen. Bei Proteinlösungen empfiehlt es sich, eine speziell dafür geeignete Meßzelle zu verwenden, wie sie von TH. SHEDLOVSKY²⁸ oder dem Verfasser²⁹ vorgeschlagen wird. Die Leitfähigkeitsmeßzelle wird am besten während des Elektrophoreseversuchs im Elektrophorese-Thermostaten benützt; als Meßbrücke ist z. B. das Philips-Instrument GM 4140 in Verbindung mit dem dazu passenden 1000-Hz-Generator GM 4260 geeignet.

Die Stromstärke I wird zu Beginn des Versuchs passend eingestellt (z. B. auf 10–25 mA bei analytischen Messungen); sie muß über die Dauer des Versuchs genau konstant gehalten werden, was bei der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur durch die Verwendung eines stabilisierten Gleichrichters erreicht wird.

Die Versuchszeit t wird dabei automatisch in Sekunden und auf eine Zehntelssekunde genau³⁰ registriert.

Die relativen Mengen der anwesenden Komponenten ergeben sich wie folgt: Nimmt man an, daß die die Lichtablenkungen bewirkenden Brechungsinkremente Δn der Lösung den sie verursachenden Konzentrationsinkrementen Δc proportional sind, und nimmt man ferner an, daß die Beträge der Lichtab-

²⁸ Vgl. L. G. LONGSWORTH, TH. SHEDLOVSKY und D. A. McINNES, J. Exper. Med. **70**, 399 (1939).

²⁹ E. WIEDEMANN, Helv. Chim. Acta **30**, 168 (1947).

³⁰ Zur Begründung dieses Erfordernisses vgl. E. WIEDEMANN, Helv. Chim. Acta **30**, 639 (1947).

²⁶ H. SVENSSON, Koll.-Z. **90**, 141 (1940).

²⁷ E. WIEDEMANN, Helv. Chim. Acta **30**, 639, 648 (1947).

lenkungen y , vertikal am zweiten Spalt gemessen, den Ablenkungswinkeln δ proportional sind (was für die kleinen, praktisch vorkommenden Werte von y — einige Millimeter und δ — einige Bogenminuten immer als erfüllt betrachtet werden darf), so kann man schreiben:

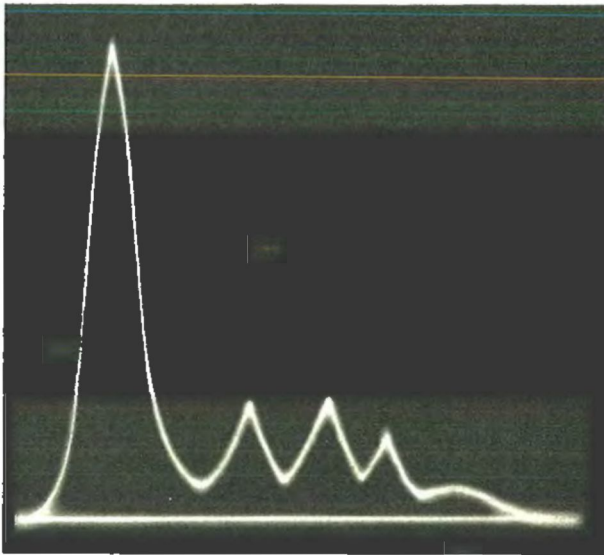
$$y = ab \frac{dn}{dx}, \quad (2)$$

worin y die Lichtablenkung, a die Schichtdicke der Lösung (normalerweise = 2,5 cm) und b den optisch wirksamen Abstand zwischen der Zelle und dem zweiten Spalt bedeutet, der für die optische Anordnung der Abb. 4 gleich der Brennweite der Schlierenlinse SL_2 zu setzen ist.

Hierzu kommt folgendes: Da der Verlauf der Lichtablenkung über einen Gradienten hinweg zufolge der Diffusion der Kolloidteilchen an einer Grenzfläche immer allmählich erfolgt, wobei er vom Wert Null zu einem Maximum ansteigt und von diesem wieder zum Wert Null zurückkehrt, so gilt für die Summe der Lichtablenkung über einen Gradienten hinweg die Beziehung:

$$\int y \cdot dx = \frac{ab}{k} \int \frac{dn}{dx} dx = \frac{ab}{k} (n_2 - n_1), \quad (3)$$

worin k eine Proportionalitätskonstante bedeutet. Es ist also nicht nur die jeweilige Kurvenhöhe dem



a) Bild

Brechungsindexunterschied und damit dem Konzentrationsunterschied proportional, sondern die von der ganzen Kurve mit ihrer Basis eingeschlossene Fläche gibt dazu als Summenwert aller Brechungs- bzw. Konzentrationsinkremente eine Maßzahl für die Konzentration des gelösten Stoffes. Kann der spezifische Brechwert mehrerer anwesender Stoffe als gleich angenommen werden, wie dies z. B. bei den

Proteinen des Blutplasmas als zulässig erachtet wird, so ergeben die einzelnen Flächenwerte des Bildes direkt die relativen Konzentrationen bzw. Prozentwerte der einzelnen Komponenten.

Die Bestimmung der absoluten Konzentrationen anwesender Stoffe erfordert natürlich die Kenntnis der spezifischen Brechwerte, die refraktometrisch zu bestimmen sind, sowie der für die Größe des Bildes maßgeblichen Apparaturkonstanten. Für die Anordnung der Abb. 4 zur Aufnahme von PHILPOT-SVENSSON-Diagrammen folgt die absolute Konzentration jeder im Bilde aufgezeichneten Komponente nach der von H. SVENSSON³¹ gegebenen Formel:

$$c = \frac{1}{FGKab \operatorname{tg} \theta} \int y \cdot dx, \quad (4)$$

worin F und G die Vergrößerungsfaktoren in der Horizontalen (der Zylinderoptik ZY bei gegebener Stellung derselben) und in der Vertikalen (des abbildenden Objektivs O), K den spezifischen Brechwert der betr. Komponente des Gemisches und $\operatorname{tg} \theta$ den Tangenswert des Winkels bedeuten, den der schräge Spalt mit der Vertikalen bildet.

Zur Auswertung einer Elektrophorese-Aufnahme, wie sie in Abb. 5 a wiedergegeben ist, geht man am einfachsten so vor, daß man, wie es Abb. 5 b zeigt, die Mittellinie des ganzen Kurvenzuges einschließ-

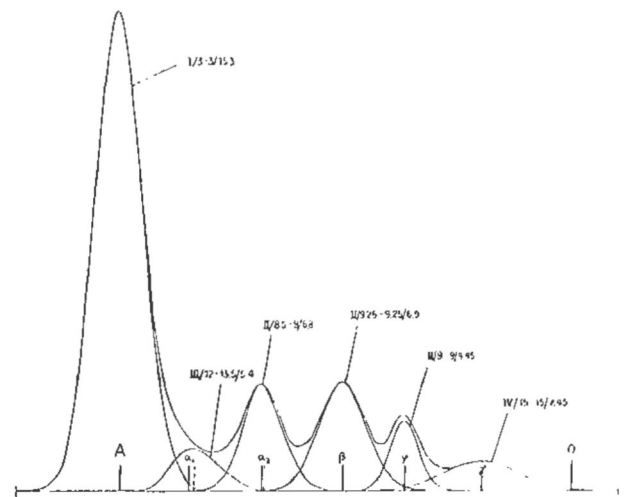
b) Auswertung
(descending boundaries)

Abb. 5

lich der Basis unter Einhaltung eines passenden Vergrößerungsmaßstabes direkt vom Negativ auf ein Blatt Papier auszieht, nachdem man von der Aufnahme vor Beginn der Wanderung die Länge der Basislinie und die Lage der Mitte des Ausgangsgradienten («0») übernommen und eingetragen hat. Dann

³¹ H. SVENSSON, Koll.-Z. 87, 181 (1939).

sind zunächst die einzelnen Kurven des Bildes gegeneinander zu extrapolieren, Diese Extrapolation und auch die nachfolgende Flächenbestimmung läßt sich zufolge des Umstandes vereinfachen, daß diese Kurven bei zweckmäßiger Arbeitsweise zumeist streng oder doch in guter Annäherung ideale Verteilungskurven darstellen, in ihrem Verlauf also der von C. F. GAUSS angegebenen Funktion

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy \quad (5)$$

entsprechen. Dies folgt aus dem Umstand, daß die Verteilung der Moleküle an einer Grenzfläche ihrer Lösung gegenüber dem Lösungsmittel durch den Vorgang der freien, ungestörten Diffusion sich auch dann dem idealen Verteilungszustand weitgehend annähert, wenn dieser nicht von vornherein gegeben war, und daß dieser Zustand auch bei der Wanderung der Grenzflächen im Elektrophoreseversuch in guter Annäherung erhalten bleibt, wenn die Versuchsbedingungen (vgl. später) einigermaßen günstig gewählt werden. Man kann daher dem Linienzug des Bildes, am besten durch Überprojektion, normale Verteilungskurven passender Höhe und Halbwertsbreite überlagern und findet damit auch bei sich teilweise überschneidenden Kurven deren ganzen Verlauf (vgl. Abb. 5b). Kennt man die Flächenwerte der überprojizierten Normalkurven mit ihrer Basis, so hat man für den Fall der Kongruenz sofort die Maßzahlen der relativen Prozente jeder der anwesenden Komponenten.

Zwei Auswerteverfahren dieser Art sind bekannt^{32, 33}, von denen das letztere genauer und anpassungsfähiger ist, so daß es auch bei komplizierteren Elektrophoresebildern die bisher übliche, mühsame planimetrische Flächenbestimmung in vollen Umfange ersetzen kann.

Da die Erzielung scharfer, gut auswertbarer Elektrophoresediagramme nach PHILPOT-SVENSSON nicht nur eine entsprechend leistungsfähige Apparatur mit vorzüglichen optischen³⁴, elektrischen³⁵ und mechanischen³⁶ Bestandteilen, sondern auch eine zweckmäßige Arbeitsweise schon beim Ansetzen der Versuche erfordert, seien dieser einige Ausführungen gewidmet. Da die theoretische wie praktische Behandlung der hier hereinspielenden Fragen schwierig und ihre Bearbeitung noch nicht abgeschlossen ist, können an dieser Stelle nur einige allgemeine Richtlinien gegeben werden; der näher daran interessierte Leser wird in den Arbeiten von L. G. LONGSWORTH

und D. A. McINNES³⁷, V. P. DOLE³⁸, H. SVENSSON³⁹, L. G. LONGSWORTH⁴⁰ und des Verfassers⁴¹ Angaben finden, die ihm beim Vorliegen einer speziellen Aufgabe deren Lösung erleichtern werden.

Der einfachste Fall liegt vor, wenn die zu untersuchende Substanz (Protein, Proteingemisch usw.) in trockenem, salzfreiem Zustande zur Verfügung steht. Sie wird für den Elektrophoreseversuch dann nur in passender Konzentration (etwa 1—2 %) in einem Puffergemisch von gewünschtem pH-Wert, z. B. 8,5, und der Ionenstärke μ ⁴² = 0,1—0,2 gelöst und nach dem Überschichten mit der gleichen Pufferlösung zur Wanderung gebracht.

Die Verhältnisse komplizieren sich, wenn das zu untersuchende Material nur in Lösung beständig ist oder in Lösung vorliegt, wie es z. B. bei pathologischen Plasmaproben der Fall ist. Man hat dann diese Lösung zunächst bei tiefer Temperatur, z. B. + 2 °, gegen das geeignete Puffergemisch zu dialysieren und die Proteine so in das gewünschte Milieu zu bringen. Man hat zu bedenken, daß dabei die Einstellung des DONNAN-Gleichgewichtes⁴³ die Erreichung des Lösungsmittel- bzw. Puffermilieus verhindert, so daß im darauffolgenden Elektrophoreseversuch das Milieu der Proteine und die gleiche, überschichtete Pufferlösung nicht ganz identisch sind. Als Folge davon treten im Bilde zusätzliche Puffergradienten auf, die die direkte Bestimmung der Flächenwerte stören. Es kann deshalb zweckmäßig sein, diese Puffergradienten zu unterdrücken, was mit praktisch völlig ausreichender Genauigkeit durch passende Konzentrierung der überschichteten Pufferlösung erreichbar ist⁴⁴.

Für die Wahl der Proteinkonzentration, des pH-Wertes, der Ionenstärke μ und der Pufferarten gelten die folgenden Regeln:

Die Proteinkonzentration soll möglichst niedrig sein, damit die an den Proteingrenzflächen auftretenden Leitfähigkeitssprünge und deren Folgen sich in engen Grenzen halten. Die minimal zulässige Konzentration ist einerseits durch das Auflösungsvermögen der Apparatur und der angewendeten Meßmethode, andererseits durch die Art des zu untersuchenden Stoffes bedingt. Bei Gemischanalysen wird eine Gesamtkonzentration von etwa 2 % immer

³⁷ L. G. LONGSWORTH und D. A. McINNES, *Amer. Chem. Soc.* **62**, 705 (1940).

³⁸ V. P. DOLE, *J. Clin. Invest.* **23**, 708 (1944).

³⁹ H. SVENSSON, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **22**, A, 10, 1 (1946).

⁴⁰ L. G. LONGSWORTH, *Chem. Rev.* **30**, 323 (1942); vgl. auch G. E. PERLMANN und D. KAUFMAN, *Amer. Chem. Soc.* **67**, 638 (1945).

⁴¹ E. WIEDEMANN, *Helv. Chim. Acta* **30**, 168 (1947).

⁴² Siehe z. B.: W. PAULI und E. VALKO, *Kolloidchemie*, S. 113, Leipzig 1933.

⁴³ Vgl. W. BLADERGROEN, *Physikalische Chemie*, S. 257, Wepf, Basel 1945.

⁴⁴ E. WIEDEMANN, *Helv. Chim. Acta* **30**, 168 (1947).

³² H. LABHART, *Experientia* **3**, 36 (1947).

³³ E. WIEDEMANN, *Helv. Chim. Acta* **30**, 892 (1947).

³⁴ Vgl. H. SCHARDIN, *VDI-Forschungsh.* 367, Berlin 1934; E. WIEDEMANN, *Experientia* **3**, 341 (1947).

³⁵ Vgl. E. WIEDEMANN, *Experientia* **3**, 341 (1947).

³⁶ Vgl. I. c. ³⁵ und E. WIEDEMANN, *Helv. Chim. Acta* **30**, 648 (1947).

A α_1 α_2 α_3 β_1 - β_3 γ γ_1 γ_2 (6) (6) γ_2 - γ_1 γ β_3 - β_1 α_3 α_2 α_1 A

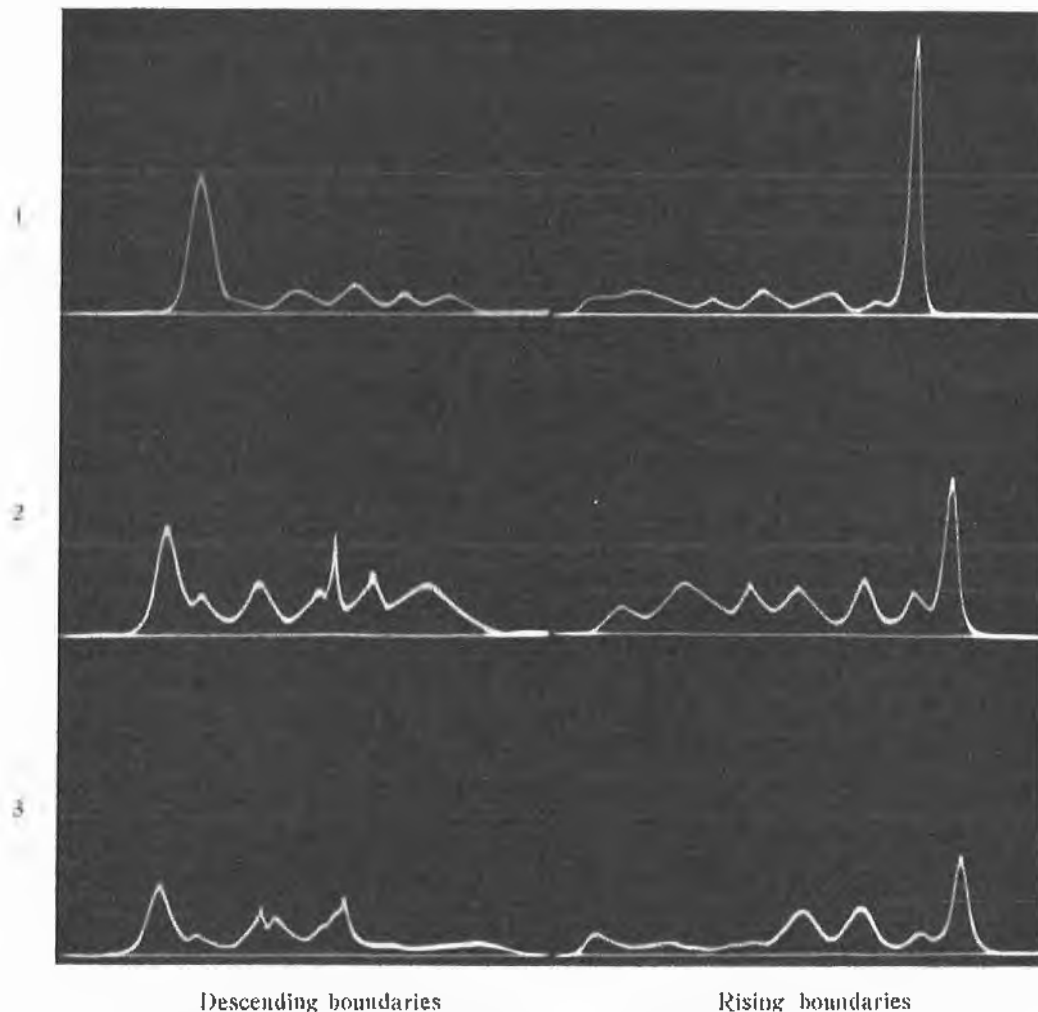


Abb. 6a. Elektrophorese-Diagramme humaner Plasmen
1 Normales Plasma; 2 Plasma bei chronischer Polyarthritis; 3 Plasma bei Nephrose
Kleinbild-Aufnahmen

ausreichend sein; bei Anwendung der Skalenmethode mag man auch mit einer Konzentration von 1 % auskommen, da dieses Aufnahmeverfahren besonders zur guten Wiedergabe flacher Gradienten geeignet ist. Eine weitere Herabsetzung der Konzentration ist durchaus möglich, bedingt aber ein gesteigertes Auflösungsvermögen der Apparatur, wie es im allgemeinen nicht gegeben ist.

Die Wasserstoffionenkonzentration wird in der Mehrzahl der Fälle, besonders wenn über die zu untersuchenden Stoffe noch keine Daten vorliegen, so hoch gewählt, daß eine anodische Wanderung erwartet werden darf. Die meisten Proteine und auch ihre Verbindungen mit anderen Stoffen zeigen innerhalb des pH-Bereiches von etwa 7-9 eine gute Löslichkeit und Stabilität, so daß sich dieser Bereich schon deshalb empfiehlt. Es ist aber, um Fehlschlüsse zu vermeiden, im allgemeinen unerläßlich, die bei solchen pH-Werten erhobenen Befunde unter Variation

der Wasserstoffionenkonzentration innerhalb des Stabilitätsbereiches des Untersuchungsmaterials zu sichern bzw. zu ergänzen. Nur auf diese Weise kann die elektrophoretische Einheitlichkeit von im Bilde aufgezeichneten Stoffen sichergestellt oder ihre Uneinheitlichkeit bewiesen werden. Zum Beispiel lassen sich die beiden Albumine A_1 und A_2 des humanen Plasmas bei einem pH-Wert von 8-9 nicht ohne weiteres trennen, während sie bei einem solchen von 4-5 leicht unterschieden werden können⁴⁵.

Aus den gleichen Gründen, die eine möglichst niedrige Proteinkonzentration als ratsam erscheinen lassen, ist die Ionenstärke μ der verwendeten Pufferlösungen relativ hoch zu wählen⁴⁶. Werte von $\mu = 0,1$

⁴⁵ J. A. LOEFSCHER jr., Amer. Chem. Soc. 61, 2888 (1939); vgl. auch H. HOCH und C. J. O. R. MORRIS, Nature 156, 234 (1945).

⁴⁶ G. E. PERLMANN und D. KAUFMAN, Amer. Chem. Soc. 67, 638 (1945).

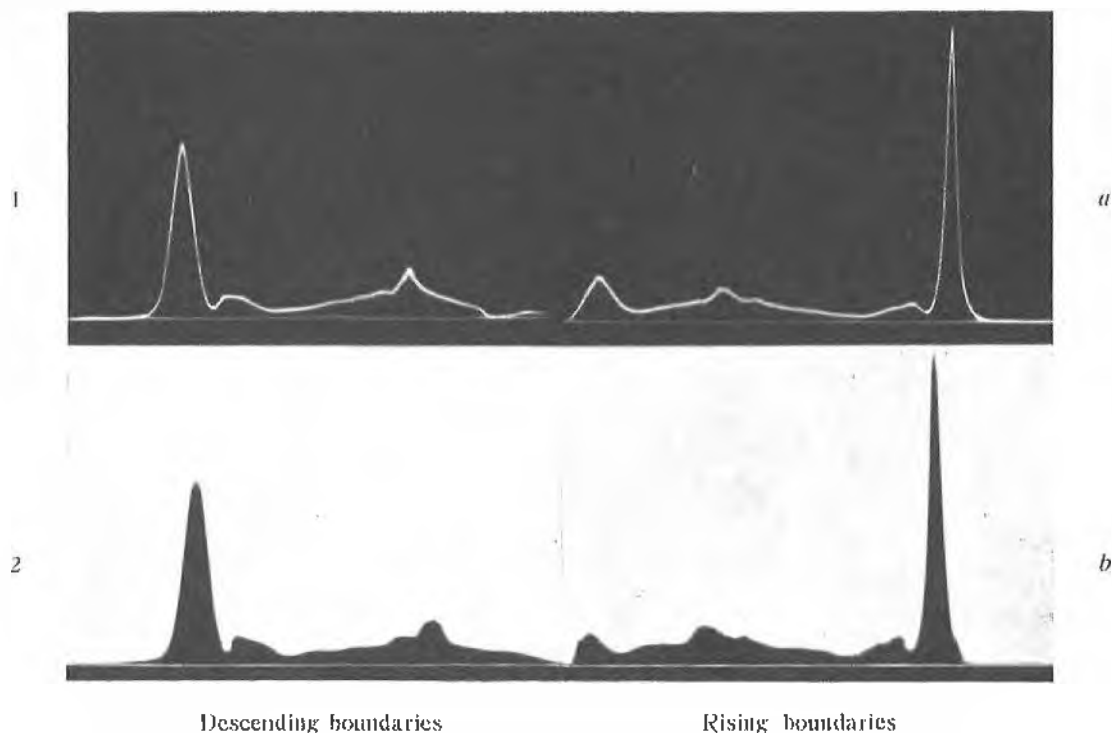


Abb. 6b. Elektrophorese-Diagramme zweier normaler Elefanten-Plasmen

1 Elefant Menta (Circus Knie); a Diagramm nach SVENSSON

2 Elefant Frieda (Circus Knie); b Diagramm nach PHILPOT

Kleinbild-Aufnahmen

bis 0,2 sind üblich; noch höhere Ionenstärken bedingen unverhältnismäßig lange Versuchszeiten, da dann der Anteil der Proteine am Stromtransport relativ klein wird. Damit verschlechtern sich die Voraussetzungen für die Erzielung scharfer Diagramme wieder.

Schärfe und Fehlerfreiheit der Bilder ist zu einem nicht unerheblichen Grade auch von den Eigenschaften der Ionen des Milieus, insbesondere von deren Beweglichkeiten, abhängig, wie dies in den Arbeiten von V. P. DOLE⁴⁷ und H. SVENSSON⁴⁸ gezeigt und begründet worden ist. Eine daraus hergeleitete Regel besagt, daß die Ionenbeweglichkeiten der als Puffer verwendeten Salze möglichst klein zu wählen sind und daß im besonderen bei anodischer Wanderungsrichtung der Proteinionen die Anionen des Puffers, bei kathodischer Richtung seine Kationen langsam sein sollen. Aus diesem Grunde verwendet man als Puffer bei Elektrophoreseversuchen im allgemeinen nicht die üblichen Mischungen niedrigmolekularer Salzlösungen, wie sie von S. P. L. SÖRENSEN eingeführt wurden, sondern vorzugsweise Veronal-Puffergemische mehr oder weniger komplizierter Zusammensetzung^{49, 50}.

Ein unter Beachtung dieser Richtlinien ausgeführter Elektrophoreseversuch wird, sofern auch die Extragradien eliminiert wurden, zu einem Bilde führen, wie es in der Abb. 5 a wiedergegeben ist. Darin sind die Kurvenzüge der absteigenden Grenzflächen wiedergegeben. Obwohl die beiden Teilbilder der auf- und absteigenden Gradienten nicht spiegelbildlich zueinander sind, ergeben sie dann doch in bezug auf die korrespondierenden Kurvenzüge praktisch gleiche Beweglichkeitswerte und sehr gut übereinstimmende Flächenwerte⁵¹, da bei deren Bestimmung der Habitus der Kurvenzüge keine Rolle spielt. Ihre etwas verschiedene Steilheit (Schärfe) ist in erster Linie eine Folge des unvermeidlichen kleinen Feldstärke-Unterschieds zu beiden Seiten eines jeden Gradienten, der sich in den beiden U-Rohrschenkeln entgegengesetzt auswirkt, indem er bei den absteigenden Gradienten den Effekt der Diffusion verstärkt, bei den aufsteigenden dagegen schwächt⁵². Die daraus herleitbare Kompensation des Diffusions-effekts hat sich in speziellen Fällen experimentell bestätigen lassen⁵³, ist aber zunächst ohne praktische Bedeutung geblieben. Dagegen ist die Gleichwertigkeit der beiden Teilbilder in bezug auf die Beweg-

⁴⁷ V. P. DOLE, Amer. Chem. Soc. 67, 1119 (1945).⁴⁸ H. SVENSSON, Ark. Kem. Mineral. Geol. 22, A, 10, 1 (1946).⁴⁹ L. G. LONGSWORTH, Chem. Rev. 30, 323 (1942).⁵⁰ E. WIEDEMANN, Schweiz. med. Wschr. 76, 241 (1946).⁵¹ Vgl. E. WIEDEMANN, Helv. Chim. Acta 30, 168 (1947).⁵² L. G. LONGSWORTH und D. A. MCFINNES, Amer. Chem. Soc. 62, 705 (1940).⁵³ L. G. LONGSWORTH, Amer. Chem. Soc. 67, 1109 (1945).

lichkeits- und Flächenwerte für die Elektrophoresetechnik wichtig, weil sie erlaubt, die bisher wohlbegründete⁵⁴ und deshalb übliche Auswertung des Bildes der absteigenden Gradienten durch jene des störungsfreieren⁵⁵ Bildes der aufsteigenden Gradienten zu ersetzen.

Da das Bild der aufsteigenden Gradienten zudem im allgemeinen schärfer ist und bleibt, kann bei ihm der Vorteil dreiteiliger, hoher analytischer Zellen (vgl. Abb. 2), nämlich die Vergrößerung der Weglänge s von 40 auf 86 mm und damit die Verdoppelung des Auflösungsvermögens, besonders gut ausgenutzt werden. Dies sei durch Abb. 6a und b (Seiten 32/33) illustriert, deren Diagramme erheblich mehr Details aufweisen, als sie die mit der vierteiligen Standard-Zelle aufgenommene Abb. 5a erkennen läßt. Aus Abb. 6 ist zugleich ersichtlich, daß eine Steigerung des Auflösungsvermögens die Schwierigkeiten bei der Extrapolation der Kurvenzüge vermindern kann. Eine gute Auflösung im Bilde wird auch durch sehr scharfe Anfangsgradienten begünstigt. Um diese zu erhalten, ist es nicht nur nötig, die Zelle vorsichtig zu öffnen, sondern auch die Zellen, Elek-

trodengefäße und Zellenhalter auf $+ 2^{\circ}$ vorzukühlen, den Versuch bei dieser Temperatur anzusetzen und dafür zu sorgen, daß eine Erwärmung des beschickten Zellenatzes beim Übertragen in den Thermostaten vermieden bleibt. Vergleichende Versuche haben ergeben, daß diese Arbeitsweise das Auflösungsvermögen weiter erheblich steigern kann⁵⁶.

Den vorstehenden Ausführungen entsprechend ist die Elektrophorese im Prinzip eine *analytische Methode*, deren Wert und Bedeutung durch eine bereits sehr große Zahl von Untersuchungen belegt wird. Als solche seien genannt:

In der Medizin: Messungen bzw. Analysen von proteinhaltigen Körperflüssigkeiten, wie Serum und Plasma^{57, 58}, serösen Ergüssen und pathologischen Harnen⁵⁹, Cerebrospinal- und Augenkammerflüssigkeit^{60, 61}; von Hormonen^{62, 63}; von Muskelhydrolysaten⁶⁴;

in der Immunologie: Untersuchungen an Immunsereen und Antitoxinen^{65, 66};

in der Bakteriologie: Studien an verschiedenen Bakterien^{67, 68} und Virus-Arten⁶⁹ sowie Allergenen⁷⁰;

⁵⁴ Vgl. z. B.: E. WIEDEMANN, Schweiz. med. Wschr. 75, 229 (1945).

⁵⁵ Das Bild der aufsteigenden Gradienten ist im Falle von Plasmaanalysen frei von der sog. « β -Globulin disturbance», vgl. D. H. MOORE und J. LYNN, J. Biol. Chem. 141, 819 (1941), und die Ausführungen S. 186 in: ABRAMSON, MOYER und GORIN, Electrophoresis of Proteins, Reinhold Publ. Corp., New York 1942.

⁵⁶ Unveröffentlicht.

⁵⁷ L. G. LONGSWORTH, TH. SHEDLOVSKY und D. A. MC INNES, J. Exper. Med. 70, 399 (1939); L. G. LONGSWORTH und D. A. MC INNES, J. Exper. Med. 71, 77 (1940); J. A. LUETSCHER jr., J. Clin. Invest. 19, 313 (1940); 20, 99 (1941); A. B. GUTMAN, D. H. MOORE, E. B. GUTMAN, V. MCCLELLAN und E. A. KABAT, J. Clin. Invest. 20, 765 (1941); R. A. KERWICK, Biochem. J. 33, 1122 (1939); 34, 1248 (1940); G. BLIX, Z. ges. exper. Med. 105, 595 (1939); G. BLIX, A. TISELIUS und H. SVENSSON, J. Biol. Chem. 134, 485 (1941), und zahlreiche weitere Veröffentlichungen.

⁵⁸ In der Schweiz: E. WIEDEMANN, Schweiz. med. Wschr. 74, 566 (1944); 75, 229 (1945); 76, 241 (1946), und weitere Veröffentlichungen.

⁵⁹ J. A. LUETSCHER jr., Amer. Chem. Soc. 61, 2888 (1939); J. Clin. Invest. 19, 313 (1940); 20, 99 (1941); 23, 465 (1944).

⁶⁰ L. HESSELVIK, Skand. Arch. Physiol. 82, 151 (1939); Acta Med. Scand. 101, 461 (1939); E. A. KABAT, H. LANDOW und D. H. MOORE, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 49, 260 (1942).

⁶¹ G. VIOLLIER, H. LABHART und H. SÜLLMANN, Helv. Physiol. Pharm. Acta 5, C, 10 (1947).

⁶² R. A. SHIPLEY, K. G. STERN und A. WHITE, J. Exper. Med. 69, 785 (1939); C. H. LI, W. R. LYONS und H. M. EVANS, Science 90, 622 (1939); J. Gen. Physiol. 23, 433 (1940); Amer. Chem. Soc. 62, 2925 (1940); 63, 43 (1941).

⁶³ M. HEIDELBERGER und KAT O. PEDERSEN, J. Gen. Physiol. 19, 95 (1935); C. H. LI, M. E. SIMPSON und H. M. EVANS, Science 92, 355 (1940); C. H. LI, H. M. EVANS und D. H. WONDER, J. Gen. Physiol. 23, 733 (1940); S. GURIN, C. BACH-

MAN und D. W. WILSON, Amer. Chem. Soc. 61, 2251 (1939); J. Biol. Chem. 133, 467 (1940); M. COHN, G. W. IRVING und V. DU VIGNEAUD, J. Biol. Chem. 137, 635 (1941), und weitere Veröffentlichungen.

⁶⁴ E. C. BATE-SMITH, Biochem. J. 34, 1122 (1940); M. DUBOUSSON und J. JACOB, Experientia 1, 273 (1945); J. JACOB, Experientia 2, 110 (1946).

⁶⁵ A. TISELIUS und E. A. KABAT, J. Exper. Med. 69, 119 (1939); D. H. MOORE, J. VAN DER SCHEER und R. W. G. WYCKOFF, J. Immunol. 38, 221 (1940); J. VAN DER SCHEER und R. W. G. WYCKOFF, Science 91, 485 (1940); J. VAN DER SCHEER, R. W. G. WYCKOFF und F. H. CLARKE, J. Immunol. 39, 65 (1940); 40, 39 (1941); 40, 173 (1941), und weitere Veröffentlichungen.

⁶⁶ J. VAN DER SCHEER und R. W. G. WYCKOFF, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 45, 634 (1940); A. M. PAPPENHEIMER jr., H. P. LUNDGREN und J. W. WILLIAMS, J. Exper. Med. 71, 247 (1940).

⁶⁷ L. S. MOYER, J. Bacteriol. 31, 531 (1936); 32, 433 (1936); T. W. STEARNS und M. H. ROEPKE, J. Bacteriol. 42, 411 (1941); 42, 745 (1941).

⁶⁸ F. B. SEIBERT, K. O. PEDERSEN und A. TISELIUS, J. Exper. Med. 68, 413 (1938); M. G. SEVAG, J. SMOLENS und K. G. STERN, J. Biol. Chem. 139, 925 (1941).

⁶⁹ M. A. LAUFFER und W. M. STANLEY, Koll.-Z. 91, 62 (1940); M. A. LAUFFER und A. F. ROSS, Amer. Chem. Soc. 62, 3296 (1940); A. S. MCFARLANE und R. A. KERWICK, Biochem. J. 32, 1607 (1938); G. MELCHERS, G. SCHRAMM, A. TURMIT und FRIEDRICH-FRESKA, Biol. Zbl. 60, 524 (1940); H. NEURATH, G. R. COOPER, D. G. SHARP, A. R. TAYLOR, D. BEARD und J. W. BEARD, J. Biol. Chem. 140, 293 (1941); J. BOURDILLON und E. H. LENNETTE, J. Exper. Med. 72, 11 (1940); W. M. STANLEY und M. A. LAUFFER, J. Physic. Coll. Chem. 51, 148 (1947).

⁷⁰ H. A. ABRAMSON, D. H. MOORE, H. GETTNER, J. GAGARIN und L. JENNINGS, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 44, 311 (1940); H. A. ABRAMSON, D. H. MOORE und H. GETTNER, J. Physic. Chem. 46, 192 (1942).

in der Enzymologie: Messungen an den verschiedensten Enzymen bzw. Fermenten und Chromoproteiden^{71, 72, 73};

in der Nahrungsmittelchemie: Untersuchungen an Hühnereiweiß⁷⁴, Milch⁷⁵ und deren Proteinen⁷⁶; an Getreideproteinen⁷⁷ usw.;

in der technischen Chemie: Untersuchungen an Wolle und Seide⁷⁸, Gelatine⁷⁹, Pektinen⁸⁰ und besonders an Latex-Arten⁸¹.

In vielen Fällen hat die Elektrophorese als Test- und Kontrollmethode bei der Ausarbeitung von Darstellungsverfahren für pharmazeutisch oder technisch wichtige Proteine hervorragende Dienste leisten können, so z. B. bei der Trennung und Isolierung der Plasmaproteine in großem Maßstab⁸².

Die Bedeutung der Elektrophorese als präparative Methode⁸³ tritt dagegen zurück; sie ist vorläufig beschränkt auf die Darstellung kleiner Mengen reiner Präparate. Der Grund dafür ist, daß elektrophoretische Trennungen im allgemeinen nicht quantitativ durchzuführen sind, eine erhebliche Verlängerung der Versuchsdauer meistens Komplikationen im Gefolge hat und die Stabilität von Grenzflächen, die an sich klein ist, mit deren Vergrößerung weiter abnimmt. Modifikationen der Methodik, die vereinfachen⁸⁴, scheinen mit Nachteilen verbunden

zu sein. Gefänge es, die Schwierigkeiten zu überwinden, die einer Übertragung der heute üblichen analytischen Elektrophoresemethodik auf größere Maßstäbe entgegenstehen, so würde die Elektrophorese zweifelsohne in der chemischen Technik eine erhebliche Bedeutung erlangen.

Mit diesen wenigen Angaben war aufzuzeigen, in welchem Rahmen und Umfange sich die Elektrophorese als wertvoll erweisen kann. Der erhebliche Beitrag, den die Elektrophorese bei der Erschließung des Proteingebietes leistet, spiegelt sich recht augenfällig in der neueren Literatur, worin außer den erwähnten noch zahlreiche andere Anwendungen beschrieben sind.

Immer, wenn es sich darum handelt, die Zusammensetzung von Proteingemischen, die Wirksamkeit einer Fraktionierung, den Reinheitsgrad isolierter Fraktionen oder die Eigenschaften von Proteinen im elektrischen Feld zu bestimmen, wird die Elektrophorese, wie sie von A. TISELIUS eingeführt und von L. G. LONGSWORTH, H. SVENSSON und anderen Forschern zu großer Vollkommenheit gebracht wurde, eine der zu wählenden Methoden sein. Die Möglichkeit, einen Beitrag an die Entwicklung dieser Methode leisten zu dürfen, verdankt der Verfasser der großzügigen Unterstützung von Herrn Prof. A. STOLL herzlich.

⁷¹ A. TISELIUS, G. E. HENSCHEN und H. SVENSSON, *Biochem. J.* **32**, 1814 (1938); R. M. HERRIOT, V. DESREUX und H. J. NORTHROP, *J. Gen. Physiol.* **23**, 439 (1940); H. THEORELL, *Naturwiss.* **22**, 289 (1934); *Biochem. Z.* **278**, 263 (1935); *Naturwiss.* **22**, 290 (1934); *Biochem. Z.* **275**, 11 (1934); **279**, 463 (1935); *Ergebn. Enzymforsch.* **6**, 111 (1937); K. H. MEYER, ED. H. FISCHER und P. BERNFELD, *Helv. Chim. Acta* **30**, 64 (1947); T. L. McMEKIN, *J. Biol. Chem.* **128**, 56 (1939).

⁷² B. VAHLQUIST, *Skand. Arch. Physiol.* **72**, 133 (1935); A. ROTHEN, *J. Gen. Physiol.* **24**, 203 (1940); E. C. BATE-SMITH, *Biochem. J.* **34**, 1122 (1940); J. L. MELNIK und K. G. STERN, *Enzymologia* **8**, 129 (1940); F. WERLE und J. DAUMER, *Biochem. Z.* **304**, 377 (1940).

⁷³ A. STOLL, E. WIEDEMANN und A. RÜEGGER, *Verh. Schweiz. naturf. Ges.* 1941, S. 125; M. FISHMAN und L. S. MOYER, *Science* **95**, 128 (1942); L. EMDEN, *Helv. Chim. Acta* **30**, 15 (1947).

⁷⁴ K. LANDSTEINER, L. G. LONGSWORTH und J. VAN DER SCHEER, *Science* **88**, 83 (1938); A. TISELIUS und I.-B. ERIKSSON-QUENSEL, *Biochem. J.* **33**, 1752 (1939); L. G. LONGSWORTH, *Amer. Chem. Soc.* **61**, 529 (1939); L. G. LONGSWORTH, R. K. CANNAN und D. A. McINNES, *Amer. Chem. Soc.* **62**, 2580 (1940); A. TISELIUS und H. SVENSSON, *Trans. Faraday Soc.* **225**, 16 (1940).

⁷⁵ L. S. MOYER und E. Z. MOYER, *J. Biol. Chem.* **132**, 357 (1940); L. S. MOYER, *J. Biol. Chem.* **133**, 29 (1940).

⁷⁶ R. C. WARNER, *Amer. Chem. Soc.* **66**, 1725 (1944); O. MELLANDER, *Nature* **155**, 604 (1945); Hs. NITSCHMANN und W. LEHMANN, *Experientia* **3**, 153 (1947).

⁷⁷ O. QUENSEL, Untersuchungen über die Gerstenglobuline, S. 59, Diss. Uppsala 1942.

⁷⁸ A. M. SOOKNE und M. HARRIS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **23**, 471 (1939); **23**, 299 (1939).

⁷⁹ J. BEEK jr. und A. M. SOOKNE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **23**, 271 (1939); L. S. MOYER und E. Z. MOYER, *J. Biol. Chem.* **132**, 357 (1940).

⁸⁰ R. SPENNER, M. J. COPLEY und G. C. NUTTING, *J. Physic. Coll. Chem.* **51**, 117 (1947).

⁸¹ E. A. HAUSER und M. BENDER, *Proc. Rubber Technol. Conf., London 1938*; C. BONDY, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 1093 (1939); L. S. MOYER, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 248 (1940).

⁸² E. J. COHN, T. L. McMEKIN, J. L. ONCLEY, J. M. NEWELL und W. L. HUGHES, *Amer. Chem. Soc.* **62**, 3386 (1940); E. J. COHN, J. A. LUETSCHER jr., J. L. ONCLEY, S. H. ARMSTRONG und D. B. DAVIS, *Amer. Chem. Soc.* **62**, 3396 (1940); J. W. WILLIAMS, M. L. PETERMANN, G. C. COLOVOS, M. B. GOODLOE, J. L. ONCLEY und S. H. ARMSTRONG jr., *J. Clin. Invest.* **23**, 433 (1944); vgl. auch: J. L. ONCLEY, G. SCATCHARD und A. BROWN, *J. Physic. Coll. Chem.* **51**, 184 (1947).

⁸³ Die Konstruktion und Anwendung von größeren Elektrophoresezellen für präparative Zwecke im Laboratoriumsmaßstab ist beschrieben in: H. THEORELL, in *Biochem. Z.* **278**, 291 (1935); A. TISELIUS, *Koll.-Z.* **85**, 129 (1938); G. BLIX, A. TISELIUS und H. SVENSSON, *J. Biol. Chem.* **137**, 485 (1941); M. A. MACHEBOEF, *C. R. Soc. Biol.* **135**, 1241 (1941); H. SVENSSON, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **15**, B, 1 (1942); H. SVENSSON, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **22**, A, 1 (1946).

⁸⁴ Vgl. z. B.: H. THEORELL, *ABDERHALDENS Handb. biol. Arbeitsmethoden* V, Teil 10, 1097 (1936); M. COHN, G. W. IRVING und V. DU VIGNEAUD, *J. Biol. Chem.* **137**, 675 (1941); L. HAHN und A. TISELIUS, *Biochem. Z.* **314**, 336 (1943).

Chemische Forschung in den Vereinigten Staaten

Von KURT H. MEYER, Genf

Vor etwa zwölf Jahren sprach ich mit WALLACE CAROTHERS, dem viel zu früh verstorbenen Erfinder der Nylonfaser, über die chemische Forschung in seinem Vaterlande, den Vereinigten Staaten. Er war recht besorgt über die Zukunft der Chemie in den USA; denn die rein wissenschaftliche Forschung sei dort nicht genügend geschätzt, an den Universitäten herrsche im wesentlichen ein reiner Schulbetrieb und die wissenschaftliche Produktion bleibe hinter der Europas, namentlich Deutschlands, Englands und der Schweiz, weit zurück. CAROTHERS stand übrigens durchaus nicht allein mit seiner Meinung; deswegen gingen auch die meisten jungen Amerikaner, die den Drang zur chemisch wissenschaftlichen Betätigung in sich fühlten, für ein oder zwei Jahre nach Europa, um sich dort zu vervollkommen.

All dies hat sich seitdem sehr geändert. Die wissenschaftliche Forschung ist in den letzten Jahren in Amerika zu einem gewaltigen Strom angeschwollen, die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen wächst ins Ungeheure, und zu der Herbsttagung 1947 der amerikanischen chemischen Gesellschaft wurden nicht weniger als 771 Originalmitteilungen in Form von Vorträgen beigeuert.

Es sei im folgenden versucht, die Gründe für diese Wandlung darzustellen. Viele Informationen hat der Verfasser durch Gespräche mit namhaften amerikanischen Kollegen bei einem Aufenthalt in den USA 1947 erhalten.

Es scheint, daß das Verständnis für Grundlagenforschung (basic research) jetzt auch in weitere Kreise gedrungen ist. Wie mir ein geistreicher Kollege sagte, haben Nylon, Penicillin, Radar und die Atombombe auch dem Laien bewiesen, daß rein wissenschaftliche, ohne direkten technischen Zweck betriebene Forschung ihre praktischen Früchte trägt. Dadurch ist es den vielen Chemikern, die an Laboratorien der Regierungen, sei es des Bundes, sei es einzelner Staaten, tätig sind, sehr viel leichter geworden, Grundlagenforschung zu treiben. Die Zahl dieser Laboratorien ist groß und ihre Mittel ausreichend. An erster Stelle seien genannt die Institute des Bundes, unter ihnen das National Bureau of Standards und das National Institute of Health, das Eastern Regional Research Laboratory in Philadelphia, das Northern Regional Laboratory in Peoria, das Western Regional Research Laboratory in Albany (California), das Midwest Research Institute in Kansas City, das Quartermaster Food and Containers Institute in Chicago und die Washington Agricultural Experimental Station. Mehrere Staaten unterhalten ausgedehnte Versuchslaboratorien, die der Landwirtschaft dienen sollen, in denen aber auch

sehr gründlich wissenschaftlich gearbeitet wird, z. B. die Iowa State Agricultural Station in Ames.

Hand in Hand mit der steigenden Wertschätzung, die die wissenschaftliche Arbeit genießt, haben auch die Mittel zugenommen, die den Laboratorien für die Forschung zufließen. Unter dem Zwange des Krieges wurden von Regierungssseite gewisse Forschungszweige der Chemie gefördert. Von dem größten Projekt, der Nutzbarmachung der Atomenergie, sei hier nicht gesprochen. Dagegen sei erwähnt, daß viele Universitätslaboratorien erhebliche Zuschüsse bekamen, um z. B. Arbeiten über synthetischen Kautschuk, über Explosivstoffe, über Penicillin, über Malariamittel und über Blutplasma auszuführen. Der Zustrom von Geld und von guten jungen Leuten, die an die betreffenden Probleme angesetzt wurden, hat mächtig befruchtend gewirkt; er wird trotzdem von den maßgebenden Stellen als gänzlich ungenügend befunden. Deswegen hat Präsident TRUMAN eine Kommission unter Führung von J. R. STEELMAN mit dem Studium des «scientific research problem» beauftragt; diese Kommission schlägt vor, daß die Ausgaben und Zuschüsse für wissenschaftliche Forschung von jährlich 1 160 000 000 \$ 1947 allmählich verdoppelt und daß dabei die Ausgaben für Grundlagenforschung von 110 Millionen auf 440 Millionen \$ gesteigert werden. Nach dem STEELMAN-Bericht entfallen von den im Jahre 1947 ausgegebenen 1 160 000 000 \$ 40 % auf militärische Arbeiten, 40 % auf nichtmilitärische technische Entwicklungsarbeit, 10 % auf Grundlagenforschung und 10 % auf Bearbeitung medizinischer Probleme. Von der Gesamtsumme wurden etwa 80 % von der Bundesregierung finanziert, der Rest von Industrielaboratorien, Universitäten und privaten Stiftungen. Die sehr großen Ausgaben für Nutzbarmachung der Atomenergie sind in diesen Zahlen nicht inbegriffen.

Die chemische Industrie hat in Amerika den Wert der freien Forschung schon längst begriffen. Dies geht unter anderem aus den vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus Industrielaboratorien hervor. So konnte z. B. CAROTHERS bei Dupont de Nemours Inc. alle seine Resultate, die nicht direkt patentfähig waren, veröffentlichen. Daß die Firma ihre Großzügigkeit nicht zu bereuen hatte, zeigt der Erfolg des Nylon sowie des synthetischen Kautschuks Neopren, an dem CAROTHERS ebenfalls maßgebend beteiligt war. Sehr ernst wird ferner wissenschaftlich in den Laboratorien von Eastman Kodak, von Bell Telephone, von Goodyear, von Standard Oil of New Jersey gearbeitet, von den Laboratorien der pharmazeutischen Industrie ganz zu schweigen. Praktisch wird alles, was von wissenschaftlichem

Interesse ist, veröffentlicht, wovon man sich leicht durch die Lektüre der amerikanischen Fachzeitschriften überzeugen kann.

Zu der Freimütigkeit im Veröffentlichenden wissenschaftlicher Errungenschaften hat es vielleicht auch beigetragen, daß der amerikanische Chemiker meistens nicht so eng mit seiner Firma verbunden ist, wie dies in Deutschland und der Schweiz der Fall zu sein pflegt. Ein Wechsel von Universität zur Industrie, von dort zu einem Regierungslaboratorium ist nicht selten. Manch tüchtiger Chemiker hat nacheinander beispielsweise Stellungen in der Gummiindustrie, der Petroleumindustrie und der pharmazeutischen Industrie innegehabt. Kürzlich ist zum Beispiel PER K. FROLICH, bisher Direktor der wissenschaftlichen Laboratorien der Standard Oil of New Jersey, zum Direktor der Forschungslaboratorien der Merck Inc. ernannt worden.

Recht günstig scheint sich der enge Kontakt auszuwirken, den viele Industriegesellschaften mit Universitäten unterhalten. Die Bearbeitung von wissenschaftlichen Problemen, die eine Industrie direkt interessiert, wird oft einer Universität oder einem Forschungslaboratorium übertragen; um diesen Bedürfnis entgegenzukommen, sind von Universitäten und technischen Hochschulen nicht weniger als siebenzig Forschungsinstitute oder Abteilungen für spezielle Gebiete eröffnet worden; die meisten von ihnen entstanden während der letzten drei Jahre.

Die größeren Firmen haben sich ferner durch sehr erhebliche Honorare die Mitarbeit bekannter Universitätslehrer gesichert, um ihre Chemiker über den Fortschritt der Forschung auf dem laufenden zu halten. Der Professor hält einmal im Monat in der Fabrik einen Vortrag über ein bestimmtes Wissensgebiet und antwortet im Anschluß daran auf Fragen und kann auch seinerseits Fragen stellen. Daß aus solchen Diskussionen oft ein positives Resultat herauskommt, ist mir wiederholt versichert worden.

Dem Ruf nach Förderung der wissenschaftlichen Forschung haben sich auch diejenigen Industrien nicht entziehen können, die zwar auf chemischen Prozessen aufgebaut sind, bei denen aber andere Momente, z. B. günstiger Einkauf und Verkauf, eine größere Rolle spielen als technisch chemische Vervollkommnung. Von ihnen war bisher die freie Forschung kaum unterstützt worden. Von den hierher gehörigen Industrien — Cellulose, Kautschuk, Brauerei, Leder usw. — seien nur zwei Beispiele genannt. Alle Zuckerfabriken der Vereinigten Staaten führen jetzt eine Abgabe vom Umsatz an eine Stiftung ab, die nur der wissenschaftlichen Forschung dienen soll: die «Sugar Research Foundation». So mancher Amerikaner vermag nach beendetem Chemiestudium noch einige Jahre mit Hilfe eines von der «Foundation» gegebenen Stipendiums wissenschaftlich weiterzuarbeiten, und manche

physiologische Untersuchung ist durch die Stiftung möglich gemacht worden. Die Stiftung verleiht außerdem jährlich einen Geldpreis. Der Preis des letzten Jahres wurde an das Ehepaar CORI verliehen für ihre Arbeiten über den Glucosestoffwechsel. Man sieht daraus, daß die Trustees der Stiftung nicht engherzig nur den Rohrzucker berücksichtigen, sondern Zuckerforschung im weitesten Sinne fördern.

Ein weiteres Beispiel ist die «Corn Industries Research Foundation», die von den Maisstärkefabriken — im ganzen zehn Gesellschaften — unterhalten wird. Sie unterstützt etwa fünfzehn Universitätslaboratorien durch namhafte Beiträge. Dabei wird nur die Grundlagenforschung, nicht aber technisch chemischer Ausbau gefördert, der in den einzelnen Fabriken, die miteinander konkurrieren, eifrig gepflegt wird. Außerdem lädt diese Foundation die über Stärke arbeitenden Chemiker aus Industrie und Wissenschaft in jedem Jahr zu einer Tagung ein. Als Gast dieser Tagung im Jahre 1947 hatte ich Gelegenheit, die ungezwungene und freundschaftliche Art kennenzulernen, in der die Chemiker aus der Industrie, aus den Universitäten und den Regierungslaboratorien miteinander die Probleme der Stärkechemie diskutieren. Es waren dreißig Chemiker aus einundzwanzig verschiedenen Instituten anwesend, außerdem zweiundvierzig Chemiker aus zehn industriellen Unternehmungen. Demgegenüber wird in Europa nur an fünf Stellen über Stärke, die doch den Hauptteil der menschlichen Ernährung bildet, chemisch wissenschaftlich gearbeitet.

Einen kräftigen Impuls erhielt die chemische Forschung durch die Probleme, die ihr durch den natürlichen Reichtum des Landes gestellt wurden, wobei außer landwirtschaftlichen Produkten (Baumwolle, Stärke, Soja) vor allem Erdöl und Erdgas genannt seien. Durch einen im Jahre 1929 mit der I. G. Farbenindustrie geschlossenen Vertrag kam die Standard Oil of New Jersey in den Besitz aller Erfahrungen der I. G. auf dem Gebiete der Kohle, des Erdöls und Erdgases und der daraus herzustellenden Produkte, z. B. Isooctan, Toluol und Buna. Dadurch wurde diese gewaltige Gesellschaft in den Strudel der von der I. G. gemachten Erfindungen hineingezogen. Sie erwies sich als gelehrige Schülerin, die im Kriege ihre Lehrerin weit überflügelte.

So kommen wir zu einer wichtigen Ursache in der Wandlung der amerikanischen Forschung: dem Einfluß Europas.

Seit 1933 verließen viele hervorragende Chemiker, unter ihnen Nobelpreisträger, Deutschland und seit 1938 auch Österreich. Die meisten von ihnen wanderten in die Vereinigten Staaten aus. Einige, wie FAJANS (früher München, jetzt Ann Arbor), DEBYE (früher Physiker in Berlin, jetzt Ordinarius für Chemie an der Cornell-Universität in Itaka), H. MARK (früher Wien, jetzt Professor am Brooklyn Poly-

technical College), haben angesehene Lehrstühle inne, andere findet man an Regierungsinstituten, Krankenhäusern, medizinischen Forschungsstellen und in Industrielaboratorien. Auch russische Gelehrte, wie IPATIEFF, sowie Spanier, wie der junge Biochemiker OCHOA, gesellten sich zu ihnen. Sie haben der Forschung einen kräftigen Impuls gegeben. Seit Kriegsende werden übrigens laufend tüchtige Chemiker aus Deutschland nach Amerika geholt, letztlich z. B. die Professoren BRILL (anorganische Chemie) und WAGNER (physikalische Chemie) aus Darmstadt, ferner einige Mitarbeiter von W. RÖPPE, Leiter des Hauptlaboratoriums des Ludwigshafener Werkes der I. G.

Dem wachsenden Bedürfnis nach Fachzeitschriften kamen zwei von Europäern gegründete Verlagsgesellschaften entgegen. Die neuen Zeitschriften «Journal of Polymer Science», «Journal of Colloid Science», «Archives of Biochemistry» sowie die in Anlehnung an deutsche Vorbilder geschaffenen «Advances in Colloid Science», «Advances in Carbohydrate Chemistry», «... in Protein Chemistry», «... in Enzymology» und die «Series on High Polymers» zeugen von dem Wagemut der Verleger und dem Geschick der Herausgeber, die Mitarbeiter aus allen Teilen der Welt heranziehen.

Bei alledem wollen wir aber nicht die vielleicht wichtigste Ursache für den Aufschwung der chemi-

schen Forschung in den USA übergehen: nämlich den Anteil, den amerikanische Forscher selbst an ihm haben. Seit dem ersten Weltkrieg ist eine neue Generation von Forschern in den USA herangereift, die eigene Schulen gegründet haben und namentlich auf dem Grenzgebiet der Biologie und Chemie bahnbrechend wirken: in der Enzymforschung, der Stoffwechselphysiologie, der Chemie der Hormone, der Vitamine, der Antibiotika, der Viren und des Bakterienstoffwechsels.

Durchblättert man nun das riesenhaft angeschwollene amerikanische chemische Schrifttum, so fragt man sich: Kann da Europa überhaupt noch mit? Bei eingehendem Studium findet man nun, daß manche der neuerdings zu Amt und Würden gelangten jüngeren Forscher noch nicht das richtige Maß zwischen frischem Publizieren und vorsichtigem Abwägen, Abschleifen und Herausarbeiten des Wesentlichen gefunden haben. Sie haben noch nicht die Erfahrung gemacht, daß es weniger auf den Umfang, als auf die Qualität der Arbeit ankommt. Zudem fehlen dort die gestrengen Redaktoren, die auf Kürze der Arbeit halten. Wenn nach allem, was oben gesagt ist, Amerika in vielen beispielgebend für Europa vorangeht, so kann doch auch die amerikanische Forschung von der europäischen noch manches lernen. Ein enger Kontakt zwischen amerikanischen und europäischen Chemikern wird sich daher für beide vorteilhaft auswirken.

L'organisation scientifique du travail

Par A. CARRARD, Dr. Ing., Prof. extr. E. P. F., Zürich

D'après le rapport de M. PERSON¹, disciple américain de TAYLOR, l'organisation scientifique est la mise en action de méthodes d'investigation scientifique pour découvrir les conditions les meilleures pour ordonner et coordonner le travail et l'économie; pour les sortir d'un empirisme et d'un arbitraire qui présentent deux gros inconvénients: pertes d'énergie et manque de données objectives pouvant rallier employeurs et employés.

De cet immense champ de travail, nous ne voulons retenir ici que le côté psychologique du problème, et là encore nous serons forcés de nous limiter à quelques exemples.

1^{re} tâche

«Mettre l'homme qu'il faut à la place qui lui convient»

Au moyen-âge, le problème de l'orientation professionnelle était inexistant. Chacun était prédestiné à entrer dans la profession de son père.

Actuellement, au contraire, chacun peut embrasser n'importe quelle carrière, théoriquement du moins.

On cherche de plus en plus à organiser l'orientation professionnelle, chargeant des organes spécialement formés à cet effet d'orienter la jeunesse vers des occupations correspondant à ses dons naturels. Cette tendance ne pourra être réalisée pleinement que lorsque l'on aura généralisé les méthodes permettant de dépister les aptitudes naturelles et amélioré la connaissance des aptitudes requises par les différentes professions.

Une des tâches de l'organisation scientifique du travail est donc de former et de développer des psychologues d'entreprise, capables de mettre plus rapidement l'homme qu'il faut à la place qui lui convient.

On pourrait multiplier les exemples d'ouvriers ou d'employés dont on était mécontents alors qu'on leur demandait un certain travail et qui, après avoir été déplacés à un poste correspondant mieux à leurs aptitudes, se sont révélés des collaborateurs de premier choix.

Nous pensons à un grand atelier de confections employant une soixantaine de personnes, où l'examen psychotechnique des ouvrières qui y étaient

¹ Congrès d'organisation scientifique à Stockholm, 1947.

déjà a permis de répartir le travail conformément à leurs dons naturels, ce qui du même coup a doublé la production, toutes autres conditions étant restées égales.

Il n'est donc pas exagéré de prétendre que lorsqu'on pourra tenir compte, sur une grande échelle, de ces nouvelles possibilités, le rendement et la joie au travail augmenteront dans des proportions encore insoupçonnées.

2^e tâche

« Etude du travail pour l'adapter à l'homme »

Il n'y a pas très longtemps que l'on cherche à adapter les outils et les mouvements professionnels à la nature humaine. Jusqu'à présent, on a trouvé que c'était l'homme qui devait apprendre à se servir des outils que l'on mettait à sa disposition.

Voici un exemple pris parmi les instruments du menuisier, soit le rabot, qui encore maintenant et pendant des générations avait un arrière en forme de prisme anguleux, alors qu'il devrait être rond pour l'adapter à la paume de la main; sans oublier de mentionner la lame d'acier non protégée qui blesse facilement l'index de la main droite, une petite protection en bois suffit pour éviter toute blessure.

On se rend facilement compte qu'en étudiant systématiquement les outils et les mouvements professionnels et en cherchant à les adapter à la physiologie ainsi qu'à la psychologie de l'ouvrier, on arrivera non seulement à diminuer l'effort demandé une fois l'ouvrier formé, mais aussi à réduire considérablement le temps nécessaire pour apprendre un mouvement professionnel.

Citons quelques exemples : dans l'industrie horlogère, certaines petites perceuses ont encore des leviers de commande qui nécessitent de tenir la main droite à peu près à la hauteur de l'œil, position statique très fatigante. En coulant le levier de façon à permettre d'appuyer les mains sur la table, le rendement augmente subitement de 10 à 20 %, la fatigue étant moins grande.

Pendant longtemps on a cru qu'il fallait qu'un wattman soit debout et à la pluie pour pouvoir conduire son tram. L'avènement des limousines avec conduite intérieure a montré que l'on pouvait conduire une auto de derrière une vitre, qu'il devait être possible, par conséquent, de conduire un tram de même. Le développement des autobus où le conducteur devait être assis pour pouvoir utiliser ses mains et ses pieds a fait comprendre qu'il n'y avait aucun inconvénient à asseoir le wattman, position infiniment moins fatigante que la position debout, etc.

3^e tâche

« Formation et adaptation de l'homme à son travail »

Après avoir pendant longtemps négligé la formation professionnelle, on a fait un effort spécial pour

la formation méthodique des apprentis, ce qui a déjà beaucoup amélioré la qualité des professionnels. Mais les méthodes pédagogiques employées pour arriver à ce résultat étaient toujours les mêmes.

C'est un des mérites de la psychologie appliquée que d'avoir mis sur pied des méthodes de formation rationnelle permettant d'enseigner les éléments d'un métier en dix fois moins de temps qu'auparavant.

Ces méthodes ont déjà été utilisées sur une grande échelle dans plusieurs pays, non seulement pour les apprentis avec contrat d'apprentissage, mais également pour les ouvriers spécialisés, permettant ainsi de faire dans le même temps des formations plus complètes et d'obtenir avec le même effort des ouvriers polyvalents ayant une plus grande valeur professionnelle et un plus grand respect d'eux-mêmes.

On arrive par ces méthodes à augmenter le rendement, à diminuer les « lousps » et les accidents et à augmenter la fierté du travail professionnel et la joie au travail.

4^e tâche

« Choix et formation des chefs »

« Tel maître, tel valet. » L'importance d'avoir de bons chefs est reconnue depuis longtemps. Cela n'empêche pas d'avoir, pendant des générations, négligé les moyens scientifiques de dépister des chefs particulièrement doués et d'avoir omis de les entraîner systématiquement à leur nouvelle tâche.

Les examens psychologiques modernes permettant de saisir l'ensemble de la personnalité et tout particulièrement le caractère, sont devenus une aide précieuse dans le choix des chefs, car il est souvent très difficile de se rendre compte, en observant les gens au travail, de la façon dont ils se comporteront dans un travail totalement différent. Combien de fois, en nommant un contremaître, a-t-on un bon ouvrier de moins et un mauvais chef de plus!

Si le choix des chefs est primordial, car on ne peut pas faire des chefs avec des personnes qui n'ont pas les aptitudes voulues, leur formation est également d'un très grand intérêt.

Alors que les écoles de cadres ont existé de tous temps dans les armées, ce n'est que dernièrement que les industriels se sont avisés de créer des écoles de contremaîtres, afin de leur enseigner en plus des notions techniques indispensables, la connaissance des hommes et la façon de les conduire; car ce sont des hommes que l'on va confier à ces futurs chefs.

Afin de rattraper le temps perdu, un nombre toujours plus grand d'industriels envoient leurs cadres déjà en charge méditer sur leurs responsabilités de chef dans des cours de cadres dirigés par des psychotechniciens.

Les résultats de cette formation systématique ne se sont pas fait attendre. Le travail se fait plus facile-

ment, la compréhension entre chefs et subordonnés devient meilleure, l'atmosphère du travail redevient ce qu'elle n'aurait jamais dû cesser d'être : un travail d'équipe où l'on respecte la personnalité humaine.

5^e tâche

« Mettre plus de psychologie dans l'organisation du commandement »

Si l'esprit dans lequel on applique une méthode est plus important que la méthode elle-même, il n'en reste pas moins qu'une voie hiérarchique bien établie, tenant compte de la psychologie humaine, facilite grandement l'exercice du commandement et crée une atmosphère de travail favorable.

L'exercice du commandement comporte une série de difficultés psychologiques spéciales qui doivent être étudiées avec soin, afin de supprimer les frottements inutiles. La tâche du psychotechnicien est d'adapter la hiérarchie du commandement à la qualité et à la valeur des chefs dont on peut disposer.

Toute organisation doit d'une part respecter certains principes généraux et d'autre part tenir compte des dons particuliers des personnes dont on dispose. C'est l'erreur que commettent certains organisateurs de vouloir à tout prix imposer un système logique, alors que le problème consiste à utiliser le dyna-

misme, l'enthousiasme, les particularités des chefs. Ceci est une tout autre affaire.

L'insuffisance de certains chefs provient souvent d'une difficulté dans leur développement personnel. Ils restent prisonniers de questions de prestige. Si l'on réussit à les libérer d'eux-mêmes, de leurs peurs, on peut alors les utiliser d'une façon toute différente. Il ne s'agit donc pas simplement d'adapter une organisation une fois pour toutes à un état de développement momentané des chefs, mais d'avoir une organisation suffisamment souple pour se réadapter constamment à l'évolution de ces derniers.

Conclusions

Il est certain que la mesure et les méthodes scientifiques d'étude du travail permettent de grands espoirs pour une amélioration de la situation sociale et économique; il n'en reste pas moins vrai que l'étude de l'évolution de l'âme humaine, domaine de la psychologie, et celle de l'âme collective des groupes d'hommes soumis à la même communauté de sort, domaine de la sociologie, fourniront la clef de la vie communautaire de demain.

Cette âme collective est influencée par l'école, les syndicats, les partis, la presse, la radio, le cinéma et les livres. C'est la toile de fond sur laquelle peuvent se tisser divers motifs, mais qui reste déterminante.

Chronique Chronik Cronaca

HAYDEN-Goldmedaille. Diese Auszeichnung wurde Dr. P. NIGGLI, Professor der ETH und der Universität Zürich, verliehen. Die Medaille wird alle drei Jahre für die beste Forschungsarbeit der Welt auf dem Gebiete der Geologie vergeben.

Prof. Dr. G. WENTZEL, Ordinarius für theoretische Physik der Universität Zürich, hat eine Berufung an die Universität Chicago angenommen.

Ciba. Zum Direktor wurde ernannt: Dr. G. DE MONTMOLIN; zu Vize-Direktoren: Dr. H. SCHOBEL, Dipl. Ing. C. THEILER und Dr. E. VEILLON.

ANDRE KLING † (1872—1947). Il y a quelques mois (le 8 août 1947) est décédé ANDRE KLING, un chimiste analyste français que beaucoup de ses collègues suisses ont connu. Pendant 30 ans, il avait été Directeur du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris où il avait développé une activité extrêmement fertile, débordant souvent le cadre que ses fonctions circonscrivaient. En effet, durant la guerre de 1914—18 il effectua de nombreuses missions d'étude des explosifs et des gaz de combat et se distingua par le travail aussi efficace que courageux qu'il effectua avec ses collaborateurs du service des explosifs dans le désamorçage de projectiles non éclatés dans la ville de Paris. Lors de la dernière guerre, ANDRE KLING mit encore au point tout un système de protection de la population et de détection des gaz de combat.

A côté d'une œuvre scientifique se rapportant surtout à

la chimie analytique, il convient de rappeler l'intérêt que portait ANDRE KLING à l'organisation de la science. C'est ainsi qu'il s'est occupé activement de la normalisation des réactifs analytiques, problème qui n'a pas encore reçu de solution définitive, mais dont l'étude doit certainement beaucoup à l'activité de ce chimiste regretté.

E. CHERBULIEZ

Prof. Dr. FRITZ FISCHER †. Im Alter von nur 50 Jahren starb gänzlich unerwartet an einem Schlaganfall Prof. Dr. FR. FISCHER, Leiter des Instituts für technische Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und Vorsteher der Abteilung für industrielle Forschung des genannten Instituts. Der Verstorbene hat sich auch im Ausland einen Namen gemacht durch seine Arbeiten auf dem Gebiet der Hochfrequenztechnik und Elektronik. Die von ihm geschaffenen elektrischen Rechengerate für die Fliegerabwehrartillerie haben auch im Ausland große Beachtung gefunden. Die letzten Jahre widmete Prof. FISCHER seine Tätigkeit hauptsächlich dem Fernsehen.

Dr. WALTHER AEBI †. Im Alter von 74 Jahren starb in Ermatingen Dr. W. AEBI, Mitbegründer, langjähriger Direktor und Verwaltungsratsdelegierter der Schweizerischen Sprengstofffabrik in Dottikon. Er genoss auf dem auch für die Schweiz wichtigen Gebiete der Sprengstoff-fabrikation im In- und Auslande den Ruf eines bewährten Fachmannes und stand bei den zuständigen öffentlichen Stellen in hohem Ansehen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président: Prof. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker,
Zürich
 Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de
Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmonterstraße 3, Basel
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hansens-Brugg
 Stellenvermittlung/Service de Placement: Dr. E. Scheurer,
8, Rue de l'ancien Staud, Montreux

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmemitglieder mindestens Fr. 25.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Arrau, erbeten. Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Arrau.

Generalversammlung 1948

Samstag, den 28. Februar

Ecole de Chimie, Grand-amphithéâtre, in Genf

Beginn punkt 14 Uhr

Vorträge und Referate

Prof. Dr. F. CHODAT: Les microorganismes au service de la chimie (mit Projektionen)

Ing. H. HARRY (SIA): Entwurf einer Ordnung über wissenschaftliche und technische Berufe

Dr. A. FERRERO (SchV): Chambre des Chimistes

Diskussion

Geschäftliche Sitzung

Beginn 16 Uhr 45

Traktanden

1. Bericht des Präsidenten
2. Bericht des Kassiers und der Revisoren
3. Festlegung des Jahresbeitrages
4. Bericht über die Stellenvermittlung
5. *Chimia*
6. Wahlen
7. Schaffung einer Chemiker-Kammer
8. Schaffung einer Geschäftsstelle
9. Verschiedenes

Gemäß Beschluß der Generalversammlung 1947 erfolgt die Einladung zur Generalversammlung nur durch die *Chimia* als offizielles, für alle Mitglieder obligatorisches Verbandsorgan. *Persönliche Einladungen werden nicht versandt.*

Im Hinblick auf die große Hotelzimmerknappheit in Genf sind Teilnehmer an der Generalversammlung, die in Genf übernachten wollen, gebeten, rechtzeitig für Quartier besorgt zu sein. Der Vizepräsident ist bereit, unseren Mitgliedern Quartier zu beschaffen. Schriftliche Bestellungen sind *bis spätestens den 18. Februar* an Herrn Dr. A. FERRERO, Avenue de Miremont 1, Genf, zu richten. Er bittet die Interessenten anzugeben, ob ein Zimmer mit einem oder zwei Betten gewünscht wird für einmaliges Übernachten (vom 28. zum 29. Februar) oder für zwei Nächte (vom 27. zum 28. und vom 28. zum 29. Februar).

Die Mitglieder des SchV und alle Teilnehmer an der Generalversammlung, die am gemeinsamen Nachtessen am Samstag, den 28. Februar, teilnehmen möchten, sind gebeten, sich ebenfalls bei Herrn Dr. A. FERRERO, Genf, bis spätestens 18. Februar anzumelden. Die Kosten betragen Fr. 7.— (Trinkgeld inbegriffen, ohne Getränke).

In der *Ecole de Chimie in Genf* ist eine Anskunftsstelle offen, und zwar: Freitag, den 27. Februar, von 17—19 Uhr, und am Samstag, den 28. Februar, von 11—12 Uhr und von 13.45—14 Uhr.

Assemblée générale de 1948

Samedi 28 février

Grand-amphithéâtre de l'École de Chimie, à Genève

à 14 h. précises

Conférence et exposés

Prof. Dr. F. CHODAT: Les microorganismes au service de la chimie (avec projections).

Ing. H. HARRY (S.I.A.): Projet d'organisation des professions universitaires et techniques

Dr. A. FERRERO (A.S.C.): Chambre des Chimistes

Entretien

Séance administrative

dès 16 h. 45

Ordre du jour

1. Rapport du Président
2. Rapport du Caissier et des Contrôleurs des comptes
3. Fixation de la cotisation annuelle
4. Rapport du Service de Placement de l'A.S.C.
5. *Chimia*
6. Elections
7. Création d'une Chambre des Chimistes
8. Création d'un Secrétariat central
9. Divers

Selon décision de l'Assemblée générale de 1947, la convocation à l'Assemblée générale ne se fera que par l'intermédiaire du *Chimia*, organe officiel de l'Association, dont l'abonnement est obligatoire pour tous les membres.

Vu la grande pénurie de logements qui sévit à Genève, les participants à notre Assemblée générale qui désireraient retenir une chambre d'hôtel à ce moment, pour une ou deux nuits, sont priés de s'y prendre très à temps. Notre Vice-Président, Dr. A. FERRERO, Avenue de Miremont 1, à Genève, s'efforcera de retenir des chambres pour les membres de l'A.S.C. qui en manifesteraient le désir en s'inscrivant auprès de lui, par lettre ou cartes, *d'ici au 18 février au plus tard*, en indiquant s'ils désirent une chambre à un lit ou à deux lits et pour la nuit du 28/29 ou les deux nuits des 27/28 et 28/29 février.

Les membres de l'A.S.C. et tous les participants à l'Assemblée générale qui désireraient participer au repas en commun du samedi soir 28 février, au prix de fr. 7.— (service compris) sans les boissons, sont priés de le communiquer à notre Vice-Président, Dr. A. FERRERO, Avenue de Miremont 1, à Genève, *d'ici au 18 février au plus tard.*

Une centrale de renseignements sera ouverte, à l'École de Chimie de Genève, le vendredi 27 février de 17 à 19 heures, le samedi 28 février de 11 heures à 12 heures et à 13 heures 45 à 14 heures.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Association des Chimistes de Genève

Séance, 5 décembre 1947

M. STOLL et J. HULSTKAMP, *La synthèse de la civettone naturelle*

Après cétylisation de l'oxo-(9)-heptadécandioate-(1,17) d'éthyle en son éthylène-cétal, les auteurs ont transformé ce dernier en l'éthylène-cétal de l'oxo-(9)-cycloheptadécadécane-(1,17) avec d'excellents rendements, grâce à leur nouvelle technique de cyclisation (Helv. Chim. Acta 30, 1822, 1947).

Par réduction catalytique en présence de Ni, le produit fut réduit quantitativement en un mélange d'éthylène-cétals des d,l- (P. de f. 58—59°) et meso- (P. de f. 93—94°) -oxo-(9)-cycloheptadécandiol-(1,17). Ce mélange, traité par l'acide bromhydrique dans de l'acide acétique, se transforme en un nouveau mélange de deux oxo-(9)-cycloheptadécane-bromo-(1)-acétates (17) diastéréomères qui se laisse facilement réduire par le zinc en un mélange de civettone cis, identique à la civettone naturelle (P. de f. 31—32°; semicarbazone P. de f. 186—187°; éthylène-cétal P. de f. 21—22°; spectre RAMAN: fréquence de la double liaison 1650 cm^{-1} , CO 1697 cm^{-1}) et de civettone trans (P. de f. 29—30°; semicarbazone P. de f. 195—196°; éthylène-cétal P. de f. 49—50°).

La civettone trans fut bromée, puis cétylisée pour former le cétal de la dibromocivettone, lequel donna par traitement à la potasse amylicolique la déhydrocivettone. La réduction partielle de la triple liaison de cette dernière par l'hydrogène en présence de Pd coll., fournit également la civettone naturelle.

Autoreferat

E. CHERBULIEZ et M. SCHWARZ, *Sur l'acide cyclo-phénylène-phosphorique et sur l'estérification de l'acide orthophosphorique*

L'acide cyclo-phénylène-phosphorique, préparé déjà par l'action de l'anhydride phosphorique sur la pyrocatechine, se forme aussi directement à partir de l'acide orthophosphorique et la pyrocatechine à une température suffisamment élevée. La troisième fonction hydroxyle de l'acide orthophosphorique s'estérifie beaucoup plus difficilement que les deux premières. Les auteurs mettent la très grande inertie de l'acide phosphorique vis-à-vis des alcools ou phénols en relation avec la stabilité de l'atome de phosphore saturé coordinativement par quatre atomes d'oxygène, tel qu'il se trouve dans l'acide orthophosphorique. Ce n'est qu'aux températures assez élevées pour que des liaisons polyphosphoriques (= anhydride d'acide) puissent se former, que l'estérification progresse par intervention de la réaction classique: anhydride + alcool = ester + acide. Ces considérations sont toutefois incapables d'expliquer la difficulté d'une estérification directe, même à température élevée, du troisième hydroxyle de l'acide; il est cependant intéressant de noter qu'un corps tel que l'acide cyclo-phénylène-phosphorique offre à la deshydratation thermique en anhydride une résistance analogue à celle qu'on trouve dans l'acide métaphosphorique.

Autoreferat

Y. R. NAVES, *Nouvelles cétones terpéniques aliphatiques d'origine végétale*

L'essence de *Lippia asperifolia* Richet d'Afrique Centrale renferme environ 80% d'un mélange de cétones terpéniques aliphatiques dont l'hydrogénation livre la diméthyl-2,6-octanone-4 et qui, sous l'action de l'acide sulfurique dilué bouillant, libère de l'acétone.

Il s'agit vraisemblablement d'un mélange de myrcénone (méthyl-2-méthène-6-octadiène-2,7-one-4) et d'ociménones (diméthyl-2,6-octatriène-2,5,7-one-4 et diméthyl-2,6-octatriène-1,5,7-one-4, l'une et l'autre pouvant exister sous forme cis et sous forme trans). L'étude est poursuivie.

Autoreferat

E. BRINER et E. TOLON, *Sur la production de l'ozone par électrolyse des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique*

L'électrolyse des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique très concentré a été effectuée à la température de -15°C dans un appareil approprié; elle donne lieu à la formation, à l'anode, d'une petite quantité d'ozone qui a été décelée par le spectre d'absorption ultra-violet caractéristique de l'ozone et analysée par la méthode de dosage ordinaire. Les rendements de production de l'ozone sont bien inférieurs à ceux que l'on obtient en électrolysant, dans des conditions semblables, une solution d'acide sulfurique.

Ainsi, ces constatations ne confirment pas la présomption selon laquelle on pourrait obtenir des concentrations élevées en ozone, résultant de la réaction sur l'eau du fluor libéré à l'anode par la décharge des ions F^{-} . Car, précisément, il est montré par le calcul qu'en raison du potentiel de décharge extrêmement élevé des ions F^{-} , ce seront les ions OH^{-} qui, en solution aqueuse, et même s'ils sont à des concentrations extrêmement faibles, se déchargent toujours bien avant les ions F^{-} .

C'est donc par la décharge des ions OH^{-} que se forme l'ozone par électrolyse de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse, comme ce corps prend naissance d'une façon générale à l'anode lors de l'électrolyse en solution aqueuse de différents électrolytes, à condition que la tension soit suffisante et que l'électrolyte soit énergiquement refroidi.

Autoreferat

Internationaler Korrosions-Kongress

6. - 10. Oktober 1947 in Paris

Auf Initiative der Société Française de Métallurgie und Commission Technique des États de Surface kam vom 6. bis 10. Oktober 1947 in Paris, nach einem kriegsbedingten Unterbruch von zehn Jahren, wiederum ein internationaler Korrosions-Kongress zur Durchführung. Aus fachlichen und organisatorischen Überlegungen wurde er mit den Journées Métallurgiques d'Automne zusammengelegt. Die Korrosions-Tagung wurde von Prof. M. G. CHAUDRON, Paris, präsidiert, den Vorsitz des Metallurgie-Kongresses führte M. A. ARON, Président de la Société Française de Métallurgie. Für die Referate der beiden Tagungen wurden rund neunzig Wissenschaftler aus elf verschiedenen Ländern verpflichtet. Einen Gesamtüberblick des gegenwärtigen Standes der Korrosionsforschung und ihrer Entwicklung während des letzten Jahrzehnts erhält man aus dem nachfolgenden Résumé über die Pariser Tagung, welches aus der Feder von Dr. P. LACOMBE, Paris-Vitry, stammt.

E. WYLER

A l'issue de ces journées de corrosion, il nous est permis de mesurer tout le chemin parcouru dans la connaissance des phénomènes de corrosion au cours de ces longues années, dix ans déjà, qui nous séparent du dernier Congrès de Corrosion tenu en France en 1938.

Ce long intervalle de temps justifie sans doute l'importance du nombre des communications et la grande proportion de nos amis extérieurs qui ont tenu à participer à cette manifestation. Il faut y voir certes un désir très

grand de renouer les traditions d'amitié qui nous unissaient avant-guerre. Mais il faut y voir surtout l'intérêt grandissant suscité par les recherches de corrosion aussi bien auprès des savants qu'auprès des ingénieurs et des techniciens. Il semble en effet que la science de la corrosion se dégage de plus en plus de l'emprise, de l'empirisme. Il y a dix ans encore le choix et les modalités des essais de corrosion retenaient une grande partie de l'attention des travaux. Faut-il rappeler toute l'ingéniosité et la persévérance des chercheurs qui ont imposé enfin leurs vues sur la modalité des essais d'immersion alternées, de brouillard salin, de corrosion intercrystalline sous tension ou plus simplement encore sur les mesures des propriétés mécaniques avant et après corrosion ?

Actuellement, tout au plus peut-on signaler la mise au point des essais de résistance à l'érosion (JOSSE et BONNARD, LOGAN, KERR) et celle d'un essai nouveau de corrosion accélérée. Le principe de cet essai est de provoquer l'érosion ou l'arrachement du film protecteur d'oxyde ou de peinture par un déplacement très rapide du métal vis-à-vis du liquide corrosif (« Rotor » tournant à grande vitesse du Laboratoire de Teddington du Dr VERNON, essais de LAQUE et STEWART aux E.-U. d'A.).

Une doctrine des essais de corrosion semble donc maintenant à peu près établie dans beaucoup de cas. Elle n'a pas tardé à porter ses fruits, si l'on en juge par l'accord des résultats de corrosion de longue durée qui ont été présentés par différents organismes tels que les comités

de Corrosion de l'Iron and Steel Institute sous la direction du Dr HUDSON, la Commission Centrale de Corrosion Hollandaise dirigée par le Dr LOBRY DE BRUYN et la Commission de Corrosion de l'O.T.U.A. en France sous la direction du Professeur CHAUDRON. Ces différents organismes ont mené indépendamment des essais de corrosion de longue durée, qui dans de nombreux cas ont conduit à des résultats absolument concordants. Nous citerons comme exemple, la résistance plus grande à la corrosion atmosphérique des aciers semi-inoxydables au Cr—Ni, et le choix des meilleures modalités de préparation de l'état de surface des aciers avant peinture.

En dehors de la normalisation des essais de corrosion, c'est surtout l'établissement de bases scientifiques solides qui a permis l'essor actuel des recherches de corrosion. Le Dr EVANS, un des pionniers de ces études, a montré dans un magistral exposé comment le mécanisme électrochimique de la corrosion humide était établi dorénavant d'une manière quantitative et définitive. De même les mécanismes de corrosion sèche (oxydation à haute température) peuvent être formulés mathématiquement. Suivant la nature du métal, la cinétique de l'oxydation suit une loi linéaire, parabolique, logarithmique ou asymptotique. Ces différents mécanismes sont conditionnés non seulement par les densités relatives du métal et de l'oxyde, mais aussi par les possibilités de diffusion mutuelles de l'oxygène et des ions métalliques à travers l'oxyde.

(Schluß folgt)

P. LACOMBE

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

British Catalogue of Plastics. A Plastics Encyclopaedia. 704 Seiten, The National Trade Press Limited, London 1947. Gebunden Sh. 50/—.— Die Herstellung und Verarbeitung organischer Kunststoffe hat heute in allen Industrieländern eine große und stets noch wachsende Bedeutung erlangt, die sich sowohl in der ständigen Zunahme der Produktionskapazität dieser Produkte als auch in einer fortwährenden Erweiterung ihres Verwendungsbereiches für die verschiedensten technischen Anwendungsgebiete ausdrückt. Neben Kunststoffen, die schon seit Jahren bekannt sind und deren praktische Anwendung sich daher bereits auf umfangreiche Erfahrungen stützen kann, werden in rascher Folge neue Kunststoffe mit oft sehr interessanten technologischen Eigenschaften auf den Markt gebracht. Diese rasche Weiterentwicklung, das Resultat einer lebhaften Forschungstätigkeit, bringt es mit sich, daß oft auch der Fachmann Schwierigkeiten hat, sich über die Verwendungsmöglichkeiten von neuen Produkten eine zutreffende Vorstellung zu bilden und deren Vor- und Nachteile richtig einzuschätzen. Es ist daher, besonders für den Verbraucher von Kunststoffen, sehr zu begrüßen, wenn zusammenfassende Übersichtsberichte verfügbar sind, die eine rasche und zuverlässige Orientierung über das ganze Kunststoffgebiet gestatten. Schon seit mehreren Jahren hat in dieser Hinsicht die vom Verlage der «Modern Plastics» in New York herausgegebene «Modern Plastics Encyclopedia» sehr verdienstvolle Wege beschritten und wertvollen Einblick über den Entwicklungsstand der amerikanischen Kunststoffindustrie gestattet. Heute liegt nun ein entsprechendes Werk über die englische Kunststoffindustrie vor, das in ähnlicher Weise eine vollständige Übersicht über die in diesem Lande auf dem Markt befindlichen Kunststoffe vermittelt.

Das sehr gut ausgestattete, reich illustrierte und mit vielen Tabellen ausgestattete Werk vermittelt zunächst einen Überblick über die Struktur der englischen Kunststoffindustrie sowie über die Fachverbände, welche die Interessen

der Fabrikanten und Verbraucher wahrnehmen. Weitere Abschnitte befassen sich mit der Formgebung und mit den Anwendungsmöglichkeiten von Kunststoffen, die, durch zahlreiche Abbildungen unterstützt, viele Anregungen bieten können und ein eindrucksvolles Bild vermitteln über die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten dieser Produkte. Ein Hauptteil des Buches ist den einzelnen Kunststoffen und ihren Eigenschaften gewidmet, welcher in monographieartiger Form auch die neuesten Entwicklungstendenzen beleuchtet und daher eine sehr gute Orientierung ermöglicht. Wertvoll erscheinen auch die zahlreichen Literaturzitate, welche mühelos den Zugang zu den wichtigsten Originalpublikationen erschließen. Diese Zusammenfassung erstreckt sich auch auf Bindemittel und Klebstoffe auf Kunststoffbasis sowie auf besondere Applikationsverfahren, wie z. B. das Aufspritzen von thermoplastischen Kunststoffen auf andersartige Materialien, das für den Korrosionsschutz von speziellem Interesse ist. Ausführliche Tabellen verweisen auf die Hersteller der beschriebenen Produkte. In ausführlicher Weise wird sodann die Preß- und Spritztechnik behandelt, sowohl was die Herstellung der dazu notwendigen Formen als auch die maschinellen Hilfsmittel anbetrifft. Dem Werke sind eine Anzahl loser Tabellen beigegeben, welche in übersichtlicher Form über die Eigenschaften der Kunststoffe selbst, aber auch über Lösungsmittel und Weichmacher orientieren und zu Vergleichszwecken wertvoll sind. Sorgfältig bearbeitete Inhaltsverzeichnisse und Markenlisten sowie eine Übersicht über die Hersteller und Verbraucher von Kunststoffen in England erlauben ein rasches Nachschlagen interessierender Einzelheiten.

Wenn auch das besprochene Werk die Kunststoffindustrie ausschließlich vom englischen Gesichtspunkte aus behandelt, so bietet es dennoch dem schweizerischen Leser eine Fülle wertvoller Informationen und kann daher bestens empfohlen werden.

K. FREY

Economie Wirtschaft Economia

Aus der chemischen Industrie Italiens

Aus einem Bericht von R. SANSONE (Chem. Eng. News 25, 3526—8, 1947) scheint hervorzugehen, daß sich die USA in mehrfacher Hinsicht für die chemische Industrie Italiens interessiert. Aus dem Italien zur Verfügung gestellten Kredit von 100 Millionen Dollar erhielt die *Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica* mit Sitz in Mailand 9 Millionen, die *Pirelli* 4 Millionen und die *Piatwerke* in Turin 10 Millionen zur Verfügung gestellt, um Rohmaterialien und Einrichtungen anschaffen zu können. Dadurch sollen diese drei Firmen in den Stand gesetzt werden, ihren Auslandsabsatz wieder zurückzugewinnen und zu erweitern. Das italienische Schatzamt hat auch die Erhöhung des Kapitals der *Società Elettrica ed Elettrochimica del Caffaro* und der *Società Eternit Pietra Artificiale* genehmigt.

Amerikanisches Kapital und amerikanische Unternehmungen sind namentlich an den Erdölbohrungen beteiligt. Die Standard Oil Co. nimmt aktiven Anteil an diesen Bestrebungen, während 60 % des Aktienkapitals der *Società Petroli* sich in amerikanischem Besitz befinden.

Aber auch englische Interessen machen sich in Italien bemerkbar. Ein Abkommen von ganz besonders großer Bedeutung wurde zwischen der Azienda Generale Italiana Petroli (A.G.I.P.) und der Anglo-Iranian Oil Co. betreffend Lieferung von *Rohöl und dessen Raffinierung* getroffen. Auch mit der Standard Oil Co. hat die A.G.I.P. Beziehungen aufgenommen, so daß Bari Aussicht hat, eines der größten Erdölindustriecentren des Mittelmeeres zu werden. Seine Anlagen können jährlich etwa eine halbe Million Tonnen verarbeiten. Erzeugt werden Brenn- und Schmierstoffe sehr hoher Qualität unter Anwendung des EDELEANU-Verfahrens.

Die bekannten Anlagen der *Società dei Soffioni di Larderello* zur Gewinnung von Erdgas und Borax waren während des Krieges fast vollständig zerstört worden. Im Jahre 1946 konnte aber bereits wieder 60 % der früheren Elektrizitätsmenge geliefert werden. Es wird beabsichtigt, den Anlagen von Larderello und Castelmovo eine dritte anzufügen. Vom Kapital dieser Gesellschaft befinden sich heute 100 Millionen Lire im Besitze des italienischen Staates und 50 Millionen in Privatbesitz. Die Erzeugung an Chemikalien hat 65 % des Vorkriegsvolumens erreicht.

Unter Mitwirkung amerikanischen Kapitals hat auch die Methangewinnung in Italien einen lebhaften Auftrieb erhalten.

Für die Kunststoffindustrie haben sich die Versorgungsmöglichkeiten mit Rohstoffen etwas gebessert. Befriedigend ist namentlich die Erzeugung von Galactit und Celluloid, doch könnte sie weiter gesteigert werden, wenn größere Mengen von Casein für die Galactiterzeugung und von Baumwollfasern, Cellulose und Kampfer für die Celluloidgewinnung zur Verfügung stehen würden. Auch die Herstellung von Bakelit und andern plastischen Massen, zu deren Herstellung Harnstoff, Phenol und synthetische Harze benötigt werden, leidet unter Rohstoffmangel. Harnstoff wurde bisher aus den USA bezogen, doch scheint er in zunehmendem Maße im Inland erzeugt werden zu können. Harnstoff dürfte dann auch exportiert werden, da Italien außer den USA der einzige Produzent sein soll.

Auf pharmazeutischem Gebiet wurde Ende August die *Società per azioni Leo, Industrie Chimiche e Farmaceutiche* mit Sitz in Rom gegründet, welche die Fabrikation von Penicillin nach dem Verfahren der Lovens Kemiske Fabrik in Kopenhagen aufnehmen will.

CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Erste Hälfte September 1947 (Fortsetzung)

Zusatzpatente

Kl. 3 c, Nr. 250799—802 (244274). 30. X. 44. Verfahren zur Herstellung eines Trihalogenacrylsäureesters. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 34 d, Nr. 250804 (201940). 19. VI. 46. Verfahren zum Konservieren der Aromastoffe eines trockenen, löslichen Kaffee-Extraktes. Afico S.A., Lausanne.

Kl. 36 o, Nr. 250805—810 (242609). 10. I. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Oxyhydrophenanthren-Derivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 250811—819 (236584). 9. III. 43. Verfahren zur Darstellung eines neuen kupferbaren Polyzofarbstoffes. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 41, Nr. 250820 (244057). 5. IV. 44. Verfahren zur Herstellung eines Mischpolymerisates durch Emulsionspolymerisation. N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 10. IV. 43.

Zweite Hälfte September 1947

Kl. 13 e, n° 250855. 10. X. 42. Générateur de gaz. Georges Lacour, ingénieur, Foix (Ariège, France).

Kl. 18 b, Nr. 250873. 11. VI. 45. Verfahren zur Herstellung einer viskosen Proteinlösung. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 12. IV. 43.

Kl. 19 b, n° 250874. 2. V. 44. Procédé pour former une mèche de préparation de fil, à partir de fibres minérales artificielles, notamment de fibres de verre, et appareil pour la mise en œuvre de ce procédé. Allgemeine Kunstvezel Maatschappij N. V., Nunspeet (Pays-Bas). Priorität: Allemagne, 3. V. 43.

Kl. 29 c, Nr. 250887. 5. IV. 46. Rüttelantrieb an Siebapparaten. Fraoz Ris-Ingold, Maschinenfabrik und Apparatebau, Dulliken bei Olten.

Kl. 30 b, Nr. 250888. 3. IV. 46. Verfahren zur Herstellung eines enzymreichen, Bestandteile von Malz und Milch enthaltenden Produktes. Alipro GmbH., Zürich.

Kl. 36 d, n° 250891. 15. VIII. 46. Procédé d'activation de matières carbonisées granuleuses ou pulvérulentes. Compagnie Industrielle de Procédés et d'Applications S.A., Frébourg.

Kl. 36 i, n° 250892. 16. V. 45. Procédé électrolytique pour la décomposition d'eau en hydrogène et oxygène. The Consolidated Mining & Smelting Company of Canada Limited, Montreal (Quebec, Canada).

Kl. 36 i, Nr. 250893. 17. X. 46. Verfahren zur Herstellung von Borfluorwasserstoffsäure aus Calciumfluorid. Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis. A. EBERT

Untersuchungen auf dem Gebiet der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe

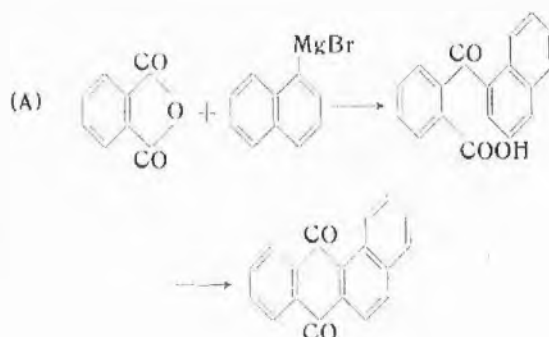
Von ERNST BERGMANN

Daniel Sieff Research Institute, Rehovoth, Palestine¹

Bis vor etwa fünfzehn Jahren interessierten die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe den organischen Chemiker hauptsächlich als Mutter-substanzen für wertvolle Farbstoffe und weil sie ihm die Möglichkeit gaben, gut kristallisierte chemische Verbindungen herzustellen. Seitdem haben zwei Phänomene mehr biochemischer Natur die Anziehungskraft dieses Gebietes beträchtlich erhöht. Das eine ist die Tatsache, daß die Dehydrierung der Steroide und ähnlicher Naturprodukte, wie der Triterpene und gewisser Alkaloide, zu ziemlich komplizierten polyzyklischen Ringsystemen führt, ein Gebiet, auf dem die Arbeiten von Ruzicka und seinen Schülern bahnbrechend und anregend gewesen sind, — das andere, daß gewisse polyzyklische Kohlenwasserstoffe krebserzeugende Wirkung besitzen. Das ganze Gebiet ist aus diesen Gründen intensiv bearbeitet worden, und es mag daher angebracht sein, einen Überblick über einige Versuche und Ideen zu geben, die unser Institut unter Dr. WEIZMANN'S Leitung zu der Kenntnis dieses Gebietes beigetragen hat.

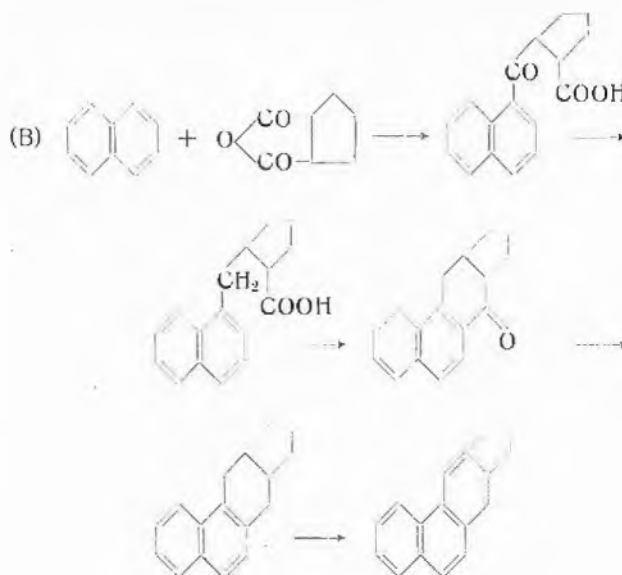
Wir haben uns in unseren Arbeiten im wesentlichen dreier synthetischer Methoden bedient. Die erste ist im Jahre 1916 von WEIZMANN und PICKLES² entdeckt worden und besteht in der Reaktion von Phthalsäureanhydriden mit GRIGNARD-Verbindungen (A), die zu denselben Ketosäuren und daher zu denselben Anthrachinonen führt wie die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion³. Der Vorzug der metallorganischen Synthese besteht darin, daß sie die Struktur der gebildeten Ketosäure genau vorherbestimmt, während die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zu einer Reihe isomerer Verbindungen führen kann und — in komplizierten Fällen — auch wirklich führt. Die GRIGNARD-Verbindungen erlauben auch die Bildung von höher substituierten polyzyklischen Systemen definierter Struktur. In dem Anthrachinon z. B., das aus Phthalsäureanhydrid und α -Brom-naphthalin gebildet wird, können die beiden Carbonylgruppen durch Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt werden. In den Estern der Ketosäure, die das Zwischenprodukt der Chinonsynthese darstellt, re-

agiert die Ketogruppe unter bestimmten Bedingungen ausschließlich mit einer GRIGNARD-Verbindung, und die so erhaltene alkylierte Oxysäure kann reduziert und zu einem Alkylanthron zyklisiert werden. Das



letztere kann entweder direkt zu einem Alkylanthracen reduziert werden oder man kann durch nochmalige GRIGNARD-Reaktion eine weitere Alkylgruppe einführen und durch anschließende Dehydratisierung ein Dialkylanthracen erhalten. Wenn man die Ketosäure reduziert und zum Anthron zyklisiert, kann man mit dem GRIGNARD-Reagens isomere Monoalkylanthracene herstellen.

In derselben Weise wie die aromatischen reagieren auch die aliphatischen Dicarbonsäureanhydride. Cyclopentan-1,2-dicarbonsäureanhydrid kann durch die folgende Reihe von Reaktionen (B) in das inter-



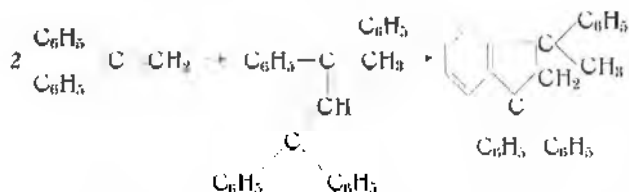
¹ Vortrag, gehalten im organisch-chemischen Kolloquium der Eidgenössischen Technischen Hochschule am 26. Januar 1947.

² CH. WEIZMANN und PICKLES, Proc. Chem. Soc. **20**, 201 (1904).

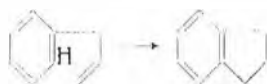
³ CH. WEIZMANN, E. BERGMANN und F. BERGMANN, J. Chem. Soc. 1935, 1367.

essante 2,3-Cyclopenteno-phenanthren verwandelt werden⁴ und man kann auch hier — in leicht ersichtlicher Weise — eine ganze Reihe von Substitutionsprodukten dieser Muttersubstanz herstellen.

Die zweite Methode, die wir sowie eine Reihe anderer Forscher angewendet haben, ist die zyklisierende Isomerisation von aromatischen Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette, die wir zuerst in unseren Untersuchungen über die Dimerisierung des α, α -Diphenyläthylens beobachtet haben^{5, 6}.



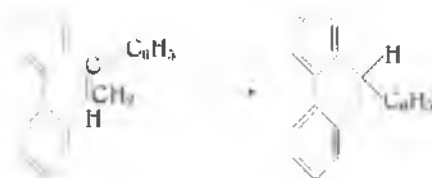
In ihrer einfachsten Formulierung besagt diese Methode, daß Allyl-benzol durch gewisse Reagenzien, Schwefelsäure, Zimtetrachlorid und Chlorwasserstoffsäure, Jod oder Natriumpulver, in Hydriden verwandelt werden kann, formal durch eine Wanderung des ortho-Wasserstoffatoms zu dem vorletzten Kohlenstoffatom der Seitenkette.



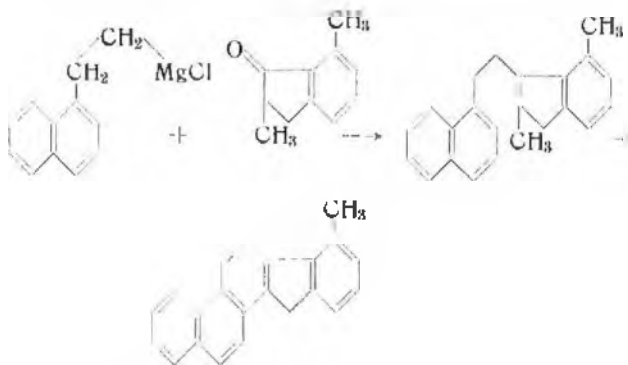
Wir haben so aus dem leicht zugänglichen 9-Allylphenanthren das 9,10-Cyclopenteno-phenanthren herstellen können⁷. Ein spezieller Fall dieser Reaktion ist die Isomerisation des Rubrens zu Isorubren⁸, die auch im Fall des ähnlichen 1,4,9,10-Tetraphenylanthracens von uns beobachtet worden ist⁹. Hier erstreckt sich die Allyl-Seitenkette in den ortho-quinoiden Benzolring, und das so gebildete hydrierte Fluorenderivat regeneriert einen aromatischen Ring durch eine Verschiebung des überzähligen Wasserstoffatoms in das Anthracensystem.

Natürlich kann man nicht erwarten, daß vinylsubstituierte Kohlenwasserstoffe analog reagieren; sie würden zu dem instabilen System des Benzocyclobutens führen. Eine interessante Variante, die wir beobachtet haben¹⁰, ist der Fall eines substituierten *o*-Vinyl-diphenyls, des asymmetrischen *o*-Bi-

phenyl-phenyl-äthylens, das zu 9-Phenyl-dihydrophenanthren isomerisiert wird.



4-Aryl-1-butene andererseits werden leicht zu Derivaten des Tetralins isomerisiert. Eine elegante Anwendung dieser Methode ist RAPSONS¹¹ Synthese von Triphenylenderivaten, ausgehend von *o*-Cyclohexenyl-cyclohexanon. Dessen Umsetzung, z. B. mit Phenylmagnesiumbromid, führt zu 1-Phenyl-2-cyclohexenyl-cyclohexen, das zu einem Derivat des Triphenylens isomerisiert werden kann. Wohl das eindrucksvollste Beispiel in dieser Reihe ist die Synthese des 5-Methyl-naphtofluorens von BACHMAN, COOK, HEWETT und IBALL¹², die im Prinzip eine Kondensation von 2,7-Dimethylhydridon mit β -(1-Naphtyl)-äthyl-magnesium-chlorid und anschließende Wasserabspaltung, Zyklisierung und Dehydrierung ist:



Diese einfache Synthese ist so eindrucksvoll, weil ihr Endprodukt einer der Kohlenwasserstoffe ist, der durch Dehydrierung von Cholsäure erhalten worden ist und der mit Ausnahme der beiden quaternären Methylgruppen dieser Säure alle ihre Kohlenstoffatome enthält und daher mit einem Schlage die Struktur ihres Skeletts sicherstellt.

Es ist vielleicht nicht unangebracht, einige Worte über den Mechanismus dieser eigentümlichen und so nützlichen Isomerisierungserscheinungen zu sagen. Vom energetischen Standpunkt können sie offensichtlich keine Bedenken erregen, da im Endeffekt die aromatischen Systeme unverändert bleiben, oder, im Fall des Rubrens und Tetraphenylanthracens, nur unerhebliche Änderungen erleiden¹³. Zwei Möglichkeiten existieren für den Mechanismus der Reak-

⁴ E. BERGMANN und BLUM-BERGMANN, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1572 (1937).

⁵ E. BERGMANN und WEISS, Liebigs Ann. Chem. **480**, 49 (1930).

⁶ E. BERGMANN, Chem. Rev. **29**, 529 (1941).

⁷ E. BERGMANN und F. BERGMANN, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1699 (1940).

⁸ DUPRAISSE, Bull. Soc. Chim. France (5) **3**, 1855 (1936); ENDERLIN, Ann. Chim. (11) **10**, 5 (1938).

⁹ CH. WEIZMANN, E. BERGMANN und HASKELBERG, J. Chem. Soc. 391 (1939).

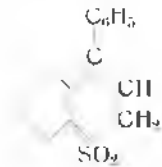
¹⁰ E. BERGMANN und F. BERGMANN, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1443 (1937); E. BERGMANN und BONDI, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1460 (1931).

¹¹ RAPSON, J. Chem. Soc. 15 (1941).

¹² BACHMAN, COOK, HEWETT und IBALL, J. Chem. Soc. 54 (1936).

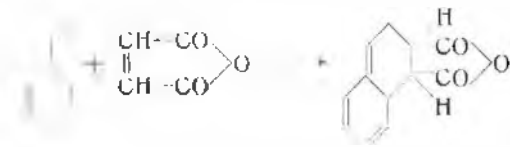
¹³ DIATKINA und SYRKIN, Acta Physicochim. URSS **21**, 23, 641 (1946).

tion: die wirkliche Isomerisierung oder eine vorübergehende Anlagerung und Abspaltung des Reagens, z. B. der Schwefelsäure. Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß beide Reaktionen stattfinden können, die direkte Isomerisierung im Falle, daß Jod oder Natriummetail das Reagens darstellen. In einem allerdings nicht ganz analogen Falle, dem der Reaktion des 1,1-Diphenyl-propylens mit Schwefelsäure, haben wir einen Körper isoliert, der eine Teilnahme der Schwefelsäure beweist, weil er Schwefel enthält. Er ist wahrscheinlich



Gewisse Beobachtungen in der Reihe der Tetraaryllallene, die im Prinzip auch Allylbenzolderivate sind und zu Indenderivaten isomerisiert werden können^{6, 44}, haben den Eindruck verstärkt, daß die Zyklisierung eine echte Isomerisierung darstellt oder wenigstens darstellen kann — doch würde es zu weit führen, darauf hier näher einzugehen.

Es sei nun die dritte Methode besprochen, die wir in unseren polyzyklischen Arbeiten angewandt haben, die Dienreaktion im weitesten Sinne des Wortes, d. i. die Bildung eines Sechsrings aus einem Dien und einer anderen Doppelbindung. Es ist nicht verwunderlich, daß man aus 1,4-Diphenylbutadien und α -Naphthochinon ein partiell hydriertes und dehydrierbares 1,4-Diphenyl-anthrachinon und mit Chinon ein hydriertes und dehydrierbares 1,4,5,8-Tetraphenyl-anthrachinon herstellen kann⁹. Es ist gewiß weniger selbstverständlich, daß in manchen Fällen die Kombination einer aromatischen Ringdoppelbindung und einer exozyklischen Doppelbindung als Diensystem funktionieren kann. Styrol ist nicht zu einer Reaktion nach dem Schema



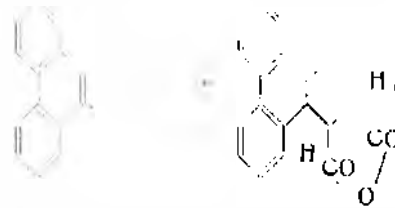
befähigt, Vinyl-naphthalin (sowohl α und β) kann dagegen in der angedeuteten Weise reagieren¹⁵, und dasselbe ist möglich mit substituierten Vinyl-naphthalinen, z. B. α -Cyclopentenyl-naphthalin¹⁶. Diese Reaktionen treten ein, wenn man die Komponenten in siedendem Toluol oder Xylol zusammenbringt. Noch

¹⁵ VORLAENDER und SIEBERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1024 (1906); KOHLER, Amer. Chem. J. **40**, 217 (1908).

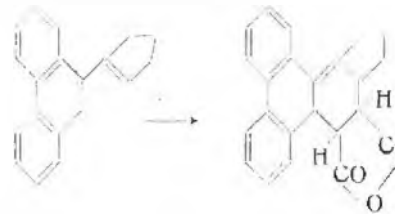
¹⁶ COHEN, Nature **136**, 869 (1935); COHEN und WARREN, J. Chem. Soc. 1315 (1937).

¹⁷ BACHMAN und KLOETZEL, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2204 (1938); siehe Anm. 7.

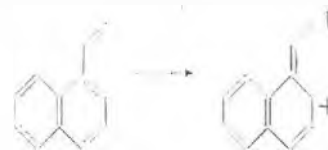
einfacher zu erwirken ist die Reaktion 9-vinylierter Phenanthrene mit dienophilen Substanzen. 9-Vinylphenanthren gibt ein Derivat des Triphenylens:



9-Cyclopentenyl-phenanthren ein solches des Cyclopenteno-triphenylens¹⁷:



Es ist offensichtlich, daß hier ein Faktor eine Rolle spielt, der nicht einfach von der Energie der Resonanzstabilisierung abhängt, denn der Überschuß der Resonanzenergie der Vinylverbindungen über die der zugrunde liegenden aromatischen Systeme ist derselbe für Styrol und die Vinylnaphthaline¹⁴. Man hat daher anzunehmen, daß im Naphthalin und noch mehr im Phenanthren die Stellung der Doppelbindung in 1,2 und 9,10 festgelegt ist, während im Styrol wie im Benzol der Doppelbindungscharakter gleichmäßig über alle Ringbindungen verteilt ist. Die polarisierte Form des Vinylderivatives ist daher eindeutig



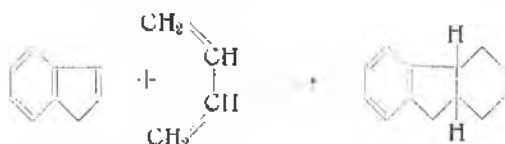
so daß die elektrostatische Anziehung für die polarisierte Kohlenstoffdoppelbindung des Maleinsäureanhydrids eindeutig zur Additionsreaktion führen kann¹⁸. Diese Auffassung ist im Einklang mit der Erfahrung des organischen Chemikers, der immer die 9,10-Doppelbindung des Phenanthrens als eine echte olefinische Doppelbindung betrachtet hat, und im Falle des Naphthalins ist unsere Erklärung geeignet, die altbekannte Tatsache verständlich zu machen, daß Zyklisation geeigneter 2-substituierter Naphthaline in die 1-, und niemals oder wenigstens äußerst selten in die 3-Stellung eingreift. Nur eine überraschende Beobachtung scheint diesen Hypothesen zu widersprechen, nämlich die, daß 9-Cyclohexenyl-

¹⁷ E. BERGMANN und F. BERGMANN, siehe Anm. 10.

¹⁸ F. BERGMANN und ESCHINAZI, J. Amer. Chem. **65**, 1405 (1943); F. BERGMANN, ESCHINAZI und NEEMAN, J. Org. Chem. **8**, 179 (1943).

phenanthren unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mit Maleinsäureanhydrid reagiert¹⁷. Dieser Fall verdient eine eingehende Diskussion, aber ich möchte sie für eine Weile verschieben, um das Bild dieser Dienreaktionen abzurunden.

Es existiert nämlich noch eine andere Modifikation der Diensynthese, die vielleicht noch größere Anwendungsfähigkeit besitzt, die Reaktion zwischen Dienen und gewissen arylsubstituierten Kohlenwasserstoffen. Ein einfaches Beispiel ist die Reaktion zwischen Inden und Butadien, die schon bei 180° zu einem hydrierten Fluoren in guter Ausbeute führt¹⁹.



Auf Grund unserer Theorie der Dienadditionen werden wir leicht verstehen, daß Inden die erwähnte Reaktion gibt, nicht aber das scheinbar so ähnliche Styrol. Styrol hat das elektrische Moment 0²⁰, Inden, obwohl es ein Kohlenwasserstoff ist, 0,53²¹, und das ist unzweifelhaft verknüpft mit der Tatsache, daß Inden zur Bildung eines negativen Ions befähigt ist, das heißt, daß die Doppelbindung polarisiert ist. Ähnliche Verhältnisse liegen im 1,4-Dihydronaphthalin vor, das zur Dienreaktion befähigt ist. Kompliziertere Diene geben so recht komplizierte Ringsysteme. Dicyclohexenyl liefert mit Inden ein Hydroderivat des 1,2,3,4-Dibenzfluorens, das leicht und mit guter Ausbeute dehydriert werden kann²². Natürlich kann Dicyclohexenyl in einer Reihe anderer interessanter Diensynthesen — im strengsten Sinne des Begriffes — benutzt werden: Naphtochinon liefert ein Derivat des 1,2,3,4-Dibenzanthrachinons, Chinon ein analoges des 1,2,3,4,5,6,7,8-Tetrabenzanthrachinons²³.

Diese Synthese von polyzyklischen Systemen aus Dienen und geeignet substituierten Olefinen ist — wie wir gefunden haben²⁴ — von grundlegender Bedeutung. Es sei daher erlaubt, etwas weiter auszuholen. In Versuchen über den Mechanismus der Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe unter den Bedingungen des thermischen Crackens von Petroleum

haben wir gefunden, daß man Petroleum in eine völlig aromatische Flüssigkeit verwandeln kann, die — unabhängig von der chemischen Natur des Ausgangsmaterials und von seinem Molekulargewicht, d. h. seinem Siedepunkt, — die ganze Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe vom Benzol zu den höchsten enthält; wir haben ein Dibenzchrysen isolieren können. Die Bedingungen dieser Reaktion sind eine Temperatur von 650—680° C, Atmosphärendruck, eine Raungeschwindigkeit von 0,25 (Liter flüssiges Ausgangsmaterial pro Liter Katalysatorvolumen und Stunde) und ein Reaktionsgefäß, gefüllt mit einem geeigneten Material, z. B. Kupfer. Man erhält dann, zusammen mit Gasen weitgehend ungesättigter Natur, eine aromatische Flüssigkeit, die so rein ist, daß sie bei fraktionierter Destillation in die folgenden Kohlenwasserstoffe zerlegt werden kann, neben denen wahrscheinlich noch andere in geringerer Menge vorkommen:

Benzol	Phenanthren
Toluol	2-Methylantracen
C ₈	1-Methylphenanthren
Alkylbenzole (z. B. Inden)	Chrysen
Naphthalin	Pyren
Tetralin	1,2-Benzfluoren
Methyl-naphthalin	2,3-Benzfluoren
Dimethyl-naphthalin	Fluorantien
Trimethyl-naphthalin	1,2-Benzanthracen
Fluoren	3,4-Benzpyren
Acenaphthen	Picen
Antracen	Dibenzchrysen

Wir haben versucht, den Mechanismus dieser eigenartigen Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe zu erklären, indem wir die Reaktion abbrachen, bevor sie zu Ende verlaufen war. Eine systematische Analyse der Reaktionsprodukte hat uns gezeigt, daß im Beginn der Reaktion aus dem gesättigten Ausgangsmaterial große Mengen ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe gebildet werden, deren Menge langsam abnimmt, parallel zu der Zunahme der aromatischen Verbindungen im Produkt. Besonders überraschend war, daß im Beginn der Reaktion sich relativ große Mengen von Butadien bilden, die allmählich ziemlich vollständig verschwinden. Wir glauben daher, daß diese Aromatisierungsreaktion nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe in einem anfänglichen Abbau zu sehr kleinen ungesättigten Bruchstücken, besonders Butadien, und einer allmählichen Diensynthese besteht, die zu hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen führt. Die letzteren werden dann unter den Bedingungen des Versuchs dehydriert. Dieser Aromatisierungsprozeß ist somit grundsätzlich verschieden von der Verwandlung z. B. von Hexan in Benzol oder Heptan in Toluol, die unter dem Einfluß gewisser Metalloxyde vor sich geht. In diesem letzteren Fall haben wir es mit einer echten Zykloisomerisation zu tun; die Zahl der C-Atome ist dieselbe im Ausgangsmaterial wie im Endprodukt.

¹⁹ ALDER und RICKERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 379 (1938).

²⁰ HANNAY und SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 68, 244 (1946).

²¹ SYRKIN und SHOTT-LVOVA, Acta Physicochim. URSS 19, 379 (1944); Chem. Abstr. 39, 3710 (1945).

²² E. BERGMANN und F. BERGMANN, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1805 (1938).

²³ CH. WEIZMANN, E. BERGMANN und BERLIN, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1331 (1938); F. BERGMANN und Mitarbeiter, siehe Anm. 18.

²⁴ CH. WEIZMANN, E. BERGMANN, SULZBACHER, STEINER und CHARLTON, unveröffentlichte Versuche. Siehe CH. WEIZMANN, englische Patente 552 216, 574 963, 574 973, 575 383, 575 766, 575 768, 575 769, 575 771.

Solche Dienreaktionen sind keineswegs ungewöhnlich; so war es bekannt, daß Butadien sich thermisch zu Vinyl-cyclohexen dimerisiert. Wir halten es für eine wichtige Stütze unserer Theorie, daß in der C₈-Fraktion des Aromatisierungsproduktes beträchtliche Quantitäten von Äthylbenzol und Styrol vorhanden sind und, nicht wie im Steinkohlenteer, die Xylole bei weitem überwiegen - - ist doch das Vinyl-cyclohexen aufs engste mit diesen beiden Kohlenwasserstoffen verknüpft. Ich möchte in diesem Rahmen nicht auf alle Einzelheiten des Prozesses und seiner Produkte eingehen; ich möchte nur zeigen, wie viele von den beobachteten Produkten mit der Diensynthese erklärt werden können, die für den Fall der Bildung von Cyclohexen aus Butadien und Äthylen experimentell sichergestellt war²⁵ und die in derselben Weise vom Butadien und Propylen zu Toluol führt. Es ist vielleicht ungewöhnlich anzunehmen, daß Benzol und Butadien das Naphthalinsystem geben würden - - verliert doch in einem primären Additionsprodukt



sowohl das Benzol als auch das Butadien einen Teil seiner Energie der Resonanzstabilisierung. Dieser Verlust wird aber dadurch wettgemacht, daß das primäre Additionsprodukt sich teilweise in Tetralin umlagert und teilweise zu Naphthalin dehydriert wird - - beides Produkte, die wir isoliert haben. In der Tat kann man vermuten, daß diese Reaktion zwischen Benzol und Butadien in der Gassphäre stattfindet und zum Naphthalinsystem führt²⁶, und wir konnten aus Naphthalin und Butadien Phenanthren erhalten. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß Inden - - welches auch in unserem Aromatisationsprodukt vorkommt - - mit Butadien das System des Fluorens bildet, und man wird annehmen dürfen, daß 1,2-Benzfluoren und 2,3-Benzfluoren ihre Entstehung solchen Zwischenprodukten wie 4,5-Benzinden und 5,6-Benzinden verdanken. Für das Fluoranthren nehmen wir an, daß es sich aus Acenaphtylen und Butadien bildet. Das ist eine sehr elegante Synthese, die die Darstellung beliebiger Fluoranthenderivate mit eindeutiger Stellung der Substituenten ermöglichen wird. Es ist vielleicht mehr als ein Zufall, daß unter den polyzyklischen Kohlenwasserstoffen Pyren eine quantitativ recht bedeutende Rolle spielt. Seine Kohlenstoffzahl 16 könnte darauf hinweisen, daß es aus 4 Molekülen Butadien aufgebaut wird, vielleicht über Styrol als Zwischenprodukt:



²⁵ JOSHEL und BUTZ, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3350 (1941).
²⁶ STEINER und ROWLEY, unveröffentlichte Versuche.

eine Möglichkeit, die zu einer experimentellen Untersuchung einlädt. Wir haben es somit in diesem Aromatisierungsprozeß mit einer Synthese und nicht, wie in der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in der trockenen Destillation der Steinkohle, mit einem Abbau zu tun. Für ein klareres Verständnis der Verhältnisse ist es vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß diese Dienreaktionen bei hohen Temperaturen nicht notwendig nach demselben feineren Reaktionsmechanismus verlaufen wie die gewöhnlichen Diensynthesen, von denen wir gesprochen haben. Es ist durchaus möglich, daß bei diesen hohen Temperaturen die Radikalformen der Komponenten und nicht ihre Zwitterionenformen die Träger der Reaktion sind, - - und es würde von Interesse sein, die Folgerung aus dieser Annahme experimentell zu prüfen, daß diese Reaktionen nicht den strengen stereochemischen Gesetzen unterworfen sind, die charakteristische Kriterien der gewöhnlichen DIELS-ALDER-Reaktionen darstellen²⁷.

Diese stereochemische Eindeutigkeit ist eben bedingt durch den polaren Mechanismus, und dieser ist nur anwendbar, wenn das Dien zur Bildung einer solchen Zwitterionenform befähigt ist, oder, in anderen Worten, wenn die Zwitterionenform einen beträchtlichen Beitrag zu den Resonanzstrukturen des Diens liefert. Das ist aber nur möglich, wenn die vier beteiligten Kohlenwasserstoffe in einer Ebene liegen, im Falle eines vinylsubstituierten zyklischen Kohlenwasserstoffes also, wenn die exozyklische Doppelbindung sozusagen eine Ausdehnung des aromatischen Grundsystems darstellt. Ist doch die Voraussetzung für den aromatischen Charakter eines Kohlenwasserstoffes ein flaches, ein völlig ebenes Modell, so daß der Übergang einer Doppelbindung in eine einfache Bindung und umgekehrt in einer einfachen Elektronenverschiebung ohne eine Änderung in der Lage der Atomkerne bestehen kann. Wenn wir daher finden, daß 9-Cyclohexenyl-phenanthren nicht zu einer DIELS-ALDER-Reaktion befähigt ist, so werden wir vermuten, daß das Diensystem nicht in einer Ebene liegt, sondern daß der Sechsering aus der Ebene des Phenanthrenrings herausgedreht ist. Das kann in der Tat auch an einem Modell gezeigt werden. Die ortho-Wasserstoffatome des 9-Cyclohexenylrings stoßen sich an den CH-Gruppen in 1 und 10.

Man kann diesen Sachverhalt auch aus dem Absorptionsspektrum entnehmen. Wenn in einem Molekül zwei Chromophore vorhanden sind und wenn das Spektrum des Moleküls durch Summierung der Spektren der beiden Chromophore konstruiert werden kann, dann können die letzteren beiden nicht konjugiert sein, ein Resonanzsystem bilden. Im entgegengesetzten Falle ist das Spektrum des Moleküls von der Summe der Spektren der Chromophore verschie-

²⁷ Für einen Überblick über dieses Problem siehe NORTON, Chem. Rev. 31, 319, und zwar 496 (1942).

den. Das Spektrum des 9-Vinyl-phenanthrens und des 9-Cyclopentenyl-phenanthrens ist verschieden von dem des Phenanthrens plus dem der Äthylenbindung, das des 9-Cyclohexenyl-phenanthrens ist praktisch identisch mit dieser Summe, oder — da die Äthylenbindung in dem Bereich der Phenanthrenbanden kaum absorbiert — identisch mit dem des Cyclohexenyl-phenanthrens oder eines anderen, ähnlichen Phenanthrenderivats mit einem gesättigten Substituenten in der 9-Stellung²⁸.

Ähnliche Fälle sind bekannt. Diphenyl hat ein Spektrum, das verschieden ist von der Summe der Spektren zweier Benzolkerne, Dimesityl, in dem die vier ortho-Stellungen besetzt sind, dasselbe wie Mesitylen — und wir wissen aus den klassischen Arbeiten über die Stereochemie des Diphenyls, daß Diphenyl monoplanar ist (daher ist eine Resonanzform wie



möglich), Dimesityl dagegen nicht, und aus klaren Gründen ist dann keine Doppelbindung zwischen den Kernen möglich. Spektrographische Untersuchungen von NORMAN JONES²⁹ und von Dr. HIRSHBERG³⁰ in unserem Institut haben gezeigt, daß ähnliche Verhältnisse z. B. in den phenylierten Anthracenen vorliegen. 9,10-Diphenylantracen hat ein Spektrum, das identisch ist mit dem des Anthracens plus dem zweier Benzolmoleküle, während z. B. 2-Phenylantracen ein durchaus verschiedenes Spektrum zeigt. Die 9,10-Diphenyl-Verbindung kann demgemäß nicht in einer Resonanzform existieren, in der die Benzolringe mit dem Anthracenring durch Doppelbindungen verknüpft sind, oder in anderen Worten: die 9,10-Phenylringe sind aus der Ebene des Anthracens herausgedreht. Das müßte zu interessanten Isomerie-Erscheinungen Anlaß geben, vorausgesetzt, daß die zu erwartenden Isomeren genügend beständig sind.

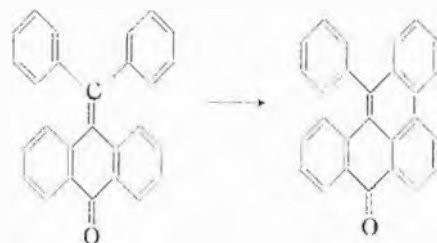
Einige andere Beobachtungen verdienen in diesem Zusammenhang Erwähnung. Das Modell des Dibiphenylen-äthylens



zeigt, daß die ortho-Wasserstoffatome sich gegenseitig stören und daß daher das Molekül nicht die ebene Form haben kann, die die zentrale Doppelbindung voraussetzt. Das Molekül muß eine Diradikalstruktur haben³¹, was vielleicht die beste Erklärung seiner Farbe ist. Es ist bemerkenswert, daß von disubstituierten Dibiphenylenäthylenen und ähnlichen Ver-

bindungen niemals die möglichen cis-trans-Isomeren isoliert worden sind — natürlich, wenn man ein Diradikal hat, kann man keine solchen Isomeren erwarten. Ein weiteres Argument kann in unserer Bestimmung des Dipolmoments von 2,2'-Difluordibiphenylen-äthylen gesehen werden³¹. Wäre dies die klassische trans-Form (cis-Form), so müßte der Wert 0 (2,90) sein. Wir haben 2,50 gefunden, was auf eine nicht monoplanare Zwischenstellung hinweist.

Diese Hypothese mag vielleicht auch zu einer Erklärung eines anderen Phänomens führen, das uns beschäftigt hat und noch weiter beschäftigt, der Thermochemie solcher Substanzen wie Dixanthylen³² und Benzhydrylen-anthron³³ (farblos → blau; gelb → rubinrot). Möglicherweise sind auch in diesen Molekülen die Hälften gegeneinander aus der Ebene verdreht, und können darum nicht durch eine Doppelbindung verbunden sein. Das macht auch die überraschende Beobachtung verständlich³⁴, daß Ultraviolettbestrahlung zwei der sich störenden Wasserstoffatome in solchen Substanzen eliminiert und so dem Molekül gestattet, eine ebene Struktur anzunehmen, z. B.



Ich brauche wohl nicht darauf hinzuweisen, daß diese Überlegungen zu einer großen Reihe experimentell prüfbarer Folgerungen führen, die alle auf der erzwungenen Abweichung von der normalen strengen Einebenigkeit der aromatischen polyzyklischen Systeme beruhen und deren Untersuchung daher wohl zu wichtigen theoretischen Schlüssen führen mag.

Dieses strenge Prinzip ist auch in einer anderen Hinsicht von Bedeutung, und das bringt uns zu dem letzten Punkt unserer Ausführungen. Es ist bekannt, daß eine gewisse eng begrenzte Gruppe von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen eine krebserzeugende Wirkung besitzt. Die systematische Untersuchung, zu der auch unser Institut mit Hilfe der beschriebenen Methoden einen bescheidenen Beitrag geliefert hat, hat gezeigt, daß die grundlegende

³¹ E. BERGMANN, J. Chem. Soc. 987 (1935). Vgl. auch DIATKINA und SYRKIN, ANIL. 13.

³² SCHÖNBERG und NICKEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 2323 (1931); SCHÖNBERG und SCHÜTZ, *ibid.* 61, 479 (1928).

³³ PADOVA, Ann. Chim. (8) 19, 386 (1930). Vgl. E. BERGMANN und CORTE, Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 39 (1933).

³⁴ MEYER und Mitarbeiter, Mh. 33, 1465 (1912); CLAR und MÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 869 (1930); SCHÖNBERG, ISMAÏL und ASKER, J. Chem. Soc. 1946, 492; RUMPP, C. R. 224, 465 (1947).

²⁸ HENRI und E. BERGMANN, Nature 143, 278 (1939); CALVIN, J. Org. Chem. 4, 256 (1939).

²⁹ JONES, Chem. Rev. 32, 1 (1943); J. Amer. Chem. Soc. 67, 2127, 2021 (1945).

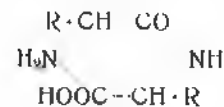
³⁰ HIRSHBERG, im Druck.

karzinogene Struktur die des 1,2,3,4-Tetramethylphenanthrens ist. Die Methylgruppen können paarweise durch einen anellierten Cyclopentan- oder Benzolring ersetzt werden, und nicht alle vier Stellungen müssen besetzt sein, aber das ist die grundlegende Struktur. Es ist vielleicht nicht immer klar geworden, daß die drei wirksamsten und bestbekanntesten karzinogenen Kohlenwasserstoffe substituierte Phenanthrensysteme enthalten, nämlich Methylcholanthren, 3,4-Benzpyren und 1,2,5,6-Dibenzanthracen.

Wenn ein karzinogenes Molekül auch nur teilweise hydriert wird, verliert es seine Wirksamkeit, und ebenso ist der Ersatz von Methylgruppen in einer solchen Verbindung durch Äthyl- oder höhere Alkylgruppen von einem vollständigen Schwinden der Aktivität begleitet. Das kann nur bedeuten, daß ein karzinogener Kohlenwasserstoff absolut flach sein muß. Ein Cyclohexanring ist nicht mehr eben — wie wir wissen — und während das Kohlenstoffatom einer Methylgruppe in der Ebene des zugehörigen aromatischen Rings liegen muß, kann in einer Äthylgruppe das zweite Kohlenstoffatom irgendeine räumliche Stellung einnehmen und aus der Molekülebene herausragen. Die ebene Struktur ist eine notwendige, aber nicht eine hinreichende Bedingung für die karzinogene Wirkung. 1,2-Benzanthracen ist wie 1,2,5,6-Dibenzanthracen ein 2,3-disubstituiertes Phenanthren, aber es ist nicht karzinogen. Offensichtlich: das Molekül muß auch eine gewisse kritische Größe haben.

Diese Tatsachen, zusammen mit der ganz außergewöhnlichen Erscheinung, daß ein Kohlenwasserstoff, eine Verbindung ohne irgendeine haptophore Gruppe, eine so ausgesprochene biologische Wirksamkeit besitzt, können die Grundlage für eine Hypothese über den Mechanismus der karzinogenen Wirkung bilden³⁵. Wir vermuten, daß diese Kohlenwasserstoffe an einer Oberfläche der Zelle oder eines biologisch notwendigen Zellproteins adsorbiert werden, wo sie eine Reaktion mechanisch verhindern. Nur wenn das Molekül flach ist und wenn es keine polaren Gruppen enthält, kann es als Ganzes adsorbiert werden; nur wenn seine Fläche groß genug ist, kann es die biologisch aktive Fläche, z. B. die prosthetische Gruppe des angegriffenen Zelleiweißmoleküls, völlig bedecken. Solch eine — ich möchte sagen — mikrogeometrische Betrachtungsweise ist

vielleicht weniger ungewöhnlich, als es im ersten Augenblick scheinen möchte. Man hat versucht, den Antagonismus des Prontosils und der p-Aminobenzoensäure auf die fast identische geometrische Form der beiden Moleküle zurückzuführen, in der Annahme, daß die Säure den notwendigen Baustein eines biologisch aktiven Konstituenten der Bakterienzelle bildet und daß es einfach in der Synthese dieses Konstituenten durch Prontosil ersetzt werden kann, das aber zu einem biologisch unbrauchbaren Endprodukt führt. Ebenso hat MAX BERGMANN³⁶ gefordert, daß das Enzym Dipeptidase genau auf den Sechsering passen muß, den das Dipeptid darstellt, um seine Wirksamkeit entfalten zu können.



Solch eine Erklärungsweise würde auch die Tatsache verständlich erscheinen lassen, daß die karzinogene Wirkung solcher polyzyklischer Kohlenwasserstoffe durch andere, sehr ähnliche polyzyklische Substanzen verhindert werden kann, z. B. die von 1,2,5,6-Dibenzanthracen durch 1,2,5,6-Dibenzacridin³⁷ oder die von Methylcholanthren durch 1,2,5,6-Dibenzfluoren³⁸, beides nicht karzinogene Substanzen. Das könnte möglich sein, wenn diese Substanzen leichter adsorbiert werden als der karzinogene Kohlenwasserstoff, — was in dem erst erwähnten Falle leicht verständlich wäre.

Es wäre vermessen, weiter über den Effekt der adsorbierten karzinogenen Substanzen oder gar über die Frage spekulieren zu wollen, ob man aus diesen Erfahrungen und Überlegungen etwas über die spontanen Tumoren lernen kann. Aber ich glaube, daß unsere Erklärung richtig ist und so den synthetischen Krebs — wenn man diesen Ausdruck gebrauchen darf — als eine Stoffwechselstörung erscheinen läßt. Der organische Chemiker kann befriedigt darauf hinblicken, daß, als dieses interessante biologische Problem auftauchte, die synthetischen Methoden zur Hand waren, die eine schnelle Durchforschung des Gebietes ermöglichten.

³⁵ MAX BERGMANN und Mitarbeiter, *J. Biol. Chem.* **111**, 225 (1935); **115**, 593 (1936); **119**, 707 (1937); **124**, 1, 7 (1938).

³⁷ LACASSAGNE, BUU-HOI, DAUDEL und RUDALG, *C. R. Soc. Biol.* **138**, 282 (1944); *Chem. Abstr.* **39**, 4137 (1945).

³⁸ LACASSAGNE, BUU-HOI und CAGNIANT, *C. R. Soc. Biol.* **138**, 16 (1944); *Chem. Abstr.* **39**, 4137 (1945).

³⁶ F. BERGMANN, *Cancer Res.* **2**, 660 (1942).

Entwicklung der Spektralphotometrie¹

Von Dr. P. URECH, Chefchemiker der Aluminium-Industrie AG.

An der 11. Tagung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse am 5. April 1943 in Schaffhausen habe ich über die Analyse von Reinstaluminium bzw. Reinstmetallen berichtet. Dabei wurde erwähnt, daß die Kolorimetrie bzw. Photometrie das älteste chemisch-physikalische Verfahren darstelle, um kleine und kleinste Verunreinigungen in Metallen zu bestimmen.

Da wir in der Aluminium-Industrie AG. die Entwicklung auf diesem Gebiet seit ungefähr zwanzig Jahren aufmerksam verfolgen und in einer großen Zahl von Publikationen² über die Anwendung kolorimetrischer und spektralphotometrischer Verfahren berichtet haben, wählte ich dieses Thema als Referat für die heutige Tagung unserer Arbeitsgemeinschaft, mit der Hoffnung, einen fruchtbaren Erfahrungsaustausch herbeizuführen.

Wenn wir heute von Spektralphotometrie sprechen und deren Entwicklung verfolgen wollen, dann müssen wir uns mit jener Methode befassen, die der Chemiker als *Kolorimetrie* bezeichnet. Unter Kolorimetrie versteht der Physiker zwar etwas anderes. Für ihn bedeutet Kolorimetrie «Farbmessung», während es sich bei der Kolorimetrie im Sinne des Chemikers um einen «Farbvergleich», verbunden mit Schichtdickenmessung, handelt.

Als ich vor zwanzig Jahren vor die Aufgabe gestellt wurde, eine Methode zur Bestimmung des Phosphorgehaltes von Tonerdeprodukten auszuarbeiten, hatte ich zum erstenmal Gelegenheit, mich eingehend mit Kolorimetrie zu befassen. Damals stand wenig Literatur in deutscher Sprache zur Verfügung. Schon 1921 erschien in den USA ein Büchlein von F. D. SNELL, «Colorimetric Analysis», das ich mir damals beschaffte. Es handelt sich um die Kolorimetrie in ihrer ursprünglichen Form als Farbvergleichsmethode mit Schichtdickenmessung. SNELL

geht in der apparativen Meßmethodik nicht über das Eintauchkolorimeter hinaus. Wir können diese Kolorimetrie als die klassische Kolorimetrie bezeichnen.

Von der klassischen Kolorimetrie führt die Entwicklung weiter zur Absolutkolorimetrie. Vergleichslösungen bzw. Standardlösungen von bekanntem Gehalt sind nicht mehr nötig. Zur Berechnung der Resultate benützt man einen Eichfaktor, man behilft sich mit Eichkurven oder Tabellen. Die Absolutkolorimetrie mißt die Lichtabsorption einer Lösung für einen bestimmten Spektralbereich in absolutem Maß. Nach dem BEERSchen Gesetz sind die Meßwerte fast stets direkt proportional der Konzentration. Der Begriff «Absolutkolorimetrie» wurde 1932 von A. THIEL geprägt³. Als Lichtschwächungsmittel benützte THIEL Graulösungen, homogene Lösungen von Farbstoffen bzw. Gemischen solcher Farbstoffe, später den Graukeil. Die Graulösung absorbiert in dem praktisch am meisten benützten Spektralbereich von 430–700 m μ .

Die apparativen Mittel zur Durchführung der Absolutkolorimetrie haben in Gestalt des PULFRICH-Photometers eine wertvolle Bereicherung erfahren. Die Beschreibung dieses Apparates ist bereits 1925 in der Zeitschrift für Instrumentenkunde erschienen. In der Folge hat die Firma Zeiß in Jena diesen Apparat in großem Maßstab gebaut. Als Lichtschwächungseinrichtung dienen beim PULFRICH-Photometer rechtwinklig ausgeschnittene Bleiden, die eine quadratische Öffnung ergeben. Das PULFRICH-Photometer ist ein Spektralphotometer. Man mißt die Lichtdurchlässigkeit der Lösung in dem Spektralbereich, in dem die Absorption am größten ist, weil dort einer bestimmten Konzentrationsänderung die größte Änderung in der Lichtdurchlässigkeit entspricht. Zeiß hat für das PULFRICH-Photometer eine Sammlung klinisch-kolorimetrischer Bestimmungsmethoden und 1937 ein besonderes Büchlein mit Arbeitsvorschriften für die Metallindustrie herausgegeben. Für die Güte eines Spektralphotometers spielt die spektrale Breite der Lichtfilter eine ausschlaggebende Rolle. Für das PULFRICH-Photometer wurden verschiedene Serien von Lichtfiltern geliefert. Die am meisten gebrauchte Spektral-S-Filterserie umfaßt vierzehn Filter, deren Filterschwerpunkte jeweils angegeben sind.

Eine andere Variante eines visuellen Spektralphotometers ist das Leifo-Polarisationsphotometer von Leitz. Hier wird die Lichtschwächung mittels gekreuzter Polarisatoren erreicht. Auch dieses Instrument hat namentlich in

¹ Referat, gehalten vor der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse am 20. Oktober 1947 in Neuhausen am Rheinfall.

² P. URECH, Kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Tonerdeprodukten, Z. anal. Chem. **92**, 81 (1933). — Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums I, Helv. Chim. Acta **22**, 322 (1939). — Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums II, Helv. Chim. Acta **22**, 331 (1939). — Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums III, Helv. Chim. Acta **22**, 3023 (1939). — Beitrag zur kolorimetrisch-photoelektrischen Bestimmung des Fluors, Helv. Chim. Acta **25**, 1115 (1942). — Spurensuche und Bestimmung in Reinstmetallen, Schweiz. Chem.-Ztg. **21/22** (1943). — Die kolorimetrische Bestimmung des Magnesiums, Mitt. Lebensm. Hyg. **37**, 92 (1946). — Super Purity Aluminium. Analysis by Photoelectric Colorimetric Methods, Metal Ind. (London), May 1947.

³ A. THIEL, Absolutkolorimetrie, Berlin 1939.

klinischen Laboratorien ausgedehnte Anwendung gefunden.

Messungen mit den visuellen Spektralphotometern, bei denen die Ermüdung des Auges die Genauigkeit stark zu beeinträchtigen vermag, besonders wenn sie in physiologisch ungünstigen Spektralbereichen (rot bzw. blau) ausgeführt werden müssen, haben in der Folge lichtelektrische Meßverfahren auf den Plan gerufen. Die spektrale Empfindlichkeit des in der Praxis bisher fast ausschließlich verwendeten Photoelementes geht über die des Auges beträchtlich hinaus. Theoretisch läßt sich mit der lichtelektrischen Messung eine höhere Genauigkeit erzielen, praktisch müssen jedoch verschiedene Faktoren berücksichtigt werden, um Fehler zu vermeiden.

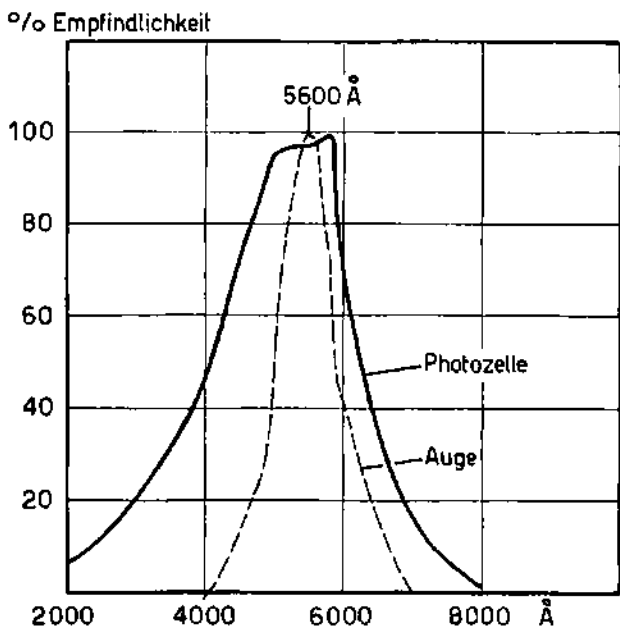


Abb. 1

ATAG 11239

Wir haben uns 1944 selbst mit dem Bau eines lichtelektrischen Spektralphotometers befaßt und sind nach den mit den gekauften Apparaten von Dr. B. LANGE und Prof. Dr. G. KORTUM gemachten Erfahrungen zu folgenden Konstruktions-Gesichtspunkten gekommen:

1. Der Apparat soll nach der Zwei-Zellen-Nullmethode mit optischer Kompensation der Extinktion konstruiert werden. Die Photozellen dienen nur zur Nullanzeige der optischen Kompensation und haben keinen Einfluß auf das Meßresultat.

2. Als Lichtschwächungsvorrichtung dient eine Irisblende, die mittels Abbildungslinse eine Opal-lampe auf die Photozellen projiziert.

3. Durch Konstanthaltung der Lampenspannung mittels Eisen-Wasserstoffwiderstand und Kontrolle

der Fadentemperatur mittels Spektralfiltern wird eine gleichbleibende spektrale Verteilung der Lichtintensität der Lichtquelle garantiert.

4. Durch Einrichtung eines Umlaufthermostaten für die Ausführung der Extinktionsmessungen wird dafür gesorgt, daß alle Messungen bei konstanter Temperatur (20° C) ausgeführt werden müssen.

Auf dieser Grundlage wurde ein Apparat gebaut, dessen Extinktionswerte auf $\pm 0,0005$ reproduziert werden konnten. Leider stand uns damals das Baumaterial nur in beschränkter Auswahl zur Verfügung, so daß wir nicht alle Verbesserungen realisieren konnten. So waren wir auf die Verwendung der fünf SCHOTTschen Lichtfilter wie beim LANGE-Apparat angewiesen. Diese Filter erfüllen aber ihren Zweck infolge ihrer breiten Wellenbänder nur schlecht.

Trotzdem sich dieses selbstgebaute Spektralphotometer im Betriebslaboratorium recht gut bewährt hat, ist der Selbstbau solcher Apparate heute nicht mehr aktuell, da diese wieder zu angemessenen Preisen im Handel erhältlich sind.

Der Krieg, der Vater aller Dinge, wie man etwa sagt, hat namentlich in England und in den USA die Entwicklung der Spektralphotometrie stark gefördert. Schon 1939 hat sich der Amerikaner RALPH MÜLLER¹ in einer bemerkenswerten Abhandlung mit den «Photoelectric Methods in Analytical Chemistry» auseinandergesetzt. Es sei an dieser Stelle auf das ausgezeichnete Literaturverzeichnis dieser Publikation hingewiesen.

MÜLLER kommt zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Aus dem Schrifttum ist zu entnehmen, daß das Interesse an photoelektrischen Methoden stark zugenommen hat.

2. Wissenschaftliche Spektralphotometer mit Monochromatoren usw. auf photoelektrischer Basis sind in bezug auf die Genauigkeit den visuellen Instrumenten überlegen, sind aber für die Praxis des Chemikers zu unständig und zu teuer.

3. Es wurde eine große Zahl einfacher Apparate gebaut und beschrieben, diese übertreffen bezüglich der Genauigkeit die visuellen Instrumente nicht.

4. Durch Einführung der photoelektrischen Kolorimetrie hat das Gebiet der kolorimetrischen Analyse einen starken Aufschwung erfahren.

5. Die Weiterentwicklung der lichtelektrischen Spektralphotometrie erfordert in Zukunft wohl ein engeres Zusammenarbeiten von Chemiker und Radioingenieur, damit jeder mit den Problemen des andern besser vertraut werde. Die Probleme und Aufgaben des Chemikers sind dem Radioingenieur nicht vertraut, und umgekehrt ist der Chemiker in den meisten Fällen nicht mit den Möglichkeiten der elektrischen Stromkreise, Umwandlungen und Schaltungen genügend familiär.

¹ R. MÜLLER, Photoelectric Methods in Analytical Chemistry, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 1—17 (1939).

Wenn wir uns heute mit der Anschaffung eines Spektralphotometers befassen, so ist die Auswahl auf dem europäischen Markt sehr klein. Die Firma *Adam Hilger*, London, baut einen Apparat, der als «*SPEKKER*-Absorptiometer» in den Handel kommt. Das *SPEKKER*-Spektralphotometer ist ein lichtelektrisches Blendenphotometer mit Nullanzeige. Es ist mit einem *Cambridge-Spot-Galvanometer* ausgerüstet. Als Lichtfilter für die gewöhnliche Lampe dienen fünf Gelatinefilter. Ich hatte Gelegenheit, mit diesem Apparat Messungen auszuführen. In bezug auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit ist er dem *Universal-Apparat* von *B. LANGE* sicher überlegen. Für die Messung sehr kleiner Konzentrationsunterschiede, wie z. B. bei der Analyse von *Raffinal*, stößt man allerdings auf Schwierigkeiten.

In den USA sind zurzeit eine größere Anzahl von Apparaten als «*Photoelectric Colorimeter*» oder «*Spectrophotometer*» auf dem Markt. Wir arbeiten seit etwa einem halben Jahr mit einem amerikanischen Spektralphotometer

Lumetron, Mod. 402 E,

das ich näher beschreiben möchte, da es alles übertrifft, was wir an solchen Apparaten bis heute in unseren Laboratorien benützt haben.

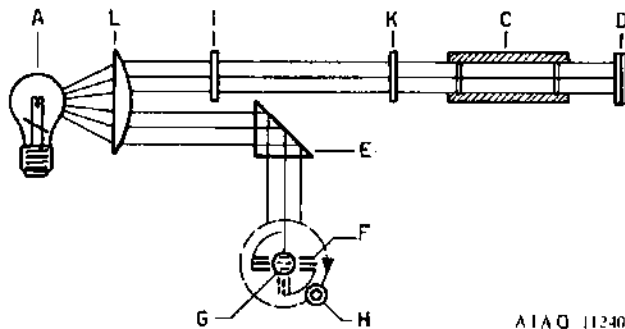


Abb. 2

A I A G 11240

Lumetron, Mod. 402 E; optisches System

- | | |
|------------------------|------------------------|
| A = Projektionslampe | D = Meßzelle |
| L = Linse | E = Prisma |
| I = Filter | F = Kompensationszelle |
| K = Zusatzfilterhalter | G = Grobeinstellung |
| C = Küvette | H = Feineinstellung |

1. *Optisches System* (Abb. 2). Der Apparat ist mit einer 100-W-Projektionslampe ausgerüstet. Die Lichtstärke kann durch einen Widerstand in gewissen Grenzen reguliert werden. Das Licht wird durch eine Linse parallel gerichtet, passiert das Lichtfilter und geht nun einerseits durch die Küvette auf die Meßzelle, andererseits, von einem Spiegel oder Prisma reflektiert, auf die Kompensationszelle. Diese ist so montiert, daß sie um einen Winkel von 90° gedreht

werden kann. In der einen Position steht die Zelle waagrecht zum Lichtstrahl und empfängt das volle Licht, in der andern Position ist sie parallel zum Lichtstrahl so, daß dieser nicht auf das Photoelement wirken kann. Durch Drehen der Kompensationszelle kann das System in ein Gleichgewicht gebracht werden.

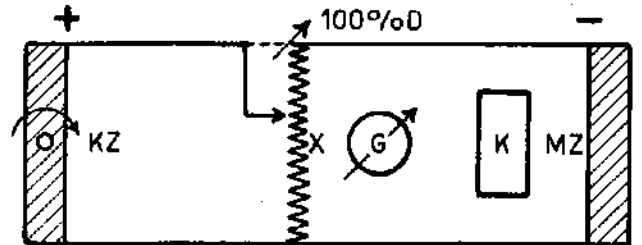


Abb. 3

A I A G 11241

Lumetron, Mod. 402 E

Vermutliche elektrische Schaltung der Photoelemente

KZ Kompensationszelle MZ Meßzelle

2. *Photoelektrisches System* (Abb. 3). Das photoelektrische System besteht aus zwei Photoelementen, einem Widerstand und einem Galvanometer. Die Photozellen befinden sich in einer Brückenschaltung (Strombrücke), so daß, wenn die Brücke abgeglichen ist, kein Strom fließt und das Galvanometer (G) Null anzeigt. Das elektrische Gleichgewicht der Brücke wird mittels eines Schleifdrahtwiderstandes bewerkstelligt. Eine mit dem Widerstand kombinierte Trommel ist in 100 Teilstriche geteilt. Die Stellung 100 entspricht 100% Durchlässigkeit. 0,5% können genau abgelesen, 0,25% noch gut geschätzt werden. Gegen Stromschwankungen im Lichtnetz ist das Lumetron unempfindlich, weil die Verwendung monochromatischer Filter den Einfluß der Fadentemperatur bzw. der spektralen Verteilung in der Lichtquelle aufhebt.

3. *Lichtfilter* (Tab. 1). Das Lumetron-Spektralphotometer ist mit sechzehn monochromatischen Lichtfiltern ausgerüstet. Diese Filter bestehen aus zwei und mehreren gefärbten Glasscheiben. Diese Filter sind imstande, Wellenbänder von 10–30 mμ auszublenden. Damit kann praktisch mit monochromatischem Licht gearbeitet werden, was zur Erfüllung des *BEER*schen Gesetzes sehr wichtig ist.

In vielen Fällen geben Lichtfilter mit breitem Wellenband flachere Eichkurven als solche mit schmalen Spektralbereich. Steile Eichkurven geben aber bekanntlich genauere Resultate als flache Kurven, da der gleiche Konzentrationsunterschied bei der steilen Kurve einem größeren Ablesebereich entspricht als bei der flachen Kurve.

T a b. I
Zusammenstellung der Lichtfilter verschiedener
Spektralphotometer

Lumetron	PULFRICH	LANGE	SPEKKER	KORTUM	
V 365				Abf.-F.	UG 2
V 390					BG 12
B 420	S 43				
B 440	S 45		OB 1	GG 3	
B 465		BG 5		GG 5	BG 5
G 490	S 50	BG 7	OB 2		BG 7
G 515	S 53	VG 9		GG 11	VG 9
G 550	S 55	GG 11	OG 1	OG 1	
A 575	S 57			OG 2	
O 590	S 59		OY 2	OG 5	
R 610	S 61			RQ 1	
R 620					
R 640		RG 2	OR 2	RG 2	
R 660	S 66				
R 700	S 72				
R 730	S 75				

Bei spektralphotometrischen Mikroanalysen kommt es hauptsächlich darauf an, sehr kleine Konzentrationsunterschiede möglichst genau messen zu können. Bei der bereits erwähnten 11. Tagung unserer Arbeitsgemeinschaft habe ich dieses Thema in bezug auf Reinstmetalle behandelt. Der damals anwesende Prof. WEHRLI aus Basel hatte darauf hingewiesen, daß man bei extrem kleinen Konzentrationen in den UV-Banden messen sollte. Diese Forderung war mit den uns damals zur Verfügung stehenden Apparaten nicht realisierbar. Mit dem Lumetron kann diese Forderung restlos erfüllt werden. Eine Lösung entsprechend 0,001 % Si und eine solche ent-

sprechend 0,002 % Si wurden mit sämtlichen Lichtfiltern des Lumetrons durchgemessen. Die Resultate sind aus Abb. 4 ersichtlich. Der maximale Unterschied wurde mit Filter 390 erhalten und betrug 14 % Durchlässigkeit. Die gleichen Messungen, mit dem LANGE-Apparat ausgeführt, geben im besten Fall mit Blaufilter GB 5 einen Unterschied von 1 %.

Es liegen auch Ansätze vor, anstelle von Photoelementen Vakuum-Photozellen zu verwenden. Meistens wurden dieselben wegen der erforderlichen komplizierten Verstärkerschaltungen wieder aufgegeben. Wir selbst haben in dieser Richtung Versuche unternommen, ohne zu einem praktisch brauchbaren System zu gelangen.

In den USA finden wir zwar das COLEMAN-Photofluorometer, das mit einer Vakuumphotozelle arbeitet. Es dient hauptsächlich der Fluoreszenzmessung, welche für die Vitaminbestimmung wichtig ist.

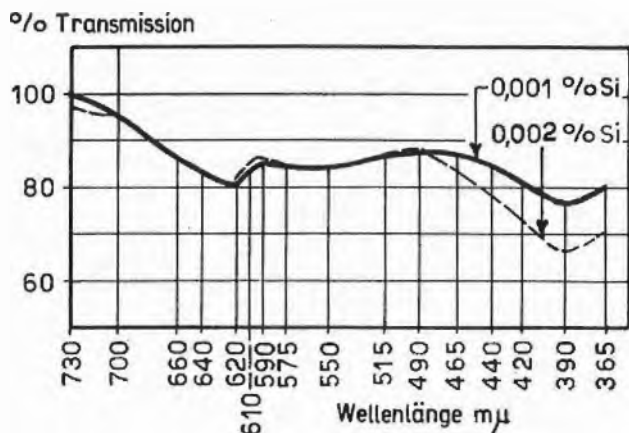
Neben der Photozelle und dem Photoelement gewinnen heute noch zwei weitere lichtelektrische Empfänger steigendes Interesse: der Elektronenvervielfacher, eine Photozelle mit Verstärkung durch Sekundäremission, und der Lichtzähler.

Ob der Einsatz in der Spektralphotometrie überhaupt sinnvoll sein wird, muß die Zukunft lehren.

Die Spektralphotometrie hat in den letzten zehn Jahren gewaltige Fortschritte gemacht. Sie eignet sich vorzüglich als arbeitssparende Methode, zur Ausführung chemischer Serienanalysen von Rohstoffen, Zwischenprodukten, Fabrikaten, Metallen und Legierungen. Sie hat in dieser Richtung viele praktische Anwendungen gefunden. Im modernen Aluminiumhüttenlaboratorium ist sie neben der Emissions-Spektrographie das wichtigste chemisch-physikalische Verfahren. Sie eignet sich vorzüglich für Mikroanalysen. Andererseits tritt sie anstelle der Emissionsspektrographie, wenn deren Erfassungsgrenze nach oben erreicht ist, z. B. bei

- Si-Gehalten über 1 %
- Fe-Gehalten über 1 %
- Cu-Gehalten über 0,5 %
- Mn-Gehalten über 1,5 %
- Ni-Gehalten über 2 %
- Cr-Gehalten über 0,3 %

Bei Zn ist die Grenze schon bei etwa 1 % erreicht. Hier kann die Spektralphotometrie nicht einspringen. Auch sie ist, wie die Emissionsspektrographie, keine Universalmethode. In diesem Fall bedienen wir uns der Polarographie. Grundsätzlich ist es ja einerlei, ob wir spektrographisch, spektralphotometrisch oder polarographisch arbeiten; ausschlaggebend ist der Gewinn an Zeit und Material und die dabei noch erzielbare Genauigkeit.



AIAG 11242

A b b. 4

Lumetron, Mod. 402 F.

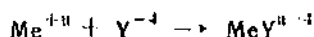
Si-Bestimmung in Raffinal; Schichtdicke 50 mm

Die komplexometrische Titration der Erdalkalien und einiger anderer Metalle mit Eriochromschwarz T¹

Von W. BIEDERMANN und G. SCHWARZENBACH

Chemisches Institut der Universität Zürich

Bei den komplexometrischen Methoden findet während der Titration ein Komplexbildungsvorgang zwischen dem Kation des zu bestimmenden Metalls Me^{n+} und dem Anion einer Aminopolycarbonsäure, z. B. Äthylendiamintetraessigsäure H_4Y , statt:



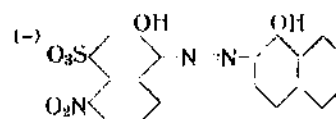
Wie wir gezeigt haben, kann man die Verhältnisse derart wählen, daß am Äquivalenzpunkt einer solchen Titration ein pH -Sprung auftritt, der von einem Farbenindikator oder einer auf Wasserstoffionen ansprechenden Elektrode angezeigt wird. Derartige Titrationmethoden sind für Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe(II), Hg(II), Mg, Mn, Ni, Pb, Zn und die seltenen Erdmetalle ausgearbeitet worden².

Anstatt für die Erkennung des Endpunktes einen pH -Effekt auszuwerten, kann man auch solche Indikatoren anwenden, welche auf das zu titrierende Kation direkt ansprechen. Man hat dabei den Vorteil, daß die Metallsalzlösung vor der Titration nicht neutralisiert werden muß, sondern einfach auf einen günstigen pH -Wert abgepuffert werden kann. Man wird auch unabhängig vom Gehalt der Lösungen an CO_2 oder andern schwachen Säuren und Basen. Die Bestimmung wird damit einfacher und gewinnt wegen des Wegfallens verschiedener Fehlerquellen an Genauigkeit und Sicherheit.

So haben wir gezeigt, wie sich Ca — etwa bei der Bestimmung der Calciumhärte von Wässern — mit Murexid als Indikator titrieren läßt³. Das Pupuration spricht auch auf andere Metalle an. Man kann z. B. Cu^{+2} ausgezeichnet mit Murexid titrieren, und BECK⁴ hat es für die Bestimmung von Scandium empfohlen. Im Rhodanion, dem Sulfosalicylat und dem Thioglykolat besitzen wir gute Indikatoren für die komplexometrische Bestimmung von Co und Fe(III)⁵. Es fehlte uns aber bisher ein Indikator für Magnesium. Sämtliche Farbreaktionen, welche bisher für den analytischen Nachweis des Mg beschrieben worden sind, liefern eine gefärbte Fällung, so daß der Farbeffekt nicht in homogener Lösung eintritt und für unsere Zwecke nicht verwendbar ist.

Wie schon vor längerer Zeit C. BRENNER⁶ zeigte,

tritt bei gewissen Dioxyazofarbstoffen ein Farbwechsel auf, wenn man Erdalkalisalze zusetzt. Diese Farbeffekte haben wir nun mit den Farbstoffen 239, 240, 241 und 242 der Farbstofftabellen von SCHULTZ-LEHMANN Aufl. 7 studiert⁷ und gefunden, daß sie sich ausgezeichnet für unsere Zwecke eignen. Die Bildungskonstante für den farbigen Magnesiumkomplex erwies sich bei F 241 — Eriochromschwarz T von Geigy am günstigsten.

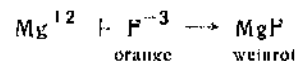


Eriochromschwarz T

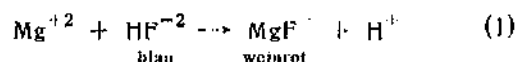
Für die Beschreibung der Erscheinung müssen wir F 241 zunächst als pH -Indikator mit zwei Farbumschlägen betrachten. Gemäß den dabei beteiligten beiden Protonen schreiben wir für die Farbstoffmolekel die Formel H_2F und bekommen dann, wenn mehrwertige Metallsalze abwesend sind, die folgenden Farbstufen:



Von diesen drei Partikelsorten lagert sich nur F^{-3} an Erdalkalikationen an, wobei weinrote Komplexe entstehen:



Die Gleichgewichtskonstante ($K_k = 10^{17}$) dieser Reaktion ist derart groß, daß man aber im pH -Gebiet 8—10 direkt vom blauen Ion HF^{-2} zum weinroten Komplex gelangen kann, wenn Mg zugegeben wird:



In diesem pH -Bereich ist der Farbumschlag, den man bei Zugabe von Mg und andern mehrwertigen Metallen erhält, besonders brillant.

Für die Auswertung dieses Farbeffektes für komplexometrische Titrations arbeitet man am besten in einem Ammoniak-Ammonsalz-Puffer vom pH -Wert 10, denn bei höheren pH -Werten könnte Mg-hydroxyd ausfallen und bei tieferen pH -Werten wird das Metall vom Farbstoff weniger intensiv gebunden, was leicht aus dem Massenwirkungsausdruck

⁷ Vgl. Artikel: Komplexe X, Mailheft Helv. Chim. Acta 1948.

¹ Zugleich Artikel: Komplexe XI.

² Vgl. Artikel: Komplexe VII, VIII und IX. Märzheft Helv. Chim. Acta 1948.

³ SCHWARZENBACH, BIEDERMANN und BANGERTER, Helv. Chim. Acta 29, 812 (1946).

⁴ G. BECK, Anal. Chim. Acta 1, 69 (1947).

⁵ W. BIEDERMANN, Diss. Zürich 1947.

⁶ C. BRENNER, Helv. Chim. Acta, 3, 90 (1920).

für die Reaktion (1) zu ersehen ist. Stets dient Äthylendiamintetraacetat als Maßlösung. Die Metalle Mg, Ca, Sr, Zn und Cd können direkt bis zum Farbwechsel Rot-Blau titriert werden. Bei Pb, Mn und Hg kann man die Lösungen nicht auf $pH = 10$ bringen, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Hier gelingt es jedoch, eine indirekte Titration anzuführen, bei welcher vorerst ein Überschuß an Äthylendiamintetraacetat zugegeben wird, den man nachher mit einer eingestellten Lösung von Mg oder Zn zurückmißt. Co, Cu, Ni, Fe(III), La und Ce lassen sich (auch indirekt) nicht mit F 241 als Indikator titrieren, weil der Farbstoffkomplex zu stabil ist, oder weil sich das Komplexeleichgewicht nicht rasch genug einstellt. Ebenso wenig gelingt es, Fe(II) und Al zu titrieren, weil der Azofarbstoff durch FeY^{2-} reduziert wird und der Komplex $AlY(OH)_3^{-3}$ vom Mg^{+2} bei der Rücktitration zerlegt wird.

Benötigte Lösungen

- 0,1 m-Komplexon als Maßlösung: 37,21 g des Salzes $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (= Komplexon III von Siegfried, Zölingen) werden zu einem Liter gelöst.
- 0,1 m-Magnesiumlösung: Man kann das Chlorid oder das Nitrat verwenden und die Lösung auf Komplexon einstellen. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde das Mg gravimetrisch nach WINKLER ermittelt.
- Puffer vom $pH = 10$: $n-NH_4Cl$ und $n-NH_3$ wurden im Verhältnis von 1 : 5 gemischt. Es ist empfehlenswert, die Ammoniaklösung durch Einleiten des gasförmigen Ammoniaks aus einer Bombe in redestilliertes Wasser selbst herzustellen.
- Indikatorlösung: Man kann direkt Eriochromschwarz T supra von Geigy verwenden. 0,2 g davon werden in einer kleinen Menge des Puffers gelöst und auf 100 cm³ aufgefüllt. Es ist vorteilhaft, die Indikatorlösung oft frisch herzustellen, da sie nicht lange haltbar ist. Während der Titrationen soll die Farbstoffkonzentration etwa 30-70 mg pro Liter Titrationsflüssigkeit betragen.
- Wasser: Das übliche destillierte Wasser enthält oft Spuren von Cu, die bei den Titrationen mit F 241 störend wirken. Es ist deshalb empfehlenswert, redestilliertes Wasser zu verwenden. Bei der Bestimmung der Erdalkalien kann das Cu durch einen kleinen Zusatz von Cyanid getarnt und unschädlich gemacht werden.

1. Titration des Magnesiums

Zu der zu titrierenden Lösung wird so viel Pufferlösung gegeben, daß der NH_3 -Gehalt etwa das Zwanzigfache des Mg-Gehaltes beträgt. Nach Zugabe des Indikators wird direkt mit der Komplexonlösung titriert. Am Endpunkt erscheint ein Farbwechsel von Weinrot nach Blau, wobei die Mischfarbe Violett ganz genau beim Äquivalenzpunkt durchlaufen wird. Die Extinktionskurve I der Abb. 1 illustriert die Schärfe des Umschlages. Merkwürdigerweise ist der Umschlag bei kleinen Magnesiumkonzentrationen besser als bei großen und selbst bei Verdünnungen von 10^{-4} Mol Mg/L noch vollkommen scharf.

2. Titration von Zink und Cadmium

Man verfährt genau, wie es bei Magnesium angegeben ist. Der Umschlag ist hier besonders schlagartig, wie aus der Kurve II der Abb. 1 hervorgeht. Für Cadmium würde sich eine ganz ähnliche Kurve ergeben.

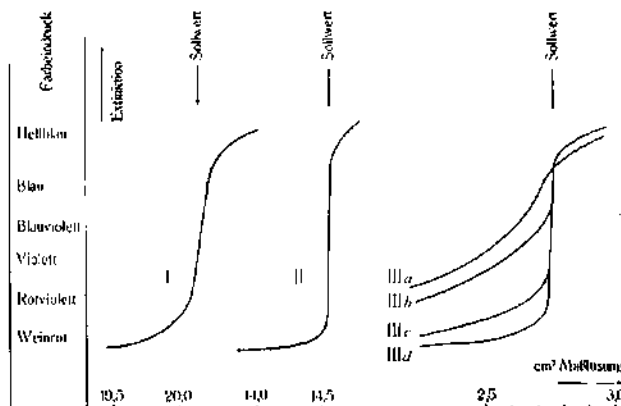


Abb. 1

Untersuchung des Farbumschlages mit F 241 am Leito-Photometer und Filter S 61 (Maximum der Durchlässigkeit bei 6100 Å). Die Extinktion ist in einer willkürlichen Einheit aufgetragen. Kurve I: Titration von 20 cm³ ca. 0,1 m-Mg (NO₃)₂. Kurve II: Titration von 15 cm³ ca. 0,1 m-ZnSO₄. Kurven III: Titration von Ca bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ (entsprechend 20 französischen Härtegraden), III a; ohne Mg-Zusatz, III b, III c und III d nach Zusatz von Mg in Mengen von 1, 3 und 5 Mol % des anwesenden Calciums

3. Titration des Calciums

Ca bildet mit dem Farbstoff 241 ebenfalls einen Komplex, dessen Bildungskonstante jedoch nur $2 \cdot 10^{15}$ beträgt⁷. Das ist für einen scharfen Farbwechsel bei der komplexometrischen Titration zu wenig, wie aus der Extinktionskurve III a hervorgeht. Diese Kurve wurde bei einer Lösung erhalten, deren Ca-Gehalt etwa 20 französischen Härtegraden entspricht. Der Umschlag ist schleppend und kommt deutlich zu früh. Man kann nun aber die Ca-Bestimmung sehr scharf machen, wenn man der Lösung noch etwas Magnesium zusetzt. Äthylendiamintetraacetat bindet nämlich Ca stärker als Mg⁸, so daß die Maßlösung zuerst das Ca frißt, und das nachträgliche Verschwinden des Mg ist dann wieder vom bereits beschriebenen scharfen Farbumschlag begleitet. Die Extinktionskurven III b, III c und III d zeigen die Wirkung eines Zusatzes von 1, 3 und 5 % Mg. Daraus geht hervor, daß es vollkommen genügt, wenn das Verhältnis von Ca zu Mg 20:1 beträgt. Auf diese Weise gelingt die Titration von Ca mit solcher Schärfe, daß man z. B. die Gesamthärte des Wassers mit einer Genauigkeit von 0,2 französischen

⁸ SCHWARZENBACH und ACKERMANN, Helv. Chim. Acta 30, 1798 (1947).

Graden ermitteln kann, was mit keiner der bisher beschriebenen Methoden möglich ist.

Bei der Titration von Calcium hat man also nicht nur den Puffer, sondern zudem noch etwas Magnesium zuzusetzen. Am einfachsten ist es, den reinen, kristallisierten Magnesiumkomplex, nämlich das Salz $\{Na_2[MgY]\}$ zuzufügen⁹. Dann kann man aus der gebrauchten Menge Komplexon direkt den Ca-Gehalt berechnen. Steht das Komplexsalz nicht zur Verfügung, so setzt man eine kleine Menge eingestellter Magnesiumlösung zu und hat diese Menge nachher vom verbrauchten Komplexon abzuziehen.

Für die Bestimmung der Gesamthärte werden 200 cm³ des zu prüfenden Wassers mit 10 cm³ Puffer versetzt und 10–15 cm³ Indikator zugefügt. Gewöhnlich enthalten natürliche Wässer genügend Mg, daß man nun direkt titrieren kann. Sollte das nicht der Fall sein, so werden noch 0,2 cm³ der 0,1 m-Mg-Lösung hinzugegeben und diese Menge nach der Titration vom verbrauchten Komplexon in Abzug gebracht.

Während der Ausarbeitung dieser Titrations haben wir noch eine interessante Erscheinung beobachtet. Es zeigte sich nämlich, daß manchmal nach Erreichen des Endpunktes der Umschlag langsam wieder zurückkam, indem die blaue Farbe wieder in Violett überging. Man konnte dann immer wieder erneut Maßlösung zufügen, so daß die Titration nie zum Stillstand kam. Wir fanden, daß bei dieser Erscheinung das Ca aus der Glaswand in die Lösung gelangt. In einem Quarzgefäß war der Effekt nämlich überhaupt nicht zu beobachten und in Kolben aus Jena-Glas oder Pyrexglas ist er derart schwach, daß die Härtebestimmung dadurch nicht gestört wird.

4. Titration des Strontiums

Es ist naheliegend, daß F 241 mit Sr einen noch weniger stabilen Komplex bildet als mit Ca, so daß er nicht ohne weiteres bei der komplexometrischen Titration dieses Metalls als Indikator dienen kann. Hingegen gelingt die Titration auch hier, wenn man etwas Mg zufügt, obschon nicht ganz so scharfe Umschläge erhalten werden wie bei der Titration des Calciums. Immerhin kann die Bestimmung auch recht geringer Strontiummengen mit einer Genauigkeit von 1–3% ausgeführt werden.

Es ist verwunderlich, daß Mg auch hier einen derartigen Effekt ausübt. Die azidimetrisch-potentiometrischen Messungen haben gezeigt, daß Mg und Sr fast identische Bildungskonstanten der Äthylendiamintetraacetatkomplexe haben. Man würde deshalb erwarten, daß Mg und Sr von der Maßlösung gleichzeitig gebunden werden, was einen sehr schleppenden Umschlag des Indikators F 241 zur Folge

hätte. Diese Unstimmigkeit zwischen Vorhersage und Theorie beruht wahrscheinlich darauf, daß Mg schon merklich zur Bildung von Komplexen mit NH₃ neigt¹⁰, während Sr dieses nicht tut. Aus diesem Grunde gewinnt nun das Sr gegenüber dem Mg in bezug auf den Komplexbildner der Maßlösung einen Vorteil, sobald wir die Flüssigkeit ammoniakalisch machen, und nun tritt genau derselbe Effekt ein, den wir oben beim Ca beschrieben haben.

Hingegen ist Ba auch nach Zusatz von Mg nicht mit F 241 titrierbar, weil hier auch in der ammoniakalischen Lösung das Mg dem Ba vorgezogen wird vom Ion Y⁻⁴.

5. Die Bestimmung von Blei, Mangan und Quecksilber

Da bei diesen drei Metallen bei Zugabe des Ammoniakpuffers eine Fällung entsteht, kann man sie nur durch Rücktitration bestimmen. Die Metallsalzlösung wird vorerst mit einem kleinen Überschuß an Komplexonlösung versetzt, dann erst gibt man den Puffer hinzu und titriert nun mit eingestellter Magnesiumlösung zurück. Man erhält dann bei Verwendung des F 241 den beschriebenen Farbwechsel in umgekehrter Richtung: Blau → Weinrot. Noch etwas schärfer wird der Umschlag, wenn man die Rücktitration mit einer Zinklösung vornimmt. Eine Reihe von Probetitrations hat gezeigt, daß man mit dieser Methode sehr gute Resultate erhalten kann.

Es ist oft vorteilhaft, vorgängig der erwähnten Titration diese Metalle komplexometrisch mit $\{NaOH\}$ als Maßlösung zu bestimmen¹¹. Man vermeidet dann mit Sicherheit einen zu großen Komplexonüberschuß. Die Metallsalzlösung wird zuerst von überschüssig anwesender Säure befreit, dann gibt man abwechselnd Komplexon und $\{NaOH\}$ bis zum Methylrotumschlag hinzu, macht nun ammoniakalisch, versetzt mit F 241 und titriert mit eingestellter Zinklösung zurück. Die Anwesenheit von Methylrot macht den Farbumschlag des F 241 eher besser sichtbar. Als Zwischenfarbe erhält man ein Grau, welches zwischen Hellgrün und Rot liegt.

6. Bestimmung verschiedener Metalle nebeneinander

Die Verwendung von direkt auf die Metallionen ansprechenden Indikatoren ermöglicht den Zusatz von Substanzen, die eine Tarnung des einen oder andern der anwesenden Metalle bezwecken sollen. Einige Tastversuche in dieser Richtung haben gezeigt, daß man Hg durch einen Zusatz von $\{KJ\}$ tarnen kann, so daß es möglich wird, die Erdalkalien, Zn, Cd oder Mn neben Hg zu bestimmen. Weiter gelingt

¹⁰ J. BJERRUM, Metall Ammine Formation in Aquous Solution, Kopenhagen 1941.

¹¹ Vgl. Methode A, im Artikel: Komplexe IX, Märzheft Helv. Chim. Acta 1948.

⁹ Herstellung s. bei PFEIFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1 (1942); 76, 847 (1943).

es, die Kationen Zn, Cd, Cu und Hg mit Cyanid zu verdecken, so daß man trotz ihrer Anwesenheit die Erdalkalien titrieren kann.

Zusammenfassung

Es werden Titrationsmethoden für die Bestimmung von Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Pb, Mn und Hg be-

schrieben, bei welchen Eriochromschwarz T als Indikator dient. Diese Methoden sind einfach und sehr genau. Die Gesamthärte von Wässern läßt sich in wenigen Minuten auf 0,2 Grade genau ermitteln.

Wir möchten der Eidgenössischen Volkswirtschaftsstiftung und der Chemischen Fabrik Uetikon am See für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Chronique Chronik Cronaca

Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie

Die am 13. Dezember 1947 in Zürich im physikalischen Institut der ETH abgehaltene 67. Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie schritt nach Erledigung der üblichen Traktanden zur statutenmäßigen Gesamterneuerung des Vorstandes, Anstelle des nach fünfzehnjähriger eifriger Mitarbeit demissionierenden Herrn M. V. HOEGGER wurde Herr Dr. C. DENZLER, Genf, gewählt, welcher wie sein Vorgänger der Lack- und Farbenindustrie angehört. Präsidium (Dr. A. WILHELM, Basel) und Vorstand wurden im übrigen durch Akklamation einstimmig wiedergewählt. Als weiteres Traktandum folgte die Gründung, Statutengenehmigung und Vorstandswahl der AHV-Ausgleichskasse Chemie, welcher sich bis Anfang Dezember 42 Firmen angeschlossen haben.

Sodann berichtete Herr Prof. Dr. P. KARRER über die Tätigkeit der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie, welche auch im vergangenen Jahr ihre Tätigkeit im Interesse unseres akademischen Nachwuchses fortgesetzt hat. Es wurden im ganzen dieses Jahr fünfzehn Stipendien ausgerichtet. Von den Stipendiaten arbeiten neun an schweizerischen Hochschulinstituten und sechs im Auslande, und zwar zwei in den Vereinigten Staaten bei Prof. COHN, einer in Schweden bei Prof. THEORELL, drei in England bei den Professoren RIDEAL, CHIBNALL und HAWORTH. Von den früheren Stipendiaten ist einer Professor für organische Chemie in Brüssel. Zwei haben in Basel für physikalische Chemie habilitiert. Einer hat eine Anstellung in einem wissenschaftlichen Institut in Kanada gefunden und einer ging mit einem Stipendium des «Ramsai Memorial Fund» zur weiteren wissenschaftlichen Ausbildung nach England. Ein anderer ging mit einem Stipendium nach den Vereinigten Staaten und drei sind in die Industrie eingetreten. Die finanzielle Lage der Stiftung ist sehr gut.

Die am 31. Dezember 1946 abgeschlossene Jahresrechnung wies neben dem Stiftungskapital von Fr. 170 000 einen Stipendien- und Betriebsfonds von Fr. 296 466 aus. Seither hat sich dieser Fonds auf Fr. 358 053 vermehrt. Die Einnahmen im Jahre 1946 betragen rund Fr. 153 000, die Ausgaben Fr. 73 000. Mit besonderem Dank ist eine Schenkung von Fr. 92 000 vom Schweizerischen Chemie-Syndikat zu vermerken. Diese ist zur Förderung der Forschung und Ausbildung auf dem Gebiete der Chemie und Pharmazie gewidmet und wurde dem Betriebs- und Stipendienfonds der Stiftung zugewiesen. Die Stiftung ist daher durchaus in der Lage, in den kommenden Jahren allen berechtigten Ansprüchen zu entsprechen.

Es folgte ein Bericht von Prof. Dr. E. BRINER (Ecole de Chimie, Genf) über die Tätigkeit des *Verbandes schweizerischer chemischer Gesellschaften*. Dieser hat vor allem die Aufgabe, die Beziehungen zu den ausländischen chemischen Gesellschaften zu pflegen. Dieses Jahr galten die Hauptbemühungen der Vorbereitung für den Kongress für reine und angewandte Chemie in London, bei welchem die Schweiz offiziell durch die Herren Professoren Dr. P. KARRER und Dr. E. BRINER vertreten war. Großes Interesse erregte die Mitteilung, daß die Schweiz von der *Union internationale de chimie pure et appliquée* zusammen mit den Vereinigten Staaten, England, Frankreich, Rußland und Schweden in die erste Länderkategorie eingereiht wurde. Dies berechtigt zur Entsendung von sechs Delegierten und sichert der Schweiz einen erhöhten Einfluß auf Beschlüsse von internationaler Bedeutung. Ferner war der Beschluß bemerkenswert, die großen deutschsprachigen internationalen Publikationen (BEILSTEIN usw.) fortzusetzen.

Dem geschäftlichen Teil folgte ein Experimentalvortrag von Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER über *Atomiumwandlung und Atomenergie*, über welchen auf Seite 63 besonders berichtet wird. E. HERZOG

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Neue Mitglieder

Aeschbacher R., Dr., Nordstr. 242, Zürich
Bachmann P., Dr., 10, rue Emile Yung, Genève
Bachmann-Chopin W., Mrs, 10, rue Emile Yung, Genève
Chemische Fabrik G. Zimmerli AG., Aarburg
Egg Walter, stud. chem., Schindlerstr. 18, Zürich
Georg Fischer Aktiengesellschaft, Schaffhausen
Ferrer Rolf Heinz, stud. ing. chem. ETH, Lindenbergrasse 1316, Wohlen AG
Frey G., Dr., Chem.-Ing., Lukas Legrandstr. 9, Basel
Gruber Max, Möhrlistr. 93, Zürich
Held F., Dr., Abteilung für industrielle Forschung des In-

stitutes für technische Physik an der ETH, Gloriast. 41, Zürich
Keller Rudolf, Dr. sc. nat., Westallee 7, Aarau
Molinari Arthur, stud. chem., Beckenhofstr. 46, Zürich
Ronyè Auguste, Ingénieur-Chimiste, 7, Chemin Rieu, Genève
Rutschmann W., Dr., dipl. Ing.-Chem., Bolleyst. 7, Zürich
Schelling Edouard, Chemiker TW, Ameisenholzstr. 2, Neuwelt BL
Wergles Alfred, dipl. Ing.-Chem., Sonntagsteig 4, Zürich
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SCHV zu richten.

Internationaler Korrosions-Kongress

6.—10. Oktober 1947 in Paris

(Schluß)

La rigueur de ces différentes lois de cinétique d'oxydation ne pouvait être vérifiée que par l'emploi de méthodes physico-chimiques de plus en plus fines telles que la thermobalance de P. CHEVENARD qui, conjointement à l'emploi de la méthode thermomagnétique l'a appliquée à l'étude d'alliages en vue de montrer l'oxydation préférentielle de certains éléments. La même thermobalance a permis à BENARD et TALBOT de montrer l'influence sur la corrosion sèche de facteurs telles que l'orientation cristalline, les textures de traction et de laminage, facteurs cristallographiques conduisant à des phénomènes d'épitaxie inexplicables par la seule discussion de la théorie de WAGNER. Dans le même ordre d'idées, l'emploi par GULBRANSEN d'une microbalance dans le vide, et la réalisation des diagrammes de diffraction électronique à la température même de l'oxydation du métal, constituent encore un exemple frappant des méthodes purement physiques, mises en œuvre dans les recherches modernes de corrosion sèche. Ces recherches expérimentales sont complétées par des études théoriques de mécanique quantique, base des théories de MOTT, appliquées à l'aluminium par CABRERA ou même par des méthodes plus classiques de thermodynamique, appliquées au cas du cuivre par VALENSI.

Cependant la corrosion humide reste le sujet principal de préoccupation. Il ne nous est pas permis en ces quelques lignes de passer en revue tous les mémoires présentés sur ce sujet. Il semble plus profitable d'indiquer quels sont les principaux centres d'attraction des recherches actuelles. Nous envisagerons successivement les inhibiteurs, la corrosion intercrystalline, les phénomènes de passivité, la corrosion par les microorganismes et enfin les applications de ces études à quelques problèmes pratiques.

Le mécanisme électrochimique de la corrosion a conduit U. R. EVANS à classer les inhibiteurs en deux classes suivant leur mécanisme de protection, d'une part les inhibiteurs anodiques qui sont en général efficaces mais dangereux, et les inhibiteurs cathodiques peu efficaces mais sûrs. De nouveaux inhibiteurs ont été découverts et étudiés au cours de ces années de guerre, en Amérique sous forme de silicate de soude, hexamétaphosphate de soude par H. H. UHLIG, et en Angleterre au National Physical Laboratory du Dr VERNON sous la forme de benzoate de soude qui possède à la fois une action «antigel» et une action inhibitrice marquée. De même l'emploi d'inhibiteurs de solubilité bien déterminés comme le chromate de calcium a été appliqué à la protection du magnésium en Angleterre au Royal Aircraft Establishment par LEBROCC et COLE. Le mécanisme d'action de ces différents inhibiteurs a vérifié pleinement les idées d'EVANS sur leur classification en deux groupes.

La corrosion des aciers par les nitrates reste un cas typique d'attaque intergranulaire dont la solution présente une importance pratique considérable. Il a été montré par HERZOG que dans certains cas on peut remplacer les aciers inoxydables 18/8 par des aciers à plus faibles teneurs en chrome et aluminium, il n'en reste pas moins vrai que le choix de la composition du métal ne doit pas faire négliger comme l'a montré le Dr PRAY, l'importance des traitements thermiques et la limitation de la teneur en carbone minimum. Il est suggéré également que des gaz comme

l'azote ou l'hydrogène adsorbés par le métal puissent jouer un rôle (MACDONALD).

De même certaines additions au bain corrosif comme le nitrate de manganèse ou l'acide borique peuvent jouer un rôle catalytique (SMIALOWSKY).

Cependant le grand nombre des facteurs interviennent dans la corrosion de ces aciers industriels à plusieurs constituants permet difficilement d'élucider le mécanisme de l'attaque fissurante.

L'étude d'un cas particulier de corrosion intergranulaire sur l'aluminium très pur par P. LACOMBE et N. YANNAQUIS permet au contraire d'attirer l'attention sur la structure même du contour de grain. En effet des joints de grains s'attaquent avec une vitesse différente suivant l'orientation relative des cristaux contigus.

Le mécanisme de la passivité retient toujours l'intérêt des chercheurs pour son importance aussi théorique que pratique. Il est nécessaire de faire une distinction entre passivité et passivation suivant la valeur du pH de la solution et le potentiel appliqué au métal (POURBAIX, HAASSINSKY). Le mécanisme même de la passivité voit trois hypothèses en présence, l'adsorption physique de gaz (FONTANA et BECK), l'existence des sous couches électroniques incomplètes dans les métaux de transition (UHLIG, PRONTELLI), et enfin la plus ancienne théorie du recouvrement par un oxyde (EVANS, GUITTON). Il serait prématuré de vouloir prendre partie pour l'une ou l'autre de ces théories, chaque chercheur apportant des éléments nouveaux intéressants. Cependant les expériences d'EVANS ou de VERNON, WORMWELL et NURSE qui ont réussi à isoler des couches d'oxyde invisible sur le fer et les aciers inoxydables respectivement apportent un argument direct à la théorie de recouvrement.

Le point de vue microbiologique lui même prend une importance non soupçonnée jusqu'ici à la suite des beaux travaux hollandais (VON WOLZOGEN, KUHR) et anglais, effectués d'une part au Laboratoire de la British Non Ferrous Metals Research Association, puis par HOWARD-ROGERS et surtout au National Laboratory de Teddington du Dr VERNON.

Non seulement l'organisme vivant responsable de la corrosion des métaux enterrés en milieu strictement anaérobie a pu être isolé et le mécanisme de son action destructrice des sulfates a pu être élucidée. Mais aussi l'étude microbiologique des optima de croissance du «vibrio desulfuricans» a pu être poursuivie grâce aux techniques les plus fines de microscopie qui auraient fait l'envie de notre grand PASTEUR.

Côté chimique

Le mécanisme électrochimique de la corrosion ne doit pas faire perdre de vue également l'étude clinique des produits de la corrosion. C'est ainsi que le Professeur FRIKNECHT attire l'attention sur la variété et la composition souvent non stœchiométrique des produits de corrosion du zinc. Dans le même ordre d'idées, M^{me} EVA PALMAER a étudié la composition variable des épaisses couches de rouille. De même l'action essentiellement clinique sur les métaux de certains composés organiques (DOUBRISAY) présente de l'intérêt pour l'industrie du pétrole ou même peut jouer un rôle dans le frottement onctueux des métaux (POMEY et LOURY).

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 3. Juli 1947

Les méthodes de protection contre la corrosion provoquent quelques communications. Nous citerons l'emploi croissant des peintures à base de résine ou de produits organiques de polymérisation et de condensation, dont l'origine sont les travaux de CAROTHERS, continués par YOUNG, les essais constants poursuivis pour la protection du magnésium et la tendance actuelle de l'oxydation anodique des alliages d'Al à exiger de la part du métallurgiste les produits les plus fins au point de vue composition et transformation (HERENGUEL et SEGONG).

Enfin quelques exemples pratiques de corrosion nous sont présentés non plus sous forme d'un exposé simplement descriptif, mais d'un examen critique des faits conduisant au remède efficace, par exemple dans la corrosion des toitures en zinc posées sur des supports humides (POURBAIX), dans celle du plomb par l'hydroxyde de calcium libéré au moment de la prise des ciments (DODERO), des aciers au chrome dans l'industrie du pétrole (VAN DER HOEVEN, MORTON) ou celle de la carbonisation des bois (GARAND et GIVAUDON).

Un dernier problème pratique est posé par la densité croissante de canalisations enterrées de toutes sortes (gaz, eau, électricité, pétrole), qui oblige à envisager leur protection. Deux tendances très différentes se manifestent. L'une est justifiée dans le cas où il n'y a pas à craindre de corrosion de la canalisation par d'autres phénomènes que ceux dus à des différences de composition et de pH des sols. C'est le cas de la technique américaine, qui doit protéger des canalisations de très grande longueur, traversant des régions plus ou moins désertiques. Dans ce cas la protection cathodique par des anodes réactives de magnésium (RACLOT) ou de zinc est très suffisante. Au contraire la technique européenne devra tenir compte de la grande densité des réseaux de canalisations entremêlés de réseaux électriques, ou de lignes de chemins de fer électrifiés provoquant de la corrosion électrolytique par courants vagabonds. Les anodes réactives sont insuffisantes et différents procédés avec source de courant extérieur sont proposés à la suite d'expériences récentes (de BROUWER, BOYER, MAURIN, VERRIEN).

Tous ces problèmes de corrosion restent dominés par l'importance de la préparation des états de surface, qui assure la reproductibilité des essais de corrosion sur le métal ou même reconvert de peintures. Le Professeur CHAUDRON attire l'attention dans un exposé d'ensemble sur la nécessité de définir le plus exactement possible cet état de surface. Le polissage électrolytique en particulier ne constitue pas à fortiori la meilleure base de départ, car suivant les conditions du polissage et la nature du bain électrolytique, on peut obtenir des couches passivées qui modifient le processus de corrosion humide ou même d'oxydation à haute température.

Enfin le Professeur BENEDICKS nous apporte des idées nouvelles sur l'influence parfois considérable de facteurs purement physiques sur les caractéristiques mécaniques de certains corps. Il s'agit de l'influence du mouillage par des liquides sans action chimique propre. Des essais effectués sur le verre, l'acier inoxydable et l'acier trompé principalement ont montré que le mouillage pouvait soit diminuer, soit au contraire accroître la résistance du métal.

En conclusions nous retirons de ces journées l'impression bien réconfortante que le spécialiste de la corrosion a cessé d'être un naturaliste se contentant de la simple description des ravages provoqués par la corrosion et qu'il devient un scientifique demandant au physicien, au chimiste, et même au biologiste des plus fines méthodes d'investigation pour résoudre des problèmes particulièrement angoissants en ces périodes de restriction. Il faut se réjouir au seuil de ces journées, de cette évolution scientifique des recherches sur la corrosion.

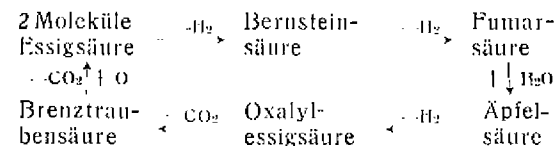
P. LACOMBE

H. WIELAND (München), Überblick über den heutigen Stand der Forschungen über die oxydativen Umwandlungen der Nahrungsstoffe in der Zelle

Die ursprüngliche Theorie der einfachen Oxydation der Nahrungsmittel durch Sauerstoff konnte nicht erklären, daß der molekulare Sauerstoff, weit davon entfernt, diese Stoffe *in vitro* zu oxydieren, biologisch derart wirksam ist. Deshalb wurden nach der Entwicklung des Begriffes der Katalyse durch BERZELIUS auch diese Vorgänge, trotz ihrer ganz andern Kinetik, dem Begriff der Katalyse untergeordnet. Es wurden gewisse Enzymsysteme, die Oxydasen, dafür verantwortlich gemacht und angenommen, daß die Oxydasen zufolge des in sie eingebauten Eisens den Sauerstoff in Peroxybindung bringen könnten, von der aus er dann diese rasche Oxydation ermöglichen könne. LIEBIG erkannte die Wirkung des Eisens, O. WARBURG hat diese Wirkung ausgesprochen. H. WIELAND konnte im zweiten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts erklären, warum zahlreiche Substanzen, die *in vitro* wenig oxydabel sind, in der Zelle mit spielender Leichtigkeit oxydiert werden. Nicht der Sauerstoff «oxydiert», sondern die Wirkung ist der Spezifität der oxydativen Fermente zuzuschreiben, welche die zu oxydierenden Stoffe an der Oberfläche adsorbieren, im Gefüge lockern, d. h. zur Oxydation bereitstellen, bei welcher nicht der Kohlenstoff, sondern der Wasserstoff oxydiert wird. Die Oxydation des Wasserstoffs erfolgt in der Weise, daß er nach der Phase der Abspaltung in einer weiteren Phase durch ein System hintereinandergeschalteter Fermente (z. B. Codehydrase II, Flavoproteide, Diaphorasen) durch Übergang des Cytochrom-Fe^{III} in Cytochrom-Fe^{II} ionisiert und dann unter Bildung von H₂O mit O₂, der durch andere Fermente aktiviert wurde, zusammengebracht wird. Die Aufgabe der oxydierenden Fermente kann auch damit umschrieben werden, daß sie die Formation von solchen Carbonsäuren bewirken, in denen die -COOH-Gruppe so gelockert ist, daß sie, ebenfalls unter Enzymwirkung, leicht CO₂ abspalten.

Im Mittelpunkt des Interesses steht heute die Essigsäure bzw. deren Salze oder, allgemeiner gesagt, Verbindungen mit zwei C-Atomen. Bei dieser Stufe mündet auch im menschlichen Organismus der Abbau der drei großen Klassen von Nahrungsmitteln (Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße). Auch die Umwandlung von Fett in Kohlehydrat passiert die «Essigsäurestufe».

THUNBERG formulierte schon vor Jahrzehnten den Zyklus:



Aber als man Hefe eine deuterisierte Essigsäure CD₃COOH zur Verarbeitung «vorsetzte», entstand eine nur zur Hälfte deuterisierte Bernsteinsäure COOH·CD₂·CH₂·COOH. Erst die im Jahre 1937 erfolgten Feststellungen über den, gegenüber den Erwartungen des Chemikers ganz anders verlaufenden fermentativen Abbau der Zitronensäure brachte einige Abklärung. Die Hefe kann aus Essigsäure auch Zitronensäure herstellen. Aus deuterisierter Essigsäure resultiert eine Zitronensäure, in der zwei H-Atome durch D-Atome ersetzt sind. Die Bildung der Zitronensäure wird auf aldolartige Vereinigung von Essigsäure mit Oxalyllessigsäure zurückgeführt. Letztere entsteht deshalb, weil die Brenztraubensäure in tierischen Geweben imstande ist, CO₂ in die Methylgruppe einzubauen (Gegenstück der Decarboxylierung). Da der ganze Prozeß katalytisch ist,

so kann eine kleine Menge entstehender Oxalylessigsäure vollauf zur Durchführung des Prozesses genügen. Wenn experimentell der Hefe Oxalylessigsäure verabreicht wird, so bildet sie aber keine Zitronensäure! Dazu ist zu sagen, daß das kein Beweis dafür ist, daß keine Oxalylessigsäure gebildet wird. Die Zelle wählt sich eben ihre Arbeitsbedingungen selber. Es ist ein Unterschied, ob Oxalylessigsäure in der Zelle selber entsteht oder aber von außen zugeführt wird. Nun ist es aber gelungen, aus acetessigsäurem Natrium mit markiertem C (Atomgewicht 13) und Oxalylacetat im Rindsnierenbrei schon nach zehn Minuten maximale Mengen zuerst von acetylierter Zitronensäure und durch Hydrolyse Zitronensäure selber zu erhalten, wobei die hydrolytisch abgespaltene Essigsäure mit einem weiteren Molekül Oxalylessigsäure unter Bildung von Zitronensäure reagiert. Wahrscheinlich wird auch die Hefe ihre Zitronensäure und ihre Bernsteinsäure auf dem gleichen Wege aufbauen wie die Niere des Rindes. Trotzdem die Acetessigsäure in der Hefe nicht nachgewiesen werden konnte, ist sie als rasch auftretendes und wieder verschwindendes Zwischenprodukt denkbar, das dem Zellenzym die Möglichkeit gibt, aktive Essigsäure zu erzeugen, ein Weg, der wahrscheinlich mit der Beteiligung der Phosphorsäure verknüpft ist. Das Acetylphosphat spielt vermutlich eine wichtige Rolle. Direkt lassen sich mit Acetylphosphat keine Effekte erzielen, vielleicht sehr einfach aus dem Grunde, weil es nicht in die Zelle hineinkommt, solange es sich nicht in einem Anregungszustand befindet wie bei seiner Entstehung aus Adenosinphosphorsäure.

Wir dürfen biologische Reaktionen nicht nach ihrem Ausfall formulieren und begutachten. Bei Enzymreaktionen ist immer zu berücksichtigen, daß die Reaktion an der Oberfläche eines Enzyms eine andere ist als bei einfacher Adsorptionswirkung. Es ist ein anderer Anregungszustand vorhanden. Tatsächlich können wir auch die Bildung von Bernsteinsäure nur nachweisen, wenn wir besondere Abfangmaßnahmen treffen. Von außen zugesetzte Bernsteinsäure andererseits wird außerordentlich langsam abgebaut.

Die Substanzen, die am Zyklus des oxydativen Abbaues beteiligt sind, können auch auf andere Reaktionen übergreifen. Durch Bakterieneinwirkung kann Zitronensäure wieder in Essig- und in Oxalsäure gespalten werden (alle biologischen Reaktionen sind reversibel!), wobei bei Gegenwart von Cholin Acetylcholin entsteht.

E. BAUMGARTNER

Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 4. Dezember 1947

G. INDUNI, *Elektronenspektroskopie*

Der Vortragende, welcher als Ingenieur bei der Firma Trüb, Täuber & Co. AG. maßgebend an der Entwicklung des schweizerischen Elektronenmikroskopes beteiligt ist, schilderte, was das Elektronenmikroskop als Übermikroskop leisten kann und was nicht. Bekanntlich ist das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes nach *ABBE* dadurch begrenzt, daß Objekte von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes nicht mehr abgebildet werden. Da nun *DE BROGLIE* die Wellennatur bewegter Elektronen erkannte und feststellte, daß deren Wellenlänge sehr viel kürzer ist als diejenige des Lichtes, lag es nahe, die Elektronenstrahlen für die Sichtbarmachung sehr kleiner Objekte heranzuziehen. Tatsächlich wetteiferten jahrelang die Konstrukteure verschiedener Länder darin, Elektronenmikroskope mit immer stärkerer Vergrößerung zu bauen und als «Lichtquelle» Glühkathoden mit starker Vorspannung zu verwenden, um die Objekte besser zu durchleuchten. Beides erwies sich als Irrweg, als man begann, das

Problem des Auflösungsvermögens näher zu betrachten. Dieses ist eine sehr schlecht definierte Größe, die man nur subjektiv beurteilen, nicht aber exakt messen kann. Tatsächlich entsteht das Bild aus Lichtpunkten, die von einem System von Beugungsringen umgeben sind.

Nun sind die bekannten magnetischen oder elektrostatistischen Elektronenlinsen den optischen Linsen, was die Qualität des Bildes anbetrifft, unterlegen. Sie zeigen wie diese sphärische und chromatische Aberation, d. h. einerseits werden die Zentralstrahlen und die Randstrahlen an verschiedenen Orten vereinigt und andererseits die Elektronen verschiedener Wellenlänge oder mit anderen Worten verschiedener Geschwindigkeit. Für ersteres gibt es keine Korrektur und für letzteres ist eine Korrektur nur durch die Wahl einer möglichst monochromatischen Elektronenquelle möglich. Als solche hat sich die von früheren Konstrukteuren abgelehnte und in der Schweiz ausgearbeitete kalte Kathode bestens bewährt. Statt in einer Stufe stark zu vergrößern, tut man besser, mit dem Elektronenmikroskop nur so weit zu vergrößern, als dies unbedingt notwendig ist, und die weitere Vergrößerung auf photographischem Wege vorzunehmen.

Das Auflösungsvermögen unseres Auges ist bekanntlich dadurch begrenzt, daß zwei Punkte nicht mehr getrennt gesehen werden, wenn ihr Bild auf zwei unmittelbar benachbarte Zäpfchen der Netzhaut fällt. Es entspricht dies einem Abstand von 0,005 mm auf der Netzhaut und von 0,05 mm an einem in deutlicher Sehweite betrachteten Objekt. Das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht kann größer sein. Es wird durch die Feinkörnigkeit der verwendeten Emulsion bestimmt. In diesem Falle werden Details aufgenommen, die erst bei einer nachfolgenden Vergrößerung sichtbar werden.

Dieses zweistufige Vergrößern hat noch den weiteren Vorteil, daß man bei der schwachen Vergrößerung mit dem Elektronenmikroskop ein wesentlich größeres Gesichtsfeld bekommt. Dabei braucht es viel weniger Einzelaufnahmen, um zum Ziel zu gelangen.

Schließlich hat man bei der photographischen Vergrößerung noch die Möglichkeit, durch hartes Kopieren die Kontraste zu steigern, und so ein deutlicheres Bild zu erhalten. Es ist freilich die Frage, ob das zulässig ist. Der Vortragende ist der Meinung, es sei zulässig.

Nun stellt sich noch die Frage nach der Objektähnlichkeit der Bilder. Diese ist offenbar bei Objekten von Atomgröße nicht vorhanden. Von vollkommen durchsichtigen Kristallen erhält man Beugungsbilder, welche dem abgebildeten Objekt offenbar nicht ähnlich sind. Ebenso erhält man von zu dicken Präparaten Interferenzbilder, welche dem Objekt nicht ähnlich sind. Es liegt das daran, daß innerhalb des Objektes die Elektronen abgebremst und dadurch von ihrem vorberechneten Wege abgelenkt werden. Es entstehen so an einem Ort dunkle und an einer andern Stelle entsprechende helle Flecken. Die Präparate für das Elektronenmikroskop müssen daher außerordentlich dünn sein und erfordern große Sorgfalt.

Durch Behandeln der Präparate mit zerstäubtem Gold erhält man von manchen Objekten sehr viel deutlichere, scheinbar plastische Bilder, so ähnlich, wie wenn man ein flaches Relief schräg mit der Spritzpistole mit Farbe bespritzt. Leider besteht keine Möglichkeit, stereoskopische Aufnahmen zu machen, und so ist es nicht möglich, konvexe und konkave Gebilde zu unterscheiden. Dieses ist ein rein physiologischer Vorgang, den man auch mit bloßem Auge an gewissen Trickzeichnungen wahrnimmt. Es fehlt einfach jeder Anhalt zur Beurteilung der dritten Dimension.

Nebenbei erwähnte der Vortragende sodann, daß er ein neues Präparierverfahren mit Bestäubung mit Beryllium in Arbeit hat, von welchem er sich einen Fortschritt gegenüber dem Goldverfahren verspricht.

E. HERZOG

Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie

Generalversammlung vom 13. Dezember 1947 in Zürich

P. SCHERRER, *Atomumwandlung und Atomenergie*

Für den der Gedankenwelt der klassischen Chemie Entstammenden war es erstaunlich zu vernehmen, daß Kernreaktionen im Grunde genommen leicht vor sich gehen. Es genügt, ein Proton oder ein Neutron genügend nahe an einen Kern heranzubringen, damit es aufgenommen und mit großer Kraft festgehalten wird. Bei Protonen ist allerdings zuerst die elektrostatische Abstoßung des ebenfalls positiv geladenen Kernes zu überwinden, da die Kernkräfte nur auf außerordentlich geringe Distanz wirken. Man ist also gezwungen, sehr schnelle Protonen zu verwenden. Bei Neutronen, die keinerlei elektrostatischer Abstoßung unterliegen, besteht diese Schwierigkeit nicht, dagegen kommen freie Neutronen in der Natur nicht vor. Sie müssen im Cyclotron oder einer anderen Hochspannungsapparatur erzeugt werden, indem man stark beschleunigte Kerne auf eine Metallplatte, z. B. Beryllium («Target» genannt), aufprallen läßt, wobei sich eine Kernreaktion abspielt, bei welcher freie Neutronen entstehen.

Durch die Anlagerung eines Protons oder eines Neutrons an den Kern eines Elementes entstehen neue Kerne. Zurzeit sind etwa 1250 verschiedene Kerne bekannt. Die künstlich erhaltenen Kerne sind aber zum Teil sehr unbeständig und haben das Bestreben, in stabilere Formen überzugehen. Protonen und Neutronen können unter Abgabe von Positronen bzw. Elektronen ihre Rolle vertauschen. Dabei senden sie bestimmte Strahlen aus, und diese radioaktiven Stoffe sind speziell nützlich, um gewisse chemische und physiologische Probleme zu lösen, da sie als Markierungssubstanzen dienen können (Beispiele: Diffusion eines Metalls innerhalb des Kristallgitters und Phosphorstoffwechsel). Aus einer im Lichtbild gezeigten Tabelle war ersichtlich, daß jetzt alle Nummern des periodischen Systems besetzt sind, und aus einer anderen Tabelle, daß von fast allen bekannten Elementen mehrere radioaktive Isotope herstellbar sind. Die im Cyclotron hergestellten radioaktiven Substanzen haben zum Teil sehr kurze Halbwertszeiten und

strahlen dementsprechend stärker als die gleiche Menge Radium. Derartige Präparate wurden mit Hilfe eines Elektronenzählers vorgeführt. Ebenso wurde das Durchdringen verschiedener Metallplatten durch Strahlungen gezeigt. In einem Falle war ein Bleiklotz von 5 cm Dicke erforderlich, um eine Strahlung aufzuhalten. Auch ein Zähler für Lichtquanten wurde im Betrieb vorgeführt.

Im Lichtbild gezeigt wurden mehrere in Amerika und in England im Bau befindliche Apparaturen von riesigem Ausmaß. Mit diesen werden sich Elektronen bis zu vielen Millionen Elektronenvolt im Betatron beschleunigen lassen.

Sodann kam die Rede auf die Atomenergiegewinnung und auf die Atombombe. Die Gefährlichkeit dieser letzteren darf man auf keinen Fall unterschätzen. Schlimmer noch als die Spreng- und Hitzewirkung sind die großen Mengen radioaktiver Stoffe, welche bei der Explosion entstehen und welche ausreichen könnten, ganze Länder unbewohnbar zu machen. Andererseits hat es sich bei den amerikanischen Versuchen gezeigt, daß die durch die Explosion in die Stratosphäre geschleuderten radioaktiven Wolken die Erde mehrere Tage lang umkreisen. Jeder derartige weitere Versuch ließe sich also auf der ganzen Erde nachweisen. Es ist sehr zu wünschen, daß es schließlich doch noch zu einer internationalen Kontrolle der Atomwaffe kommt.

Was die wirtschaftliche Verwendung der Atomenergie anbetrifft, so gibt es hierzu theoretisch zwei Wege: erstens den Aufbau mittelschwerer Elemente aus leichteren. Eine hierzu geeignete Kettenreaktion ist aber zurzeit noch nicht bekannt. Dagegen wäre der andere Weg, der Abbau schwerer Elemente, d. h. vom Uran ausgehend, schon heute wirtschaftlich. Ein Atomkraftwerk käme zwar in der Anlage teurer zu stehen, wäre aber im Betrieb viel billiger als eine thermische Zentrale mit Kohlen- oder Ölheizung. Die so gewonnene Energie könnte im Preise sehr wohl mit der hydraulischen Zentralen konkurrieren. Da wir aber in der Schweiz kein Uran haben und auch, so lange eine internationale Vereinbarung über die Kontrolle der Atomkraft nicht zustande kommt, von Amerika keines bekommen werden, kommt der Bau einer Atomkraftzentrale für absehbare Zeit für uns nicht in Frage. E. HERZOG

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

541.24... *Mikrobestimmung des Molekulargewichtes durch eine Dampfdruck-Vergleichsmethode.* L. K. NASH, Anal. Chem. **19**, 799—802 (1947). — Es wird ein einfacher Apparat beschrieben, der es erlaubt, auf Grund von vergleichenden Dampfdruckbestimmungen das Molekulargewicht, falls dieses nicht mehr als 700 beträgt, mit Proben von 2—8 mg Gewicht zu bestimmen. Der wahrscheinliche Fehler liegt unter 2%. Die Messungen sind sehr einfach auszuführen. Der Apparat besteht aus einem durch siedende Flüssigkeiten je nach Wunsch auf eine bestimmte Temperatur einstellbaren Dampfmantel mit Rückflußkühler. In diesen tauchen, an verschiebbaren Glasstäbchen befestigt, zwei kleine, in enge Hälse ausgezogene Glasgefäße, von denen das eine die zur Prüfung bestimmte Lösung, das andere das Lösungsmittel enthält. Die offenen, ausgezogenen und nach unten gebogenen Hälse der Glasgefäße tauchen in eine mit Hg unterschichtete Phosphorsäurelösung. Die Apparatur ist einerseits an eine Vakuumleitung, andererseits an ein mit Butylphthalat gefülltes und als Manometer dienendes U-Rohr angeschlossen. Lösung und Lösungsmittel werden nun, die Öffnung der Gefäße in die Phosphorsäure eintauchend, zum Verdampfen gebracht und

dann in die Hg-Schicht hinuntergeschoben. Dann wird der Dampfdruck in den Gefäßen gemessen, indem man eines nach dem andern wieder etwas zurückzieht und den Druck in der großen Kammer so einstellt, daß der innere und äußere Meniskus der Phosphorsäure gleich hoch steht. Den zugehörigen Druck liest man am Butylphthalatmanometer ab. H. FORSTER

543.864... *Die Bestimmung der α -Cellulose in ungebleichten Zellstoffen.* P. F. CUNDY und M. M. BECK, Paper Trade J. **124**, 18, 36 (1947). — Die ungebleichten Zellstoffe enthalten neben der alkaliresistenten α -Cellulose gewisse Anteile an Lignin und Hemicellulose. Wird ein ungebleichter Zellstoff in üblicher Weise mit 17,5prozentiger Natroullauge behandelt, so erhält man eine α -Cellulose, die noch gewisse Anteile an ungelösten Nebenprodukten enthält, so daß die erhaltene α -Zahl höher erscheint, als sie in Wirklichkeit ist. Statt eine separate Ligninbestimmung auszuführen, welche großen Zeitaufwand erfordert, wird eine Delignifikation mit Natriumchlorit in essigsaurer Lösung empfohlen, worauf die eigentliche α -Bestimmung erfolgt. Natriumchlorit gilt als schonendstes Bleichmittel und soll die Cellulose nicht abbauen. A. KÜNG

544.1... — 1 *Über einige Reagenzien auf Ionen der Aluminium-Gruppe.* G. CHARLOT, Anal. Chim. Acta 1, 218—48 (1947). — Es wurden systematische Untersuchungen durchgeführt über die Eignung bereits bekannter oder neuer organischer Reagenzien für Nachweis und Unterscheidung von Elementen der Al-Gruppe wie auch für quantitative Trennungen. In Ergänzung zu früheren Arbeiten wird z. B. Chromblau empfohlen zum Nachweis von Al und Ca, Morin in alkalischer Lösung zum Nachweis von Be. Weitere Reaktionen betreffen den Nachweis von Zr, Ti und Be. Von Interesse sind ferner einige Trennungen, z. B. von Be-Oxalat von großen Mengen Al durch Extraktion mit Chloroform bei pH 2,0. A. KOLLER

545.729 *Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Spuren von Kohlendioxyd in Luft.* N. A. SPECTOR und B. F. DODGE, Anal. Chem. 19, 55—8 (1947). — Die CO_2 (0,005 % bis 0,0315 %) wird durch schwache, mit Phenolphthalein gefärbte NaOH-Standardlösungen absorbiert und die Farbänderung mittels eines photoelektrischen Kolorimeters gemessen. Die Genauigkeit soll 10 % betragen bei einer Konzentration von 0,001 %. H. FORSTER

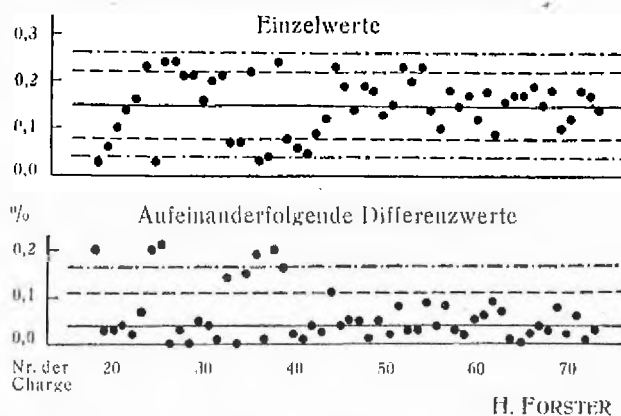
545.81... *Kolorimetrische Bestimmung primärer und tertiärer aromatischer Amine.* F. L. ENGLISH, Anal. Chem. 19, 457—9 (1947). — Wenn eine Mischung von primären und tertiären aromatischen Aminen in Gegenwart von Säure mit NaNO_2 behandelt wird, bilden die primären Amine farblose Diazoderivate, die sekundären beinahe farblose Nitrosamine, aber die tertiären Amine bilden gelbe p-Nitroso-Verbindungen. Diese Farbe kann verwendet werden zur Bestimmung der tertiären Amine. Die farblosen Diazoverbindungen, die aus primären Aminen gebildet werden, können mit einer geeigneten Verbindung, z. B. Chicago-Säure (1-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure), zu einem roten Farbstoff gekuppelt und so kolorimetrisch bestimmt werden. So bestimmt man Anilin in Gegenwart von Monoäthyl- und Diäthylamin, o-Toluidin in Gegenwart von äthylierten o-Toluidinen, m-Toluidin in Gegenwart von seinen Äthylderivaten und α -Naphthylamin in Gegenwart seiner äthylierten Produkte. Methoden zur Bestimmung von Dimethylanilin, Diäthylanilin und Diäthyl-m-Toluidin in Gegenwart ihrer korrespondierenden primären und sekundären Amine hängen ab von der Bildung hochgefärbter p-Nitroso-Derivate, wenn die Probe mit HNO_2 behandelt wird. Doppelbestimmungen sollen auf einen Skalenteil am Kolorimeter übereinstimmen oder innerhalb 3 % des tatsächlichen Gehaltes in einer Probe von 1 cm³. Für eine Einzelbestimmung benötigt man etwa 15 Minuten. H. FORSTER

545.83... *Fluorometrische Bestimmung von Bor in Mikromengen.* C. E. WHITE, A. WESSLER und D. BUSKER, Anal. Chem. 19, 802—5 (1947). — Es wird eine neue, hochempfindliche Methode beschrieben, die es erlaubt, B in Mengen von γ -Bruchteilen zu bestimmen. Sie beruht auf der Intensität der grünweißen Fluoreszenz, die beim Zusatz von Benzoin zur leicht alkalischen, 85 % Äthanol enthaltenden Lösung eintritt. Genaue Versuchsbedingungen, wie Zeit des Einwirkens, Konzentration des Benzoins, des Alkalis und des Wassergehaltes, müssen genau eingehalten werden. Die Intensität der Fluoreszenz, die mit einem photoelektrischen Kolorimeter bzw. Fluoreszenzometer oder einfach visuell mittels eines Komparators gemessen wird, ist eine lineare Funktion des Borgehaltes im Bereich von 0—10 γ pro 50 cm³. Die Vorreinigung des B geschieht durch Destillation des Methylesters. Die Methode ist besonders geeignet zur Bestimmung von B in Bodenproben, Pflanzennährsalzen und in Stall. Sie zeichnet sich vor andern Methoden besonders dadurch aus, daß sie keine konzentrierten Säuren verwendet und in kürzester Frist auszuführen ist. H. FORSTER

614.3... *Eine rasche qualitative Prüfung auf zugesetztes Eisen in Mehl.* W. J. S. PRINGLE, Analyst 72, 393—4 (1947). — Die Methode beruht auf der Bildung eines malvenfarbigen Eisenlackes mit Alizarin. Mit HCl gewaschenes Filterpapier wird mit gesättigter alkoholischer Alizarinlösung imprägniert und getrocknet. Hierauf benetzt man das Papier auf einer Glasplatte mit n-HCl und stäubt durch ein mit einem Beuteltuch bedecktes Sieb soviel Mehl auf das Reagenzpapier, bis das auffallende Mehl nicht mehr benetzt wird. Man bläst das überschüssige Mehl weg und trocknet nach 5 bis 10 Minuten vorsichtig über einer Heizplatte. Durch Einwirkenlassen von NH_3 -Dämpfen wird neutralisiert und dann wiederum vorsichtig getrocknet. Dabei verschwindet die violette Farbe des Ammoniumalizarinates. Die Eisenverbindung bleibt in Form von malvenfarbigen Tupfen auf braunem Grund zurück. Analog läßt sich zugesetztes Fe auch nach der Rhodamid-Methode nachweisen. H. FORSTER

658.562... *Qualitätskontrolle während der Produktion.* B. P. DUNNING, The Times Survey, Brit. Sci. Instrument Ind. 11, Oktober 1947, London. — Der Verfasser macht auf eine zwischen 1927 und 1939 in englischen und amerikanischen Fabriken eingeführte statistische Fabrikationskontrolle aufmerksam. Diese gründet sich auf die Kontrolle der wahrscheinlichen Variationen einer charakteristischen Eigenschaft, die laufend der Fabrikation entnommene Muster aufweisen. Es kommen hierbei selbstverständlich verschiedene Fabrikationsstufen in Betracht. Die erhaltenen Daten werden graphisch festgehalten und dienen zur Bestimmung 1. der dem Fabrikationsprozeß innewohnenden Variationen, falls dieser befriedigend arbeitet, und 2. des mittleren Wertes der gemessenen Größe. Aus diesen Angaben läßt sich ermitteln, was für Extremwerte bei befriedigend arbeitendem Prozeß zu erwarten sind, bzw. was für Grenzwerte bei dem betreffenden Produktionsverfahren verlangt werden können, ohne daß dessen Rentabilität durch zu hohen Ausschub in Frage gestellt wird. Bei chemischen Prozessen kommen unter Umständen Verunreinigungen in Frage.

Beispiel: Verunreinigungen in Wolframoxyd



Metallurgie / Métallurgie

669.0... *USA-Patente über Pulvermetallurgie.* R. E. JAGER und R. E. POLLARD, J. Res. Nat. Bur. Stand. (Misc. Publ.) M 184, 139 S. (1947), Ref. Chem. Abstr. 41, 6178 (1947). — 2253 USA-Patente über Pulvermetallurgie sind hier in vier Gruppen eingeteilt, nämlich Erzeugung, Handhaben und Verarbeiten, Legieren und Anwendungen. Unter diesen Untertiteln sind die Patente in der chronologischen Reihenfolge ihrer Nummern aufgeführt, zusammen mit dem Namen des Erfinders und einer kurzen Beschreibung des Patentinhaltes. G. G. / CH. SCHWEIZER

669.71... *Über die lösungsvermindernde Wirkung der Nicotinsäure (β -Pyridincarbonsäure) auf Metalle.* L. HERTELENDI, Arch. Metallkde. 1, 275—8 (1947).—Bei Versuchen an Blechproben aus Rein-Al, Al-Mg, Zn oder Stahl wurde festgestellt, daß der Angriff von Mineralsäuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure, in verschiedenen Konzentrationen durch Zusatz von Nicotinsäure mehr oder weniger hintangehalten wird. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Al muß die Nicotinsäurekonzentration mindestens 1% betragen. Etwas stärker ausgeprägt war die Schutzwirkung von 2% Nicotinsäure gegen Angriff von Salzsäure, aber in Schwefelsäure sind solche Zusätze praktisch ohne Wirkung. Die Nicotinsäure bildet keine festhaftende Adsorptionsschicht; es muß eine bestimmte Menge Nicotinsäure der angreifenden Säure zugesetzt werden.

A. KOLLER

669.716... *Kleberverbindungen von Leichtmetallteilen nach dem Redux-Verfahren.* — Light Metals 10, 234—41 (1947). — Die in den letzten Jahren entwickelten Kleberverbindungen, wie z. B. das Redux-Verfahren der Aero Research Ltd., Duxford, ergeben in manchen Fällen Vorteile vor den herkömmlichen Verbindungsarten, wie Niete, Lüten oder Schweißen, so z. B. im Flugzeugbau, wo eine vollkommen glatte Blechverkleidung besonders geschätzt wird. Daneben kommen Kleberverbindungen auch für zahlreiche andere Verbindungsarbeiten in Frage, u. a. für Fahrradrahmen, Möbel und Haushaltsgegenstände, Fensterrahmen, Verbindungen von Metall mit Holz oder Kunststoff. Eine Anzahl solcher Anwendungsbeispiele werden beschrieben. Schließlich wird als Neuerung auf diesem Gebiet das bei niedriger Temperatur unter leichtem Anpreßdruck aushärtende Kunstharz «Aerodux 185» erwähnt.

A. KOLLER

**Allgemeine organische Industrien
Industries organiques générales**

667.6... *Einfluß von stickstoffhaltigen Verbindungen auf das Trocknen von Farben.* G. K. WHEELER, Ind. Eng. Chem. 39, 1115—7 (1947). — Farbübersätze bilden sich bekanntlich durch «Trocknen» verschiedener in den Farben enthaltener ungesättigter Öle (s. Chimia 1, 183, 1947). Dieses «Trocknen», das auf Polymerisations- und Oxydationsvorgängen beruht, kann beschleunigt werden durch Vorbehandlung des verwendeten Öls (z. B. Kochen von Leinsamenöl) und Hinzufügen von als Sauerstoffträger wirkenden Pb-, Mn- und Co-Verbindungen in geringen Mengen (etwa 1% auf Metallion berechnet). Es wird nun festgestellt, daß freie Amine die gleiche Wirkung haben können wie komplexe Co-Amine. Diese die «Trocknung» beschleunigende Wirkung kommt gewissen hetero-polyzyklischen, tertiäre N-Atome enthaltenden Polyaminen zu, während andere aromatische und aliphatische Amine nur geringe Wirkung haben oder das Trocknen sogar verzögern. Es konnte kaum ein Zusammenwirken von freien Aminen mit Co-Naphtenat festgestellt werden, wenn diese beiden «Trockner» zusammen verwendet wurden.

CH. SCHWEIZER

667.72... *Benzylcellulose.* J. VAN ELINSVERGEN, Paint, Oil, Chem. Rev. 109, 20 (1946), Ref. Textil-Rdsch. 2, 392 (1947). — Durch Behandeln von Alkalicellulose mit Benzylchlorid und einem entsprechenden Katalysator bei niedriger Temperatur erhält man Dibenzylcellulose. Durch Auflösen dieses Cellulosederivates in geeigneten Lösungsmitteln werden Lacke erhalten, die sich durch Wasserfestigkeit, Hitzebeständigkeit, Lichtbeständigkeit, Geschmeidigkeit, Adhäsionsvermögen auf Aluminium und Magnesium auszeichnen. Elektrisches Isoliervermögen und Stabilität gegen Chemikalien und Mischbarkeit mit andern Lacken ist ebenfalls als gut zu bezeichnen.

B. / CH. SCHWEIZER

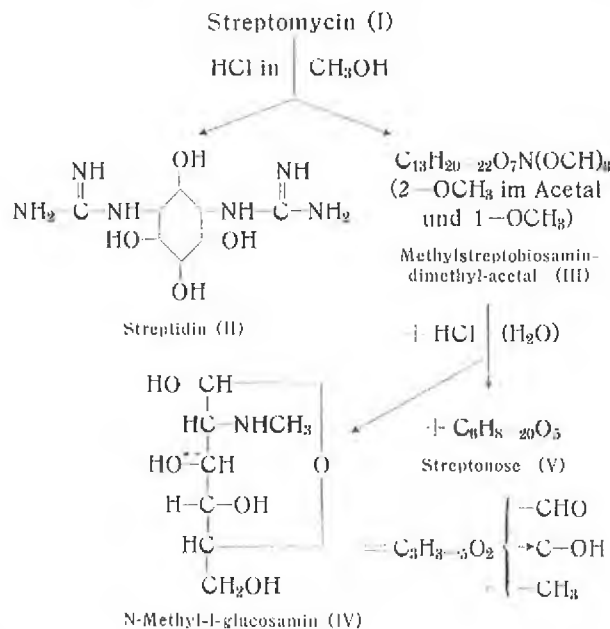
**Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie
Industries des matières colorantes, des textiles
et de la cellulose**

677... *Enzyme in der Textilindustrie.* P. J. WOOD, Amer. Dyestuff Rep. 36, P 355 (Juni 1947), Ref. Textil-Rdsch. 2, 437 (1947). — Häufiger als in der Wäscherei (s. E. JAAG, Chimia 1, 57—63, 1947) werden Enzyme in der eigentlichen Textiltechnik verwendet. Neben Präparaten aus tierischen Pankreasdrüsen kommen hier auch solche aus Bakterien und Pilzen zur Anwendung. Diese Mikroorganismen werden auf natürlichen oder künstlichen Nährböden gezüchtet. Ein Organismus erzeugt dabei normalerweise mehrere Enzyme, wie Amylasen, Proteasen usw. Um maximale Ausbeuten zu erzielen, müssen ganz genau definierte Kulturbedingungen (pH-Wert, Temperatur usw.) eingehalten werden. Für die Auflösung verschiedener Schlichtemittel, wie Stärke, Caseineiweiß, Gelatine, Lein usw., kann unter Beobachtung der optimalen Reaktionsbedingungen ein und dasselbe Enzympräparat (Gemisch) verwendet werden.

CH. SCHWEIZER

**Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits
cosmétiques et parfums**

615.372... *Streptomycin.* J. Büchi, Pharm. Acta Helv. 22, 337—52 (1947). — In diesem Übersichtsreferat werden Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften, Auswertung, Wirkung und Verabreichung des Streptomycins besprochen. Als vorläufiges Resultat der Konstitutionsaufklärung darf angenommen werden, daß es sich wie folgt aufspalten läßt:



Während die Konstitution von (II) und (IV) sichergestellt ist, ist die von (V) noch nicht restlos abgeklärt. Außerdem sind wir noch nicht orientiert über die Verknüpfungsstellen von (II) und (IV).

CH. SCHWEIZER

615.78... *Über Curare-Alkaloide aus Calebassen.* 3. Mitt. H. SCHMID und P. KARRER, Helv. Chim. Acta 30, 2081—91 (1947). — Nachdem früher (s. Chimia 1, 66, 233, 1947) bei der Aufarbeitung der in Wasser schwer löslichen Reineckate verschiedene stark toxische Alkaloide aus Calebassen-Curare «Roche» isoliert worden waren, wurden nun aus dem leicht in Wasser lös-

lichen Anteil noch einige weniger wirksame Basen (Calebassinin, Fluorocurin, Alkaloid UB, Alkaloid X) gewonnen. Im ganzen wurden somit bisher in diesem Pfeilgift, das heute auch als Narkotikum Verwendung findet (s. *Chimia* 1, 232, 1947), folgende Alkaloide gefunden:

C-Curarin I	$C_{20}H_{21}N_2^+$
C-Calebassin	$C_{20}H_{25}ON_2^+$
C-Toxiferin I	$C_{20}H_{23}ON_2^+$
C-Calebassinin	$C_{19}H_{23}O_2N_2^+$
C-Fluorocurin	$C_{20}H_{28}O_2N_2^+$
C-Alkaloid A	$C_{20}H_{23}ON_2^+$
C-Alkaloid B	$C_{20}H_{25}ON_2^+$
C-Alkaloid UB	$C_{19}H_{23}O_2N_2^+$ (?)
C-Alkaloid X	?

Das C-Alkaloid X wurde bisher nur in einer für die Analyse nicht ausreichenden Menge in Form eines kristallinen Chlorids isoliert. Das Fluorocurin ist die erste aus Calebassin-Curare isolierte Base, die gefärbt ist. Aus obiger Zusammenstellung können wir schließen, daß das untersuchte Pfeilgift ziemlich komplexer Natur ist.

CH. SCHWEIZER

615.77 ... *Essai d'argyrothérapie clinique: La katadyne*. CH. ROCHAT et K. UZDINS, Schweiz. med. Wschr. 77, 1100—4 (1947). — La katadyne (katalytisch-obligodynamisch wirkendes Silberpräparat), connue du chimiste surtout pour son action stérilisante pour l'eau, peut également servir pour le traitement de plaies. La poudre de *bolus alba*, revêtu de lamelles très fines d'argent métallique, représente un moyen thérapeutique physico-chimique qui joint à l'action oligodynamique de l'argent ionisé les propriétés adsorbantes du *bolus*.

CH. SCHWEIZER

615.31 ... *La thérapeutique martiale parentérale par le cacodylate ferrique*. J. LEDERER et M. RENAER, Schweiz. med. Wschr. 77, 1061—3 (1947). — L'immense majorité des anémies dues à un manque de fer se guérit par l'application perorale d'une bonne préparation ferrugineuse. Les injections intraveineuses ne sont réservées qu'à certains cas de traitement martial. Dans ces cas, le sel ferrique de l'acide cacodylique ($[CH_3]_2AsO \cdot OH$) a par la voie parentérale une action thérapeutique équivalente à celle des sels ferreux; la valence du Fe introduit par la voie parentérale n'a pas d'influence sur son action thérapeutique. Afin d'éviter un excès d'As, un emploi prolongé du cacodylate ferrique est à éviter.

CH. SCHWEIZER

668.52/54 ... *Synthese von racemischem Menthol*. W. R. BRODE und W. VAN DOLAH, Ind. Eng. Chem. 39, 1157—60 (1947). — l-Menthol wurde seit langem aus japanischem Pfefferminzöl gewonnen, um Zigaretten und vielen andern Produkten einen antiseptischen und kühlenden Geschmack zu verleihen. Seit einigen Jahren wird nun optisch inaktives Menthol ($C_{10}H_{19}OH$) durch Wasserstoffanlagerung an Thymol ($C_{10}H_{14}OH$) gewonnen. Es wurde nun festgestellt, daß ein an dl-Menthol besonders reiches (andere Isomere haben unangenehmen Geruch und Geschmack) Gemisch von Mentholisomeren erhalten wird, wenn die Hydrierung anstatt mit den üblichen Ni-Katalysatoren mit einem Kupfer-Chromit-Katalysator vorgenommen wird. Dies beruht auf einem andern Verlauf der Reaktion.

CH. SCHWEIZER

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

679.562 ... + 667.61.8 ... *Sulfonamid-Weichmachungsmittel und -Harze*. H. S. BERGEN Jr. und J. K. CRAVER, Ind.

Eng. Chem. 39, 1082—7 (1947). — Zur Herstellung von Sulfonamiden werden zuerst Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Benzol, mit Chlorsulfonsäure ($Cl \cdot SO_2 \cdot OH$) umgesetzt. Aus den so gebildeten Sulfonylchloriden ($R \cdot SO_2 \cdot Cl$) werden mit NH_3 die entsprechenden Sulfonamide ($R \cdot SO_2 \cdot NH_2$) und mit Arylamiden ($R'NH_2$) die entsprechenden Aryl-Sulfonamide ($R \cdot SO_2 \cdot NHR'$) erhalten. Durch Kondensation mit Aldehyden, wie Formaldehyd, Furfuraldehyd oder Acetaldehyd, entstehen Sulfonamidharze. Sulfonamide können zum Weichmachen von Cellulosederivaten verwendet werden, wie dies bisher mit Kampher, Phthalaten, Glykolderivaten und Feuerschutzmitteln, wie Triphenyl- und Trikresylphosphaten, der Fall war. Es werden einige Anwendungen der Sulfonamide und ihrer Kondensationsprodukte in der Farben-, Lack- und Kunststoffindustrie besprochen.

CH. SCHWEIZER

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

631.4 ... *Neue Gesichtspunkte über die Nährstoffverteilung im Boden*. E. BOTTINI, Chim. e Ind. 29, 205—6 (1947).

— Früher hat man angenommen, daß die Pflanzen die Nährstoffe aus dem Bodenwasser aufnehmen, in das diese durch Hydrolyse oder einfache oder komplexe Lösungsverwitterung der Mineralien gelangen. Da das Bodenwasser aber sehr arm ist an Nährstoffen, müssen den Pflanzen andere Nährstoffquellen zur Verfügung stehen. Es sind die Kolloide, die an ihren ionogenen Oberflächen die in Lösung gegangenen Ionen adsorbieren und aufspeichern und so vor der Auswaschung bewahren. Die Kolloidfraktion im Boden besteht aus Tonen, Polykieselsäuren und Metallhydroxyden, die bei der Verwitterung gebildet werden, und aus mehr oder weniger humifizierter organischer Substanz sowie aus den Produkten gegenseitiger Koagulation von elektropositiven und elektronegativen Kolloiden. In unseren Böden finden sich hauptsächlich elektronegative Tonkolloide, an denen Kationen sorbiert werden. Die adsorbierten Ionen haften um so stärker, je höher ihre Ladung, je größer ihr Atomgewicht und je kleiner ihre Hydratationshülle ist. Nährstoffe hat der Autor z. B. folgende Mengen an den Kolloiden adsorbiert gefunden:

K^+	als K_2O berechnet:	70—160 q/ha
PO_4^{3-}	als P_2O_5 berechnet:	30—80 q/ha
NH_4^+	als NH_3 berechnet:	10—60 q/ha

Die Pflanzen nehmen die Nährstoffionen im direkten Kontakt mit den Bodenkolloiden auf, indem zwischen ihren Wurzeln, die auch eine Art Adsorptionskörper darstellen, und den Bodenkolloiden ein Gleichgewicht in der nur lose (austauschbar) sorbierten Ionengarnitur eintritt. Von den Wurzeln gehen H^+ -Ionen an die Bodenkolloide und tauschen dort gegen basische Kationen ein, die an die Wurzeln gehen. Ebenso tauscht die Pflanze Nährstoffionen gegen CO_3^{2-} ein. In Zukunft sollte bei der Düngung auf das Umtauschverhalten des Bodens Rücksicht genommen werden.

R. BACH

615.79 ... + 663.64 ... *Über das Altern von Mineralwässern*. W. KOPACZEWSKI, J. und B. NINARD, C. R. Acad. Sci. 225, 135—7 (1947), Ref. Chem. Abstr. 41, 6645 (1947). — Durch Elektrokapillaranalyse wird gezeigt, daß mit dem Altern von Mineralwässern Veränderungen der elektrischen Ladung und des Hydratationsgrades der vorhandenen kolloidalen Substanz vor sich gehen.

H. E. WIRTH / CH. SCHWEIZER

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Wichtige Teile der schweizerischen chemischen Industrie sind weitgehend exportorientiert. Die Ausfuhrzahlen vermitteln deshalb ein aufschlußreiches Bild über die Entwicklung und die Tendenzen auf einem absatzpolitisch überaus wichtigen Gebiet. Aus diesem Grund möchten wir, mit den Vorbehalten, die gegenüber jeglicher statistischer Zusammenstellung anzubringen sind, unserer kurzen Betrachtung jeweils die Exportwerte für die einzelnen Warengruppen der chemischen Industrie vorausschicken, so wie sie sich aus den neuesten Monatsstatistiken des schweizerischen Außenhandels ergeben.

Warengruppe	Dezember	Januar
	1947	1948
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	22 766	13 327
b) Chemikalien	9 753	7 398
c) Farbwaren	24 226	18 938
d) Technische Fette, Öle usw.	1 344	737
Total	58 089	40 400
Zum Vergleich 1946	39 638	43 037

Selbstverständlich darf der einzelnen Monatszahl, welche Schwankungen der verschiedensten Art ausgesetzt ist, an sich keine besondere Bedeutung beigemessen werden. Ein irgendwie zuverlässiges Bild kann sich nur aus der Betrachtung der Entwicklung über eine längere Zeitspanne ergeben. So erscheint auch die obige Zusammenstellung in ganz anderem Licht, wenn man sich vergegenwärtigt, daß sich die Monatsdurchschnitte im Jahre 1947 für die einzelnen Warengruppen wie folgt stellten:

Gruppe a)	19,1 Millionen Franken
b)	8,0
c)	19,8
d)	1,3

Bei einer sehr regen Nachfrage des In- und Auslandes bleibt der Beschäftigungsgrad im allgemeinen erfreulich hoch. Trotzdem wird, aller Voraussicht nach, mit einer weiteren Intensivierung der industriellen Tätigkeit für die nächste Zeit kaum gerechnet werden können, ja vielleicht nicht einmal mit einer Stabilisierung der Verhältnisse auf ihrem gegenwärtigen Stand. Es sind nicht Gründe privatwirtschaftlicher oder kommerzieller Art im internationalen Verkehr, die zu dieser Überlegung führen, sondern in erster Linie die handels- und währungspolitische Lage vieler unserer wichtigen Abnehmerländer und die von ihnen auf diesen Gebieten ergriffenen Maßnahmen. Die im Ausland in großem Maßstab wieder aufgenommene Friedensproduktion tritt vor allem dann bedrohlich neben das schweizerische Angebot, wenn die Bezahlung in «weicher Währung» erfolgen kann. Die Zurverfügungstellung von Zahlungsmitteln für Bezüge aus der Schweiz wird mit außerordentlicher Zurückhaltung gehandhabt, unter Bevorzugung der als lebenswichtig erachteten Waren. Es kann immer wieder festgestellt werden, daß selbst teurere Offerten von in «weicher Währung» zahlbaren Waren den entsprechenden schweizerischen Angeboten vorgezogen werden. Die Abwertung des französischen Frankens wird, auch auf dem Gebiete der chemischen Produkte, die Position eines ernstzunehmenden Konkurrenten auf den Auslandsmärkten verstärken. Auch die näherrückende Verwirklichung des

Marshallplans kann Folgen haben, die sich auf die schweizerischen Exporte hemmend auswirken mögen. Es wird bei dieser Konstellation nicht leicht fallen, auf dem Weg von Handelsvertragsverhandlungen die Kontinuität der schweizerischen Ausfuhren auf ihrem gegenwärtigen Niveau zu sichern.

Im Dezember 1947 gelangten Verhandlungen über den Waren- und Zahlungsverkehr mit Spanien zum Abschluß. Um die Disparität zwischen den spanischen und den Weltmarktpreisen zu überbrücken, mußte zu einem komplizierten Prämiensystem gegriffen werden, welches, unter Belastung der schweizerischen Exporte, eine entsprechende Verbilligung der aus Spanien zu tätigen Bezüge bewirken soll. Noch läßt sich nicht beurteilen, wie sich die neue und nicht einfache Regelung in der Praxis auswirken wird. Zu hoffen ist, daß sie eine Belebung des gegenseitigen Warenverkehrs ermöglichen werde, an der auch die chemische Industrie, deren Erzeugnisse in Spanien sehr geschätzt werden, ein großes Interesse hätte.

Ende Januar wurde zwischen der Schweiz und Großbritannien bzw. dem Sterlinggebiet ein neues Handels- und Zahlungsabkommen abgeschlossen. Es handelt sich dabei um Absatzgebiete, die für die Schweiz von ganz besonderer Wichtigkeit sind. Hatte schon zu Beginn der Besprechungen kein Optimismus über die Möglichkeiten einer Exportsteigerung geherrscht, so wird man immerhin, was die chemische Industrie anbelangt, mit einiger Befriedigung feststellen können, daß wenigstens die bisherigen Grundkontingente im allgemeinen beibehalten werden konnten. Gelänge es, die schweizerischen Bezüge aus dem Sterlinggebiet nennenswert zu vermehren, würden wohl auch gewisse Steigerungen der schweizerischen Exporte möglich.

Im Gange oder bevorstehend sind Verhandlungen mit Dänemark, Holland und der Tschechoslowakei. Bei all diesen Ländern soll auf dem Boden der bisherigen Abmachungen weitergebaut werden. Den Ergebnissen der gegenwärtig in Moskau stattfindenden Handelsbesprechungen mit der Sowjetunion — es handelt sich um die ersten seit der Wiederaufnahme der diplomatischen Beziehungen — wird auch die chemische Industrie mit Interesse entgegensehen, sollten doch für den Bezug von Rohstoffen wie für die Lieferung fertiger Erzeugnisse zahlreiche Möglichkeiten bestehen.

Was Schweden anbelangt, geht der allgemeine Wunsch dahin, es möge durch baldige Vereinbarungen gelingen, die gegenwärtigen bedeutenden Schwierigkeiten zu beseitigen und den ehemals so erfreulichen gegenseitigen Warenverkehr wenigstens schrittweise wiederherzustellen.

Abschließend sei noch, als wichtiges Ereignis der inländischen Wirtschaftspolitik, das Zustandekommen der «Gemeinsamen Erklärung der wirtschaftlichen Spitzenverbände zur Preis- und Lohnpolitik» erwähnt, welcher sich auch die Organisation der chemischen Industrie angeschlossen hat. Mag man auch nur mit gedämpftem Optimismus die Auswirkungen dieser Vereinbarung in Rechnung setzen, ist diese freiwillige Verständigung aller beteiligten Organisationen doch als erfreuliches Zeichen gegenseitigen Verständnisses zu werten, mit dem Ziel, dem verhängnisvollen Wettlauf zwischen Preisen und Löhnen im wohlverstandenen Interesse der Gesamtwirtschaft eine Schranke zu setzen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte September 1947 (Fortsetzung)

Kl. 36 m, Nr. 250894. 9. VIII. 46. Verfahren zur Herstellung von Korund. M. Spoerry, Carbidwerk Flums.

Kl. 36 m, Nr. 250895. 17. X. 46. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumfluorid aus Borfluorwasserstoffsäure, Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.

Kl. 36 m, Nr. 250896. 17. X. 46. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumfluorid aus Calciumfluorid, Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.

Kl. 36 o, n^o 250897. 18. X. 45. Procédé de production de composés organiques liquides, formés principalement de produits à caractère cétonique, à partir de matières végétales. Société Pyrénéenne de Carburants et Solvants, Paris. Priorité: France, 19. X. 44.

Kl. 36 o, Nr. 250898. 2. XI. 45. Verfahren zur Herstellung von 2-Biguanyl-8-naphtal-6-sulfonsäure. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Kl. 36 o, Nr. 250899. 6. IV. 46. Verfahren zur Herstellung von Acetoncyanhydrin. Friedrich Schmocker, Ing.-Chem., Trimbach (Solothurn).

Kl. 36 p, Nr. 250900. 1. XII. 45. Verfahren zur Herstellung einer Pyrazol-5- α - β -Verbindung, Ilford Limited, Ilford (Essex, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 1. XII. 44.

Kl. 36 p, Nr. 250901. 19. VII. 46. Verfahren zur Reindarstellung labiler Proteine. Dr. chem. Peter Bernfeld, Chem., und Edmond Henry Fischer, Ing., beide in Gent.

Kl. 37 a, Nr. 250902. 1. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Tartrazin. Ilford Limited, Ilford (Essex, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 1. XII. 44.

Kl. 37 a, Nr. 250903. 11. IV. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Stilbenfarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 11. IV. 45.

Kl. 37 b, Nr. 250904. 13. XI. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Küpenfarbstoffes der Anthrachinonreihe. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 14. XI. 45.

Kl. 41, Nr. 250906. 3. I. 45. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder oder Kunsthäuten. Sam Platt, William Openshaw Street und The Bury Felt Manufacturing Company Limited, alle in Bury (Lancaster, Großbritannien). Prioritäten: Großbritannien, 8. I. und 19. VI. 44.

Kl. 41, Nr. 250907. 24. I. 45. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Polymerisaten unter Verwendung von Formen. Chemische Fabrik Schönenwerd H. Erzinger AG., Schönenwerd.

Kl. 41, Nr. 250908. 7. III. 46. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Paste aus polymerisiertem Kunststoff. Friedrich Schmocker, Ing. chem., Trimbach (Solothurn).

Kl. 41, Nr. 250909. 7. III. 46. Verfahren zum Färben von Polymerisat-Kunststoffen. Friedrich Schmocker, Ing. chem., Trimbach (Solothurn).

Kl. 41, Nr. 250910. 8. VIII. 46. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus elastischem Material. Joseph Elia Sarphati und Gerrit Johannes Sluiter, beide in Amsterdam.

Kl. 44 b, Nr. 250912. 6. XII. 45. Apparat zum Reinigen von Metallgegenständen mit flüchtigen organischen Lösungsmitteln. Jacques Zucker, dipl. Ing., Zürich.

Kl. 49 b, Nr. 250918. 13. IX. 44. Verfahren und Gerät zur Einstellung des Werkstück-Film-Abstandes bei der Her-

stellung von röntgenographischen Feingefügeaufnahmen. Dräger-Gesellschaft m. b. H., Wien. Priorität: Deutsches Reich, 27. VII. 43.

Kl. 75 b, n^o 250951. 15. III. 45. Procédé de fabrication d'acier inoxydable. Alloy Research Corporation, Baltimore (Maryland, E.-U. d'Am.). Priorität: E.-U. d'Am., 4. IV. 42.

Kl. 79 m, Nr. 250961. 7. VII. 43. Verfahren zur Herstellung von für die Erzeugung von Sintermetallen geeigneten Metallpulvern. Vogel & Noot Aktiengesellschaft, Warthberg-Mürztal (Steiermark, Österreich). Priorität: Deutsches Reich, 17. VII. 42.

Kl. 81, n^o 250967. 14. XI. 44. Procedimento di disaerazione delle paste contenenti resine sintetiche. Società Paravinil, Milano. Priorität: Italia, 23. XI. 43 et 11. IX. 44.

Kl. 81, Nr. 250968. 18. VIII. 45. Verfahren und Vorrichtung zum Granulieren plastischer oder teigiger Stoffe. Justin Hurst, Mayfield (Sussex, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 7. VI. 44.

Kl. 84, Nr. 250969. 14. I. 44. Verfahren zum Zerkleinern von hartzähnen plastischen Massen und darnach hergestellter Werkstoff. Max Haefeli, Basel.

Kl. 91, Nr. 250975. 16. IV. 46. Verfahren zur Herstellung einer Metallschicht an der Oberfläche eines Gegenstandes aus einem andern Material als die Schicht. Peder Gustav Pedersen, Kopenhagen. Prioritäten: Dänemark, 8. XII. 43 und Schweden, 15. III. 44.

Kl. 92, Nr. 250976. 31. I. 46. Vorrichtung zum Entfernen alter Ölfarbanstriche. Christian Schlegel und Emil Kellenberger, beide in Zürich.

Kl. 116 h, Nr. 251020. 6. IV. 44. Verfahren zur Herstellung eines emulgierend wirkenden Zahnreinigungsmittels. Mg. Ph. Georg Jiri Polasek, Apotheker, Prag. Priorität: Deutsches Reich, 9. II. 42.

Kl. 116 h, Nr. 251021. 1. VIII. 45. Verfahren zur Darstellung eines basischen Äthers. Dr. A. Wander AG., Bern.

Kl. 116 h, n^o 251022. 20. II. 46. Procedimento per la fabbricazione di polveri di fibre animali, vegetali o sintetiche. Dott. Max Hotz, Horgen.

Kl. 116 h, Nr. 251023. 4. VI. 46. Verfahren zur Herstellung von Nicotinsäure- β -picolyester. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 251024. 9. IX. 46. Verfahren zur Darstellung einer Verbindung mit Codecarboxylasewirkung. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 251025. 4. VI. 46. Verfahren zur Herstellung von Nicotinsäure- β -picolyester. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 251026. 4. VI. 46. Verfahren zur Herstellung von Nicotinsäure- β -picolyester. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 l, n^o 251027. 2. XII. 44. Procédé de décoloration des cheveux. Gustave Hupka, Lausanne.

Zusatzpatente

(Die eingeklammerte Zahl bedeutet die Nummer des Hauptpatentes)

Kl. 36 o, Nr. 251056 (241647). 14. VIII. 42. Verfahren zur Herstellung eines Emulgier- und Reinigungsmittels auf Harnstoffharzbasis. Mg. Ph. Georg Jiri Polasek, Apotheker, Prag. Priorität: Deutsches Reich, 11. V. 42.

Kl. 41, Nr. 251057 (242850). 6. VI. 46. Ersatzstoff für Leder. Stamm & Co., Eglisau (Zürich). A. EBERT

Die schweizerische Aluminiumerzeugung

Von Prof. Dr. A. VON ZERLEDER, Direktor des Forschungsinstitutes der AIG in Neuhausen

Das Aluminium nimmt in der schweizerischen Industrie eine Sonderstellung ein, ist es doch das einzige Metall, welches in der Schweiz in solchen Mengen erzeugt wird, daß es bei gesicherter Rohstoffzufuhr nicht nur den gesamten Schweizer Bedarf deckt, sondern in normalen Zeiten noch erhebliche Mengen auch dem Export zur Verfügung stellen kann.

Betrachten wir auf Abb. 1 die Material- und Energiebilanz zur Erzeugung einer Tonne Aluminium, so sehen wir, daß auf der einen Seite zur Erzeugung von 2 Tonnen Tonerde

4 Tonnen Bauxit

24 Millionen cal entsprechend 6 Tonnen Braunkohle

0,12 Tonnen Soda

benötigt werden. Auf der andern Seite erfordert die Erzeugung einer Tonne Aluminium

2 Tonnen Tonerde

0,6 Tonnen Elektroden mit einem Energieaufwand von 1,5 Millionen cal zum Kalzinieren

0,08 Tonnen Kryolith und

20 000 kWh.

Da das Hauptgewicht der Tonerdegewinnung auf der Wärmeerzeugung liegt, wird dieser Prozeß allgemein aus wirtschaftlichen Gründen an einen Ort billigen Brennstoffes verlegt, und daher kommt die Tonerdefabrikation in der Schweiz nicht in Frage. Dabei ist noch zu bemerken, daß wertmäßig dem Kostenanteil der Tonerde-Erzeugung mit 25% gegenüber demjenigen der Aluminiumelektrolyse mit 60% (der Rest entfällt größtenteils auf Kryolith und Elektrodenkoks) eine sekundäre Bedeutung zukommt. Dagegen setzt der sehr große Stromverbrauch von 20 000 kWh zur Reduktion einer Tonne Aluminium aus der Tonerde eine billige Stromversorgung voraus, so daß die schweizerischen Wasserkräfte, besonders in unsern Bergtälern, günstige Erzeugungsbedingungen liefern. Aus dieser Überlegung heraus hat sich deshalb im Wallis eine der größten Aluminiumhütten Europas angesiedelt. Bei einer jährlichen Kapazität von 30 000 Tonnen Aluminium hat Chippis einen Strombedarf von 600 Millionen kWh, welcher gegenüber der gesamten schweizerischen Stromproduktion von rund 10 Milliarden kWh (1945/1946) 6% entspricht und dem Bedarf unserer gesamten Schweizerischen Bundesbahnen gleichkommt.

Während früher zum großen Teil Rohaluminium in Masseln und Blöcken exportiert wurde, hat sich

die Schweizer Industrie, ihrem allgemeinen Bestreben entsprechend, immer mehr auf die Weiterverarbeitung auf Aluminium-Halb- und -Fertigerzeugnisse für den Export umgestellt, so daß heute neben der Rohaluminiumerzeugung etwa 120 im Verein Schweizerischer Aluminium-Industrieller zusammengeschlossener Firmen sich mit der Weiterverarbeitung dieses jüngsten Metalles beschäftigen. Daneben gibt es aber kaum ein Gebiet unserer Maschinenindustrie, in welchem das Aluminium nicht in größerem oder kleinerem Umfange Eingang gefunden hat, so daß der schweizerische Aluminiumbedarf in stetem Anstieg begriffen ist. Es muß noch besonders darauf hingewiesen werden, daß das Aluminium das einzige Metall ist, welches seit 1939 denselben Preis (Fr. 2.-- je kg) beibehalten hat, während bei allen anderen Metallen ein beträchtlicher Preisanstieg zu verzeichnen ist.

□ = 0,25 t Material

□ (gestrichelt) = 1 Million Kalorien = 1162 kWh

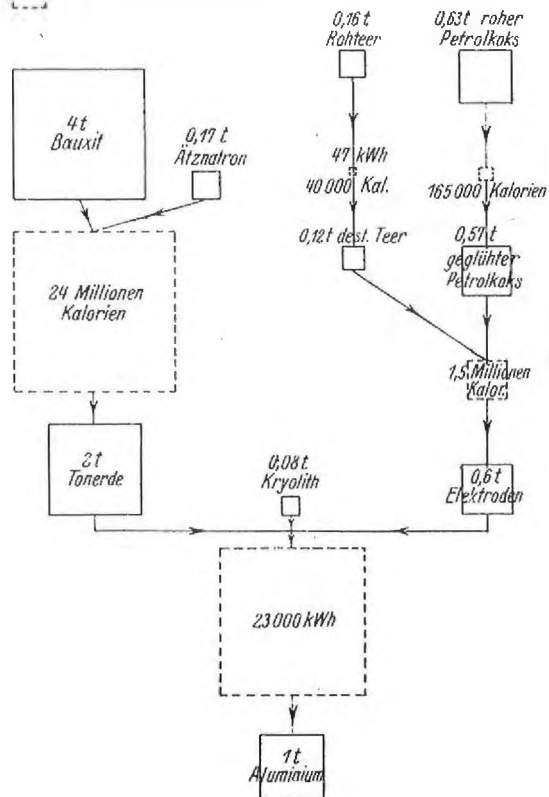


Abb. 1. Rohstoff- und Energiemenge zur Erzeugung einer Tonne Aluminium

Auch für die schweizerische Wirtschaft hat Aluminium eine beträchtliche Bedeutung. Die schweizerische Aluminiumindustrie gliedert sich in die

Hüttenbetriebe mit ihren Kraftwerken und Nebenbetrieben,

Halbfabrikatwerke, welche Bleche, Stangen, Profile, Rohre herstellen,

Gießereien,

Kesselschmieden, Metallwarenfabriken

und außer diesem engeren Rahmen der auf Aluminium spezialisierten Unternehmungen noch Hunderte von Firmen, welche Aluminium als Werkstoff für einzelne ihrer Fabrikationen verwenden.

1938, dem letzten statistisch klar erfassbaren Jahr, betrug der Totalwert des schweizerischen Exportes an Aluminium und Aluminiumwaren 73 Millionen Franken, was 5,8% des gesamten Schweizer Exportes darstellt; davon entfällt der Löwenanteil auf Rohmetall und Halbfabrikate.

Tab. 1

	% in der Erdrinde	Verbrennungswärme kcal g-Atom	Lösungspotential (Normalpotential gegen Wasserstoff) Volt
O	49,4	—	—
Si	27,7	191	—
Al	8,1	190	— 1,45
Fe	5,0	64	— 0,43
Ca	3,6	152	— 2,5
Na	2,8	50	— 2,72
K	2,6	43	— 2,95
Mg	2,1	144	— 1,87
Cu	0,01	37	+ 0,35
Zn	0,004	85	— 0,76

Die Grundlage jeder Metallerzeugung bildet die Rohstoffversorgung. Betrachten wir die Verteilung der Elemente in der Erdrinde, wie sie auf Tab. 1 zusammengestellt ist, so sehen wir, daß Aluminium nach Sauerstoff und Silicium mit 8,1% den größten Anteil an unserer Erdoberfläche hat. Bei dieser außergewöhnlich starken Verbreitung des Aluminiums ist es auf den ersten Blick verwunderlich, daß seine Gewinnung erst im letzten Jahrhundert erfolgte, während die viel weniger reichlich vertretenen Schwermetalle schon viel früher gewonnen wurden, Kupfer mit nur 0,01% der Erdrinde z. B. schon 5000 v. Chr. Betrachten wir aber auf derselben Tab. 1 die Verbrennungswärme der Metalle, so erkennen wir eine viel größere Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff als bei den Schwermetallen. Darin liegt die Erklärung, daß Aluminium nicht wie die Schwermetalle durch einfache Reduktion mittels Kohlenstoff in der Hitze aus seinem Oxyd gewonnen werden kann. Es mußte daher nach einem andern Reduktionsmittel gesucht werden, welches eine stärkere Affinität zum Sauerstoff als Kohle hat.

Als erster fand der Däne OERSTED 1825 ein Verfahren zur Aluminiumgewinnung. Dabei erlitzte er ein Gemisch von Kaliumamalgam mit Aluminiumchlorid, wobei nach der Formel



Aluminiumamalgam entsteht. Durch nachheriges Erhitzen im Wasserstoffstrom wird das Quecksilber aus dem gebildeten Aluminiumamalgam ausgetrieben. Auf seine Veranlassung führte 1827 WÖHLER in Göttingen diese Versuche weiter und verbesserte das Verfahren, indem er an Stelle von Kaliumamalgam metallisches Kalium verwendete. Aluminiumchlorid und Kalium wurden in Dampfform zur Reaktion gebracht, so daß er die Reaktionsgeschwindigkeit besser regeln konnte. Auf diese Weise gelang es WÖHLER, Aluminium in regulinischer Form zu erhalten und seine Eigenschaften näher zu untersuchen.

Zur technischen Brauchbarkeit wurden aber diese Verfahren erst 1854 durch den Franzosen SAINTE-CLAIRE DEVILLE entwickelt. Dieser ersetzte das Aluminiumchlorid durch das weniger hygroskopische Natrium-Aluminium-Doppelchlorid, aus welchem er das Aluminium mittels metallischen Natriums reduzierte. Durch Verbesserung der Methoden zur Gewinnung von Natrium konnte von 1854 bis 1890 der Aluminiumpreis von anfänglich 3000 Franken je kg auf 31 Franken gesenkt werden. Neben DEVILLE hatte auch BUNSEN 1854 die Möglichkeit der elektrochemischen Reduktion des Aluminiums aus seinen Salzen erkannt. Da aber vor der Erfindung der Dynamomaschine keine Möglichkeit zur Verfügung stand, genügende Strommengen für dieses elektrochemische Reduktionsverfahren zu entwickeln, konnte dieser Weg nicht verwirklicht werden.

Erst 1886 erfanden unabhängig voneinander HEROULT in Frankreich und HALL in Amerika das elektrochemische Reduktionsverfahren von Aluminium. Da Aluminium *in statu nascendi* Wasser unter Bildung von Aluminiumhydroxyd zersetzt, kann die Aluminiumelektrolyse nur in nichtwässrigem Elektrolyt durchgeführt werden. Da die bisher bekannten organischen Elektrolyte wegen ungenügender elektrischer Leitfähigkeit bzw. Löslichkeit für die in Frage kommenden Aluminiumsalze technisch nicht brauchbar waren, griffen beide Erfinder zur Schmelzflußelektrolyse unter Benutzung von Kryolith ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$) als Elektrolyt. Dieser kann bei 1000°C maximal 15% Tonerde (Al_2O_3) lösen. In seiner ersten Patentanmeldung benutzte HEROULT noch Außenheizung, um die Betriebstemperatur von 1000° aufrechtzuerhalten. Schon bald erkannte er aber, daß bei der notwendigen Stromdichte von ca. 1 A/cm^2 Anodenfläche die JOULEsche Wärme, welche beim Durchgang des Stromes durch den Elektrolyt erzeugt wird, für die Aufrechterhaltung der Betriebstemperatur bei genügender Wärmeisolation der Bäu-

der genügte. Dies scheint auch HALL erkannt zu haben.

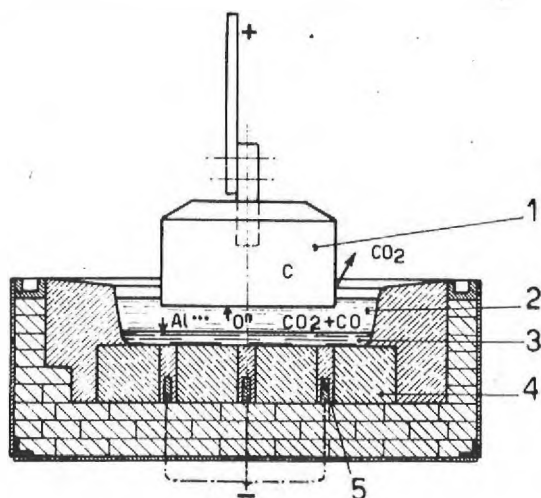


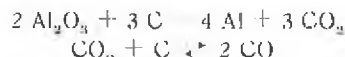
Abb. 2. Aluminium-Elektrolysezelle, schematisch

Betrachten wir auf Tab. I die elektrochemischen Lösungspotentiale der verschiedenen Metalle, so erkennen wir, daß alle Schwermetalle elektropositiver sind als Aluminium und infolgedessen bei ihrer Anwesenheit im Elektrolyt vor dem Aluminium an der Kathode abgeschieden werden. Voraussetzung für die Gewinnung reinen Aluminiums ist daher die Verwendung vollkommen schwermetallfreier Ausgangsstoffe. Während dies für den Kryolith, welcher in der Natur einzig auf Ivigtut in Grönland vorkommt, daneben aber auch synthetisch aus Natriumaluminat und Flußsäure hergestellt werden kann, leicht erreichbar ist, müssen die zur Verfügung stehenden Aluminiumerze zuerst durch ein besonderes Reinigungsverfahren von den Schwermetallverunreinigungen getrennt werden¹.

Wenn wir eingangs darauf hinwiesen, daß Aluminium außerordentlich häufig in unserer Erdrinde vorkommt, so kommen doch für die wirtschaftliche Aluminiumerzeugung nur die reichsten Aluminiumminerale, die Bauxite, in Frage, welche im Mittel 60% Tonerde enthalten, während z. B. die Tone nur 30–40% Tonerde aufweisen. Da bei der Reinigung immer ein dem Rückstand entsprechender Tonerdeverlust auftritt, erhält man aus einer Tonne Bauxit 500–550 kg gereinigte Tonerde, während eine Tonne Ton nur 250–300 kg Tonerde ergibt. Daher beträgt der Rohstoffverbrauch, ausgehend von Ton, gegenüber Bauxit die doppelte Menge, und dementsprechend sind auch doppelt so große Anlagen erforderlich, so daß die aus Ton gewonnene Tonerde stets wesentlich teurer als diejenige aus Bauxit zu stehen kommt.

¹ Vgl. A. RAMUZ, L'évolution de l'industrie de l'alumine, Chimia 2, 75 (1948).

Betrachten wir auf Abb. 2 den Aufbau einer Aluminium-Elektrolyse, so sehen wir, daß die positive Stromzuführung über Kohlenelektroden zum Kryolithelektrolyt erfolgt. An diesen Kohlenelektroden wird der Sauerstoff der Tonerde durch die Elektrolyse depolarisiert und verbindet sich dabei mit dem Kohlenstoff zu CO₂, welches bei der Betriebstemperatur von ca. 1000° C zum Teil mit weiterem Kohlenstoff wieder zu CO reduziert wird.



Die aus der Elektrolyse austretenden Anodengase haben daher gewöhnlich 60–70% Kohlensäure und 30–40% Kohlenoxyd, welches durch Luftsauerstoff nachträglich erneut zu Kohlensäure oxydiert wird. Der Elektrodenverbrauch beträgt je nach Bauart und Betriebsweise der Elektrolyse 0,5–0,6 kg je kg erzeugtes Aluminium. Da auch die in den Kohlen enthaltenen Verunreinigungen in den Elektrolyt und aus diesem in das Kathodenmetall gelangen, muß ein möglichst reiner Kohlenstoff verwendet werden. Da Graphit zu teuer ist, benutzt man hierfür vorzugsweise Petrolkoks, ein Nebenprodukt der Petrolraffination, oder Pechkoks, welcher beim Destillieren von Pech gewonnen wird.

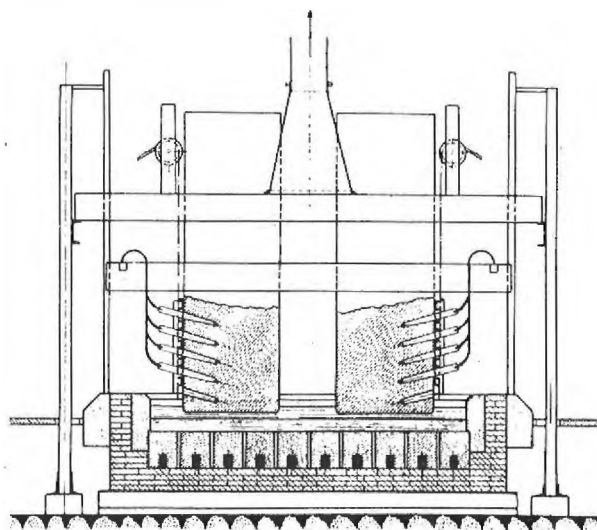


Abb. 3. Aluminium-Elektrolyse mit kontinuierlicher SOEDERBERG-Elektrode

Während früher ausschließlich zu Blöcken von 40 bis 60 kg gepreßte und kalzinierte Elektroden als Anoden benutzt wurden, ging man seit der Erfindung der kontinuierlichen SOEDERBERG-Elektrode auch bei der Aluminium-Elektrolyse teilweise zur Verwendung großformatiger SOEDERBERG-Elektroden über. Da die ungebrannte Elektrodenmasse den Strom nicht leitet, muß dieser den kontinuierlichen Elektroden im untersten gebrannten Teil durch massive Flußeisenstangen, wie auf Abb. 3 veranschaulicht

licht, zugeführt werden. Diese Stangen zieht man jeweils beim fortschreitenden Abbrennen der Elektrode aus dieser heraus, bevor ihr unteres Ende aus der Elektrode herausragt. Hierdurch wird jede Eisenaufnahme über das Bad in das Kathodenmetall vermieden. Da die Elektrodenmasse beim Erwärmen plastisch wird, muß diese in einem Aluminiumblechmantel zusammengehalten werden, welcher seinerseits durch flußeiserne Rahmen versteift wird. Auch diese Rahmen werden periodisch am unteren Ende der Elektroden entfernt und oben wieder aufgesetzt, so daß einzig der Aluminiumblechmantel mit fortschreitendem Abbrennen der Elektroden abschmilzt, wobei das Aluminium an der Kathode wieder gewonnen wird. Abb. 4 veranschaulicht eine Elektrolysenhalle mit 36 000 A SOEDERBERG-Bädern. Da der beim Brennen der Elektroden entweichende Teerdampf sowohl die Arbeiter belästigt wie auch zu Kulturschaden Anlaß geben kann, sind diese Bäder vollkommen geschlossen und die Rauchgase werden abgesaugt und in einer Absorption (Abb. 5) von schädlichen Teer- und Kryolith-Dämpfen befreit, wobei gleichzeitig wertvoller Flugstaub zurückgewonnen werden kann.

Da der geschmolzene Kryolith bei 1000° sämtliche keramischen Materialien auflöst, kann einzig Kohlenstoff als Auskleidung der Bäder verwendet werden. Wie Abb. 1 zeigt, wird der Boden meist aus gebrannten Kohlenblöcken hergestellt, während die Seiten-

wände entweder aus plastischer Elektrodenmasse, die aufgestampft und erst bei Inbetriebsetzung der Bäder eingebrannt wird, oder ebenfalls aus gebrannten Kohlenblöcken bestehen. An den Boden erfolgt der Anschluß des negativen Pols durch Einstampfen von eisernen Schienen oder Stangen zwischen oder in die Kohlenblöcke. Zur Wärmeisolation ist die Kohlenauskleidung durch ein isolierendes Mauerwerk umgeben. Die ganzen Bäder sind in flußeisernen Mänteln zusammengehalten.

Während die ersten Aluminiumelektrolysen mit 6000–8000 A betrieben wurden, ging man seit 1910 schrittweise zu immer größeren Einheiten über. Der Grund hierfür liegt vor allem in der besseren Wirtschaftlichkeit der Großelektrolyse. Wie Abb. 6 zeigt, nimmt der Platzbedarf je 1000 A mit zunehmender Stromstärke ab. Da die Aluminiumerzeugung direkt proportional zur Stromstärke ist, gilt dies auch für die produzierte Aluminiummenge. Ebenfalls geringer werden die Kosten der Bäder sowie der Stromverbrauch und der Lohnanteil. Die größten zurzeit betriebenen Bäder arbeiten mit 60 000 A.

Die theoretisch zur Zersetzung von Al_2O_3 notwendige Spannung beträgt 2,16 V. Von diesen kommen noch 0,5 V für die Verbrennung der Anodenkohle durch den Sauerstoff der Tonerde in Abzug, so daß eine minimale Elektrolysespannung von 1,66 V verbleibt. In der Praxis beträgt aber die Badspannung

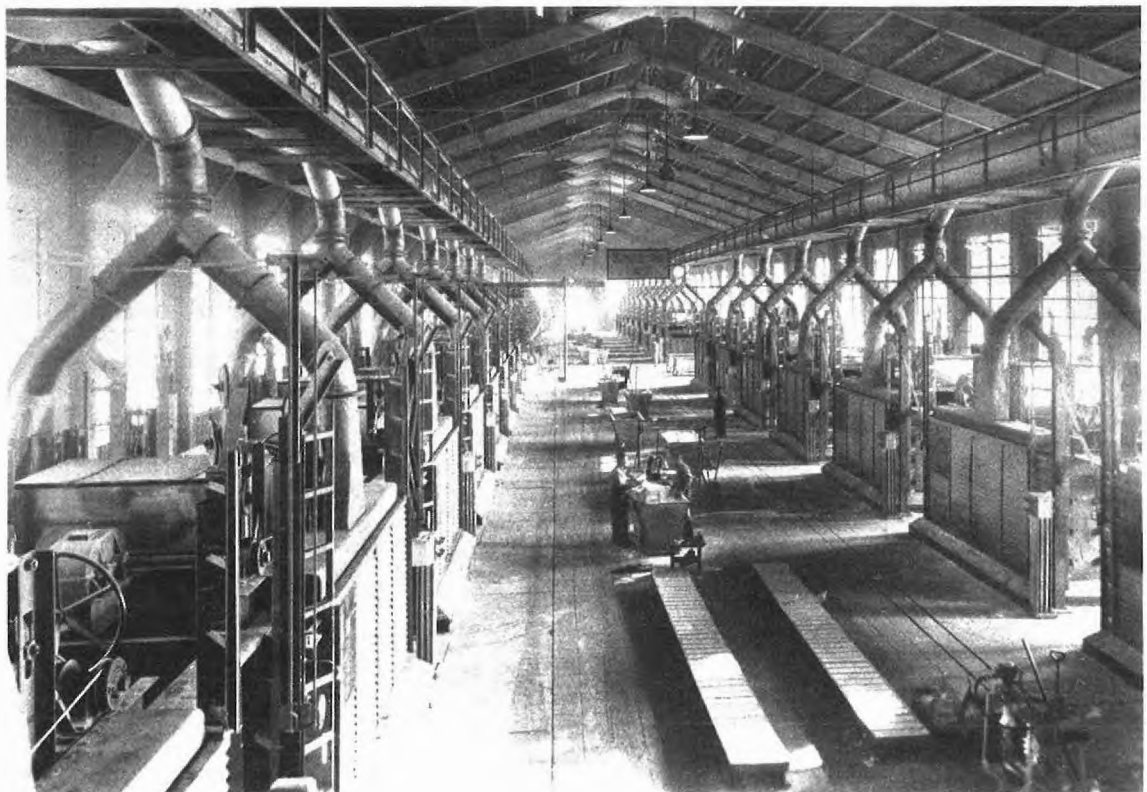


Abb. 4. Halle mit SOEDERBERG-Elektrolysen von 36 000 A

meistens ca. 5–6 V. Es ergeben sich betriebsmäßig folgende Spannungsverluste:

Für die Stromzuführung bis Unterkaute	
Anodenkohle	0,8 V
Stromdurchgang durch den Kryolith-Elektrolyt	2,0 V
Verluste im Kohlenboden und Kathodenstromanschlüssen	1,0 V
Total	3,8 V

Stellt man diese Verluste der effektiven elektrochemischen Arbeit mit 1,66 gegenüber, so entsprechen sie rund 70% der Gesamtenergie. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß der Spannungsverlust von 2 V im Elektrolyt notwendig ist, um die Bäder auf der Betriebstemperatur von ca. 1000° C zu halten und die ihnen neu zugeführte Tonerde auf diese Temperatur zu erhitzen und im Elektrolyt zu lösen. Der als Verlust zu buchende Spannungsabfall reduziert sich daher auf weniger als 2 V, entsprechend 40%. Um zu betriebsmäßigen Verhältnissen zu kommen, werden stets eine größere Zahl Aluminium-Elektrolysen in Serie geschaltet. Anfänglich scheute man sich vor höheren Betriebsspannungen als 100 bis 200 V und ging erst schrittweise zu immer höheren Spannungen. Mit der Einführung der Quecksilberdampfgleichrichter, deren Wirkungsgrad mit steigender Spannung besser wird, überschritt man erstmals Gleichstromspannungen von 500 V und ging zu maximal 700–800 V, wobei bis zu 150 Bäder in Serie geschaltet sind. Da die Bedienung der Bäder

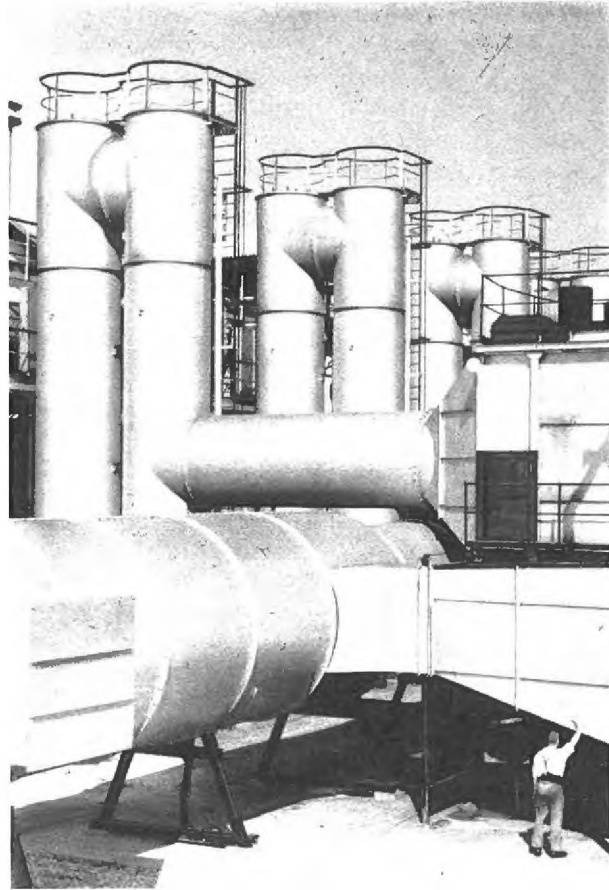


Abb. 5. Absorptionsanlage für Rauchgase

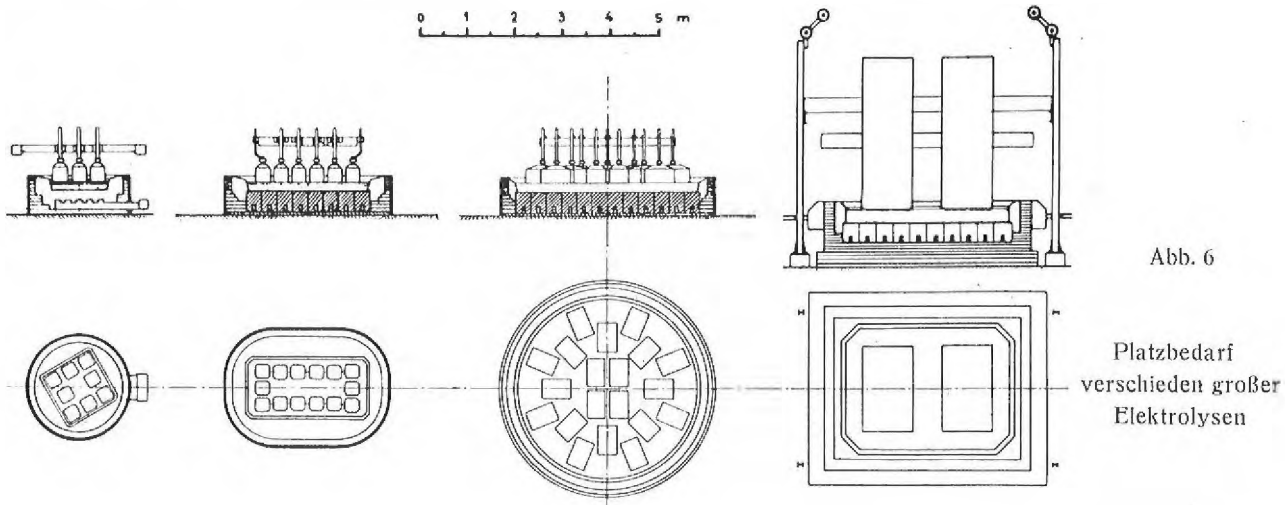


Abb. 6

Platzbedarf
verschieden großer
Elektrolysen

8 000	16 000	32 000	32 000	Stromstärke (Ampère)
1,63	1,27	1,20	1,18	Platzbedarf $\frac{m^2}{1000 A}$
55	110	220	220	Produktion $\frac{kg}{24 Std.}$
24	22	18	18	Energiebedarf $\frac{kWh}{kg}$
85	84	83	82	Stromausbeute %
75	60	50	45	Löhne $\frac{Arbeitsstunden}{Tonne}$

stets ohne Ausschalten des Stromes erfolgt und die Arbeiter z. B. beim Elektrodenwechsel stromführende Teile ohne Isolation anfassen müssen, ist es beachtenswert, daß diese hohen Spannungen ohne Gefährdung des Bedienungspersonals zulässig sind. Der Hauptgrund hierfür liegt in der durch die Schmelzflußelektrolyse bedingten Raumtemperatur, bei welcher der Hallenboden vollkommen trocken und daher stets gut isolierend ist.

Wie schon eingangs erwähnt, vermag der geschmolzene Kryolith maximal 15% Tonerde zu lösen, wobei diese weitgehend in Sauerstoff und Aluminium dissoziiert. Das Aluminiumkation wird an der Kathode depolarisiert und, da das spezifische Gewicht des Aluminiums größer ist als dasjenige des Elektrolyts, sammelt es sich auf dem Badboden an. Durch diese elektrochemische Arbeit verarmt der Elektrolyt allmählich an Tonerde, bis an der Anode nicht mehr genügend Sauerstoffionen vorhanden sind. In diesem Moment setzt die Zersetzung des Kryoliths ein, bei welcher Fluor an der Anode abgeschieden wird. Diese Reaktion hat zur Folge, daß die Zellenspannung sprunghaft von 5 auf 28–30 V ansteigt. Hierdurch treten nicht nur kostspielige Strom- und Kryolithverluste, sondern infolge der wesentlich größeren Betriebsspannung auch rasche Überhitzung des Bades auf, so daß dieser als Anodeneffekt bezeichnete Zustand durch rasches Einrühren von Tonerde in den Elektrolyt schnellstens beseitigt werden muß. Die früheren Vorschläge, Tonerde kontinuierlich einzurühren, haben sich nicht bewährt, da hierbei leicht eine Übersättigung des Bades über das Lösungsvermögen für Tonerde eintritt. Die Tonerde setzt sich dann, da spezifisch schwerer als der Kryolith, auf den Badboden, verschlammt diesen und verursacht dadurch höhere Übergangsspannungen mit gefährlicher Bodenerhitzung. Dagegen kann der Anodeneffekt, welcher je nach Badgröße alle 2 bis 8 Stunden auftritt, durch vorzeitiges Einrühren einer etwas reduzierten Tonerdemenge unterdrückt werden. Nur alle 24 Stunden wird die Elektrolyse so

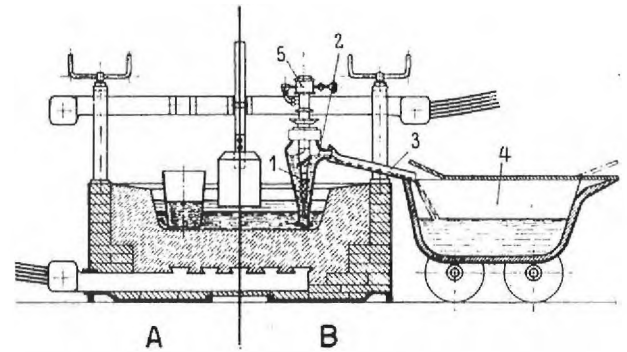


Abb. 7. A: Handschöpfen von Elektrolysen mit Schöpftiegel
B: Mechanisches Schöpfen mit Spiralpumpe

lange ohne Einrühren betrieben, bis der Anodeneffekt auftritt. Hierdurch wird eine Übersättigung an Tonerde erfolgreich vermieden.

Das auf dem Badboden sich ansammelnde Aluminium wird periodisch aus den Bädern entnommen. Im allgemeinen erfolgt dies alle 48 Stunden. Bei kleinen Bädern wird hierzu ein unten durchlochter Gußeisentiegel in das Bad gesetzt. Nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren steigt das Aluminium, wie Abb. 7 A veranschaulicht, in diesem Tiegel hoch und wird mit flußeisernen Schöpfkellen herausgeschöpft. Da diese Arbeit infolge der Betriebstemperatur der Bäder mühsam und kostspielig ist, wird an einzelnen Orten auch das Aluminium durch Abstechen aus den Bädern entnommen. Dies birgt aber die Gefahr in sich, daß bei nicht rechtzeitigem Verschließen des Abstiches auch der Kryolith mit ausläuft. Man hat daher nach mechanischen Schöpfmethoden gesucht. Bei der einen derselben wird, wie Abb. 7 B zeigt, durch eine mit Druckluftmotor betriebene Spiralpumpe das Aluminium aus den Bädern herausgepumpt. Bei der andern wird, unter Benutzung eines Vakuumkessels, das Aluminium aus den Bädern gesaugt (Abb. 8).

Da jede Elektrolysezelle als Einheit betrieben wird,

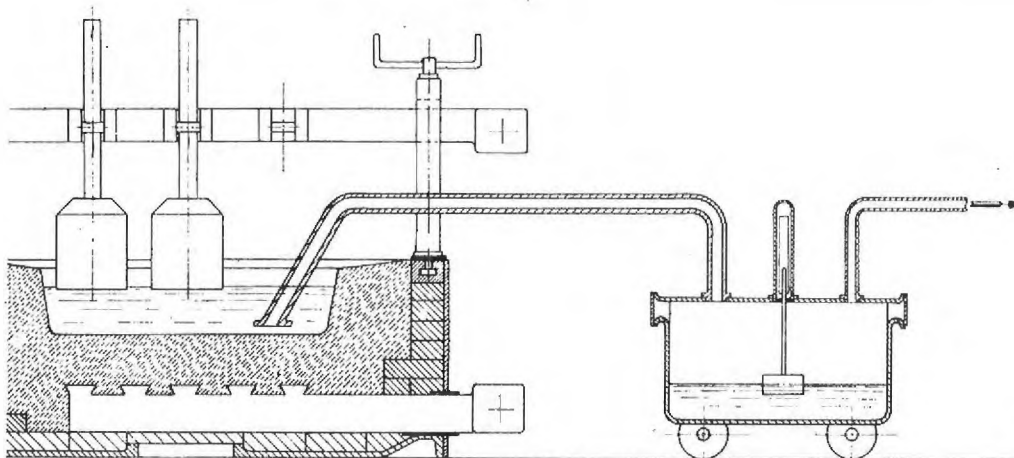


Abb. 8
Pneumatisches Schöpfen
mit Vakuumtopf

ist auch die Zusammensetzung des Metalles stets gewissen Schwankungen unterworfen. Um eine gleichmäßige Zusammensetzung zu erhalten, ist man daher gezwungen, das Metall der verschiedenen Bäder nach Analyse zu gattieren und entweder nochmals umzuschmelzen oder direkt flüssig in große Mischer von häufig 10—20 Tonnen Fassungsvermögen zu sammeln. Hierdurch wird eine gleichmäßige Metallquali-

tät gewährleistet. Je nach Verwendungszweck wird dann das Metall direkt vergossen oder es werden durch Zusatz bestimmter Fremdmetalle Legierungen daraus hergestellt. Während für Gießereizwecke Massen von 1—10 kg erzeugt werden, benutzt man für das Walzen Barren, welche bis zu 1000 kg und mehr erreichen, und für das Pressen von Stangen, Rohren und Profilen bis 300 kg schwere Rundbolzen.

L'évolution de l'industrie de l'alumine

PAR AIMÉ RAMUZ, Dr. Ingénieur-Chimiste, Lausanne

Aucune industrie métallurgique n'a pris au cours de ce début du vingtième siècle, toutes proportions gardées, un développement aussi considérable que celui dont ont bénéficié les métaux légers Aluminium et Magnésium, tout spécialement l'Aluminium.

Les statistiques publiées et présentant le plus de garanties possible d'exactitude nous fournissent les renseignements suivants :

Alors que la production d'Aluminium des différentes usines en exploitation pendant l'année 1939

atteignait un total de	665 000 tonnes,
pour passer en 1940 à	809 000 tonnes,
et en 1941 à	1 092 000 tonnes,
celle de 1944 devait	
approcher de	2 000 000 de tonnes.

Une crise était consécutive à la fin des hostilités; il fallait écouler les stocks constitués par les Etats-Unis et le Canada. Certaines usines, placées dans des conditions économiques de production acceptables en temps de guerre, où le prix de revient ne joue qu'un rôle secondaire, furent désaffectées.

Mais dès l'année 1946, une certaine pénurie d'Aluminium se faisait sentir, aussi bien aux Etats-Unis qu'en Angleterre, ce qui fait que de nouvelles installations de production étaient mises en construction, que ce soit en Grande-Bretagne ou aux Indes. De telle manière que la capacité de production actuelle des usines d'Aluminium du monde est estimée à 2 000 000 tonnes par an, chiffre qui sera encore augmenté à partir de 1948.

Il peut paraître surprenant que ce soient les pays du Nord Amérique qui aient pris brusquement la tête de la production de l'Aluminium. Ils étaient toutefois les mieux placés pour le faire, spécialement en ce qui concerne les ressources massives d'énergie hydro-électrique nécessaires pour transformer en métal les quantités d'alumine calcinée anhydre, d'un tonnage double de celui de l'Aluminium produit. Puis aussi le potentiel industriel des U.S.A. et du Canada était seul capable de faire sortir de terre des usines comportant un matériel

chimique (pour la production de l'alumine) et électrique (pour celle du métal) d'une telle importance.

Car au point de vue minerais, il est nécessaire de considérer que les pays de l'Europe, en bordure de la Méditerranée, sont certainement mieux placés que les Etats-Unis pour ce qui est de la production d'un minerai à haute teneur en alumine, à proximité immédiate des voies ferrées et des usines de traitement chimique des bauxites. Facteur extrêmement important dès qu'il s'agit de minerais, surtout quand il faut, en minerai, quatre fois le poids du métal produit.

Dans ces conditions, il est absolument certain que des pays comme la France, la Yougoslavie, l'Italie, devraient être en état de prendre une place bien plus importante comme producteurs d'Aluminium, pays auxquels il y a lieu d'ajouter la Suisse: bien que ce pays ne possède pas de gisements de bauxites ou de minerais riches en alumine, il dispose d'énergie électrique à des conditions de prix intéressantes et ses possibilités peuvent être encore accrues.

Toutefois, ce développement ne peut être réalisé que pour autant que ces pays arrivent à réduire leur prix de revient de l'Aluminium, qui est actuellement plus élevé que celui des Etats-Unis. Non point que celui-ci atteigne les chiffres mis en avant par certains offices intéressés pour jeter la confusion dans l'industrie européenne, chiffres qui ne comportent souvent, ni le prix du courant, ni celui des transports, qui étaient pris en charge par le Gouvernement américain pendant les hostilités.

Et, pour réduire ces prix de revient, il est nécessaire, avant toutes choses, que les usines de production d'alumine puissent produire, dans une même enceinte, des quantités beaucoup plus importantes d'alumine que celles actuellement en cause. Puis aussi que la bauxite soit mise sur le quai des usines à des prix de revient sensiblement inférieurs.

C'est chose possible, à la condition de pouvoir, à la mine, modifier les méthodes d'extraction (qui doivent devenir entièrement mécaniques), puis aussi en attaquant des gisements sans se préoccuper de la

composition des bauxites qu'ils comportent et sans soumettre celles-ci à un «*scheidlage*», à des vérifications en cours d'extraction, à des rebutages et à l'abandon, dans les couches, de parties trop riches en silice.

En effet, chacun sait que la presque totalité des usines de production d'alumine, actuellement en exploitation, fabriquent l'alumine calcinée anhydre (intermédiaire indispensable pour la production de l'Aluminium) par l'application des procédés BAYER ou BAYER amélioré. Ces procédés exigent une bauxite pauvre en silice. Il y a quelques années encore, les usines de production d'alumine exigeaient une bauxite à 3 % de silice (maximum admis 3,5 %). Actuellement, elles ont porté la limite de rebutage à 4 ou 4,5 %.

A l'inverse de ces nécessités industrielles imposées par les procédés mis en œuvre dès l'origine de l'industrie de l'alumine calcinée anhydre, la nature a constitué une bonne partie des gisements méditerranéens et de la Hongrie en bauxites riches en silice, c'est-à-dire ayant une teneur en SiO_2 supérieure à ces 4,5 %. Par ailleurs, il est très fréquent que des gisements de bauxites ferrugineuses non siliceuses comportent des parties importantes en bauxites riches en silice. Tout ceci limite les tonnages de minerais en réserve pour la production intensive de l'alumine.

Il était donc nécessaire de rechercher et d'envisager des procédés qui permettent de traiter, avec des prix de revient aussi avantageux que ceux obtenus avec les procédés BAYER, toutes les bauxites, quelle que soit leur teneur en silice.

Ces procédés existent actuellement, et nous avons l'occasion de vérifier leur fonctionnement, la qualité de l'alumine obtenue, tout en comblant certaines lacunes, que nous avons constatées lorsque nous nous mettions à l'ouvrage.

La presque totalité de ces procédés nouveaux permettant le traitement, aussi bien des bauxites siliceuses que non siliceuses, est basée sur la production préliminaire d'une combinaison alcalino-terreuse, laquelle est ensuite décomposée pour permettre la séparation de l'alumine, avec ou sans récupération du fer.

Or, lorsque nous avons voulu procéder à la vérification scientifique des procédés connus à ce jour, nous avons dû constater qu'il n'existait pratiquement pas de méthode d'analyse rigoureuse des aluminates alcalino-terreux.

Ce problème est assez complexe, surtout lorsqu'il s'agit d'aluminates préparés par réaction à l'état solide, puisqu'il exige la séparation (en vue du dosage) de l'alumine et du métal alcalino-terreux non combinés, d'avec ces deux éléments combinés entre eux à l'état d'aluminate.

La méthode générale consiste à séparer l'alcalino-terreux non combiné par dissolution au moyen d'un réactif approprié, à doser l'alumine libre

sous forme de résidu insoluble dans les acides (on sait, en effet, que l'alumine fortement calcinée devient chimiquement inerte et ne se dissout plus dans les acides même concentrés) et à doser finalement, en solution, l'alumine et l'alcalino-terreux combinés, suivant une méthode classique.

Nos recherches ont tout spécialement porté sur la mise au point d'une méthode d'analyse des aluminates de calcium. Nous la résumerons ci-après :

Le produit à analyser (0,1 à 0,2 g.) convenablement broyé et homogénéisé (ceci le plus rapidement possible pour éviter que la chaux vive que peut contenir la masse n'absorbe le gaz carbonique de l'air) est traité 15 minutes à l'ébullition par une liqueur alcaline (contenant par litre 125 g. de carbonate de sodium et 4 g. de soude caustique) et 100 cm^3 d'eau. On filtre, lave rapidement le résidu à l'eau distillée bouillante. Ce résidu est repris et attaqué 5 minutes à l'ébullition par 50 cm^3 d'acide chlorhydrique 1 : 2. On filtre. Le résidu sur le filtre est constitué par de l'alumine exempte de chaux. Il pourrait sembler, à première vue, plus rapide de traiter directement le produit par l'acide chlorhydrique. Mais il est difficile d'éliminer toute la chaux par simple traitement acide et nous avons constaté que le résidu d'alumine obtenu dans ces conditions contient encore jusqu'à 1 % de chaux. Après avoir séparé l'alumine non combinée, on réunit les filtrats et les eaux de lavage, on évapore si nécessaire, on acidifie pour détruire l'excès de carbonate de sodium et on précipite l'alumine par la 8-oxyquinoléine en solution ammoniacale : on obtient ainsi l'alumine combinée. Dans le filtrat on dose la chaux totale par précipitation à l'oxalate d'ammonium. D'autre part, sur une prise d'essai différente, on dose la chaux non combinée par la méthode au phénol de KONARZEWSKI et LUCASZEWIEZ¹. On obtient la chaux combinée par différence entre la chaux totale et la chaux libre.

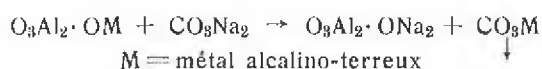
Cette méthode nous a donné des résultats très satisfaisants notamment dans l'étude de la formation d'aluminate de calcium et a permis de préciser les conditions de formation de ces aluminates tant à partir d'alumine pure qu'à partir de bauxite et, soit de chaux vive, soit de carbonate de calcium, par réaction à l'état solide.

C'est l'aluminate mono-calciqque qui se forme le premier à une température d'environ 955° C. C'est le seul aluminate qui se forme à cette température et ceci, quelles que soient les quantités de chaux introduites dans le mélange initial. La vitesse de réaction est, du reste, assez faible à cette température. Elle augmente avec l'élévation de celle-ci. Il est d'autre part intéressant de noter que la réaction débute à une température plus basse et qu'elle est beaucoup plus rapide, si l'on part d'alumine amorphe ou de

¹ KONARZEWSKI et LUCASZEWIEZ, *Zement* 21, 533 (1932).

gel d'alumine, au lieu de partir d'hydrate d'alumine cristallisé $\text{Al}(\text{OH})_3$.

De nombreux procédés d'obtention de l'alumine sont basés sur ces réactions à l'état solide. Le principe de ces procédés est le suivant : On chauffe à une température déterminée, inférieure à la température de fusion de chacun des composants ainsi que du composé formé, un mélange de bauxite et de chaux ou de bauxite et de carbonate de calcium, dans des proportions déterminées. On transforme ensuite l'aluminate alcalino-terreux formé en aluminate de sodium, par une double décomposition avec du carbonate de sodium suivant l'équation :



Il suffira ensuite de précipiter l'alumine de la solution d'aluminate de sodium par une méthode classique.

Parmi les brevets utilisant ce processus, nous citerons un brevet de la Société des Usines électriques et chimiques de la *Lonza* à Waldshut (Baden)² basé sur la cuisson au four à moufle d'un mélange de bauxite et de carbonate de calcium, à une température d'environ 1200° et en milieu oxydant. La masse cuite est lessivée par une solution de carbonate de sodium. La solution d'aluminate de sodium obtenue est ensuite débarrassée de la silice et de l'excès de carbonate de sodium qu'elle contient par une addition de chaux vive.

La Société *Dyckerhoff Portland-Zement Werke AG.* a déposé un brevet³ suivant lequel la cuisson de bauxite et de chaux est faite à 1400—1500° C. La particularité du procédé réside dans le mode de lessivage de la masse cuite, qui est effectué par une liqueur de soude, en présence de quantités importantes de matières déjà lessivées, ce qui permet l'obtention d'aluminate de sodium exempt de silice.

Nous citerons enfin un brevet français ayant pour objet :

« Procédé et dispositifs pour le traitement des bauxites, en particulier des bauxites siliceuses et ferrugineuses. »⁴

Ce procédé est basé sur la formation d'aluminate mono-calciqne : il consiste à chauffer au four rotatif, à une température d'environ 1000° C un mélange de bauxite et chaux ou bauxite et carbonate de calcium correspondant aux proportions 0,5—0,6 de CaO pour 1 de Al_2O_3 . Lors de ce traitement, l'oxyde de fer Fe_2O_3 contenu dans la bauxite est transformé en oxyde magnétique Fe_3O_4 . A la sortie du four, la masse cuite est précipitée dans de l'eau froide ou dans une solution appropriée pour éviter la suroxydation

de l'oxyde magnétique formé. Cet oxyde sera ensuite séparé au moyen d'un séparateur magnétique, par exemple. L'aluminate de calcium est transformé en aluminate de sodium par action de carbonate de sodium en solution et cet aluminate de sodium est, à son tour, transformé en alumine par les procédés habituels.

Ce procédé présente l'avantage de permettre la récupération du fer contenu dans la bauxite. (Les bauxites ferrugineuses contiennent en moyenne entre 20 et 25 % d'oxyde de fer Fe_2O_3 .) D'autre part, étant donné la température de réaction relativement basse (environ 1000° C), il permet l'utilisation de toutes les bauxites car, à cette température moyenne, l'aluminate mono-calciqne se forme seul, à l'exclusion de silicates ou aluminosilicates de calcium dont la température de formation par réaction à l'état solide est nettement plus élevée.

D'autre part, à partir de l'année 1942, les Américains, devant les difficultés presque insurmontables des importations de minerais étrangers, ont cherché et appliqué des procédés nouveaux pour traiter les minerais indigènes, riches en silice. Certains de ces procédés ont dû être abandonnés à la fin de la guerre, en raison du prix de revient beaucoup trop élevé qu'ils permettaient d'obtenir.

Nous citerons rapidement, parmi ces procédés, le procédé de traitement des argiles par l'acide sulfurique⁵, un procédé combiné de traitement des bauxites siliceuses⁶, qui consiste à traiter d'abord la bauxite suivant le processus BAYER, puis à reprendre les boues rouges résiduelles pour les calciner à une température de 800—900° C environ avec du carbonate de sodium et du calcaire. La masse clinkérisée est lessivée par l'eau : l'aluminate de sodium formé se dissout.

Citons enfin un procédé de préparation à partir de l'alun de potassium⁷. On lessive le minerai broyé et calciné avec une solution d'acide sulfurique et de sulfate de potassium. La solution après filtration, est soumise à la cristallisation et laisse déposer des cristaux d'alun à 24 H_2O ; ces cristaux sont déshydratés puis calcinés au four rotatif. Le produit obtenu est finalement lessivé pour dissoudre SO_4K_2 et séparer Al_2O_3 .

Signalons pour terminer, que, depuis une trentaine d'années, on a publié, dans tous les pays, des centaines de brevets relatifs à l'obtention de l'alumine, et ceci, par les voies les plus diverses. Nous nous sommes borné dans cet exposé, à citer quelques brevets qui nous ont paru particulièrement intéressants,

⁵ WALTHALL, MILLER, STRIPLIN, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 41, 55 (1945).

⁶ GOULD, Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed.) 37, 797 (1945).

⁷ BAROCH, HACKWOOD et KNICKERBOCKER, Bur. Min. Rep. Invest. 3845 (1946).

² DRP 638 879, 24. II. 1936.

³ B.F. 871 474, 10. IV. 1941, 15. I. 1942.

⁴ B.F. 909 556, 2. III. 1945, 2. VI. 1946.

du fait même qu'ils montrent que l'industrie de l'alumine cherche et cherchera de plus en plus à s'orienter vers des procédés permettant l'utilisation de toutes les bauxites siliceuses ou non siliceuses, sans distinction. Cette évolution de l'industrie de l'alumine permettra, d'autre part, une extraction du minerai

beaucoup plus rationnelle et entièrement mécanique. Il semble, dès maintenant, que cette évolution ne pourra qu'abaisser le prix de revient de l'alumine, donc de l'Aluminium, métal qui est appelé à jouer un rôle de plus en plus important dans l'économie mondiale de demain.

Korrosionsbeständiger Stahlguß für die chemische Industrie und die Lebensmittelindustrie

Von Dipl. Ing. Chem. HANS HÜBSCHER, Metallurge

Georg Fischer AG., Schaffhausen

Den guten Festigkeitseigenschaften des Stahles steht seine geringe chemische Beständigkeit gegenüber. Für manche Verwendungszwecke genügt es, Gegenstände aus Stahl mittels Schutzüberzügen vor der Zerstörung durch Korrosion zu schützen. In der chemischen Industrie und in der Lebensmittelindustrie ist jedoch dieser Schutz im allgemeinen ungenügend oder überhaupt unbrauchbar. Schon sehr lange ist bekannt, daß die Eigenschaften der Metalle durch Zusätze von anderen Elementen verbessert werden können. So kann unter anderem die chemische Beständigkeit des Stahles erhöht werden, indem andere Metalle und Elemente in größeren Mengen als Legierungsbestandteile zugesetzt werden.

Eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen sind nur bei höheren Temperaturen und höheren Drücken wirtschaftlich oder sogar überhaupt durchführbar. Die Verfahrenstechnik zur Durchführung dieser Reaktionen konnte sich erst entwickeln, nachdem die notwendigen Werkstoffe zur Verfügung standen, und den säure- und hitzebeständigen Stählen kommt hier eine bedeutende Rolle zu. Die meisten chemischen Reaktionen spielen sich in der Wärme rascher ab als bei normaler Temperatur. Bei Erhöhung der Temperatur wird aber auch der Angriff auf die Apparaturen begünstigt. Neben der chemischen Beständigkeit werden von den korrosionsfesten Stählen noch eine gute Festigkeit, Zähigkeit und Warmfestigkeit verlangt. Gleichzeitig sollen die korrosions- und hitzebeständigen Stähle ohne zu große Schwierigkeiten bearbeitbar und schweißbar sein.

Das in mancher Hinsicht als Werkstoff ideale Glas hat den großen Nachteil, daß es sehr brüchig ist; dasselbe gilt für Steinzeug. Deshalb ist man in der chemischen Industrie bestrebt, diese spröden Stoffe durch zähere Metalle zu ersetzen. Man muß sich bewußt sein, daß es keinen Werkstoff gibt, der gegen alle chemischen Angriffe absolut widerstandsfähig ist. Der Grad des Korrosionsangriffes ist eben nicht nur abhängig von der Zusammensetzung des Metalles der Apparatur und von der Natur

des angreifenden Stoffes, sondern auch von der Konzentration des letzteren, von der Temperatur, vom Druck und von den Verunreinigungen des angreifenden Stoffes. Diese Verunreinigungen können unter Umständen durch ihre katalytische Wirkung eine erhebliche Rolle spielen.

Wichtig ist auch der Bearbeitungszustand der Metalloberfläche. Es ist bekannt, daß der Widerstand eines Werkstückes gegen Korrosion um so besser ist, je glatter seine Oberfläche ist. Schließlich muß neben der technischen Seite auch an die Wirtschaftlichkeit gedacht werden; man wird nicht wahllos einen teuren, hochlegierten Stahl dort verwenden, wo seine besonderen Eigenschaften nicht ausgenützt werden.

Das wirksamste Element zur Erreichung der Korrosionsbeständigkeit des Stahles ist das Chrom, das nächstwichtige Element ist Nickel. So sind die chemisch beständigen Stähle im wesentlichen hochlegierte Chromstähle oder Chrom-Nickelstähle, vielfach mit Zusätzen von Molybdän, Kupfer, Wolfram, Titan oder Niob. Bei den Chromnickelstählen werden eine ganze Reihe von Kombinationen verwendet, von denen der Stahl mit 18% Cr und 8% Ni der bekannteste ist.

Die korrosionsbeständigen Stähle werden in Form von Blechen, Rohren, Stangen und Gußstücken gebraucht. Es läßt sich feststellen, daß beim Bau von Apparaten und Einrichtungen in der chemischen Industrie in vermehrtem Maße Gußstücke verlangt werden. Der Stahlguß bietet den großen Vorteil, daß er weitgehende Freiheit in der Formgebung gestattet; man ist heute in der Lage, Gußstücke in allen wichtigen legierten Stahlsorten genau nach Zeichnung und Modell herzustellen. Die Fabrikation von Stahlgußstücken, besonders aus hochlegierten Stählen, erfordert große Sorgfalt in allen Teilen der Fabrikation: Herstellung der feuerfesten Form, Erhitzen des Stahles, Gießen und Warmbehandlung der Gußstücke. Um das Bestmögliche herauszuholen,

ist die Zusammenarbeit von Konstrukteur und Gießer erforderlich.

Bei der Formgebung muß auf die Eigentümlichkeiten des gewählten Stahles und auf die Erstarrungsvorgänge beim Abkühlen des Gußstückes in der Form Rücksicht genommen werden. Es gibt Stähle, die sich zur Herstellung von Gußstücken, vor allem von komplizierten Stücken, nicht gut eignen. Die Wahl der Formstoffe spielt eine große Rolle zur Erzielung einer möglichst glatten und sauberen Oberfläche der Gußstücke. Die Erschmelzung des Stahles, die Gießtemperatur und die Warmbehandlung müssen beim Stahlguß noch genauer kontrolliert werden als beim Schmiede- oder Walzstahl.

Die hochlegierten korrosionsbeständigen Stähle werden im Lichtbogenofen oder im Hochfrequenzinduktionsofen erschmolzen. Schon die Auswahl der Rohstoffe ist wichtig; der Schmelzprozeß muß sorgfältig überwacht werden, um einen möglichst reinen Stahl zu erhalten. Bei der Mehrzahl der chemisch beständigen Stähle wird ein möglichst niedriger Kohlenstoffgehalt verlangt. Diese Forderung verursacht Schwierigkeiten beim Erschmelzen und verteuert den Stahl. Für die Erschmelzung von niedrig gekohlten Stählen ist der Hochfrequenz-Induktionsofen besonders geeignet. Abb. 1 und 2 zeigen eine Hochfrequenz-Schmelzanlage. Die Einhaltung einer bestimmten Gießtemperatur ist besonders bei

den Stählen wichtig, bei denen durch Warmbehandlung keine Kornverfeinerung und Gefügewandlung erzielt werden können. Die Gießtemperaturen bewegen sich im Bereiche von 1600° bis 1700° C.

Bei geschmiedeten und gewalzten Stücken können die werkstofflichen Eigenschaften durch die Warmformgebung verbessert werden, während bei Gußstücken nur die Warmbehandlung für diesen Zweck zur Verfügung steht. Die Temperaturen bei der Warmbehandlung der korrosionsbeständigen Stähle sind von der Größenordnung 1000—1200° C. Die austenitischen Chromnickelstähle müssen zur Erreichung eines homogenen Gefüges nach dem Glühen rasch gekühlt werden, meistens in Wasser; zum Glühen gehört deshalb ein Abschreckbehälter. In Abb. 3 ist ein gasbeheizter Haubenglühen dargestellt, von dessen kippbarem Herd die Gußstücke unmittelbar ins Wasser rutschen.

Man kann die korrosionsbeständigen Stähle nach ihrem Gefügestand etwa wie folgt einteilen: martensitische Stähle mit 12—14% Cr, ferritische Stähle mit 16—30% Cr, austenitische Stähle mit 15—35% Cr und 8—35% Ni.

Diese Einteilung ist nicht absolut richtig, denn die martensitischen und die austenitischen Stähle können, je nach ihrer Zusammensetzung, einen gewissen Ferritanteil enthalten.

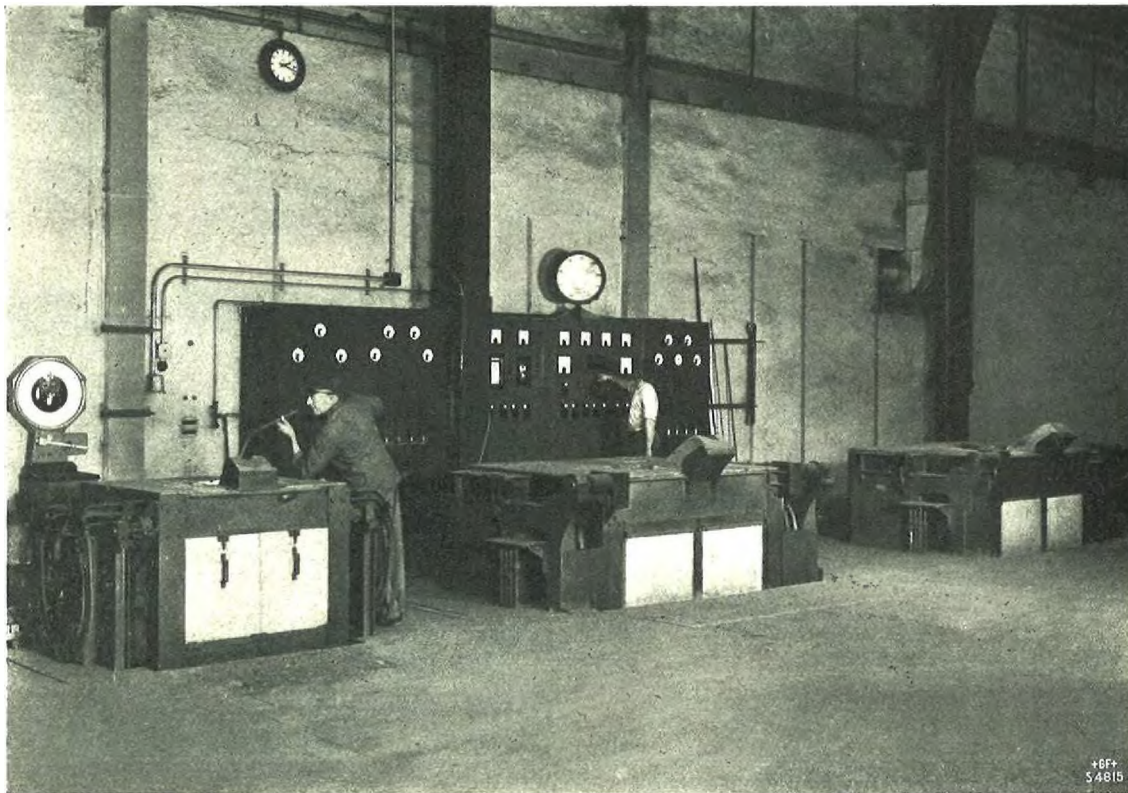


Abb. 1. Hochfrequenz-Schmelzanlage



Abb. 2. Abfassen des flüssigen Stahles am Hochfrequenzofen

Martensitische Stähle, manchmal auch als perlitische Stähle bezeichnet, sind Vergütungsstähle, die sich härten und durch thermische Behandlung (Vergüten) in verschiedenen Festigkeitsstufen herstellen lassen. Ihr Chromgehalt beträgt 12–14%, meistens mit kleinen Zusätzen von Nickel oder Molybdän. Der Kohlenstoffgehalt kann bei den härteren Sorten bis zu 0,35% betragen. Von den korrosionsbeständigen Stählen haben die Vertreter dieser Klasse die kleinste Menge Legierungsbestandteile; sie sind nur gegen schwache Angriffe widerstandsfähig und können als die eigentlichen nichtrostenden Stähle bezeichnet werden.

Auf der anderen Seite besitzen die martensitischen nichtrostenden Stähle sehr gute Festigkeitseigenschaften; sie können bis zu Temperaturen von ca. 800° C als zunderfest gelten. Auf hohe Festigkeit vergütet haben sie eine gute Verschleißfestigkeit. Im weichgeglühten Zustande lassen sich die martensitischen korrosionsbeständigen Stähle gut bearbeiten. Für das Schweißen sollen Gußstücke aus diesen Stählen im allgemeinen vorgewärmt werden. Da in den meisten Fällen eine Warmbehandlung der Stücke nach dem Schweißen erforderlich ist, ist es angebracht, mit dem Lieferwerk Rücksprache zu nehmen.

Ferritische Stähle sind Chromstähle, die auch kleinere Mengen anderer Elemente, wie Nickel, enthalten können. Bei den niedrigeren Chromgehalten von 16–18% sind sie zum Teil vergütbar, jedoch ohne die guten Festigkeitseigenschaften der martensitischen Stähle zu erreichen, besonders in bezug auf Zähigkeit. Die ferritischen korrosionsbeständigen Chromstähle widerstehen sehr gut dem Angriff durch oxydierende Säuren, z. B. Salpetersäure. Die ferritischen Sorten mit hohem Chromgehalt (25 bis 30%) werden wegen ihres guten Widerstandes gegen Oxydation bei hohen Temperaturen (1000–1100° C)

wenig als säurebeständige, sondern hauptsächlich als hitzebeständige Stähle gebraucht.

Die austenitischen Stähle, welche die Hauptgruppe der korrosionsbeständigen Stähle bilden, sind hochprozentige Chromnickelstähle. Man verwendet eine ganze Reihe von Legierungen mit verschiedenen Chrom- und Nickelgehalten. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe, und zugleich der meistverwendete korrosionsbeständige Stahl überhaupt, ist der schon genannte Stahl mit 18% Cr und 8% Ni. Zur Erhöhung des Korrosionswiderstandes wird in der Hauptsache Molybdän oder Kupfer hinzulegiert. Die Legierungselemente werden in der Regel so kombiniert, daß ein möglichst rein austenitisches Gefüge erhalten wird. Bei säurebeständigen, austenitischen Stählen wird ein niedriger Kohlenstoffgehalt angestrebt.

Die austenitischen Chromnickelstähle erhalten ihre wichtigste Eigenschaft, den guten Widerstand gegen Korrosion, im vollen Umfang erst nach der richtigen thermischen Behandlung, meistens ein Abschrecken von hohen Temperaturen (ca. 1000–1100° C) in Wasser. Bei einigen Legierungen und dünnwandigen Stücken genügt manchmal eine Abkühlung an der Luft. Der rein austenitische Zustand wird erstrebt, weil man erkannt hat, daß Metalle, die aus einer einzigen Phase bestehen, sich bei Korrosion günstig verhalten.

Die Festigkeit der rein austenitischen Stähle ist niedriger als diejenige der martensitischen Stähle und der Stähle mit Duplex-Gefüge (Austenit-Ferrit), dagegen haben sie eine bedeutend größere Zähigkeit. Die korrosionsbeständigen Stähle der austenitischen Gruppe lassen sich gut schweißen und mit geeigneten Werkzeugen auch gut bearbeiten. Zu erwähnen ist noch, daß die austenitischen Stähle unmagnetisch sind. Ihr linearer thermischer Ausdehnungskoeffi-

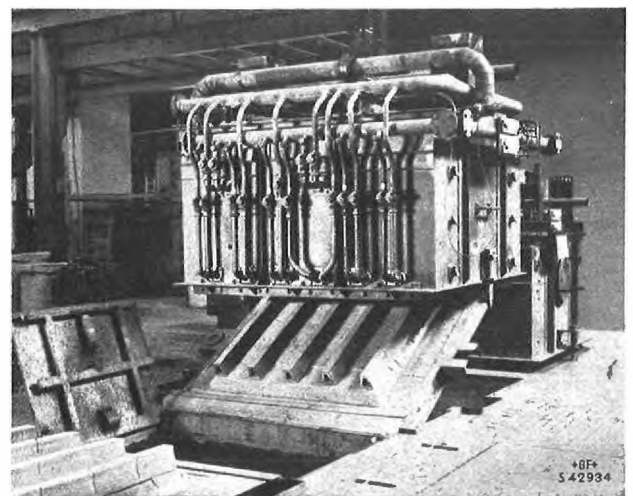


Abb. 3. Glühofen mit kippbarem Herd und vorgelagertem Vergütebassin

zient ist etwas größer als derjenige von anderen Stahlsorten. Alle hochlegierten Chrom- und Chromnickelstähle haben eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit als unlegierte oder niedriglegierte Stähle.

Im folgenden einige Bemerkungen über die interkristalline Korrosion: Bei der Warmbehandlung der Stähle vom Typ 18/8 (18% Cr und 8% Ni), d. h. zur Erzielung eines austenitischen Gefüges, bringt man die Chromcarbide bei 1000 bis 1100° C in feste Lösung und verhindert deren Wiederausscheidung mittels der raschen Abkühlung.

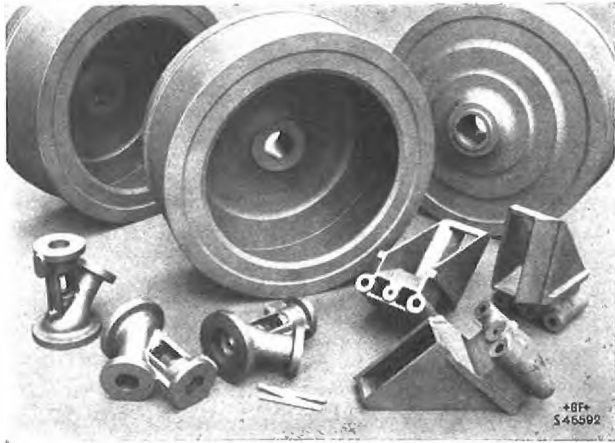


Abb. 4. Zentrifugentrommeln, Schälmesserhalter, Ventilgehäuse in korrosionsbeständigem Stahlguß 18/8

Werden nachträglich die genannten Stähle auf ca. 600° C oder darüber erhitzt, so scheiden sich die Chromcarbide wieder aus und zwar an den Korngrenzen. Damit tritt eine Verarmung der Grundmasse (Kristalle) an Chrom ein, wodurch sie an Korrosionsbeständigkeit einbüßt. Gleichzeitig verursachen die an den Korngrenzen ausgeschiedenen Carbide eine elektrolytische Wirkung, welche zu einem Angriff auf die Korngrenzen führt. Die Folge dieses Korngrenzenzerfalles ist eine örtliche Zerstörung des Stückes.

Wenn an einem warmbehandelten Gußstück nachträglich geschweißt wird, so wird es in der Umgebung der Schweißstellen immer Zonen geben, die auf die kritische Temperatur erhitzt werden, bei der sich die gelösten Carbide wieder ausscheiden. Dieselbe Erscheinung wird auch eintreten, wenn das Stück sonst erhitzt wird. Zur Vermeidung der interkristallinen Korrosion, d. h. des Korngrenzenzerfalles, kann man drei Wege beschreiten:

1. Man muß das Stück nach dem Erhitzen, d. h. nach der Carbidausscheidung, von neuem einer austenitisierenden Warmbehandlung (1000—1100° C Wasser) unterwerfen. In vielen Fällen ist aber dieser Weg nicht gangbar; es ist z. B. nicht immer möglich, eine ganze, zusammengeschweißte Apparatur nochmals richtig thermisch zu behandeln.

2. Man muß den Kohlenstoffgehalt des Stahles so niedrig halten, daß sich bei einer Wiedererwärmung keine oder möglichst wenig Carbide an den Korngrenzen abscheiden. Das Ideal wäre, praktisch keinen Kohlenstoff im Stahl zu haben, und deshalb sind die Stahlerzeuger bestrebt, korrosionsbeständige austenitische Chromnickelstähle mit möglichst niedrigem Kohlenstoffgehalt zu liefern. Man muß jedoch die Forderung nach einem ganz niedrigen Kohlenstoffgehalt nicht übertreiben; für die meisten Fälle genügt es, wenn der Kohlenstoffgehalt 0,1% nicht übersteigt.

3. Der dritte Weg zur Bekämpfung der interkristallinen Korrosion besteht in einem Zusatz von Elementen, die den Kohlenstoff binden und dadurch eine Ausscheidung von Chromcarbiden an den Korngrenzen verhindern. Die Zusatzelemente sind Titan, Niob oder Tantal. Da Titan bei Stahlguß gewisse Schwierigkeiten verursacht (z. B. schlechte Ver gießbarkeit), wird meistens Niob verwendet. Gewöhnlich beträgt der Niobzusatz das Sechs- bis Zehnfache des Kohlenstoffgehaltes. Eine Folge des Niobzusatzes ist eine Verminderung der Zähigkeit des Stahles, die meistens nicht von praktischer Bedeutung ist. Das Zulegieren von Titan und namentlich von Niob verteuert den Stahl. Niob sowie Titan bewirkt die Bildung von Ferrit; man muß deshalb, wenn man einen austenitischen Stahl erhalten will, den Nickelgehalt erhöhen. Der Zusatz von Niob oder Titan ist als eine Sicherheitsmaßnahme zu betrachten, und man soll von Fall zu Fall in Erwägung ziehen, ob er wirklich notwendig ist.

Zur Wahl der jeweils geeignetsten Stahlsorte sind einerseits die Eigenschaften der Stähle (Widerstand gegen Korrosion, Festigkeitseigenschaften bei normaler Temperatur und eventuell bei erhöhten Temperaturen, Eignung zur Herstellung von Gußstücken, usw.) und andererseits die Betriebsbedingungen zu berücksichtigen. Die in Lehrbüchern und Druckschriften von Stahlwerken veröffentlichten Korrosionstabellen können nur als allgemeine Richtlinien betrachtet werden. Im Zweifelsfalle ist es zu empfehlen, mit der Stahlgießerei Rücksprache zu nehmen und mit Musterstücken selbst Vorversuche unter den tatsächlichen Fabrikationsbedingungen durchzuführen. Es kann nicht genug auf die Zusammenarbeit zwischen Verbraucher und Erzeuger hingewiesen werden. Aus korrosionsbeständigen Stählen werden zum Beispiel folgende Gußstücke hergestellt: Autoklaven und andere Druckgefäße, Rührarme, Zentrifugen, Ventile, Verbindungsstücke, Teile zu Verpackungsmaschinen für Lebensmittel. Abb. 4 zeigt einige Gußstücke in der bekannten Legierung vom Typ 18/8.

Die hitzebeständigen oder zunderfesten Stähle, welche ebenfalls zu den chemisch beständigen Stäh-

len zählen, müssen vor allem der trockenen Oxydation bei hohen Temperaturen widerstehen. Die meisten hitzebeständigen Stähle sind im wesentlichen Chromstähle oder Chromnickelstähle; Chrom ist auch hier das Hauptlegierungselement. Als weitere Legierungskomponenten für hitzebeständige Stahlsorten kommen Silicium und Aluminium in Frage. Bei Verwendung von hitzebeständigen Stählen

muß man berücksichtigen, daß bei hohen Temperaturen die Festigkeit sehr stark vermindert wird.

Abschließend darf wohl festgehalten werden, daß korrosions-, hitze- und zunderbeständige Stahlsorten in der chemischen Industrie und in der Lebensmittelindustrie mehr und mehr Eingang finden und daß nicht zuletzt Gußstücke aus solchen Werkstoffen ein wesentliches Hilfsmittel darstellen.

Die Cupriäthylendiamin-Viskosität von Zellstoffen und die Bestimmung des Polymerisationsgrades

VON ALBERT KÜNG und ZENO KAUFMANN
Laboratorium der Cellulosefabrik Attisholz

Die Cellulose stellt einen makromolekularen Körper dar, dessen Bauelemente aus Glucose-Einheiten bestehen, die faden- oder kettenförmig aneinandergereiht und durch Hauptvalenzkräfte miteinander verbunden sind. Unter dem Polymerisationsgrad versteht man die Anzahl Glucose-Einheiten, welche das Makromolekül gebildet haben.

Die native Cellulose erleidet beim Aufschluß (Kochverfahren), im Verlaufe der Bleichung und eventuell anschließender Veredelung dauernde Veränderungen im Sinne einer Verkürzung der Fadenmoleküle. Dieser Abbau läßt sich durch die Bestimmung der Viskosität einer Celluloselösung messend verfolgen. Als Dispergiermittel kommt in erster Linie Kupferoxyd-Ammoniak (SCHWEIZERS Reagens) in Frage.

Die Technical Association of the Pulp and Paper Industry (T. A. P. P. I.) gab in ihren Merkblättern (Tappi Standards) eine genaue Ausführungsform unter T 206 m bekannt, welche auch in zahlreichen europäischen Laboratorien und Betrieben sich Eingang verschafft hat.

Die seit 1928 unverändert gebliebene Arbeitsweise zeichnet sich durch ihre außerordentliche Einfachheit aus, indem die Auflösung des Zellstoffes und die Messung der Viskosität in ein und demselben Gefäß vorgenommen werden können. Für die Zwecke der Betriebskontrolle scheint sie jedoch ungeeignet zu sein, da als Auflösungszeit volle 15 Stunden angegeben werden.

Nach unseren vieljährigen Erfahrungen kann aber eine Viskositätsbestimmung auch mit SCHWEIZERS Reagens in 30 bis 45 Minuten durchgeführt werden, wenn der zu prüfende gebleichte Zellstoff vorerst in die Form dünner Seidenblätter übergeführt wird, welche mit der Schere vor dem Einfüllen in das Viscosimeter in 1 bis 2 mm breite Streifen geschnitten werden. Der eine von uns¹ hat das Verfahren weiterhin verbessert, indem er eine Apparatur entwickelte, in welcher das Auflösen unter Ausschluß von Luft, d. h. in Gegenwart von unschädlichem Stick-

stoff, erfolgt. Auch die Schweden verwenden in ihrer Standard-Vorschrift (CCA 16) SCHWEIZERS Reagens und arbeiten ohne Luftabschluß beim Lösungsvorgang, indem sie das Reagens durch eine Zugabe von metallischem Kupfer vor Oxydation schützen und zur Beschleunigung der Auflösung die Cellulose mit etwas Ammoniak peptisieren. Durch die Peptisation erleidet nicht nur die Konzentration, sondern auch der Zellstoff gewisse Veränderungen, so daß Tabellen erforderlich sind, um aus den gefundenen schwedischen Zahlen die ursprünglichen Tappi-Viskositäten ablesen zu können.

Dieses altbewährte Lösungsmittel, das 15 g Kupfer, 200 g Ammoniak und 2 g Saccharose als Stabilisator im Liter enthält, soll nun versuchsweise durch Kupferäthylendiamin mit 1,0 Mol Kupfer und 2,0 Mol Äthylendiamin im Liter ersetzt werden. Diese Standardlösung wird in der Regel mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, um Viskositäten in den gebräuchlichen Zahlenwerten zu erhalten. Das betreffende Merkblatt T 230 sm — 46 kann vom Sekretariat der oben genannten Gesellschaft² zum Preise von \$ --.25 bezogen werden. Von einer Beschreibung der Methode kann daher Umgang genommen werden; dagegen werden die Fachleute eingeladen, dazu kritische Stellung zu beziehen und ihre Bemerkungen dem Sekretär R. G. McDONALD zu überweisen. Wer auf die Selbsterstellung des Lösungsmittels aus Kupferhydroxyd und Äthylendiamin verzichtet, kann das gebrauchsfertige Reagens in Originalpackungen zum Preise von 15 \$ von der Ecusta Paper Corp., Pisgah Forest N. C. beziehen, doch stellt sich bei Einzelbezügen der Preis durch Frachtspesen ungefähr auf den doppelten Betrag, so daß es wünsch-

¹ A. KÜNG, Kunstseide **19**, Nr. 3, 86—90 (1937); Papierfabrikant **35**, Nr. 39, 369—373 (1937); R. SIEBER, Die chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papierindustrie, Berlin 1943.

² Techn. Ass. Pulp & Paper Ind., 122 East 42nd Street, New York 17, N. Y.

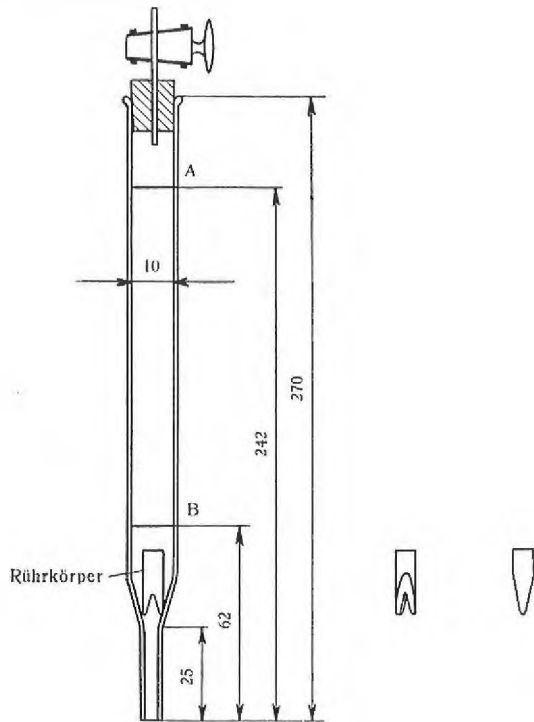


Abb. 1. Tappi-Viscosimeter mit Rührkörper

bar wäre, wenn eine Schweizer Firma die Herstellung und den Vertrieb übernehmen würde. Das neue Reagens scheint in den amerikanischen Betrieben recht gute Aufnahme gefunden zu haben, was uns veranlaßte, seine Vorzüge und Nachteile einer experimentellen Überprüfung zu unterziehen. Ferner wollten wir Vergleiche mit dem bisher allgemein gebrauchten SCHWEIZER-Reagens anstellen und haben auch zum Teil neue Formeln entwickelt für die Umrechnung der Viskosität bei beliebiger Zellstoffkonzentration auf 1prozentige Lösungen sowie zur Bestimmung der spezifischen Viskosität bei unendlicher Verdünnung $[\eta]$ und der Berechnung des Polymerisationsgrades.

Der erste, der sich mit Kupferäthylendiamin $\text{Cu}(\text{en})_2$ befaßte, war TRAUBE³. Die weitere Bearbeitung übernahmen STRAUS, LEVY und ihre Mitarbeiter vom Research Institute der *Ecusta Paper Corp.* sowie R. S. HATCH⁴ von der *Weyerhäuser Timber Co.* in Longview.

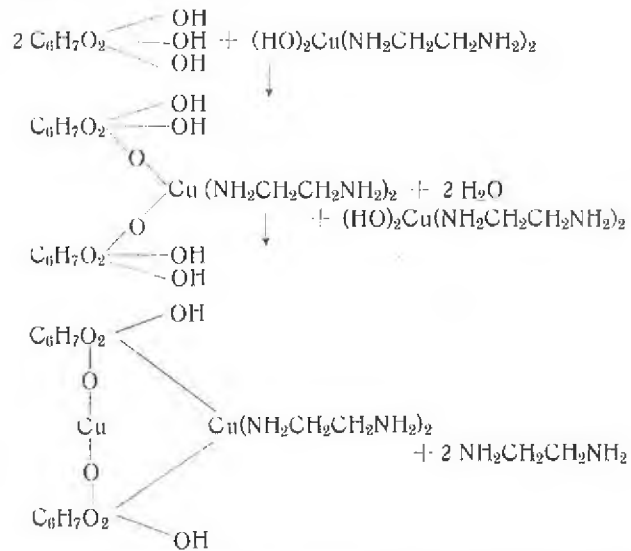
³ Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3319—3324 (1911).

⁴ F. L. STRAUS und R. M. LEVY, Paper Trade J. **15**, Jan. 1942 und **30**, April 1942; R. M. LEVY und P. MUFFAT, Paper Trade J. **3**, Febr. 1944; R. M. LEVY, P. MUFFAT und W. D. HARRISON, Paper Trade J. **10**, Febr. 1944; R. M. LEVY und W. D. HARRISON, Paper Trade J. **15**, Dez. 1944; R. S. HATCH, Pacific Pulp & Paper Ind. **15**, Nr. 10, 13—15 (1942); R. S. HATCH, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **16**, 104—107 (1944); R. S. HATCH, R. N. HAMMOND und J. J. MCNAIR, Techn. Ass. Papers **25**, 426—942 (1941); E. P. WOOD, Techn. Ass. Papers **27**, 383 (1944); A. J. CORREY, Techn. Ass. Papers **27**, 371 (1944).

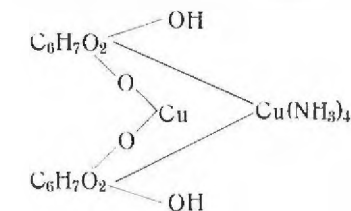
Lösungsvorgänge in Kupferäthylendiamin

Die Auflösung von Kupferhydroxyd in Äthylendiamin, die mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist, erfolgt stets in dem gleichen molekularen Verhältnis, gleichgültig, ob es sich um konzentrierte oder verdünnte Lösungen handelt. Auf zwei in Lösung befindliche Molekulargewichte Diamin wird immer ein Molekulargewicht Kupfer aufgenommen. Daraus kann geschlossen werden, daß eine bestimmte, innerhalb gewisser Temperatur- und Druckgrenzen beständige Verbindung ein Cupriäthylendiaminhydroxyd sich bildet, was bei dem SCHWEIZER-Reagens nicht der Fall ist.

Beim Auflösen von Cellulose spielen sich folgende Reaktionen ab:



Auch bei SCHWEIZER-Reagens treffen wir analoge, aber nicht so stöchiometrische Verhältnisse. Der Komplex kann wie folgt geschrieben werden:



Es handelt sich also um eine Kupfertetramin-Kupfercellulose.

Theoretisches über die verwendeten Meßgeräte

1. Das Tappi-Viscosimeter. Das Tappi-Viscosimeter (Abb. 1) ist ein Glasrohr, das unten mit einer kurzen Kapillare versehen ist. Es dient, wie bereits ausgeführt wurde, sowohl als Auflösungs- wie auch als Meßgerät. Wegen seiner Einfachheit und leichten Handhabung hat es sich überall in den Zellstoffabriken einführen und halten können, obwohl es an sich einige Nachteile aufweist, die ganz genaue Messungen verunmöglichen.

Das Fadenmolekül ist stark abhängig vom Druckgefälle. Bei kleinem Strömungsgefälle können sich unter anderem lose Strukturen bilden durch Zusammenlagerung der Teilchen zu netzartigen Aggregaten, die die Viskosität heraufsetzen. Bei großem Strömungsgefälle hingegen kann das Fadenmolekül, das als Knäuel in einer Lösung vorliegt, teilweise entknäuel werden, wodurch die Viskosität kleiner wird.

Im Tappi-Viscosimeter haben wir starke Schwankungen des Strömungsgefälles. Durch Untersuchungen über die Kräfteverteilung im Viscosimeter kommen wir auf folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{dv}{dx} = - \frac{dp(h)}{\eta l} x.$$

η = Viskosität der Lösung
 $dp(h)$ = Druckdifferenz als Funktion der Höhe
 $\frac{dp(h)}{\eta l}$ = Störungsglied der Differentialgleichung
 l = Länge der Kapillare

Für das Geschwindigkeitsgefälle erhält man:

$$\frac{dv}{dx} = - \frac{dp(h)}{2\eta l} x + \frac{c}{x}.$$

Der Druck über der Kapillare ändert fortwährend seine Größe mit der Höhe der Flüssigkeitssäule. Bei Berücksichtigung dieser Umstände erhält man als Geschwindigkeit:

$$v = - \frac{K}{4} r^2 h_0 e^{-kt} \quad \text{und} \quad K = \frac{r^2 \pi \rho_{fl} g}{\eta l}$$

h = Höhe der Flüssigkeitssäule über der Kapillare
 e = Basis des natürlichen Logarithmus
 r = Radius der Kapillare
 k, K = Konstanten

2. Das HÖPPLER-Viscosimeter. Zur Bestimmung der Viskosität nach der Fallmethode wird oft das HÖPPLER-Viscosimeter verwendet. Unter der konstanten Schwerkraft haben wir im stationären Fall keine Beschleunigung bzw. Verzögerung. Die Verhältnisse sind hier idealer und geben im allgemeinen exaktere Resultate. Außer einer konstanten Größe, die allein durch das Verhältnis von Kugeldurchmesser zu Rohrdurchmesser bedingt ist, können alle Größen gemessen werden. Man erhält als Geschwindigkeit:

$$v = \frac{2}{9\eta} a^2 g (\rho_m - \rho_n) c$$

ρ_m = spezifisches Gewicht der Metallkugel
 ρ_n = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit
 a = Kugeldurchmesser
 A = Rohrdurchmesser
 c = Konstante, abhängig von $\frac{a}{A}$
 g = Erdbeschleunigung

Viskositätsmessungen nach der Tappi-Methode bei verschiedenen Zellstoffkonzentrationen

Die Frage, in welcher Weise die Viskosität von fadenförmigen Makromolekülen mit steigender Konzentration sich ändert, ist schon vielfach bearbeitet worden. Eine Reihe von Formeln wurde schon vorgeschlagen. Die bekannteste ist diejenige von STAUDINGER:

$$\lg \frac{\eta_{spez}}{c} = \lg [\eta] + c K_{st}; \quad \eta_{spez} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1; \quad (1)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spez}}{c}$$

η = Viskosität der Lösung
 η_0 = Viskosität des reinen Lösungsmittels
 $[\eta]$ = spezifische Viskosität bei unendlicher Verdünnung
 K_{st} = Steigungskonstante
 c = Konzentration in g/l

K_{st} ist ein Maß der Steigung der Viskosität mit der Konzentration. Die STAUDINGERSche Formel gilt nur streng für kleine Zellstoffkonzentrationen. Für eine rechnerische Erfassung der Eigenschaften der Cellulose aus einer einzigen Messung ist sie, da sie zwei Unbekannte hat, nicht geeignet.

Es wurde deshalb versucht, eine Formel mit *einer* Unbekannten aus den experimentell gefundenen Kurven abzuleiten. Die Lösung der Aufgabe wurde dadurch erschwert, weil bei den hochpolymeren Zellstoffen die Tappi-Viskosität viel schneller als bei den niedrigpolymeren ansteigt. Über die erhaltenen Kurven orientiert Abb. 2, wo einige Zellstoffe aufgetragen sind.

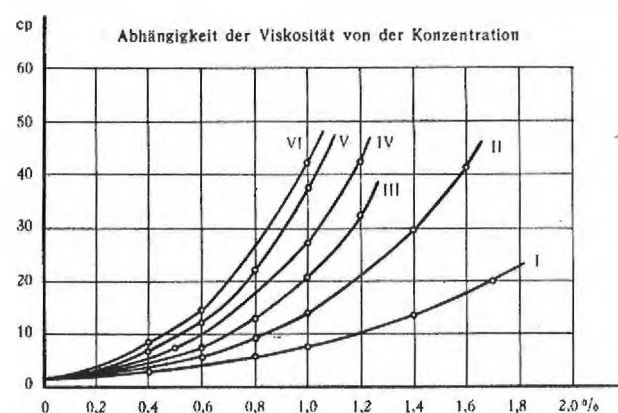


Abb. 2

Es wurde eine Exponentialgleichung aufgestellt, welche in dem für die Tappi-Methode günstigen Bereich gute Resultate liefert.

$$\eta = \eta_0 (1 + k c_1)^n \quad (2)$$

c_1 = Konzentration in Volumprozenten

Außer der Konstante k sind alle Größen bekannt und bestimmbar. k kann nach einer Messung berechnet werden. Durch Auflösung der Gleichung nach k erhält man:

$$k = \frac{10 \frac{(\lg \eta - \lg \eta_0)}{n} - 1}{c_1} \quad (3)$$

Der Wert des potenzierten Gliedes ist nach der Berechnung des Exponenten als Numerus in der Logarithmentafel nachzuschlagen. Wie aus den Kurven der Abb. 2 ersichtlich ist, kann der Exponent der Formel 3 nicht immer die gleiche Größe haben. Je nach der Größe der Viskosität muß er variiert werden. Die folgenden Werte beziehen sich auf eine 1-prozentige Lösung:

$$\begin{aligned} \eta < 10 \text{ cp} & \quad n = 8,5 \\ \eta = 10 - 15 \text{ cp} & \quad n = 8 \\ \eta = 15 - 30 \text{ cp} & \quad n = 7 \\ \eta > 30 \text{ cp} & \quad n = 6 \end{aligned}$$

Der Wert k ist für jeden Zellstoff eine charakteristische Größe, deshalb mußte notwendigerweise auch eine Beziehung gefunden werden für die spezifische Viskosität bei unendlicher Verdünnung, wie sie STAUDINGER definiert hat. Es wurde folgende Gleichung gefunden:

$$\frac{kn}{10} = [\eta] \quad (4)$$

Die Einfachheit dieses Gesetzes überrascht um so mehr, als bei der Bestimmung von $[\eta]$ nach STAUDINGER meistens eine längere Umrechnung vorgenommen oder zu einer graphischen Lösung gegriffen werden muß. Mit obiger Gleichung kommt man leicht und schnell ans Ziel.

Nach Kenntnis der Größe $[\eta]$ kann man sofort den Polymerisationsgrad bzw. das Molekulargewicht berechnen.

$$P = \frac{[\eta]}{K_m}; \quad M = P \cdot 162 \quad (5)$$

P = Durchschnittspolymerisationsgrad
 M = Durchschnittsmolekulargewicht

Da M große Zahlen gibt, wird im allgemeinen nur mit P gerechnet. Die Cellulose stellt eine polymolekulare Verbindung dar, deshalb kann nur ein Mittelwert des Polymerisationsgrades erhalten werden. Je nach der Methode, die man zur Bestimmung verwendet, werden verschiedene Polymerisationsgrade bei der Cellulose erhalten. Folglich haben wir auch verschiedene K_m -Werte.

Für den mittleren Polymerisationsgrad P in Cuoxam wird allgemein eine Konstante $K_m = 5,0 \cdot 10^{-4}$ angenommen.

Aus der folgenden Wertetabelle (Tab. 1) soll die Leistungsfähigkeit der gefundenen Formel gezeigt werden. Die Messungen wurden mit SCHWEIZER-

Tab. 1

Bestimmungen in SCHWEIZER Reagens

Qualität	Einwaage in %	cp gef.	cp ber.	n	k	$[\eta]$ ber.	$[\eta]$ Staudinger	P
I Sulfat	0,4	2,8	2,8	8,5	0,218	0,185	0,186	372
	0,8	5,6	5,5					
	1,0	7,5	7,5					
	1,4	13,3	13,4					
	1,7	20,4	20,5					
II Sulfat	0,6	6,3	6,1	7	0,388	0,275	0,272	545
	0,8	9,2	9,3					
	1,0	13,9	13,9					
	1,4	29,1	29,0					
	1,6	41,9	41,2					
III RKN	0,6	7,4	7,9	7	0,469	0,328	0,327	555
	0,8	13,0	13,0					
	1,0	20,3	20,5					
	1,2	32,7	32,0					
IV RKN	0,5	7,1	7,1	7	0,526	0,375	0,378	755
	1,0	27,0	27,0					
	1,2	48,4	43,0					
V EBN	0,4	6,3	6,4	6	0,728	0,437	0,440	872
	0,6	12,2	12,3					
	0,8	22,0	21,5					
	1,0	37,6	37,3					
VI EBN	0,4	7,2	7,0	6	0,769	0,462	0,462	925
	0,6	13,6	13,6					
	1,0	43,0	43,0					

Reagens nach der Tappi-Methode ausgeführt und die erhaltenen Resultate nach STAUDINGER und der obigen Formel vergleichsweise weiter ausgewertet.

Die Viskosität η_0 des SCHWEIZER-Reagens, nach Tappi-Normen eingestellt, beträgt 1,4 cp bei 20° C, bei welcher Temperatur die Messungen ausgeführt wurden.

Viskositätsmessungen mit Kupferäthylendiamin als Lösungsmittel

Nachdem die Messungen mit SCHWEIZER-Reagens gute Resultate lieferten, war es interessant, auch die Verhältnisse beim neuen Lösungsmittel zu prüfen. Es wurde folgende Lösung verwendet:

^{63}Cu	32,71 g/l = 0,514 Mol
Äthylendiamin	61,5 g/l = 1,025 Mol
Cu : Äthylendiamin	1 : 2
Spezifisches Gewicht	1,0518
η_0 25°	1,11 cp

1. *Strömungsmethode.* Es wurde wieder eine Konzentrationsreihe an den verschiedensten Zellstoffen ausgeführt und diese mit der Cuoxammethode verglichen. Es ließ sich die gleiche Formel anwenden, um die Viskosität bei jeder beliebigen Konzentration berechnen zu können (Tab. 2).

Tab. 2

Qualität	Einwaage in %	cp Tappi gef.	cp Cu(en) ₂ gef.	cp Cu(en) ₂ ber.	n für Cu(en) ₂	k Cuox.	k Cu(en) ₂
547 Buche	0,3	2,64	3,2	3,1	7	0,313	0,525
	0,5	4,04	6,0	5,7			
	0,7	5,85	10,4	10,2			
	1,0	12,50	21,3	21,3			
546 RKN	0,3	2,78	4,5	3,5	6	0,469	0,790
	0,5	4,85	8,6	8,2			
	0,75	9,65	18,0	18,0			
	1,0	20,3	36,5	36,5			
	1,2	32,0	63,1	60,9			
483 RKN	0,3	3,8	5,7	5,5	6	0,512	0,964
	0,5	5,45	12,5	12,4			
	0,75	13,4	28,5	28,2			
	1,0	24,9	63,3	63,0			
	1,2	89,0	109,0	108,0			
542	0,4	5,5	8,0	8,2	6	0,657	0,993
	0,7	13,6	26,5	26,3			
	1,0	29,0	72,0	71,8			
510	0,4	6,6	10,4	10,4	6	0,744	1,128
	0,7	17,2	34,5	36,0			
	0,85	26,4	63,0	62,5			
	1,0	39,5	112,6	110,0			
407 RKN	0,2	3,3	4,2	3,45	6	0,777	1,180
	0,4	7,0	11,3	11,3			
	0,6	13,9	27,4	27,5			
	0,8	25,4	59,0	59,5			
	1,0	44,0	121,5	119,5			

Für den Exponenten gelten die gleichen Regeln. Die Wahl vereinfacht sich aber. Es kann meistens der Wert 6 in die Gleichung eingesetzt werden. Die absolute Viskosität, die spezifische Viskosität bei unendlicher Verdünnung sowie die STAUDINGERSche Steigungskonstante sind bei der Bestimmung mit Kupferäthylendiamin bedeutend größer. Diese Tatsache kann so gedeutet werden:

1. Das Lösungsmedium bzw. dessen Eigenviskosität hat an der Erhöhung keinen Anteil, da diese kleiner ist.
2. Cuoxam greift die Cellulose sicher stärker an, doch ist kaum zu erwarten, daß ein solcher Abbau stattfindet, woraus dann die kleinere Viskosität resultieren würde.
3. Hier handelt es sich sicher um eine Erhöhung der Viskosität durch die sogenannte innere Viskosität. Das heißt: das Molekül ist sterisch und energetisch anders gebaut als bei Cuoxam. Der Cellulose-Kupfer-Äthylendiamin-Komplex hat durch seine Konstitution bedeutend größere sterische und energetische Hinderungen bei einer Konstellationsänderung zu überwinden. Somit ist die freie Drehbarkeit der Moleküle gehemmt und die Moleküle stellen den Kräften einer strömenden Lösung einen größeren Widerstand entgegen als der Kupfer-

cellulose-Kupferammoniak-Komplex, was somit die Viskosität wesentlich vergrößert.

4. Der Unterschied in den K_m -Werten ist auch dadurch bedingt, daß die Cellulose, wie auch ihre Derivate, verschieden stark im Lösungsmittel solvatisiert werden. Die stärker solvatisierten geben höherviskose Lösungen.

2. Kugelfallmethode. Es wurde mit dem HÖPPLER-Viscosimeter gearbeitet. Ohne genauere Kenntnisse über das Verhalten der Fadenmoleküle in einer strömenden Lösung könnte man erwarten, daß die Strömungsmethode und die Kugelfallmethode bei gleicher Zellstoffkonzentration und gleichem Lösungsmittel die gleichen Resultate liefern würden. Da bei beiden Methoden bezüglich Strömungsgefälle nicht die gleichen Verhältnisse vorherrschen, sind jedoch die Resultate verschieden. Bei der Tappi-Methode läuft die Größe des Strömungsgefalles asymptotisch einem Grenzwert entgegen. Deshalb wird die Viskosität scheinbar gegen den Schluß der Messung größer. Dies ist durch Aggregation und Übergang in den ungeordneten Zustand sowie durch sekundäre Bewegung, wie BROWNSche Bewegung, Diffusion usw., bedingt. Im HÖPPLER-Viscosimeter herrschen während der ganzen Messung immer die gleichen Strömungsverhältnisse. Die Resultate nach HÖPPLER werden daher etwas kleiner. Für die Berechnung gilt das gleiche wie für die Tappi-Methode (Tab. 3).

Tab. 3

Qualität	%	cp gef.	cp ber.	n	k
547	1	18,5	18,5	7	0,495
	0,75	10,5	10,1		
	0,5	5,45	5,25		
546	1	29,4	29,4	6	0,726
	0,75	15,6	15,1		
	0,5	6,85	7,1		
483	1	51	51	6	0,893
	0,75	24,8	24,0		
	0,5	10,9	10,2		
542	1	57,2	57,2	6	0,929
	0,75	25,5	26,4		
	0,5	10,8	10,9		
510	1	83,6	83,6	6	1,054
	0,75	34,3	36,4		
	0,5	13,2	14,0		
407	1	89,0	89,0	6	1,076
	0,75	39,0	38,6		
	0,5	14,3	14,6		

Polymerisationsgrade

Eine Cellulose ist eigentlich erst durch den Durchschnittspolymerisationsgrad gut charakterisiert. Es

kann angenommen werden, daß die Cellulose immer denselben Polymerisationsgrad besitzt, gleichgültig, in welchem Lösungsmittel derselbe bestimmt wird. Es ist daher nötig, andere Werte für K_m einzuführen. Da uns nur die Viscosimeter-Methode zur Verfügung stand, mußten die K_m -Werte berechnet werden. Es wurde der Polymerisationsgrad der Cellulose in Cuoxam bestimmt. Aus den gefundenen Werten wurden für die gleiche Cellulose in Kupferäthylendiamin die Konstanten berechnet. Für die Strömungsmethode wie für die Kugelfallmethode mußten verschiedene Werte eingeführt werden:

Für die Strömungsmethode $K_m = 7,5 \cdot 10^{-4}$ für
 Für die Kugelfallmethode $K_m = 7,0 \cdot 10^{-4}$ (Cufen)₂

Zusätzliche Bemerkungen

Mit Kupferäthylendiamin können beide Methoden mit Erfolg angewendet werden. Da die Viskosität in Kupferäthylendiamin rasch ansteigt, ist es empfehlenswert, niedrige Konzentrationen zu wählen, so daß die gemessenen Zeiten zwischen ca. 30-90 Sekunden zu liegen kommen. Längere Zeitdauer ist bei beiden Methoden nicht zu empfehlen, weil die Genauigkeit stark herabgesetzt wird. Die absolute Viskosität einer 1prozentigen Lösung sagt nicht viel über die Eigenschaft aus, und zudem muß immer das Lösungsmittel angegeben werden. Durch die Einführung des Polymerisationsgrades wäre eine Größe aufgestellt, die für alle Lösungsmittel schnell berechenbar wäre und

die mehr von den Eigenschaften des untersuchten Zellstoffes aussagen würde.

Beispiel: Durch Bestimmung einer 1,0prozentigen Lösung von Cellulose in Kupferäthylendiamin wurde als absolute Viskosität 63,0 cp gefunden. Nun interessiert vor allem:

1. Wie groß ist die Viskosität η einer 0,5prozentigen Lösung?
2. Wie groß ist $[\eta]$?
3. Wie groß ist der Durchschnittspolymerisationsgrad P ?

gegeben: $\eta_0 = 1,11$ cp gesucht: η einer 0,5prozentigen Lösung
 $\eta = 63$ cp $[\eta]$ und P
 $c_1 = 1\%$
 $\eta > 30$ cp, $n = 6$

$$k = \frac{\lg \eta - \lg \eta_0}{c_1} = \frac{\lg 63 - \lg 1,11}{1} = \frac{1,79934 - 0,04532}{6} = 10^{0,29233} - 1 = 0,960$$

Wie groß ist η einer 0,5prozentigen Lösung?
 $\eta = \eta_0 (1 + kc_2)^n = 1,11 (1 + 0,960 \cdot 0,5)^6 = 1,11 (1,48)^6$
 $\eta = 11,66 \sim 11,7$ cp

$$[\eta] = \frac{k \cdot n}{10} = \frac{0,960 \cdot 6}{10} = 0,576$$

$$P = \frac{[\eta]}{K_m} = \frac{0,576}{7,6 \cdot 10^{-4}} = 760$$

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président: Prof. Dr. H. Mohler, Städtchemiker, Zürich
 Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmattenstraße 3, Basel
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
 Stellenvermittlung/Service de Placement: ad int.: R. Meier, Ackersteinstraße 27, Zürich

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.-, Studenten Fr. 8.-, Firmemitglieder mindestens Fr. 25.-. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten. Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.-, étudiants fr. 8.-, membres collectifs au moins fr. 25.-. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

Stellensuchende Chemiker

Es sind rund 50 stellensuchende Chemiker gemeldet. Firmen, die Chemiker benötigen, sind gebeten, sich bis auf weiteres an Herrn R. MEIER, Ackersteinstraße 27, Zürich, zu wenden.

Auszug aus den Statuten des SCHV

Artikel 9. Als ordentliche Mitglieder können aufgenommen werden:

a) Einzelmitglieder: Chemiker und Chemikerinnen sowie Vertreter verwandter Wissenschaften, die sich über genügende chemische Fachbildung ausweisen können, ebenso Studenten der genannten Wissenschaften. Diese Studenten genießen eine Ermäßigung auf den Jahresbeitrag bis am Ende des Jahres ihres Studienabschlusses.

b) Firmenmitglieder: Firmen, welche die Bestrebungen

des SCHV unterstützen wollen. Diese zahlen einen höheren Jahresbeitrag als die Einzelmitglieder und üben das Mitgliedschaftsrecht durch einen Delegierten aus.

Ausländer können erst nach ununterbrochenem fünfjährigem Aufenthalt in der Schweiz dem SCHV beitreten. Der Vorstand kann diese Frist ausnahmsweise abkürzen.

Jedes Aufnahmegesuch wird vom Vorstand endgültig entschieden. Vorgängig wird es im offiziellen Organe des Verbandes veröffentlicht. Jedes Mitglied kann innert zwei Wochen, vom Datum der Publikation an gerechnet, beim Vorstände Gründe vorbringen, welche einen Kandidaten als unerwünscht erscheinen lassen. Wird die Aufnahme einem Gesuchsteller verweigert, so kann der Vorstand nach seinem Belieben demselben die Gründe hierfür mitteilen oder verweigern.

In gewissen Fällen kann der Vorstand Studienausweise verlangen,

Verband Schweizerischer Gummi- und Thermoplast-Industrieller

Bericht über den 2. Fachkurs vom 9./10. Juni 1947
an der ETH in Zürich

DELATTRE (Paris), *Die jüngste Entwicklung der Vulkanisationsbeschleuniger*

Allgemeines: Vulkanisationsbeschleuniger sind Vulkanisationskatalysatoren. Infolgedessen gestatten sie, die Vulkanisationszeit zu kürzen und die Vulkanisationstemperatur zu senken. Ferner ermöglichen sie es, mit verhältnismäßig geringen Schwefelmengen zu arbeiten und dadurch das Aussehen und die Alterung des Kautschuks günstig zu beeinflussen. Der sog. Plateau-Effekt kann nur mit Beschleunigern erreicht werden. Er besteht darin, daß sich Über- oder Untervulkanisation auf die Qualität des Vulkanisates nicht nachteilig auswirken. Reproduzierbare mechanische Eigenschaften, wie Elastizitätsmodul, Reißfestigkeit, Dehnung und Hysterese, lassen sich deshalb nur mit Hilfe der Beschleuniger erreichen. Die jüngste Entwicklung der Vulkanisationsbeschleuniger ist durch vier Faktoren beeinflusst:

1. durch die gesteigerte Forschungstätigkeit in modernen Industrielaboratorien;
2. durch die Anforderungen der Kautschukindustrie, welche immer billigere, raschere und sicherere Beschleuniger benötigt;
3. durch spezielle Endeneigenschaften der Vulkanisate, welche meist nur durch spezielle Beschleuniger erreichbar sind;
4. durch das Aufkommen neuer synthetischer Kautschukarten, welche sich anders verhalten als der Naturgummi.

Die hauptsächlichsten Beschleunigerklassen

1. **Amine.** Die meisten Beschleuniger dieser Gruppe, wie Anilin usw., sind veraltet. Hingegen gebraucht man heute Vertreter dieser Klasse, z. B. Dibutylamin oder Dibenzylamin, als Beschleunigeraktivatoren, besonders in Gegenwart von sauren Füllstoffen, wie gewissen Kaolinen. In die Klasse der Amine gehört aber auch ein Vulkanisationsverzögerer, das N-Nitrosodiphenylamin, welches hauptsächlich für synthetische Kautschuke der Butadien-Kopolymeren GR-S und GR-A gebraucht wird.

2. **Aldehyd-Amine.** Diese Klasse umfaßt bewährte, altbekannte Beschleuniger, wie zum Beispiel Acetaldehyd-Anilin, Butyraldehyd-Anilin und Butyraldehyd-Monobutylamin. Sie haben eine mannigfaltige Anwendungsmöglichkeit und eignen sich zur Vulkanisation von natürlichen und synthetischen Kautschuken.

3. **Thioharnstoffe.** Der einzige Vertreter dieser Klasse ist der Dibenzothiazyl dimethylthioharnstoff (El Sixty, Monsanto). Er dient hauptsächlich als Sicherheitsbeschleuniger für Kopolymere aus Butadien und Acrylsäurenitril, GR-A.

4. **Guanidine.** Diese Klasse, vor dem Kriege bereits etwas veraltet, gelangte durch das Aufkommen der synthetischen Kautschuke plötzlich wieder zu großer Bedeutung. DPG (Diphenylguanidin) und DOTG (Diorthotolylguanidin) sind gegenüber Neoprenen und Thiokolen außerordentlich wirksame Plastifizierungsmittel und dienen in Kombination mit Thiazolen und Dithiocarbamaten als sekundäre oder tertiäre Beschleuniger für die synthetischen Kautschuke GR-I und GR-S.

5. **Xanthate.** Die Xanthate erwiesen sich für die Beschleunigung von GR-S-Mischungen als schwach, so daß keine neuen Vertreter dieser Klasse auf dem Markt erschienen. Das Zinksalz des Isopropylxanthates dient als Ultrabeschleuniger für Naturkautschuk.

6. **Dithiocarbamate.** Der Einsatz dieser Ultrabeschleuniger entwickelte sich vor allem in den USA. Außer den schon vor 1939 bekannten Derivaten aliphatischer Amine, nämlich der Zinksalze des Dimethyl-, Diäthyl- und Dibutyldithiocarbamates, werden neuerdings auch Abkömmlinge aromatischer Amine eingesetzt. Es sind dies in Amerika das Zinksalz von Dibenzylidithiocarbamat (Arazate, Naugatuck) und das Cyclohexylammoniumsalz von Hexamethyldithiocarbamat (Latac-Du Pont) und in Europa das Zinksalz von Äthylphenylidithiocarbamat (Vulkacit P extra N, I.G., schon vor 1939 gebraucht, und Accélérateur rapide 3RN, St-Denis).

Eine Untergruppe der Dithiocarbamate umfaßt Salze von Selen, Tellur und Kupfer. Die Dithiocarbamate eignen sich für die Vulkanisation von Naturgummi und synthetischen Kautschuken, vor allem aber für die Latices. Kupfersalze wurden vor allem für die rasche Heilung von GR-S entwickelt, bei welchem, im Gegensatz zu Naturkautschuk, von diesen Kupferverbindungen keine katalytische Oxydation ausgelöst wird.

7. **Thiurame.** Hier sind keine neuen Vertreter auf dem Markte erschienen und die altbekannten Monosulfide und Disulfide von Tetramethylthiuram oder von Tetraäthylthiuram und das Tetrasulfid von Dipentamethylthiuram werden nun auch für die synthetischen Kautschuke gebraucht. Für Thiokol eignen sie sich als Plastifizierungsmittel, für Neopren als Stabilisatoren, um das Nachpolymerisieren zu verhindern, und für GR-S, GR-A und GR-I als wirksame Beschleuniger.

8. **Thiazole.** Dies ist die bei weitem wichtigste Beschleunigerklasse. Die Thiazole eignen sich sowohl für natürlichen als auch synthetischen Kautschuk. Zu den alten klassischen Vertretern dieser Gruppe, nämlich dem 2-Mercaptobenzothiazol und dem Dibenzothiazyl disulfid kommen nun drei neue Gruppen, nämlich:

- a) *Aliphatische Thiazole*, mit Goodrite Erie (Goodrich), Mischung von 85 % 4,5-Dimethyl-2-Mercaptobenzothiazol und 15 % 4-Äthyl-2-Mercaptobenzothiazol.
- b) *Thiazylsulfenamide*, mit Benzothiazyl-2-diäthylsulfenamid (Vulkacit AZ, I.G.) und Benzothiazyl-2-monocyclohexylsulfenamid (Santocure, Monsanto).
- c) *Mercaptobenzothiazoline* mit 2-Mercaptobenzothiazolin (2-Mt, Du Pont).

Die Thiazole werden häufig zusammen mit basischen Substanzen, z. B. Diphenylguanidin, eingesetzt. Für GR-S und GR-I kombiniert man sie mit Vorteil mit Thiuramen.

Goodrite Erie und 2-Mt geben bemerkenswert tiefe Hysteresewerte, während sich Vulkacit AZ und Santocure als ausgesprochene Sicherheitsbeschleuniger für natürlichen und synthetischen Kautschuk sowie für Regenerate bewähren.

9. **Beschleuniger-Kombinationen und diverse.** Es gibt auch verschiedene Beschleunigerkombinationen auf dem Markte, doch wird deren Zusammensetzung häufig nicht preisgegeben. Unter den Aktivatoren verdient das p-Dinitrosobenzol (Polyac, Du Pont) besondere Erwähnung wegen seiner Eignung zur Vulkanisation von Neoprenlatex. Bemerkenswert sind auch noch Polysulfide von p-Tertamylphenol (Vultac-Sharples),

welche anstelle von Schwefel als Vulkanisationsmittel treten können.

Zusammenfassend kommt der Vortragende zum Schluß, daß trotz der ziemlich reichlichen Auswahl an neuen Beschleunigern, welche besonders für die synthetischen Kautschuke von Interesse sind, im großen und ganzen mit den alten klassischen Typen auszukommen ist.

KRAG (USA), Zwei ausgewählte Kapitel aus der neuern Kunststoff-Technik

Die letzte Entwicklung der Kunststoff-Spritzguß-Technik in den Vereinigten Staaten. Heute unterscheidet man zwei Kategorien von Spritzgußmaschinen; nämlich erstens die allgemein bekannten Standardausführungen, welche sich unter praktisch allen möglichen Arbeitsbedingungen bewährt haben. Sie haben eine Kapazität von 4 bis 22 Unzen Kunststoff pro Arbeitszyklus. Die zweite Kategorie umfaßt die Neuerungen, von denen der Vortrag ausschließlich handelte, und zwar sowohl Verbesserungen und Abänderungen an Standardmaschinen als auch ganz neuartige Konstruktionen. Das Ziel war entweder Erhöhung der Kapazität auf 4 bis 6 Pfund Kunststoff pro Arbeitsgang bei der «Special Container»-Maschine und beim «doppelheizenden Zylinder» («Double Heating Cylinder») oder Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit bei der «Single Plunger Type» der Chrysler Corp. in Detroit. Diese letztere Maschine arbeitet zufriedenstellend und fabriziert einwandfreie Artikel aus Thermoplasten, welche etwas weniger als eine Unze wiegen. Die weitere Entwicklung dieser Maschine war die sogenannte «Double Plunger Type», welche die Kapazität auf 340 g pro Arbeitsgang steigerte und sogar die einwandfreie Verformung von härtenden Kunststoffen und Kautschuken gestattet. Um die Kapazität noch mehr zu steigern, ersetzt man heute die zwei Stempel der «Double Plunger Type» schließlich durch eine durch einen Elektromotor getriebene Transportschnecke und kann auf diese Weise Akkumulatorkästen von 3,5 kg Gewicht herstellen, wobei die Form in zwei Minuten gefüllt wird. Eine weitere frappierende Leistung dieser neuesten Chrysler-Maschine ist das Spritzen und Vulkanisieren von Durchführungsisolatoren aus Neopren, welche in einer Form von 102 Nestern in einem Arbeitszyklus von viereinhalb Minuten hergestellt werden, gegenüber dreißig Minuten in der gewöhnlichen Vulkanisationspresse. Es ist nur eine Frage der Zeit, bis die Chrysler-Maschine als Seriefabrikat erhältlich ist. Ein anderer sehr erfolgversprechender neuer Apparat besteht in der Kombination einer Spritzgußmaschine und einer Presse. Er gestattet außerordentlich komplizierte Formlinge, welche Metalleinlagen haben können, blasenfrei und ohne Schwundflecken, völlig ohne alle inneren Spannungen zu fabrizieren. So gelang mit dieser Maschine die einwandfreie Herstellung von Wasserfiltern aus Methylmethacrylat in zehn Minuten, welche Arbeit vorher in der Preßform, trotz dünnerer Wandung des Formlings, eine Stunde beanspruchte.

Polyvinylacetale. Die Polyvinylacetale sind Kondensationsprodukte aus Polyvinylalkohol und einem Aldehyd. In technischen Mengen werden heute lediglich die Derivate des Formaldehydes (Polyvinylformal), des Acetaldehydes (Polyvinylacetal) und des Butyraldehydes (Polyvinylbutyral) hergestellt und verkauft. Das letztere Produkt, welches vor dem Kriege ausschließlich als Zwischenschicht für Sicherheitsglas Verwendung fand, erwies sich als außerordentlich geeignet für die Herstellung von wasserdichten Geweben, welche für Militärregenschirme, Brot- und Wassersäcke, Zelte usw. dienen.

Das Polyvinylformal dagegen ist heute ein wichtiger Elektro-Lackrohstoff geworden, mit dem sich Lackdrähte

von außerordentlicher Wärmebeständigkeit und Flexibilität fabrizieren lassen. Sie sind derart widerstandsfähig gegen rohe Behandlung beim Wickeln und Imprägnieren der Spulen, daß, wie bei den meisten Kunstharzlackdrähten, auf eine zusätzliche Schutzumspinnung aus Baumwolle, Papier oder Seide verzichtet werden kann. Aus diesem Grunde erhält man mit solchen Drähten einen außerordentlich günstigen Nutzenfüllfaktor.

BATHIAT (Paris), Die neuen Vanderbilt-Produkte

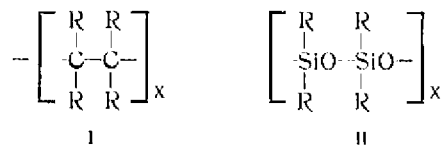
Dieses Referat bildete eine ausgezeichnete Ergänzung zum Vortrage DELATTRES über die Vulkanisationsbeschleuniger. Außer den für die Heizung von GR-S besonders bemerkenswerten Produkten Cumate (Kupfer-Diäthylthiocarbamat) und Tellurac (Tellur-Diäthylthiocarbamat) ist besonders Setsit-5, dessen chemische Zusammensetzung leider nicht bekanntgegeben wurde, zu erwähnen. Setsit-5 ist ein Ultrabeschleuniger für Natur-Latex, Regeneratdispersionen und synthetische Latices und schon bei tiefer Temperatur wirksam. Agerite-Stalite (polymerisiertes Diphenylamin) ist ein Alterungs- und Ermüdungsschutzmittel, welches im Gegensatz zu den meisten Antioxydantien das Vulkanisat unter dem Einfluß des Lichtes nicht verfärbt. Es wird daher mit Vorteil für helle Artikel verwendet.

Rio Resin, welchem bis zu 20 % GR-S bzw. GR-M-Mischungen zugesetzt werden kann, ist ein harzförmiges Alterungsschutzmittel unbekannter Zusammensetzung. Vanwax und Blackout werden durch Tauchen oder Streichen auf die vulkanisierten Kautschukgegenstände aufgetragen zwecks Verschönerung des Aussehens und um einen Schutz gegen zerstörende äußere Einflüsse, wie Licht, Ozon, Staub, Chemikalien usw., zu bilden. In Vanslay wird ein Stabilisator für Vinylharze offeriert, der, ohne das Gelatinat zu trüben, Verfärbung und Zersetzung durch Hitze und Licht verhindert.

Ein neuartiges Klebemittel zum Aufvulkanisieren von Kautschuk auf Metalle ist TY-PLY. Durch Aufstreichen der entsprechenden Lösung auf die saubere Metalloberfläche kann das sonst übliche und außerordentlich heikle elektrolytische Vermissingen umgangen werden.

MEYER (Basel), Chemie und Technologie der elastischen Silicone (Silastic)

Silicone sind hochpolymere, halb anorganische, halb organische Substanzen. Sie zeichnen sich aus durch hervorragende Wasserfestigkeit, Wärme- und Kältebeständigkeit. Im Gegensatz zu den organischen Hochpolymeren bauen sie sich nicht aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ketten (I) auf, sondern aus Ketten aus Silicium-Sauerstoff-Silicium-Sauerstoff. Lediglich die Seitenketten bestehen aus organischen Radikalen (II).



Silicone werden in den USA von der General Electric Comp. und von der Dow Corning Comp. hergestellt. Die Rohmaterialien des Dow-Corning-Verfahrens sind Sand, Salzsole, Kohle und Erdöl. Daraus entstehen als Zwischenprodukte Siliciumtetrachlorid, Magnesium und Chlorkohlenwasserstoffe.

Mit der GRIGNARD-Reaktion erhält man aus Siliciumtetrachlorid Organo-Silicium-Chloride, welche je nach Anzahl der durch organische Radikale ersetzten Chloratome drei Typen bilden können. Durch Polykondensation der aus den Organo-Silicium-Chloriden durch Hydrolyse her-

gestellten Silanole entstehen endlich die «Silicone». Durch Auswahl der organischen Radikale und der einzelnen Organo-Silicium-Chloride besteht eine sehr große Variationsmöglichkeit. So kann man schwerflüchtige, tieftemperaturflüssige Öle und Pasten und Harze herstellen. Die unter dem Handelsnamen «Silastic» erhältlichen Produkte sind kautschukähnliche, vulkanisierbare Substanzen. Sie werden als fertige Mischungen mit etwa 50 % Füllstoffgehalt in den Handel gebracht und enthalten alle zur Vulkanisation nötigen Beimischungen.

Die Silicone kann man auf den üblichen Gummimaschinen verarbeiten. Pressen, Spritzen und Streichen bilden die Hauptoperationen.

Für die Herstellung von Formartikeln in der Presse eignet sich SM-Stahl oder Dow-Metall als Formmaterial am besten. Aluminiumformen werden nicht empfohlen, da die Silicone leicht daran kleben. Das Schwindmaß der Silicone beträgt je nach Mischung 4–7 %. Die Vulkanisation zerfällt für alle Silicone-Artikel in eine Vorvulkanisation, die entweder für Formartikel in der Presse oder für Spritzartikel in freien Dampf vorgenommen wird und in die Hauptvulkanisation bei Temperaturen bis 250° C im Heißluftofen. Die Vorvulkanisation beträgt vier bis sechs Minuten bei 130° C für die Presse und drei bis fünf Minuten bei 160° C für die Heißdampfautoklaven. Sie verstrahlt das Silicone so stark, daß die Hauptvulkanisation ohne weiteres als Freibeizung, also ohne Form, stattfinden kann. Die Dauer der Hauptvulkanisation beträgt je nach Materialdicke mindestens zwei Stunden bei 250° C, ohne Berücksichtigung der oft notwendigen langsamen und stufenweisen Steigung.

Das Kalandrieren von Siliconen zu Platten, welche mit Glas- oder Asbestgeweben zu Schichtplatten zusammen vulkanisiert werden können, ist ziemlich heikel und bedarf großer Übung. Hier ist es vorteilhafter, mit den Silicone-Pasten zu arbeiten, welche ein kontinuierliches Vorgehen gestatten, indem das auf übliche Weise gestrichene Gewebe in einem Trocknungs-ofen bei etwa 300° C in fünf bis sechs Minuten ausgeheizt werden kann.

Silastic-Produkte können in vorvulkanisiertem Zustande geklebt werden. Dazu eignen sich die Silicone-Lacke DC 803 und DC 804, welche man auch zum Verbinden von Silastic mit Glas, Porzellan und sogar Metallen gebrauchen kann.

Die hervorstechendsten Eigenschaften der Silicone-Kautschuke sind ihre außerordentliche Kälte- und Wärmebeständigkeit. So ist vergleichsweise Naturkautschuk bei 200° C nach drei Stunden vollständig zerstört, synthetischer Kautschuk nach sechs Stunden, Silastic jedoch erst nach sechzig Stunden. Bei 150° C hält es der Naturkautschuk sieben Stunden, synthetischer Kautschuk fünfunddreißig Stunden, Silastic aber dreitausend Stunden aus. Silicone haben zudem noch bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber Wasser, Ozon, Säuren und Ölen. Außerdem können sie, wenn in eine Flamme gebracht, nicht verkohlen.

Die sich aus diesen Eigenschaften ergebenden Anwendungsmöglichkeiten sind außerordentlich groß. Als Beispiele nennt der Referent Dichtungen an Flugzeugmotoren und Vakuumschränken. Mit Silicone-Lackdrähten gewickelte Motoren arbeiten trotz ungünstigen Bedingungen, wie Feuchtigkeit oder Temperaturen von 310° C, einwandfrei.

In der nachfolgenden Diskussion wurde allerdings von seiten der Lackdrahtfabrikanten darauf hingewiesen, daß die Anwendung der Silicone für Lackdrähte eine große Enttäuschung war, da der Lack so leicht verletzlich ist, daß die Spulen nur von Hand gewickelt werden können. Die technische Anwendung der Silicone ist im großen und ganzen immer noch im Versuchsstadium.

DE YEL (New York), Die Verwendung von Hercules-Produkten in Kunststoffen, Gummi und Klebstoffen

Die Hercules Powder Comp. fabriziert für die Kunststoffindustrie Nitro-, Acetyl- und Äthylcellulose. Rohmaterialien dazu sind Baumwoll-Linters und Holzschliff.

Nitrocellulose dient zur Herstellung des ältesten Kunststoffes, des Celluloides. Noch heute gilt Cellaloid als beinahe ideales thermoplastisches Material, da es große Schlagfestigkeit auch unter 0° C aufweist, sehr formstabil, wasser- und gut chemikalienfest ist. Es kann praktisch in jedem nur erdenklichen Farbton fabriziert werden. Aus Celluloid verfertigt man Gehäuse für Füllfedern-, Werkzeughandgriffe, Hammerköpfe (für Aluminium-Verarbeitung in der Flugzeugindustrie), Ping-Pong-Bälle usw. Sein größtes Anwendungsgebiet findet es aber zweifelsohne in der Filmindustrie. Leider hat Celluloid aber auch seine Nachteile; es ist sehr leicht entflammbar, versprödet mit der Zeit wegen Weichmacher-Verlust (Kampfer) und eignet sich nicht für die Spritzgußtechnik.

In der Acetylcellulose wurde nun ein Material gefunden, welches die obigen zwei ersten Nachteile gar nicht oder dann bedeutend weniger ausgeprägt zeigt und vor allem als außerordentlich vielseitig verwendbares Spritzguß-Rohmaterial dienen kann. Durch Variation von Weichmacher, Essigsäuregehalt und Viskosität sind Tausende von Möglichkeiten für Thermoplastizität und Härte gegeben.

Es gibt zwei Methoden, Spritzpulver zu erzeugen:

1. Das Lösungsmittelverfahren, bei dem das Acetylcellulose-Weichmachergemisch zusammen mit dem Lösungsmittel (Aceton-Alkohol) vorerst bei 60° C im geschlossenen Gefäß innig gemischt wird, um dann auf heißen Walzen gelatinisiert zu werden.
2. Der Trockenprozeß, welcher ohne Lösungsmittel arbeitet, d. h. nur mit Celluloseacetat und Weichmachern. Er ist daher billiger als das Lösungsmittelverfahren, gibt aber nicht so schöne Farben und einwandfreie Klarheit.

Geeignete Weichmacher für Spritzpulver sind unter anderem Dimethyl- und Diäthylphthalat, Triacetin und Triphenylphosphat. Letzterer Weichmacher dient hauptsächlich zur Fabrikation von flammensicheren Filmen. Aus Acetylcellulose lassen sich ähnliche Artikel wie mit dem Celluloid herstellen, vorteilhafterweise aber mit dem für Massenproduktion außerordentlich gut geeigneten Spritzguß-Verfahren.

Äthylcellulose weist als Äther gegenüber den Celluloseestern erhöhte Festigkeit gegen Alkalien und verdünnte Säuren auf. Sie zeichnet sich durch hervorragende Schlagfestigkeit bei tiefen Temperaturen und große Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen und bei großer Feuchtigkeit aus. Bemerkenswert ist ihr tiefes spezifisches Gewicht. Ihrer ausgesprochenen Neigung zu oxydativer Versprödung durch Licht oder Hitze kann mit Erfolg durch Beimischen eines Stabilisators begegnet werden. Als Weichmacher für Äthylcellulose finden z. B. Butylstearat, Trikresylphosphat, Dibutylphthalat und weißes Mineralöl Verwendung. Spritzpulver kann entweder nach dem Lösungsmittelverfahren mit Äthylacetat-Alkoholmischung oder nach dem Trockenprozeß hergestellt werden.

Besonders interessante Anwendung der Äthylcellulose sind außer denjenigen, die es mit Nitro- und Acetylcellulose gemeinsam hat, thermoplastische Kabelisolationen, welche auf der Drahtspritzmaschine aufgebracht werden können. Zusammen mit Wachsen und Ölen läßt es sich zudem zu einer bei 190° C schmelzbaren Masse aufarbeiten, in welche Metallgegenstände, sogar ganze Maschinen getaucht werden können. Beim Abkühlen erstarrt diese Masse zu einer Haut («Plastic Peel»), welche eine ausgezeichnete Schutzschicht für Lagerung und Transport bildet.

Nitro- und Äthylcellulose finden in letzter Zeit auch immer mehr Anwendung für die Herstellung von Klebstoffen, wie solche vor allem als Klebebänder, für die Schuhfabrikation und die Lebensmittelverpackung gebraucht werden. Sie eignen sich sowohl für Klebelacke, welche in Lösung aufgetragen werden, als auch für Schmelzlacke.

Für Klebstoffe auf Kautschukbasis offeriert die Hercules Comp. als sogenannte Klebeförderer veredelte Naturharze. Es handelt sich dabei um hydriertes Kolophonium, welches infolge Absättigung der Doppelbindungen außerordentlich widerstandsfähig gegen oxydative Versprödung ist und welches zudem noch mit Glycerin oder Glykol verestert wird, um ein neutrales Produkt zu erhalten, das auch in mit Zinkoxyd pigmentierten Mischungen eingesetzt werden kann. Man schließt auf diese Weise jede Bildung von Zinkresinat, welches die Klebefähigkeit aufhebt, aus. Diese Spezialharze werden unter den Markenbezeichnungen Staybelite-Ester, Pentalyne und Hercolyn in den Handel gebracht. Staybelite-Ester und Hercolyn können nicht nur als Lösungen in organischen Lösungsmitteln gebraucht werden. Sie lassen sich auch sehr leicht in Wasser dispergieren, so daß sie ohne weiteres in Klebstoffen auf Latexbasis Verwendung finden können.

DELATTRE (Paris), *Die Fabrikation von Kunstleder mit natürlichem und synthetischem Latex*

Mit Latex können zwei Arten von Kunstleder fabriziert werden, nämlich «Synderme», welche mit Latex gebundene Lederfasern sind, und «Texoide», welche mit Latex imprägnierte Textilfaser-Vliese darstellen.

1. *Fabrikation der Synderme.* Als Leder kommen sowohl Chromleder als auch vegetabilisch gegerbte Leder in Frage. Ersteres ist besser für die Imprägnierung mit Latex geeignet, da es porös ist. Leider ist es aber teurer und viel schwerer erhältlich als Lohleder. Je nach Art und Qualität des Lederabfalles umfaßt die «Vorbereitung» desselben für die Latexbeimischung außer dem Zerkleinern, Zerfasern und Waschen in Schlägmühlen und Holländern noch Entgerben, Entfetten und eventuell noch Neugerben. Für die Entgerbung und Entfettung verwendet man Sodalösung, für die Neugerbung entweder Chromsalze oder Sumach- bzw. Quebracho-Extrakt in Verbindung mit einem synthetischen Gerbstoff. Das Abfallleder geht aus dieser «Vorbereitung» in Form eines wässrigen, drei- bis fünfprozentigen Lederfaserbreies hervor. Als Bindemittel eignet sich Naturlatex weitaus am besten, da er im Gegensatz zu den synthetischen Latices GR-S II und GR-S III bei gewöhnlicher Temperatur vulkanisiert werden kann. Die für GR-S-Latex benötigte Vulkanisationstemperatur von mindestens 80° C schwächt die Ledersubstanz so stark, daß bei diesen Bindemitteln meistens auf die Vulkanisation überhaupt verzichtet wird. Neopren-Latex findet für die Kunstlederfabrikation kaum Verwendung, und Polyvinylacetat-Emulsion bewährt sich, da zu wenig wasserfest, nicht.

Für die eigentliche Synderme-Fabrikation dient eine Mischung aus Lederfaserbrei und Latex, welche zudem noch ein Schutzkolloid, ein Fällungsmittel und eventuell noch Vulkanisationschemikalien enthält. Wichtig ist dabei, dieses Gemenge genügend dünnflüssig einzustellen, um eine gleichmäßige Verteilung aller Ingredienzien zu gewährleisten. So beträgt z. B. der optimale Trockengehalt bei Chromleder und Naturlatex 3 bis 3,5%. Als Stabilisator hat sich Caseinlösung bewährt, als Ausfällmittel gebraucht man Aluminium- oder Zinksulfat in zehnprozentiger wässriger Lösung. Ist das Leder sehr trocken oder will man Bindemittel sparen, kann Anthracenöl als Plasti-

fizierungsmittel bis zu maximal 5% zugesetzt werden. Größere Mengen neigen zum Ausschwitzen.

Wenn immer möglich ist darnach zu trachten, die Synderme zu vulkanisieren. Es gibt Beschleuniger, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur wirksam sind, so daß die Vulkanisation bereits im Verlaufe der Trocknung einsetzt. Ein solcher Beschleuniger ist z. B. Zinkisopropylxanthat (Accélérateur rapide 5R extra, St-Denis). Soll das Synderme nach der Trocknung aber noch genarbt werden, darf erst nach dieser Operation vulkanisiert werden. Man verwendet dazu als Beschleuniger das Zinksalz der Äthylphenyldithiocarbaminsäure (Accélérateur rapide 3RN, St-Denis; Vulkacit P extra N, I. G.), welches bei Temperaturen unter 60° C unwirksam ist.

Das Gemisch aus Lederfaserbrei und Latex wird nach der Flockung auf einer Siebmaschine, nach Art der Pappenherstellung, filtriert, getrocknet und gepreßt. Die Narbung erfolgt am besten mit Prägwalzen auf dem Kalander.

2. *Fabrikation der Texoide.* Die Texoide erhält man durch Imprägnierung von Textilfaser-Vliesen mit Latex. Eine Batterie von Spritzpistolen trägt den Latex auf das durch ein Transportband getragene Vlies auf, welches mit der Karde hergestellt wird. Die Texoide sind Platten aus Schichten solcher imprägnierter Vliese. Sie können, wie die Synderme, vor dem Vulkanisieren genarbt werden. Sie dienen hauptsächlich für die Fabrikation von Koffern, während die Synderme für Sohlen, Täschereien und Bucheinbände Verwendung finden.

HUNTER-VELDEMAN, vorgelesen von Mr. KRAG (USA), *Die Verwendung von Monsanto-Produkten in der Kautschukfabrikation*

Genau wie der Vortrag BATHIATS über die Vanderbilt-Produkte ist auch das vorliegende Referat eine gute Ergänzung zu der Arbeit DELATTRES über die Vulkanisationsbeschleuniger. Die heutige große Liste von Vulkanisationschemikalien ist sowohl durch das Aufkommen der synthetischen Kautschuke als auch durch spezielle Anforderungen der kautschukverarbeitenden Industrie entstanden. So bedingt die Tendenz, den kostspieligen Knet- und Mischprozeß möglichst abzukürzen, das Verarbeiten des Kautschuks bei höherer Temperatur, und daher müssen, um der Anvulkanisationsgefahr zu begegnen, Sicherheitsbeschleuniger gebraucht werden. Solche Sicherheitsbeschleuniger sind fast ausschließlich Thiazolderivate, wie z. B. Benzothiazylsulfid (Thiofide, Monsanto), Mercapto-Guanidinkombinationen (Ureka, Monsanto) und N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (Santocure, Monsanto). Santocure bewährte sich außerordentlich gut für die synthetischen Kautschuke und wurde dafür in kolossalen Mengen gebraucht. Heute dient es auch wieder für Naturkautschuk. Selbstverständlich fabriziert Monsanto auch eine ganze Reihe anderer altbekannter Beschleuniger, von denen nur einige wenige herausgegriffen seien:

Zur Klasse der Guanidine gehört das Diphenylguanidin (DPG, Monsanto), zur Klasse der Thiuramsulfide das Tetramethylthiuramsulfid (Thiurad, Monsanto) und zur Klasse der Dithiocarbamate das dimethyldithiocarbaminsäure Zink (Methasan, Monsanto). Diese letztere Beschleunigerklasse gewinnt immer mehr Bedeutung durch die steigende Verwendung von Latex. Latex wird hauptsächlich für die Fabrikation von Schwammgummi verwendet, aus dem Kissen, Matratzen und Polster entstehen.

Wenn heute in den USA jährlich 50 000 Tonnen natürlicher und synthetischer Latex zur Verarbeitung gelangen, rechnet man bereits für die nächste Zeit mit einem Jahreskonsum von 120 000 Tonnen. Aldehydamine sind nicht nur ausgezeichnete Beschleuniger für Regenerat und Hartgummi, sondern kommen außerdem der Tendenz, den

Walzprozeß zu kürzen, durch ihre den Kautschuk peptisierende Wirkung entgegen. Ein typischer Vertreter dieser Klasse ist das Kondensationsprodukt aus Anilin und Formaldehyd (A 10, Monsanto).

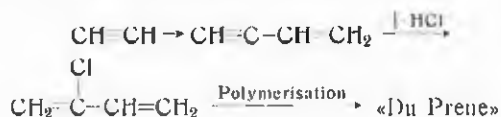
In das Fabrikationsprogramm von Monsanto gehören außer den Vulkanisationsbeschleunigern aber auch noch viele andere Gummichemikalien, wie Alterungsschutzmittel, Kautschukfarben, Weichmacher, Thiokol usw.

Wie sich die Zukunft dieser unentbehrlichen Hilfsmittel der Gummiindustrie und damit der Kautschukverarbeitung gestalten wird, hängt ganz davon ab, ob es möglich sein wird, den Mechanismus der Vulkanisations-Reaktion und der Kautschukoxydation noch mehr aufzuklären, als das heute der Fall ist. Die jüngsten Erkenntnisse zeigen, daß diese chemischen Vorgänge wahrscheinlich aus einer komplexen Reaktionsserie einzelner Kettenglieder und freier organischer Radikale bestehen. Sind diese Zusammenhänge einmal zuverlässig abgeklärt, ist es mehr als wahrscheinlich, daß fundamentale Änderungen in der Kautschuk-technologie auftreten werden.

OTFENHOFF (Wilmington), *Die Neoprene, ihre Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Verwendung*

1. **Geschichtliches und Synthese.** Im Jahre 1925 entschloß sich Du Pont, die Fabrikation von synthetischem Kautschuk in Angriff zu nehmen. In den der Forschungsabteilung gegebenen Richtlinien hieß es dabei unter anderem: «Unser Ziel ist nicht, ein Material zu fabrizieren mit den zum Teil mangelhaften Eigenschaften des Naturkautschuks. Wir suchen einen Kunststoff, der möglichst überall dort eingesetzt werden kann, wo das Naturprodukt versagt.»

Bereits 1927 gelang es NIEWLAND, aus Acetylen Monovinylacetylen herzustellen. Später wandelte man dieses Produkt durch Salzsäureanlagerung in 2-Chloro-1,3-butadien um, welches sich zu einem kautschukähnlichen Körper, dem «Du Prene» polymerisieren ließ.



Im Jahre 1931 wurde die Fabrikation aufgenommen. Seit 1936 heißt Polychloropren nicht mehr «Du Prene», sondern «Neoprene». Die Produktion steigerte sich während des Krieges rapid von 6000 Tonnen im Jahre 1941 auf 57000 Tonnen im Jahre 1944. Die in den der amerikanischen Regierung gehörenden Werken fabrizierten Neoprene werden unter der Bezeichnung GR-M und GR-M 10, das heißt «Government Rubber Monovinylacetylenderivat», in den Handel gebracht. Sie sind identisch mit den Du-Pont-Neoprenen GN und GNA.

2. **Besondere Eigenschaften von Neoprene-Vulkanisaten.** «Du Prene» kostete im Jahre 1931 \$ 1.05/lbs, während für Naturkautschuk nur \$ 0.20—0.30/lbs bezahlt wurde. Trotzdem konnte sich Neoprene seiner qualitativen Vorteile wegen durchsetzen. Diese besonderen Eigenschaften sind:

Widerstandsfähigkeit gegen Öle und Fette; gegen die meisten anorganischen Säuren und Salze; keine Beeinflussung durch Sauerstoff, Ozon und Sonnenlicht; ziemliche Hitzebeständigkeit; hoher Flammpunkt (Feuer erlischt, wenn die Flamme entfernt wird); geringe Gasdurchlässigkeit; gute Biege- und Bruchfestigkeiten und große Dämpfung von Vibrationen. Bewährte Anwendungsbeispiele, welche sich aus diesen Eigenschaften ergeben, sind: Tankauskleidungen, Kabelmäntel, Fensterdichtungen, Schläuche, meteorologische Ballone (mit zehnjähriger Garantie!),

Zündkabel, Minenkabel, Treibriemen und Schaumgummikissen.

3. **Die Neoprene-Trockentypen.** GR-M und GR-M 10 sind die allgemein verwendbaren Qualitäten, welche ein Thiuramsulfid als Stabilisator enthalten. GR-M wird im Verlaufe der Lagerung weich, so daß beim Verarbeiten auf Walze und Kalandr Kleben eintritt. Um diesen Übelstand zu vermindern, wurde GR-M 10 geschaffen. GR-M 10 ist GR-M mit einem zusätzlichen Alterungsschutzmittel, welches aber den Nachteil hat, die Vulkanisate zu bräunen. Aus diesem Grunde ist GR-M 10 für helle Artikel unbrauchbar.

Neoprene NC ist eine besonders formbeständige Qualität, welche sich zur Freiheizung dünnwandiger Schläuche eignet. Sie dient aber auch zur Herstellung von Mischungen, die infolge des Füllstoffes so lange Walzzeiten erfordern, daß GR-M oder GR-M 10 zu kleben beginnen. Denselben Effekt erreicht man aber auch durch Zugabe von 15 % Neoprene S zu GR-M oder GR-M 10.

Neoprene KNR ist eine Spezialqualität zur Herstellung von Pasten und Gummilösungen mit sehr wenig Lösungsmitteln. Diese dienen zum Auskleiden von Tanks für die chemische Industrie, zum Überziehen von Säureventilatoren, Rührwerken, Drahtgeflechten usw. Das Auftragen der Pasten erfolgt mit Spachtel oder Kelle, während die Lösungen durch Spritzen oder Tauchen angewendet werden. Weiche Druckrollen stellt man nach dem Gießverfahren, ähnlich den Leim-Glycerinwalzen, her.

Neoprene CG eignet sich in erster Linie für Klebstoffe, welche ohne Vulkanisation infolge Kristallisation verhärtet und abbinden. Durch vorsichtiges Erwärmen mit Heißluft oder Infrarotlicht werden CG-Filme wieder klebrig. Lösungen aus CG finden hauptsächlich im Schuhmacher-gewerbe Verwendung. In Mischung mit Phenollarzen erhält man Klebstoffe, welche, ohne zu vulkanisieren, Glas, Metalle, Kunststoffe, Holz, Kautschuk usw. zusammenkleben.

Neoprene AC dient dem gleichen Verwendungszweck wie CG. Es gibt aber viskosere Lösungen und verfärbt sich beim Lagern und im Kontakt mit Eisen nicht.

Neoprene FR ist besonders kältefest, hat aber einen unangenehmen Geruch.

Neoprene S dient speziell zur Herstellung von Crêpe-Sohlen.

4. **Neoprene Latices** sind alkalische Dispersionen von Polychloropren. Die Mischungs- und Verarbeitungstechnik ist derjenigen von Naturlatex sozusagen gleich. Diese Latices dienen hauptsächlich zur Herstellung von Schwammgummi, gestrichenen Geweben, Klebstoffen für die Schuhindustrie und ölfesten Papieren. Auch hier sind wie bei den Trockentypen dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßte Spezialqualitäten im Handel.

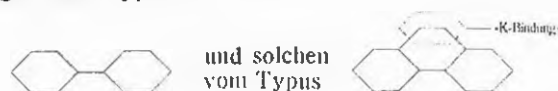
R. HERZOG

Naturforschende Gesellschaft Bern

Außerordentliche Sitzung vom 15. Dezember 1947

J. T. RANDALL (London), *Recent work in biophysics*

Die moderne Physik befaßt sich, in Zusammenarbeit mit andern Disziplinen, z. B. mit den Zusammenhängen der röntgenspektrographischen Unterschiede zwischen Verbindungen vom Typus



und der biologischen Funktion und Auswirkung (Krebs-erregung). Durch die englische biophysikalische Forschung,

z. B. durch das Physics Department des King's College der Universität London, wurden die großen und flachen Zellen von Amphibiengewebe als besonders geeignetes Untersuchungsmaterial erkannt. Die Chromosomen sind von beträchtlicher Größe

Hühnchen	2 μ
Mäuse	8 μ
Krallenfrosch	10--15 μ
Frosch	20--30 μ
Wassermolch	30--40 μ

Die englische Biophysik arbeitet u. a. mit dem Plasmenkontrastmikroskop, mit dem UV-Reflexionsmikroskop und dem Elektronenmikroskop. Sie studiert die Zubehilfenahme von Ultraschall hoher Intensität auf die Spaltung großer Moleküle in polymeren Systemen und von Chromosomen in lebenden Zellen. Wegen ihrer Verbundenheit mit den Vorgängen bei der Zellteilung wurden die mechanischen Eigenschaften der Gele untersucht.

Mikrokinematographische Aufnahmen zeigten die Ergebnisse der modernen biophysikalischen Forschung.

E. BAUMGARTNER

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Encyclopedia of Chemical Technologie. Von KIRK und OTTNER. 10 Bände im Lexikonformat. 1. Band 95 Fr. + Wust. Vertrieb für die Schweiz: Wepf & Co., Basel. -- Ein Nachschlagewerk in der Art des «Ullmann», aber großzügiger angelegt als dieser. Ganze Industriezweige, wie «Alkalien und Chlor», «Carbonsäuren», «Klebstoffe», «Alkaloide», «Antirachinonfarbstoffe», um nur diese wenigen aufs Geratewohl herauszunehmen, sind im Zusammenhang behandelt und unter einem Stichwort untergebracht. Diese Artikel enthalten außer den rein technologischen Angaben auch Produktionsstatistiken, Hinweise auf Zusammenhänge mit anderen Industriezweigen und vor allen Dingen Literaturübersichten. Sie sind nicht nur zum Nachschlagen berechnet. Dieser Vorteil der guten Lesbarkeit ist mit der Notwendigkeit, Einzelprodukte durch zweimaliges Nachschlagen zu finden, nicht zu teuer erkauft. Andererseits zwingt auch das Nebeneinanderbestehen verschiedener Nomenklaturen: Technische Bezeichnung, Geister Namen, Nomenklatur der «Chemical Abstracts» usw. zu zahlreichen Hinweisen.

Die einzelnen Artikel sind gezeichnet. Das Mitarbeiterverzeichnis des bislang allein erschienenen ersten Bandes weist fast hundert Namen auf, darunter recht bekannte. Die große Mehrzahl davon gehören der Technik an, die Minderheit sind Hochschullehrer. Inhaltlich ist das Hauptgewicht auf technische Belange gelegt, theoretische Fragen sind nur kurz behandelt.

Bemerkenswert ist die Promptheit, mit welcher Neuerscheinungen berücksichtigt worden sind. So ist Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4 bereits behandelt, welches im Frühjahr 1947 erstmals in der Literatur beschrieben worden ist.

E. HERZOG

Quantitative organische Mikroanalyse. Von F. PREGL und H. ROTH. 5. Auflage, 317 Seiten mit 80 Abbildungen. Verlag Julius Springer, Wien 1947. Gebunden Fr. 32.—. — Die vorliegende fünfte Auflage des klassischen Lehrbuches der organischen Mikroanalyse ist die zweite, seit dem Tode des Vaters der organischen Mikroanalyse, FRITZ PREGL, von seinem Schüler und Mitarbeiter HUBERT ROTH herausgegebene Neubearbeitung. Sinn und Bestreben PREGLS, erst dann eine Methode in seinem Werk aufzunehmen, wenn sie sich in der Vielfältigkeit der Praxis, und zwar im Hochschul- wie im Industrielaboratorium, auf das sicherste bewährte, ist vom Verfasser gewahrt und weiterverfolgt worden. Die ersten Seiten orientieren über Bau und Prinzip verschiedener mikrochemischer Waagen, sie erläutern die Wägetechnik und legen die Wartung der Waage fest. Es folgen in einem ersten Abschnitt die Bestimmung der einzelnen Elemente und dazu die Bestimmung der Metalle in organischen Verbindungen. Der zweite Abschnitt behandelt die Methoden zur Bestimmung genereller Gruppen. Der

dritte und letzte Hauptabschnitt beschreibt Methoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten. Im Vergleich mit der vierten Auflage ist festzuhalten, daß Überholtes und Weggelassenes in dem erweiterten Abschnitt über Geschichtliches und Allgemeines der jeweiligen Kapitel vermerkt wurde. Es finden sich auch verbesserte Methoden, und verschiedene neue Verfahren wurden aufgenommen; u. a. ist neu die Sauerstoffbestimmung von J. UNTERZAUCHER nach dem Procedere von M. SCHÜTZE. Diese blindwertfreie Methode eignet sich auch zur Spuren-Sauerstoffbestimmung. Das Problem der Sauerstoffbestimmung darf nun als gelöst gelten; der Sauerstoff ist hierdurch direkt bestimmbar, man braucht ihn nicht mehr unter Nachweis der An- oder Abwesenheit anderer Elemente aus der Differenz zu ermitteln. Die Totalanalyse jedes Naturproduktes unbekannter Konstitution ist auf mikroanalytischem Wege somit möglich. Der Unterabschnitt «Die maßanalytische Bestimmung des Stickstoffes» lehrt uns nebst einem neuen «Mikro-KJELDahl» mit einer vom Verfasser entwickelten Apparatur auch eine Bestimmung des Stickstoffes durch Hydrierung nach H. TER MEULEN und J. HESLINGA von A. LACOUR kennen. Der die Schwefelbestimmung umfassende Teil erfuhr eine Erweiterung durch die moderne, aber schon vielerorts als vorzüglich gewertete maßanalytische Schnellbestimmung nach W. ZIMMERMANN. Diese auf der VOHL'schen Nachweisreaktion für Schwefel basierende Methode stellt einen bedeutenden Fortschritt in der Mikroanalyse dar. Sie ist, ausgenommen bei Anwesenheit von Selen, universell auf organische und anorganische Substanzen anwendbar, und zwar unabhängig von der Bindungsart des Schwefels. Zur gravimetrischen Phosphorbestimmung ist eine kolorimetrische Methode von H. ROTH hinzugekommen, auch die Bestimmung des Quecksilbers nach M. BOETIUS darf als eine Ergänzung von großem Wert gelten; eine zeitsparende Methoxylbestimmung findet sich in der argentometrischen Bestimmung nach K. BÜRGER und F. BALAZ. Durch das Auffinden neuer Lösungsmittel hat die Molekulargewichtsbestimmung aus der Schmelzpunktniedrigung vermehrte Anwendungsmöglichkeit gewonnen. In diesem Zusammenhang dürfte erwähnt werden, daß der Verfasser eine zwei Doppelseiten umfassende Tabelle über geeignete Lösungsmittel mit ihrem Schmelzpunkt und der zu erwartenden kryoskopischen Konstante zusammen mit Hinweisen auf Anwendung und Darstellung neu aufgenommen hat. Die Arbeiten des Verfassers und seiner Fachkollegen geben Zeugnis über die Fortentwicklung von PREGLS Grundschule und daher ist diese ganz im Sinn und Geist des Begründers der Mikroanalyse gehaltene und dabei alle wesentlichen neuen Fortschritte berücksichtigende Neuauflage ein unentbehrliches Nachschlagewerk für den Mikroanalytiker und wird auch den forschenden Chemiker interessieren.

A. PEISKER

Tabellen (mit Logarithmen) für Chemiker und Physiker für theoretische und praktische Arbeiten. Von M. LÜRRI. 231 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1948. Kunstlederband Fr. 18.—. — Den «Küster» der Schweiz kann man das handliche Taschenbuch mit Griffregister nennen, das auffallend klar und sehr übersichtlich angeordnet ist. Es weicht jedoch in verschiedener Hinsicht vom «Küster» ab und ergänzt ihn, und der Druck ist leichter lesbar als beim «Küster», so daß sich das neue Taschenbuch rasch einführen dürfte.
H. MOHLER

Der Begriff der Helligkeit. Studien über seine Wandlung und Formung. Von H. KÖNIG. 191 Seiten. Editions du Griffon, Neuchâtel 1947. Gebunden Fr. 19.80. — HANS KÖNIG, Vize-Direktor des eidgenössischen Amtes für Maß und Gewicht, Professor an der Universität Bern, legt ein von großer Sachkenntnis und reicher Erfahrung zeugendes Buch vor, das für jeden Praktiker oder Theoretiker, der sich mit irgendeinem Teil der Photometrie befaßt, von großem Wert ist. Es ist ein sehr originelles Buch und muß erarbeitet werden. Die Mühe lohnt sich aber, denn es ist ideenreich.
H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

Werkstoffe für die chemische Industrie Matières de construction pour les industries chimiques

66.017 . . . : 666.1 . . . *Glas.* J. R. BLIZARD, Ind. Eng. Chem. **39**, 1215—8 (1947). — Die hohe Widerstandsfähigkeit von Glas gegenüber beinahe allen Chemikalien (mit Ausnahme von HF sowie heißen, konzentrierten Lösungen von Alkalien und H_3PO_4) wird schon lange durch Verwendung emaillierter Gefäße ausgewertet. In den letzten Jahren wurden aber sowohl Röhren als auch Apparate in größerem Ausmaß auch aus Borsiliciumgläsern (Typ «Pyrex») hergestellt. Diese Borsiliciumgläser zeichnen sich durch einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten (etwa $\frac{1}{2}$ desjenigen von Fensterglas) und durch hohe Schürffestigkeit ihrer Oberfläche aus. Neue Vorrichtungen für das Zusammenschmelzen von Glasröhren erleichtern die Montage der Apparaturen auf dem Platze. Sehr widerstandsfähig gegen raschen Temperaturwechsel sind auch Gläser mit hohem SiO_2 -Gehalt («Vigor»). Ihre Eigenschaften sind etwa die gleichen wie die von Quarz, was nicht verwunderlich ist, da ihr SiO_2 -Gehalt bis zu 96% beträgt. Mit Glaswolle als Füllmaterial für Destillier- und Adsorptionskolonnen wurden gute Resultate erhalten. Glasfiltertücher werden vorteilhaft für stark saure oder schwach alkalische Flüssigkeiten verwendet. Wie Glaswolle, so dient auch Glasschaum als Isoliermaterial; dieser wird auch als Schwimmkörper verwendet.
CH. SCHWEIZER

66.017 . . . : 666.6 . . . *Chemisches Steinzeug.* F. E. HERSTEIN, Ind. Eng. Chem. **39**, 1254—6 (1947). — Steinzeug hat die gleiche Widerstandsfähigkeit wie Glas (und Porzellan). Außerdem eignet es sich auch für die Herstellung von hochdimensionierten Apparaturen. Dazu kommen noch die Möglichkeit recht komplizierter Formgebung und eine beachtliche mechanische Festigkeit, die allerdings mit hoher Zerbrechlichkeit gepaart ist. Bei normalem Steinzeug läßt auch die Beständigkeit gegen plötzliche Temperaturschwankungen zu wünschen übrig, doch konnte dieser Fehler im wesentlichen durch verschiedene Zuschläge (Metalle, Halbmetalle oder deren Verbindungen) behoben werden. Trotz seiner Zerbrechlichkeit können aus Steinzeug bekanntlich sowohl Pumpen als auch Exhaustoren sowie Wärmeaustauscher (zur Abkühlung von heißem, nassem CI) und Absorptions- und Reaktionsrührer gemacht werden. Kessel und Reaktionsgefäße können mit Rührern und Deckeln aus Steinzeug ausgestattet werden. Filterplatten und Nutschen werden ebenfalls in diesem Material angefertigt; diese haben bis zu 90 cm Durchmesser. Apparaturen, die zu groß sind, um in einem Stück hergestellt zu werden, kann man mit Steinzeug auskleiden. Verwendung findet Steinzeug auch in der elektrochemischen Industrie, namentlich bei der Gewinnung von Cl und H_2O_2 , sowie für

Elektrolysezellen, poröse Diaphragmen und ferner für Destillier- und Kondensierkolonnen. Bedeutend ist dieses Material auch für die pharmazeutische Industrie, namentlich wenn auch die geringste Verunreinigung vermieden werden muß. Gering ist die Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie.
CH. SCHWEIZER

66.017 . . . : 666.7 . . . *Feuerfeste Massen.* R. E. BIRCH, Ind. Eng. Chem. **39**, 1238—42 (1947). — Die Produktion an feuerfesten Materialien besteht zu 75% aus Schamotteprodukten und etwa 20% Silicasteinen. Daneben spielen Magnesit, Forsterit, Siliciumcarbid-, Graphit-, Kohle- und verschiedene andere Produkte eine wichtige Rolle. Die Verwendung hochgereinigter Oxyde hat trotz ihres hohen Preises an Bedeutung gewonnen. Eine neue Verwendung haben die feuerfesten Materialien in den Atomöfen gefunden. Auf der Grenze zwischen Porzellan und feuerfesten Materialien hat außerdem eine interessante Bewegung eingesetzt für die Entwicklung von keramischen Teilen für Gasturbinen, um eine wirtschaftlichere Arbeitsweise bei Temperaturen zu erreichen, für welche Metalle nicht mehr geeignet sind.
CH. SCHWEIZER

66.017 . . . : 666.7 . . . *Kohlenstoff und Graphit.* C. E. FORD, Ind. Eng. Chem. **39**, 1202—4 (1947). — Neben der großen Bedeutung, die dem Graphit als Moderator für «Atomöfen» zukommt, haben Kohle und Graphit wegen ihrer Beständigkeit gegen chemische Einflüsse auch ihre Rolle als Werkstoffe der chemischen Industrie beibehalten. Mit säurebeständigen Harzen, namentlich Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, werden sie heute zu Röhren, Ventilen und Ausrüstungsgegenständen verformt. Ein mit Furanharz imprägnierter Graphit findet unter dem Namen «Karbath» namentlich als Konstruktionsmaterial in einigen HCl-Fabriken Verwendung. Kürzlich wurde aus diesem Material auch eine Zentrifugalpumpe für korrodierende Flüssigkeiten konstruiert. Die aus Kohlen und Graphit erhaltenen korrosionsbeständigen Werkstoffe können in gewöhnliche oder durchlässige, in hochporöse oder hochdurchlässige und in undurchlässige eingeteilt werden. Diese Hauptklassen werden näher besprochen.
CH. SCHWEIZER

66.017 . . . : 669.1 . . . *Eisen, gewöhnlicher Stahl und niedrige Stahllegierungen.* R. B. MEARS, S. C. SNYDER, Ind. Eng. Chem. **39**, 1219—24 (1947). — Eisen und im besonderen Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt ist immer noch unser wichtigster Werkstoff. Andere Materialien werden sozusagen nur dort angewendet, wo Stahl ungeeignet ist. Seine Vorteile sind die Vielseitigkeit seiner Eigenschaften, seine leichte Bearbeitbarkeit und sein Preis, der gewöhnlich unter dem der andern Werkstoffe steht. Es werden folgende, in den letzten zehn Jahren erzielten Fortschritte besprochen: 1. die Verwendung von Fe- und Stahl-

konstruktionen für neue chemische Produkte oder Verfahren; 2. die Anwendung von Schutzmaßnahmen, um ältere Anwendungen von Fe- und Stahlkonstruktionen besser anwendbar oder für neuere Zwecke verwendbar zu machen; 3. die Verwendung neuer oder modifizierter Fe- oder Stahllegierungen für bekannte oder neue Zwecke; 4. Abänderung von Entwurf und Konstruktion bekannter Apparaturen, um eine befriedigendere Anwendung von Fe und Stahl zu ermöglichen. Bekanntlich werden ja ungeschützte Stahloberflächen praktisch von allen verdünnten Säuren, ja selbst von der Feuchtigkeit der Luft, angegriffen. Dagegen wird sowohl Stahl als auch Guß- und Schmiedeeisen zur Handhabung alkalischer oder neutraler Lösungen (z. B. in der Petroleum- und Kohleenteerindustrie) verwendet. Bei höherer Temperatur können die Eisenmetalle allerdings von Alkalien angegriffen werden. Unter gewissen Bedingungen ist Stahl auch gegen Säuren beständig, z. B. gegen kalte, konzentrierte H_2SO_4 und ein Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4 , wenn dieses Gemisch nicht mehr als 25% Wasser enthält. In manchen Fällen zeigt Schmiedeeisen eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit, was wahrscheinlich auf den Einschluss von Schlackenbestandteilen zurückzuführen ist. So werden z. B. schmiedeeiserne Röhren oft dort verwendet, wo sich Stahl oder Gußeisen als ungeeignet erwiesen haben. Gußeisen wird seinerseits von H_2SO_4 und Alkalien etwas weniger gut angegriffen als Stahl. Gußeiserne Apparaturen sind also dort vorzuziehen, wo ihr höheres Gewicht und ihre höhere Brüchigkeit keine Rolle spielen.

CH. SCHWEIZER

66.017. . . . : 669.1 . . . *Rostfreier Stahl und andere Eisenlegierungen*. M. H. BROWN, W. B. DELONG, Ind. Eng. Chem. **39**, 1248-54 (1947). — Rostfreier Stahl gehört bekanntlich zu den bevorzugten Werkstoffen der chemischen Industrie. Er kann wie gewöhnlicher Stahl verarbeitet und geschweißt sowie auch geschmiedet oder gegossen werden. Er widersteht organischen Säuren und HNO_3 in allen Konzentrationen. Während er früher meistens 18% Cr und 8% Ni enthielt, wurde während des Krieges eine ganze Anzahl anderer Zusammensetzungen ausprobiert. Heute bewegen sich die Zusätze vorzugsweise zwischen 17,50 bis 19,00% Cr, 13,0-14,5% Ni, 2,0-2,5% Mo, 0,50-0,90 Columbium sowie einem Minimalgehalt von 1,50% Mn und einem Maximalgehalt von 0,75% Si und 0,07% C. Wegen Mangel an Ni wurde in Deutschland dieses Metall teilweise durch N ersetzt. Es wird berichtet, daß 0,1% N 2-4% Ni und 0,25% N 2,5-6% Ni ersetzen können. Fe-Si-Legierungen mit einem Si-Gehalt von etwa 14% (mit oder ohne etwa 3% Mo) sind immer noch die am meisten gebrauchten säurebeständigen Werkstoffe und werden namentlich zur Handhabung kochender HNO_3 bevorzugt. Sie haben aber schlechte physikalische Eigenschaften und können nicht geschmiedet oder geschweißt werden; in gegossener Form sind sie auch etwas brüchiger als gewöhnliches Gußeisen. Außer über austenitischen (unmagnetischen), rostfreien Stahl wird auch über austenitisches Gußeisen (13-36% Ni, außerdem manchmal noch bis zu 8% Cu, 6% Cr oder 6% Si, oder Kombination dieser Elemente bis zu einem Gesamtgehalt von 12%), das billiger zu stehen kommt, und austenitisches Manganstahl (11-14% Mn und etwa 1% C) berichtet. Dieser zeichnet sich durch geringe Abnutzung und hohe Stoßfestigkeit aus.

CH. SCHWEIZER

66.017. . . . : 669.24 . . . *Nickel und Nickellegierungen mit hohem Nickelgehalt*. W. Z. FRIEND, Ind. Eng. Chem. **39**, 1228-34 (1947). — Das Nickel kann, wenigstens vom technischen Standpunkt aus, bereits zu den Edelmetallen gezählt werden. Verwendet wird es namentlich wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, einschließlich NH_3 .

Auch mit Ni plattierter Stahl findet aus dem gleichen Grunde Verwendung. Ein großer Teil der Nickellegierungen wurden in den Berichten über Fe und Cu erwähnt. Im vorliegenden Bericht wird nur noch das Ni selbst und seine Legierungen mit über 50% Ni-Gehalt besprochen. Die Zusammensetzung dieser Legierungen ist in einer Tabelle zusammengestellt. Die bekannteste ist wohl das Monelmetall mit 67% Ni und 30% Cu, die besonders für die Lebensmittelindustrie von Bedeutung ist. Für Fälle, in denen die mechanischen Eigenschaften der Si-Fe-Legierungen nicht befriedigen, werden Legierungen aus 63% Ni — 32% Mo (Chlorimet 2) und 60% Ni — 18% Mo — 18% Cr (Chlorimet 3) vorgeschlagen. Beide enthalten im Maximum noch 3% Fe sowie je 1% Si und Mn. Ihr Handelsname deutet auf die hohe Chlorbeständigkeit hin. Außer mit nassem Cl und mit HCl lassen sie sich auch mit allen Konzentrationen von H_2SO_4 , Essigsäure, sauren Viscoselösungen, Bleichlösungen und vielen andern Chemikalien zusammenbringen, vorausgesetzt, daß die geeignete von diesen beiden Legierungen ausgesucht wurde. Im allgemeinen wird die Cr-haltige für oxydierende, die nicht Cr-haltige für reduzierende Bedingungen gewählt werden. Ni und seine Legierungen zeichnen sich auch durch gute mechanische Eigenschaften aus. In einer zweiten Tabelle ist die Zusammensetzung von einigen Co-Ni-Legierungen angegeben, die namentlich für die Verwendung bei hohen Temperaturen in Betracht kommen. Der Inhalt dieses Berichtes läßt sich einteilen in: 1. Entwicklung neuer Legierungen oder Verbesserungen alter; 2. Entwicklung in der Fabrikation dieser Legierungen; 3. neue oder erweiterte Anwendungen in der chemischen Industrie.

CH. SCHWEIZER

66.017. . . . : 669.3 . . . *Geschmiedetes Kupfer und Kupferlegierungen*. C. L. BUTOW, Ind. Eng. Chem. **39**, 1204-10 (1947). — Ebenso wie die Korrosionsbeständigkeit des Al wird auch die des Cu durch Bildung einer Oxydhaut erhöht. Es ist gegen Alkalien (ausgenommen NH_3) beständiger als Stahl, auch widersteht es organischen Säuren von nicht zu hoher Konzentration. Ebenso wie von NH_3 wird Cu auch von Aminen angegriffen. Da es sehr leicht Amalgam bildet (und dadurch zerstört wird), ist eine Berührung mit Hg (z. B. aus zerbrochenen Thermometern) zu vermeiden. Es wird zur Herstellung von Kesseln, Destillierapparaten, Wärmeaustauschern, Tanks, Röhren und manchen Reaktionsgefäßen verwendet. Da aber die mechanische Festigkeit reinen Kupfers zu wünschen übrig läßt, zieht man in zahlreichen Fällen Legierungen vor, die gleichzeitig auch korrosionsbeständiger sind. Kupfer- und Kupferlegierungen zeichnen sich außer durch ihre Korrosionsfestigkeit auch durch leichte Verschmiedbarkeit, hohes Leitvermögen für Wärme und Elektrizität sowie gute mechanische Eigenschaften aus. Im vorliegenden Bericht werden Eigenschaften, Verarbeitungsmöglichkeit und die die Korrosion bedingenden Faktoren näher besprochen. Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendung von Cu-Legierungen sind zudem in Tabellen zusammengestellt.

CH. SCHWEIZER

66.017. . . . : 659A/6 *Blei, Zink, Zinn und ihre Legierungen*. G. O. HIERS, Ind. Eng. Chem. **39**, 1224-8 (1947). — Zn dient namentlich zum Verzinken von Fe, um dieses dadurch widerstandsfähiger zu machen. Da während des Krieges Zu zur Herstellung von Munitions-Messing sehr gefragt war, wurde es in der chemischen Industrie teilweise durch Pb ersetzt, um Fe und Stahl zu überziehen. Ebenso traten auch in großem Ausmaß Pb-Legierungen anstelle von Zn-Legierungen. Pb ist ja seit langem für seine große Beständigkeit gegenüber verdünnter H_2SO_4 bekannt, ebenso aber auch für seine mangelnde mechanische Festig-

keit und seine Tendenz zum Kriechen. Während des Krieges wurde in den USA das zinnsparende Elektroverzinnungsverfahren für Blechbüchsen der Konservenindustrie verwendet.
CH. SCHWEIZER

66.017... : 669.71... *Aluminiumlegierungen*. R. H. BROWN, E. D. VERINK jr., Ind. Eng. Chem. **39**, 1198—201 (1947). — Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendung von Al werden besprochen und in Tabellen zusammengefaßt. In der chemischen Industrie schätzt man neben der hohen Korrosionsbeständigkeit (vgl. *Chimia* **1**, 74—6, 1947) auch die leichte Verarbeitbarkeit des Al (Verformbarkeit und Schweißbarkeit) sowie sein leichtes Gewicht (Einfluß auf die Konstruktionskosten), seine hohe Wärmeleitfähigkeit, sein Reflexionsvermögen, die Farblosigkeit seiner Salze (worauf namentlich in der Textil- und Lackindustrie geachtet wird) sowie die mechanische Festigkeit besonders seiner Legierungen. Es neigt auch nicht zur Funkenbildung und vermindert somit die Explosionsgefahr. Es werden auch die plattierten Aluminiumwerkstoffe erwähnt, die durch Überziehen mit einer andern Schicht erhalten werden.
CH. SCHWEIZER

66.017... : 674... *Holz*. A. J. STAMM, Ind. Eng. Chem. **39**, 1256—61 (1947). — Während des letzten Krieges hat Holz als Werkstoff für die chemische Industrie an Bedeutung gewonnen. Es stellt in mancher Beziehung einen idealen Baustoff dar. Es erträgt eine außergewöhnlich hohe Belastung, es ist sehr korrosionsbeständig und besitzt den höchsten Wärmeisolierkoeffizienten aller Baustoffe. Außerdem ist es auch noch außergewöhnlich leicht zu bearbeiten. Seine hauptsächlichsten Nachteile sind, daß es leicht fault, leicht brennt und sowohl zum Schrumpfen als auch zum Quellen neigt. Diese Nachteile können aber durch geeignete Verwendung oder spezielle Behandlung des Holzes zum größten Teil behoben werden.
CH. SCHWEIZER

66.017... : 677... *Faserstoffe*. R. S. CASEY, C. S. GROVE, Ind. Eng. Chem. **39**, 1243—5 (1947). — Während sonst das Aussehen, das Warmhaltevermögen und die Färbbarkeit eine Rolle spielen, kommen bei den in der chemischen Industrie verwendeten, natürlichen organischen und anorganischen sowie künstlichen Faserstoffen mehr ihre Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien sowie ihre Zähigkeit und andere physikalische Eigenschaften in Betracht. Die besprochenen Arbeiten befassen sich namentlich mit den Eigenschaften dieser Materialien, weniger aber mit ihrer Anwendung in der chemischen Industrie.
CH. SCHWEIZER

66.017... : 678... *«Elastomere»*. H. L. FISHER, Ind. Eng. Chem. **39**, 1210—2 (1947). — Unter «Elastomeren» versteht man Substanzen, die, wie Kautschuk, folgende Merkmale aufweisen: 1. hohe elastische Deformierbarkeit (200 bis 1000%), ohne zu zerreißen; 2. hohe Energiespeicherung im ausgezogenen Zustand (geringer Hysterieverlust); 3.

Dauerhaftigkeit auch bei wiederholten Streckungen; 4. gute Scheuerfestigkeit; 5. gutes, elektrisches Isoliervermögen; 6. beachtenswerte Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien; 7. geringe bis hohe Undurchlässigkeit für Feuchtigkeit und Gase; 8. jede gewünschte Härte, Farbe und Form; 9. niedriges spezifisches Gewicht (0,93 für natürlichen Kautschuk). Diese Eigenschaften können in weitgehendstem Maße abgewandelt werden, so daß heute Elastomere für beinahe alle Verwendungsmöglichkeiten hergestellt werden. Sie dienen namentlich zum Auskleiden von Behältern und Leitungen. Eine solche Verwendung hat z. B. natürlicher Kautschuk in der HCl-Industrie gefunden. Thiokol zeichnet sich durch geringe Quellbarkeit gegenüber Benzin, Fetten und Ölen aus. Auch Neopren fand verschiedene Anwendungen, trotz seines mehrfach höheren Preises gegenüber natürlichen Kautschuk. Auch neuere Produkte, wie Siliciumkautschuk usw., werden besprochen.
CH. SCHWEIZER

66.017... : 678.4... *Hartgummi*. F. S. MALM, Ind. Eng. Chem. **39**, 1243—8 (1947). — Es wird die umfangreiche Literatur über Hartgummi besprochen. Dieser hat während des Krieges eine Rolle gespielt.
CH. SCHWEIZER

66.017... : 679.5... *Kunststoffe*. G. M. KLINE, Ind. Eng. Chem. **39**, 1234—8 (1947). — Die Verwendungsmöglichkeiten von Tetrafluoräthylen-, Äthylen-, Styrol-, Vinyl- und Furan-Polymerisaten sowie von Si-Harzen, Resorcin-Formaldehyd-Kondensaten und ungesättigten Polyestern werden besprochen. Kunststoffe finden im chemischen Apparatebau bereits seit einer Reihe von Jahren wegen ihrer Beständigkeit gegen stark korrodierende Säuren und Alkalien Verwendung. In der Textilindustrie wird außerdem die Zähigkeit dieser Materialien geschätzt. Gewisse Methylmethacrylate sind durchsichtig und können deshalb als Schaugläser usw. dienen. Mit Asbest als Füllmittel wurden Asbest-Harz-Massen («Haved») hergestellt. Zuerst wurden für diesen Zweck Phenol-Harze verwendet, die Produkte ergeben, welche hauptsächlich gegen verdünnte, nicht-oxidierende Säuren widerstandsfähig sind. Später fand man, daß bei Verwendung von Furan-Harzen ein Material von hoher Beständigkeit gegen starke Alkalien und organische Lösungsmittel erhalten wird. Die Asbest-Harz-Materialien werden zur Herstellung von Tanks, Röhren, Wasch- und Fraktioniertürmen, Saugfiltern, Dunstabzügen und vielen speziellen Bestandteilen verwendet. Vinylharze, Isobutyl- und Äthylenpolymerisate sowie Phenol-Harze gehören zu den Materialien, die zum Auskleiden von Tanks dienen. Tankwagen mit gehärteten Auskleidungen aus Phenolharzen dienen zum Transport von Formaldehyd, Latex, Nylonzwischenprodukten, H₂SO₄ usw. Ein Vinylidenchlorid-Polymerisat («Saran») wird auf Röhren verarbeitet, die für Wasser, Chloralkalibleichlösungen, Schmieröl und andere Flüssigkeiten verwendet werden. Phenolharze werden zu den verschiedensten Formstücken verarbeitet.
CH. SCHWEIZER

Economie Wirtschaft Economia

Die bituminösen Schiefer der Schweiz

Im Rahmen der vom Bureau für Bergbau während des zweiten Weltkrieges durchgeführten bergmännischen Untersuchungen erfuhren auch die Vorkommen von bituminösen Schiefen in unserem Lande eine eingehende Darstellung. In dem kürzlich bei Kümmerly & Frey, Bern, erschienenen Werke «Erdölgeologische Untersuchungen in

der Schweiz» (I. Teil) behandelt der Geologe E. RICKENBACH die Rapporte über Vorkommen von bituminösen Schiefen.

1. Die bituminösen Schiefer des Mont-Terri-Gebietes (Bernser Jura)

Neue Funde bituminöser Liasschiefer im Kern der Mont-Terri-Antiklinale veranlaßten das Büro für Bergbau, den

Geologen P. KALTERBORN mit einer genauen Untersuchung dieses Gebietes zu betrauen. Die sogenannten Posidonien-schiefer sind durch Bänke von bituminösem Kalk unterteilt; sie besitzen eine Mächtigkeit von 70–80 m. Die Mergelschiefer sind geruchlos und entwickeln erst im Feuer einen asphaltteerartigen Geruch.

Bei der Bestimmung des Bitumengehaltes ergab sich aus 22 Schieferproben eine mittlere Ölausbeute von 4,16 % oder 41,6 kg Öl pro Tonne lufttrockenen Schiefers. Ein Vergleich mit den deutschen und französischen Posidonien-schiefern zeigt, daß die schweizerischen bitumenärmer sind. Da das Bitumen sehr fest an das tonige Sediment gebunden ist, läßt es sich in größerem Umfange nur durch Erhitzen lösen, wobei leider die hochwertigen Bitumenmoleküle in leichterbewegliche, flüssige oder gasförmige Moleküle aufgespalten werden. Die Destillation bedingt also eine weitgehende Zerstörung und Umwandlung der ursprünglichen Substanz und damit möglicherweise wertvoller Bestandteile.

Bei einem Schwelversuch mit überhitztem Wasserdampf ergab sich bei einer Schweldauer von 5 Stunden überraschenderweise eine Ölausbeute von nur 2,8 %, eine Gasausbeute von 0,9 %. Das Schwelöl besitzt mit 0,942 ein auffallend hohes spezifisches Gewicht, das auf einen hohen Aromatgehalt hinweist. Die fraktionierte Destillation lieferte

von etwa 80	200° C	26,5 Gewichtsprozent benzinarziges Destillat,
von 200	300° C	40,7 Gewichtsprozent gasölarziges Destillat,
über 300° C		32,8 Gewichtsprozent teerartiges Destillat.

Der Schwefelgehalt des filtrierte Öls betrug im Mittel 4,8 %; sein oberer Heizwert wurde zu 9840 kcal/kg bestimmt.

Was die wirtschaftliche Bedeutung des Posidonien-schiefer-Vorkommens betrifft, so ergibt sich unter der Voraussetzung eines Tagbaues bis in 10 m Tiefe ein Vorrat von ca. 1 Million Tonnen mit einer Ausbeute von ca. 100 000 Tonnen Öl. Wegen Schluffüberdeckung kann jedoch nur ein Teil der Schiefer abgebaut werden.

Das durch Verschwelung gewonnene Rohöl könnte als Zusatz zu Heizöl Verwendung finden. Seine niedrigste Fraktion könnte nach Entfernung der harzbildenden Substanzen als Motorentreibstoff, die höheren als Zusatz zu Heizöl gebraucht werden. Das Gas ist ein gutes Heizgas.

Ungeprüft bleibt die Frage, ob es möglich ist, durch Anwendung geeigneter Verfahren die im Schiefer enthaltenen komplexen Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen in einer Form zu gewinnen, die sich als Ausgangsstoff für die Herstellung hochwertiger pharmazeutischer und anderer Spezialprodukte verwenden läßt. Es müßte darnach getrachtet werden, die Überführung des festen Polybitumens in destillierbare oder extrahierbare Substanzen so zu vernehen, daß der Abbau der komplexen Moleküle nicht bis zur Zerstörung der für den genannten Zweck geeigneten Verbindungen geht.

Der Schwelrückstand kommt, wie Versuche mit Schiefen vom Mont Terri in Schweden zeigen, als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Leichtbeton-Baustein in Frage.

Ob eine Ausbeutung der Posidonien-schiefer des Mont Terri wirtschaftlich gestaltet werden kann, hängt also davon ab, ob eine genügende Nachfrage nach den Produkten der Schieferschmelzung besteht, und ob der dafür erzielte Preis die hohen Anlage-, Gewinnungs- und Verarbeitungskosten zu decken vermag.

2. Die bituminösen Schiefer von Meride und Arogno (Tessin)

Im untersten Teil der Sedimentplatte des *San Giorgio* am Luganer See befindet sich eine Zone bituminöser Schiefer, welche auf schweizerischer Seite in der Grube von *Serpiano* zur Ausbeutung gelangt. Der Schiefer wird in einer Destillationsanlage auf *Sauriol*, ein ichthyolähnliches Produkt, verarbeitet.

Ein Subventionsgesuch zur Gewinnung und Verarbeitung der Schiefer von Meride auf Treibstoff bot Veranlassung, das Vorkommen und seine Verwertung einer näheren Prüfung zu unterziehen. Es zeigte sich bald, daß der Meride-schiefer auf Heizöl wirtschaftlich nicht verarbeitet werden konnte. Trotzdem wurde im Jahre 1942 eine Ausbeutungsgesellschaft, die *Inol S. A.* mit einem Kapital von 500 000 Franken gegründet, welche eine Destillationsanlage baute. Zu einer Ausbeutung der bituminösen Schiefer ist es jedoch, abgesehen von einem oberflächlichen Schürfrversuch, nicht gekommen.

Zur Abklärung der Frage, ob eine Verarbeitung des Bitumens auf Treibstoffe während des Krieges wirtschaftlich möglich sei, wurden bei der *EMPA* eingehende Untersuchungen vorgenommen.

Die Tieftemperatur-Verschwelung ergab als Ausbeute je einer Tonne Schiefer

103 kg Schieferöl,
26 kg Schwelwasser,
52 Nm ³ Gas (H ₂ S- und CO ₂ -frei mit einem untern Heizwert von 6120 kcal/Nm ³).

Die fraktionierte Destillation des Schieferöls lieferte

bis 200° C	siedende Anteile: 20,0 Gewichtsprozent	= 25,4 Liter
von 200–360° C	siedende Anteile: 43,7 Gewichtsprozent	= 48,7 Liter
über 360° C	siedende Anteile: 36,3 Gewichtsprozent	= 36,9 Liter

Viskosität und Stockpunkt des Öls liegen günstig, der Flammpunkt dagegen für die Verwendung des Öls als Heizöl I oder II oder als Dieselöl infolge Anwesenheit ziemlich leichtflüchtiger, zwischen 100 und 200° C siedender Anteile etwas zu tief. Infolge des tiefen Anilinpunktes ließe sich das Öl nur unter Zusatz zündwilliger Stoffe als Treibstoff für schnelllaufende Dieselmotoren verwenden.

Die Hochtemperatur-Destillation zeigte bei einer Endtemperatur von 850° C eine dreimal so hohe Gasausbeute wie bei der Tieftemperatur-Verschwelung, doch geht die Steigerung auf Kosten des Heizwertes.

Krackversuche mit rohem Schieferöl ergaben pro 100 g Öl 45,8 l Ölgas mit einem untern Heizwert von 7430 kcal/m³. Die sogenannte Effektzahl liegt bei 373 recht niedrig.

Aus der Gasausbeute bei der Entgasung bis 850° C und der Ölgasausbeute aus den Crackversuchen errechnet sich eine mögliche gesamte Gasausbeute je Tonne Schiefer von 193 Nm³ H₂S- und CO₂-freiem Gas mit einem untern Heizwert von 5370 kcal/Nm³.

Im Hinblick auf eine Ausbeutung der bituminösen Schiefer steht ca. 1 km² Abbaufläche zur Verfügung, was einem Vorrat von 1 400 000 Tonnen Schiefer entspricht. Da im technischen Betrieb nur mit einer Ölausbeute von 8 % gerechnet werden kann, ergibt sich auf Grund der Abbau- und Destillationskosten ein Preis pro 100 kg Rohöl, der zehnmal höher ist als der vergleichbare Preis von Heizöl II im Jahre 1939. Daraus erhellt, daß in Friedenszeiten eine Verarbeitung der Schiefer auf Heizöl nicht in Frage kommt. Damit ist allerdings das letzte Wort über den Wert des Vorkommens nicht gesprochen. Bei dem hohen Gehalt des Bitumens an ungesättigten Wasserstoffen und dem hohen Schwefelgehalt ist es nicht ausgeschlossen, daß eine ein-

gehendere Untersuchung die Anwesenheit von für die chemische Industrie wertvollen Ausgangsstoffen in genügender Menge nachzuweisen vermöchte, welche eine Ausbeute trotz der hohen Gewinnungskosten des Rohmaterials gestatten würde.

Ein weiteres Vorkommen bituminöser Schiefer tritt an den Steilhängen des östlichen Luganersees zwischen *Arogno* und *Caprino* auf. Das Bitumen tritt in Bänken im Dolomit auf; es ist dicht und glänzend-schwarz, weshalb es als Kohle in den Handel gebracht worden ist. Ein dilettantisch durchgeführter Abbauversuch der Bitumenlager während des zweiten Weltkrieges brachte keinen wirtschaftlichen Erfolg. Über die Größe der Bitumenvorräte und die Möglichkeit einer wirtschaftlichen Gewinnung des Bitumens gehen die Ansichten der Geologen sehr auseinander.

Die Untersuchung des Bitumens ergab, daß es aus 25 % Kohlenstoff, 27 % flüchtigen Bestandteilen, 37 % Asche, 5 % Schwefel besteht; der untere Heizwert beträgt 4155 cal.

Das aus dem Bitumen bei Destillation bei niedriger Temperatur gewonnene Öl setzt sich in der Hauptsache aus aromatischen Verbindungen mit vielen ungesättigten Körpern zusammen. In entwässertem Zustand wäre es als Dieselöl verwendbar. Aus den hochsiedenden Bestandteilen könnten Schmiermittel geringer Qualität hergestellt werden.

Aus den neuen Forschungen über die bituminösen Schiefer der Schweiz geht hervor, daß unser Land mehrere ansehnliche Bitumenvorkommen von geringem Gehalt besitzt, die beim heutigen Stande der Technik und Chemie wirtschaftlich nicht verwertet werden können. Indessen besteht die Möglichkeit, daß zufolge technischer Fortschritte und größerer Nachfrage nach den in den Bitumen enthaltenen wertvollen Ausgangsstoffen für die chemische Industrie gewisse Bitumenvorkommen doch einmal zum Abbau und zur Verarbeitung gelangen werden, wie dies seit langem mit den Posidonienschiefen von Deutschland und Frankreich der Fall ist.

J. KOPP

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Erste Hälfte Oktober 1947

Kl. 2 e, Nr. 251064. 24. IV. 46. Composition désinfectante pour terrains de culture. Jean Mayor, Lausanne.

Kl. 8 b, Nr. 251079. 26. VI. 43. Procédé de fabrication de matériaux siliceux et produit obtenu à l'aide de ce procédé. Compagnie Nationale du Bâtiment, Société à Responsabilité Limitée, Villeneuve-St-Georges (Seine-et-Oise, France).

Kl. 8 b, Nr. 251080. 28. VI. 45. Procédé de fabrication de produits céramiques et produit obtenu par ce procédé. Société Française Radio-Électrique, Paris. Priorité: France, 26. X. 43.

Kl. 11 a, Nr. 251083. 16. VIII. 43. Glasschmelzofen. Egyesült Izzólámpa és Villamossági Részvénytársaság, Ujpest bei Budapest. Priorität: Ungarn, 4. IX. 42.

Kl. 18 b, Nr. 251094. 3. V. 44. Verfahren zur Herstellung von Gespinsten aus Viscose. Naanlooze Vennootschap Kunstzijdespinnerij Nyma, Nijmegen (Niederlande). Priorität: Niederlande, 29. VI. 43.

Kl. 24 a, Nr. 251098. 18. IX. 46. Spulrohr für die Aufnahme von Garn zum Färben desselben. Hermann Scheuch, Hünwil; und Emil Eberle, Olten.

Kl. 24 b, Nr. 251099. 8. VIII. 45. Vorrichtung zum Auftragen von Farben auf Textilgewebe. Hans Seligmann-Schürch & Co., Basel.

Kl. 24 b, Nr. 251100. 10. VIII. 45. Vorrichtung zur Herstellung von farbigen Mustern auf Textilgewebe. Hans Seligmann-Schürch & Co., Basel.

Kl. 24 c, Nr. 251101. 2. VI. 43. Verdickungsmittel für in der Textilindustrie zu verwendende Druckfarben, insbesondere zum Bedrucken von leichten Stoffen, und Verfahren zu seiner Herstellung. Frau Jenő Kornis geb. Katalin Despics, Budapest. Priorität: Ungarn, 30. IX. 42.

Kl. 28 c, Nr. 251106. 11. VI. 46. Verfahren zur Konservierung von Milch. Tore Nordenskjöld und Eric Axel Jönsson, beide in Malnö. Priorität: Schweden, 10. XII. 45.

Kl. 29 c, Nr. 251107. 29. VIII. 44. Einrichtung zum Sieben oder Filtrieren. Justin Hurst, Mayfield (Sussex, Großbritannien).

Kl. 29 d, Nr. 251108. 24. XI. 44. Verfahren zum Abscheiden von Schwefelteilchen aus Gasen und Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens. Karl Andermatt, Ing., Zürich-Högg.

Kl. 34 d, Nr. 251109. 1. III. 43. Verfahren zur Entfernung von unangenehmen Geruchs- und Geschmacksstoffen aus Rüben. Karel Cuker, Ing., Chropynne (Tschechoslowakei). Prioritäten: Böhmen und Mähren, 15. V. 46, und Deutsches Reich, 7. VI. 40.

Kl. 34 d, Nr. 251110. 11. II. 47. Verfahren zur Konservierung von geröstetem Kaffee. Kindler & Co., Bern.

Kl. 36 c, Nr. 251111. 28. XI. 45. Verfahren und Vorrichtung zum ununterbrochenen Auslaugen von festen Stoffen. Dr. Egon Böhm, Chemiker, und Technochemie AG., Maschinenfabrik, Zürich.

Kl. 36 g, Nr. 251112. 5. VI. 16. Verfahren zur Durchführung von Pilzgärungen. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 g, Nr. 241113. 19. XI. 46. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von Methanol und höheren Alkoholen. Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano. Priorität: Italien, 11. V. 46.

Kl. 36 ii, Nr. 251115. 31. V. 46. Procédé de purification de l'acide tungstique. Société Anonyme pour les Applications de l'Électricité et des Gaz Rares Etablissements Claude-Paz & Silva, Paris. Priorité: France, 26. V. 44.

Kl. 36 o, Nr. 251116. 15. IV. 42. Verfahren zur Herstellung einer neuen im Ring A substituierten und im Ring C ungesättigten Verbindung der Cyclopentanopolyhydrophenanthren-Reihe. N. V. Organon, Oss (Niederlande).

Kl. 36 o, Nr. 251117. 25. IV. 42. Verfahren zur Herstellung einer im Ring C eine sauerstoffhaltige Gruppe enthaltenden Verbindung der Cyclopentanopolyhydrophenanthren-Reihe. N. V. Organon, Oss (Niederlande).

Kl. 36 o, Nr. 251118. 12. VI. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Acyldicyandiamids. American Cyanamid Company, New York. Priorität: Ver. St. v. A., 30. V. 42.

Kl. 36 o, Nr. 251119. 31. VII. 45. Verfahren zur Herstellung eines Salzes der 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 21. IV. 43.

Kl. 36 o, Nr. 251120. 17. V. 46. Verfahren zur Herstellung von 3,4-Dichlor-1-tetrachlor-äthylbenzol. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 p, Nr. 251121. 5. IV. 46. Procédé de préparation de la pyrazine. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris. Priorités: France, 11. IV. 45 et 22. II. 46.

Kl. 36 p, Nr. 251122. 1. V. 46. Verfahren zur Herstellung heterozyklischer Sechsringverbindungen mit einem Stickstoffatom im Ring. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 25. II. 44.

Kl. 37 b, Nr. 251123. 24. V. 44. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffgemisches. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 37 g, no 251124. 12. IX. 45. Procédé de fabrication d'un produit pour le revêtement d'objets et particulièrement de feuilles de métal, en vue de leur protection. Joseph Sankey & Sons Limited, Bilston (Staffordshire, Grande-Bretagne). Priorité: Grande-Bretagne, 19. IX. 44.

Kl. 37 i, Nr. 251125. 9. VII. 46. Klebstoff und Verfahren zur Herstellung desselben. Chemisches Laboratorium Schunuki, Olten.

Kl. 41, Nr. 251126. 24. XI. 44. Verfahren zur Wärmebehandlung von Kunstkautschuk auf Butadienbasis. Ungarische Gummiwarenfabriks Actiengesellschaft, Budapest. Priorität: Ungarn, 15. XI. 43.

Kl. 41, Nr. 251127. 24. IX. 45. Verfahren zur Herstellung eines starren, thermoelastischen Produktes durch Umsatz von Kautschuk mit Maleinsäureanhydrid. Rubber-Stichting, Delft (Niederlande). Priorität: Niederlande, 29. II. 44.

Kl. 41, Nr. 251128. 21. III. 46. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder mit lederartiger Struktur. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 41, Nr. 251129. 26. IV. 46. Verfahren zur Herstellung einer Preßmasse. Marcel Steck, Zürich.

Kl. 41, Nr. 251130. 27. VI. 46. Plastische Masse. Dr. C. T. Steck, Fabrikant, und Hermann Wiedmer, beide in Zürich.

Cl. 42, no 251131. 13. VII. 45. Procédé de fabrication d'engrais organiques à partir de déchets organiques, et engrais en résultant. Paul Baillod et Georges Boss, Neuchâtel.

Kl. 43, Nr. 251132. 25. IX. 45. Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeit mit Gas und zum Abfüllen und Ausschlecken des Gemisches, insbesondere zur Herstellung von Getränken. A. B. Fürst & Co., Zürich.

Cl. 45 c, no 251133. 7. XII. 45. Procédé de blanchiment de la pulpe de bois mécanique. Buffalo Electro-Chemical Company, Inc., Buffalo (New-York). Priorité: E.-U. d'Am., 10. I. 45.

Cl. 45 c, no 251134. 7. XII. 45. Procédé de blanchiment de la pulpe de bois mécanique. Buffalo Electro-Chemical Company, Inc., Buffalo (New-York). Priorité: E.-U. d'Am., 5. II. 45.

Cl. 67, no 251167. 3. V. 43. Procédé de détermination volumétrique continue de la teneur variable d'un liquide en un corps donné et appareil pour la mise en œuvre de ce procédé. Charles Rivière, Paris. Priorités: France, 26. VI. 39, 21. IV. 42 et 15. IV. 43.

Cl. 67, no 251168. 26. II. 46. Etuve à chauffage par rayons infra-rouges pour la dessiccation de produits. Georges Seurin, Paris. Priorité: France, 5. VI. 45.

Kl. 70, Nr. 251172. 12. VIII. 46. Verfahren und Einrichtung zum Messen der Strahlungsenergie einer Lichtquelle mittels einer photoelektrischen Anordnung. Alfred E. Herzer, Zürich.

Cl. 77, no 251178. 4. VIII. 45. Procédé de fabrication d'aluminium. Reynolds Metals Company, Richmond (Virginie). Priorité: E.-U. d'Am., 4. VIII. 44.

Kl. 79 iii, Nr. 251189. 7. VII. 43. Verfahren zur Herstellung von für die Erzeugung von Sintermetallen geeignetem Eisenpulver. Vogel & Noot Aktiengesellschaft, Warthberg-Mürztal (Steiermark, Österreich). Priorität: Deutsches Reich, 27. VII. 42.

Cl. 96 f, no 251208. 11. XII. 45. Dispositif pour le réglage du débit d'un fluide sous pression. De La Rue Gas Deve-

lopment Limited, Londres. Priorité: Grande-Bretagne, 14. XI. 44.

Kl. 108 e, Nr. 251224. 3. II. 43. Verfahren zur Durchführung des Kälteaustausches zwischen mindestens zwei Gasen und Vorrichtung zu dessen Ausführung. Ammonia e Derivati Società Generale per i Prodotti Azotati Sintetici, Mailand. Priorität: Italien, 28. II. 42.

Kl. 116 h, Nr. 251247. 24. XII. 41. Verfahren zur Herstellung von Salben auf Glycerinbasis. Jahres Kjemiske Fabrikker A/S.; und Felix Gumszt, Oberingenieur, Saudefjord (Norwegen). Priorität: Norwegen, 16. XII. 40.

Kl. 116 h, Nr. 251248. 25. IV. 44. Verfahren zur Herstellung eines die Schwangerschaft und Geburt günstig beeinflussenden Mittels. Katherine Linsmaier, Mittersill (Österreich).

Kl. 116 h, Nr. 251249. 18. XII. 42. Verfahren zur Darstellung eines azylierten, aliphatischen Aminocarbonsäureamids. J. R. Geigy AG., Basel.

Cl. 116 h, no 251250. 11. I. 45. Procédé de préparation de l'iodométhylate du 4-diméthylaminométhyl-1,3-dioxacycloptane. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris. Priorité: France, 8. III. 44.

Kl. 116 h, Nr. 251251. 4. IX. 46. Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung des Methionins. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 251252. 4. VI. 46. Verfahren zur Herstellung von Pyridyl-3-carbinol-acetat. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 116 l, no 251256. 7. VIII. 46. Recipiente per spalmare liquidi sulla superficie del corpo, per esempio sul viso. Produits Dr Carrel S.A., Lugano. Priorità: Italia, 6. VII. 42.

Kl. 125 b, Nr. 251266. 16. II. 46. Tubenverschluß. Rinaldo Raimondi, Zürich.

Kl. 125 b, Nr. 251267. 7. III. 46. Tubenverschluß. Willy Müller, Luzern.

Zusatzpatente

Kl. 28 b, Nr. 251282 (238990). 4. IV. 40. Verfahren und Maschine zur Herstellung von CO₂-Butter aus Milchfett enthaltenden wässrigen Emulsionen. Dr. James Seun, dipl. Ing., Bern.

Cl. 37 b, no 251283-91 (246258). 19. X. 44. Procédé de préparation d'un nouveau colorant acide brillant de la série anthraquinonique. Sandoz S. A., Bâle.

Kl. 116 h, Nr. 251295 (222076). 10. III. 43. Verfahren zur Herstellung eines p-Aminobenzolsulfonacylamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nr. 251296 (222076). 5. XI. 43. Verfahren zur Herstellung eines azylierten p-Aminobenzolsulfonamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nr. 251297 (234258). 1. VI. 42. Verfahren zur Herstellung von Testosteronpropionat. Chinoin gyógyszer és vegyszeti termékek gyara r. t. (Dr. Kereszty und Dr. Wolf), Ujpest (Ungarn). Priorität: Ungarn, 14. VI. 41.

Kl. 116 h, Nr. 251298 (236663). 11. VIII. 45. Verfahren zur Darstellung eines basischen Esters. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nr. 251299-300 (240070). 15. IX. 45. Verfahren zur Darstellung eines neuen Abkömmlings einer Carbonsäure. Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen.

Kl. 116 h, Nr. 251301-02 (244954). 30. VII. 43. Verfahren zur Herstellung eines basischen Esters. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nr. 251303 (246134). 20. III. 44. Verfahren zur Darstellung eines Salzes eines basischen Esters einer 1-Aryl-cycloalkyl-1-carbonsäure. J. R. Geigy AG., Basel.

Zweite Hälfte Oktober 1947

Kl. 5 a, Nr. 251320. 11. X. 45. Installation de dessablage d'un courant d'eau. L'Entreprise Industrielle S. A., Paris. Priorités : E.-U. d'Am., 10. IV. 42 et 23. XII. 44.

Kl. 8 b, Nr. 251325. 14. III. 46. Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Beschleunigung des Abbindens von Zement. Beat Hilti, Schaan (Liechtenstein), und Alois Hawyler, Zürich.

Kl. 11 a, Nr. 251330. 18. IV. 46. Four pour la fabrication du verre. Electroverre Romont S. A., Romont (Fribourg). Priorités : E.-U. d'Am., 10. IV. 42 et 23. XII. 44.

Kl. 11 b, Nr. 251331. 22. XI. 46. Verfahren zur Herstellung von undurchsichtigem Glas. Hubert Seydoux, Basel.

Kl. 14 b, Nr. 251335. 12. XII. 45. Générateur d'acétylène. Volcan S. A., Levallois (Seine). Priorités : France, 10. X. 42 et 14. VI. 45.

Kl. 18 b, Nr. 251349. 23. III. 46. Verfahren zur Herstellung viskoser wässriger alkalischer Lösungen von vegetabilischen Globulinen. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 23. III. 45.

Kl. 24 c, Nr. 251362. 3. VIII. 45. Installation permettant l'impression de dessins en couleurs sur des étoffes. Arthur Eric Hills, Colne (Lancashire, Grande-Bretagne).

Kl. 36 a, Nr. 251377. 23. IX. 46. Einrichtung zur Zerstückungstrocknung. Hauser & Cie., Aktiengesellschaft Neumühle Töb, Winterthur.

Kl. 36 c, Nr. 251378. 6. V. 46. Verfahren zur Herstellung von in wässrigem alkalischen Medium gut emulgierbaren Bitumina. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 6. IV. 44.

Kl. 36 g, Nr. 251379. 18. III. 46. Appareil pour l'exécution de réactions chimiques par absorption d'un gaz dans un liquide. Solvay & Cie., Bruxelles. Priorité: Belgique, 16. V. 45.

Kl. 36 k, Nr. 251380. 25. III. 46. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff. Sven-Olov Odellög, dipl. Ing., Jönköping (Schweden). Priorität: Schweden, 8. III. 45.

Kl. 36 m, Nr. 251381. 7. IX. 45. Verfahren zum Brennen von carbonathaltigem Gestein. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.

Kl. 36 o, Nr. 251382. 7. IX. 42. Verfahren zur Darstellung eines Derivates des Naphtsulfons. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 o, Nr. 251383. 9. IV. 45. Verfahren zur Gewinnung eines von den Benzolhexachloriden mindestens überwiegend das γ -Isomere enthaltenden Produktes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 11. VI. 43.

Kl. 36 o, Nr. 251384. 22. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung einer ionoiden Verbindung der Cyclopentano-polyhydro-phenanthrenreihe. Dr. A. Wander AG., Bern.

Kl. 36 o, Nr. 251385. 18. X. 45. Procédé de production de composés organiques liquides, formés principalement de produits à caractère cétonique, à partir de matières végétales. Société Pyrénéenne de Carburants et Solvants, Paris. Priorité: France, 19. X. 44.

Kl. 36 o, Nr. 251386. 23. X. 45. Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Kl. 36 o, Nr. 251387. 26. II. 46. Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Derivates der Pektinsäure. Prof. Dr. Hans Pallmann, Zollikon, und Dr. Hans Deuel, Zürich.

Kl. 36 o, Nr. 251388. 17. V. 46. Verfahren zur Herstellung von beständigen Tetrahalogenäthylverbindungen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 251389. 28. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Monoazofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 28. VIII. 44.

Kl. 37 a, Nr. 251390. 16. II. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Monoazofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 16. II. 45.

Kl. 37 a, Nr. 251391. 12. IV. 46. Verfahren zur Herstellung eines Tetrakisazofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 251392. 27. VI. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Monoazofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 16. II. 45.

Kl. 37 a, Nr. 251393. 3. VII. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Wollazofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 4. VII. 45.

Kl. 37 i, Nr. 251394. 30. VI. 44. In der Kälte abbindende Kleb- oder Kittmasse. Prof. Dr. Alfred Schmid, Berlin-Zehlendorf. Priorität: Deutsches Reich, 7. IX. 42.

Kl. 38 c, Nr. 251395. 28. XI. 45. Verfahren zur Herstellung eines zur Bildung von Emulsionen geeigneten, Kohlenwasserstoffe enthaltenden Produktes. Shell Development Company, San Francisco. Priorität: Ver. St. v. A., 7. X. 44.

Kl. 38 c, Nr. 251396. 29. XII. 45. Schmiermittel für tiefe Temperaturen. Standard Oil Development Company, Linden (New Jersey). Priorität: Ver. St. v. A., 30. XII. 44.

Kl. 39 c, Nr. 251397. 9. II. 46. Wasserdichte, nicht detonierende Zündschur und Verfahren zu deren Herstellung. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 6. X. 43.

Kl. 41, Nr. 251398. 21. XI. 45. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Platten, Filmen und Fäden aus schmelzflüssigen Kondensationsprodukten. Allgemeine Kunstzijde Unie N. V., Arnhem (Niederlande).

Kl. 41, Nr. 251399. 19. VII. 46. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Flächengebilden. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 41, Nr. 251400. 10. VIII. 46. Verfahren zum Entfärben von Formstücken aus thermoplastischen Kunststoffen. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 31. VIII. 44.

Kl. 42, Nr. 251401. 6. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von wasserarme Nitrophosphate enthaltenden Produkten in gekörnter, streu- und lagerfähiger Form. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.

Kl. 44 a, Nr. 251403. 1. X. 46. Verfahren zur Erzeugung von opaken, anfärbaren Oxydschichten auf Aluminium und Aluminiumlegierungen. Oswald Furer, Schaffhausen.

Kl. 44 a, Nr. 251404. 4. XI. 46. Vorrichtung zur Erzeugung galvanischer Niederschläge. Ringier & Co. Aktiengesellschaft, Zofingen.

Kl. 60, Nr. 251430. 15. X. 45. Apparat zur Abgabe pulverförmiger Stoffe. Gustav Tanner, Olten.

Kl. 61, Nr. 251431. 24. VIII. 45. Stabilisateur de température pour chauffage continu. Fernand Marchal, Auxerre (Yonne, France). Priorité: France, 10. II. 44.

Kl. 61, Nr. 251432. 29. IV. 46. Temperaturregler. Ernst Bigler, Zürich.

Kl. 77, Nr. 251450. 18. IV. 45. Procédé et dispositif permettant le réglage de la résistance d'une cellule d'électrolyse. Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris. Priorité: France, 7. IV. 44.

Kl. 79 m, Nr. 251459. 2. III. 45. Verfahren zur Herstellung von gesinterten Metallkörpern. Murex Limited, Rainham (Essex, Großbritannien).

A. EBERT

Über einige Fortschritte der organischen Chemie¹

Von P. KARRER

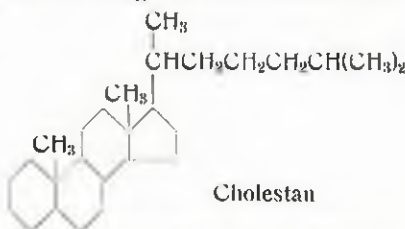
Der Fortschritt der Naturwissenschaften beruht einerseits auf neuen theoretischen Vorstellungen, andererseits auf experimentellen Untersuchungen. In einzelnen Naturwissenschaften ist der Einfluß des ersten der genannten Impulse, in anderen derjenige des zweiten größer. In der Chemie und insbesondere in der organischen Chemie haben wir den Fortschritt in erster Linie der experimentellen Forschung zu verdanken. Zwar gibt es auch in der organischen Chemie einige grundlegende Theorien, welche für die Weiterentwicklung dieser Forschungsrichtung überaus fruchtbar gewesen sind. Zu diesen gehören z. B. die Vorstellung über den tetraedrischen Bau der Kohlenstoffderivate, die Benzoltheorie, die Theorie der unpolaren Kohlenstoffbindung u. a. m. Aber die größten Fortschritte verdankt die organische Chemie der experimentellen Arbeit im Laboratorium.

Die folgenden Ausführungen wollen einen Einblick in einige Fortschritte, welche in den letzten Jahren auf dem Gebiete der organischen Chemie erzielt worden sind, bringen. Es ist im Rahmen eines kurzen Referates selbstverständlich unmöglich, auch nur die allerwichtigsten neuen Fortschritte zu behandeln. Ich muß mich daher darauf beschränken, willkürlich einige Beispiele aus der modernen organischen Chemie auszuwählen. Wenn sich darunter verschiedene finden, die in unserem Laboratorium erforscht worden sind, so hat dies nicht die Meinung, daß sie größere Bedeutung als andere, hier nicht behandelte, besitzen. Sie sollen lediglich als Beispiele moderner Gedankengänge dienen.

In den letzten Jahrzehnten hat die organische Chemie von der physikalischen Chemie und der Physik manche Anregung und Hilfe erhalten. Physikalische Methoden der verschiedensten Art dienen heute zur Charakterisierung chemischer Verbindungen und helfen mit, deren Konstitution aufzuklären. Zu erwähnen sind z. B. die Aufnahme von Ultraviolett- und Ultrarot-Spektren, von RAMAN-Spektren, RÖNTGEN-Spektren, FOURIER-Analysen (d. h. Elektronenbeugungsspektren), polarographische Messungen u. a. m. Sie alle sind heute sehr wertvolle Hilfsmittel, um die Feinstruktur organischer Verbindungen zu

ermitteln und die feineren Einzelheiten der Konstitution aufzuklären.

Von allen solchen physikalischen Hilfsmethoden hat wohl die Chromatographie der modernen organischen Chemie den größten Nutzen gebracht. Die Trennung von komplizierten Gemischen von Naturprodukten, z. B. der Steroide, Carotinoide usw., wäre ohne dieses wichtige Trennungsverfahren, das der Botaniker TSWETT vor vierzig Jahren zum erstenmal vorschlug, kaum in dem Maße möglich gewesen, wie sie in den letzten zwei Jahrzehnten ausgeführt worden ist. Durch dieses chromatographische Verfahren und andere Trennungsmethoden erhielt man neue Einblicke in die außerordentliche Mannigfaltigkeit natürlicher Klassen nahe verwandter organischer Verbindungen. Ein Beispiel dieser Art ist die Gruppe der Steroide, die sich alle von demselben Grundkörper, dem Cholestan, ableiten lassen. Die nachfolgende Tabelle, welche über das Vorkommen solcher Steroide in Gonaden, Harn, Nebennierenrinde und Galle unterrichtet, läßt erkennen, daß schon weit mehr als hundert Verbindungen dieser Gruppe in der Natur aufgefunden worden sind.

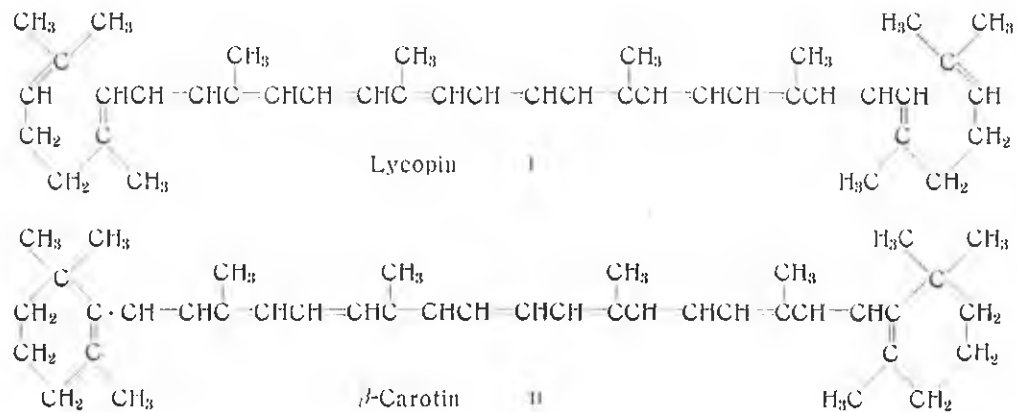


Steroide	Gonaden		Harn		Nebennierenrinde	Galle	Total
	männliche	weibliche	männlicher	weiblicher			
C ₁₈	2	3	1	13	1		20
C ₁₉	3	—	9	19	3		24
C ₂₁	3	2	5	18	24		52
C ₂₄						15	15
C ₂₇	5	1	1	1	1		9
Total	13	6	16	51	29	15	130

Die wirkliche Zahl der isolierten, verschiedenartigen Steroide ist etwas kleiner als 130, da einzelne sowohl in männlichen wie in weiblichen Gonaden bzw. Urin gefunden wurden.

Eine zweite Gruppe von Naturstoffen, welche nur mit Hilfe der Chromatographie getrennt werden konnten, sind die gelben fettlöslichen Lipochrome

¹ Erweiterte Form der im Juli 1947 am XI. Internationalen Kongreß für Chemie in London gehaltenen «Congress lecture» (veröffentlicht als Supplement zu «Chemistry and Industry», 1948).



oder Carotinoide. Während noch vor zwanzig Jahren nur 6 Individuen dieser Körperklasse bekannt gewesen waren, finden sich heute bereits zwischen 60 und 70 verschiedene Carotinoide in der Literatur beschrieben, die man aus Pflanzen oder Tieren isoliert hat. Auch sie sind alle unter sich nahe verwandt und lassen sich vom Lycopodium und dessen Zyklisierungsprodukt, dem β -Carotin, ableiten.

Bisher konnte die Konstitution von ca. 35 dieser natürlich vorkommenden Carotinoide aufgeklärt werden; es ist bemerkenswert, wie durch Verlagerung oder teilweise Absättigung von einzelnen Doppelbindungen, durch Einführung von Hydroxyl-, Keto- und Methoxygruppen, durch Anlagerung von Oxidationsstoffbrücken oder durch partiellen oxydativen Abbau die Natur eine Palette von ca. 65 verschiedenen Pigmenten hervorgebracht hat, deren Absorptionsbanden sich über ein Gebiet von ca. 300 $m\mu$ im Spektrum verteilen (in Schwefelkohlenstofflösung von 400–700 $m\mu$ in Fetten von ca. 380–680 $m\mu$). Nach Bruttoformeln geordnet, lassen sich diese Farbstoffe, soweit sie analysiert worden sind, zu folgender Tabelle zusammenfassen:

		Abbauprodukte			
$C_{40}H_{56-54}$	7	$C_{40}H_{56-48}O_4$	7	$C_{47}H_{48}O_2$	1
$C_{40}H_{56-54}O$	10	$C_{40}H_{56}O_5$	1	$C_{30}H_{40}O_2$	2
$C_{40}H_{56-52}O_2$	7	$C_{40}H_{56}O_6$	1	$C_{27}H_{38}O_4$	1
$C_{40}H_{56}(CH_3)_2O_2$	1	$C_{40}H_{56}O_7$	1	$C_{25}H_{20}O_4$	1
$C_{40}H_{58-54}O_3$	7	$C_{40}H_{56}O_8$	1	$C_{20}H_{24}O_4$	1

Ein weiteres Beispiel von der Kompliziertheit der Zusammensetzung pflanzlicher Inhaltsstoffe gibt eine Untersuchung über die Säuren aus den Kapseln und Stielen von *Papaver somniferum*. Aus diesen wurden unter Anwendung verschiedener Trennungsvorgängen etwa 20 kristallisierte saure Substanzen isoliert, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Unter diesen finden sich verschiedene, die man bisher sehr selten in der Natur getroffen hatte, und mehrere, die zum erstenmal im Naturreich aufgefunden wurden. Die letzteren sind in der Tabelle unterstrichen. Es handelt sich um:

<u>p-Hydroxy-benzaldehyd</u>	Benzoessäure
Vanillin	p-Hydroxy-zimtsäure
<u>p-Hydroxy-styren</u>	<u>p-Hydroxy-benzoessäure</u>
Fumarsäure	<u>Vanillinsäure</u>
d, l-Milchsäure	<u>2-Hydroxy-cinchoninsäure</u>
<u>Phthalsäure</u>	<u>Hemipinsäure</u>
<u>m-Hemipinsäure</u>	Meconin
6 weitere, noch nicht identifizierte Verbindungen.	

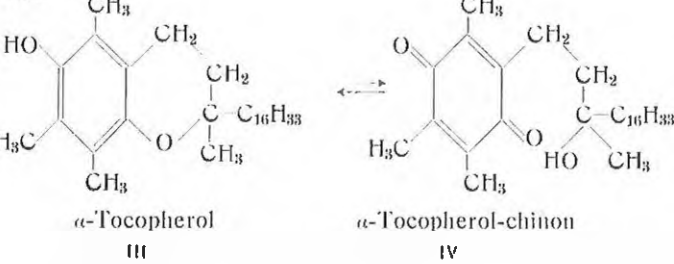
(Unter den letzteren befindet sich eine Säure der wahrscheinlichen Formel: $CH_3CH=CHCH_2CH_2CHOHCHOHCHOCH_3CH=CH(CH_2)_7COOH$.)

Die Chromatographie ist in den letzten Jahren in verschiedener Richtung vervollkommen und erweitert worden. Unter den zahlreichen Verbesserungen und Modifikationen möchte ich die kürzlich von MARTIN und SYNGE entwickelte sogenannte zweidimensionale Chromatographie erwähnen, welche zur qualitativen Trennung besonders geringer Substanzmengen geeignet zu sein scheint.

Dieses Verfahren beruht darauf, daß man in die Lösung des Substanzgemisches, das man trennen will, einen Papierstreifen hängt, in welchem die Lösung emporfließt. Infolge der verschiedenen Steighöhen der einzelnen Komponenten verteilen sich diese an verschiedenen Orten in der Ausbreitungsrichtung der Flüssigkeit. Hierauf bringt man denselben Papierstreifen nach der Drehung um 90° in ein zweites Bad, welches in der Regel eine andere Entwicklungsflüssigkeit enthält, und läßt letztere senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der ersten Flüssigkeit emporsteigen. Dadurch wird eine weitere Trennung des Substanzgemisches erzielt. Die einzelnen Komponenten finden sich nun auf der ganzen Papierfläche verteilt. Durch einen geeigneten Entwickler werden sie in farbige Derivate übergeführt. Wurde eine analoge Papierfläche vorher durch ein Gemisch bekannter Zusammensetzung «geeicht», so ist es nunmehr möglich, aus der Lage der einzelnen Farbflecke auf die Natur der anwesenden Bestandteile zu schließen. MARTIN und SYNGE haben in

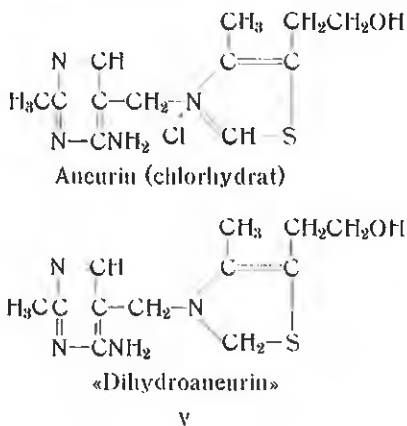
dieser Weise in einer Mischung von 22 verschiedenen Aminosäuren, die nur wenige Milligramm wog, diese 22 Komponenten ermitteln können.

Ein Gebiet, welches in letzter Zeit besondere Beachtung fand, ist dasjenige der Oxydationen. In den letzten fünfundzwanzig Jahren wurden unter dem Einfluß der WIELANDSchen Dehydrierungs-Theorie die biologischen Dehydrierungsprozesse besonders intensiv bearbeitet. Aus außerordentlich zahlreichen experimentellen Arbeiten geht hervor, welche wichtige Rolle Dehydrierungen im biologischen Geschehen spielen. In der Begeisterung, welche diese neuen Erkenntnisse auslösten, ging man aber gelegentlich etwas zu weit und vermutete auch dort Dehydrierungen und Redoxsysteme, wo sie sich nicht genügend sicher nachweisen ließen. So wurde beispielsweise bald nach der Entdeckung der Tocopherole, d. h. des Vitamins E, die Ansicht ausgesprochen, dessen Wirksamkeit beruhe darauf, daß es mit seinem Oxydationsprodukt, dem Tocopherolchinon, in der lebenden Zelle ein Redox-System bildet.

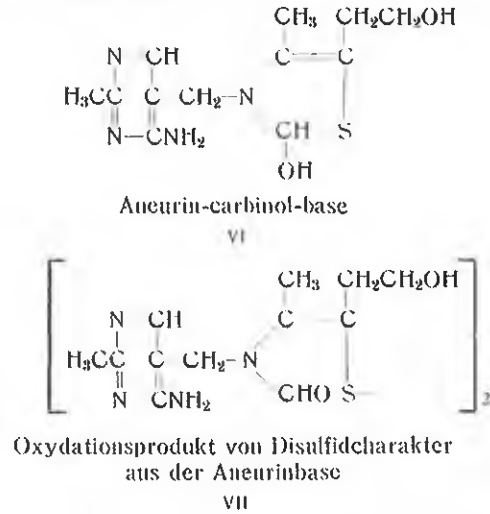


Nach der Herstellung eines wirklich reinen Tocopherolchinons konnte indessen festgestellt werden, daß dieses biologisch unwirksam ist und infolgedessen keine Bedeutung für den lebenden Organismus haben kann.

Ähnliche Ansichten wurden auch beim Vitamin B₁, dem Aneurin, ausgesprochen. Mehrere Forscher vertraten die Auffassung, daß die Wirkung des Vitamins B₁ im Organismus damit im Zusammenhang stehe, daß es mit seinem Dihydroderivat ein Redoxsystem bilde. Das Aneurin wäre in diesem Fall die oxydierte, das Dihydroaneurin die reduzierte Form.

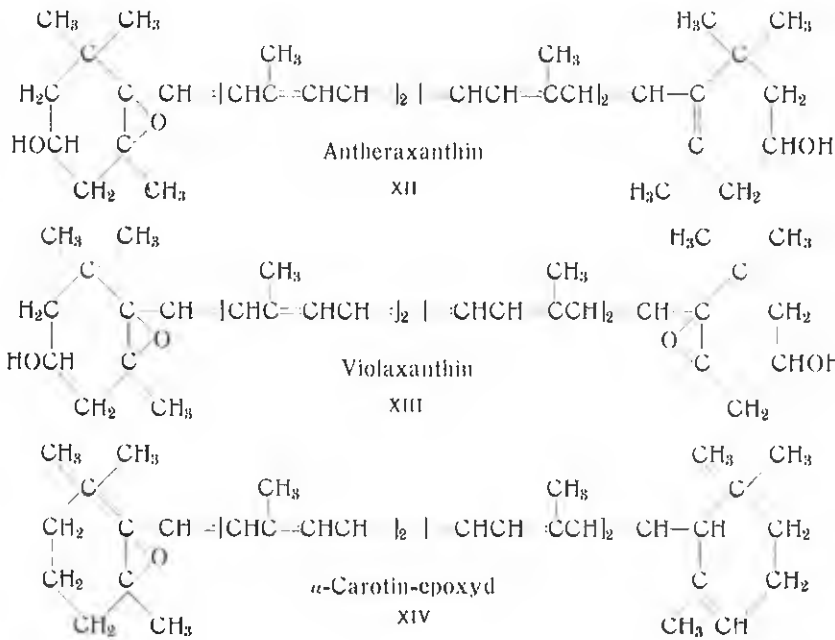


Eine genaue Bearbeitung dieser Frage führte zu der Erkenntnis, daß das sog. Dihydroaneurin überhaupt nicht existiert und das Vitamin B₁ bei Reduktionsprozessen in die beiden Komponenten, den Pyrimidinanteil und den Thiazolanteil, gespalten wird. Daraufhin wurde von anderer Seite die Hypothese aufgestellt, daß das Aneurin nicht die oxydierte, sondern die reduzierte Form eines Redoxsystems sei. Die oxydierte Form wurde in einem Oxydationsprodukt mit Disulfidcharakter gesucht, welches sich aus der Aneurinbase durch schwache Oxydationsmittel leicht gewinnen läßt.



Der Pyrophosphorsäureester des Vitamins B₁ ist das Coferment der Carboxylase, welche aus Brenztraubensäure CO₂ abspaltet. Als es daraufhin gelang, den Pyrophosphorsäureester der oxydierten, disulfidischen Form des Aneurins darzustellen, zeigte es sich, daß diese Verbindung keinerlei Cofermentwirkung bei der Zersetzung von Brenztraubensäure durch Carboxylase besitzt. Die genannte Theorie über den Aufbau eines Redoxsystems aus Aneurin und Säuredisulfid bei der Carboxylasewirkung muß daher ebenfalls fallen gelassen werden.

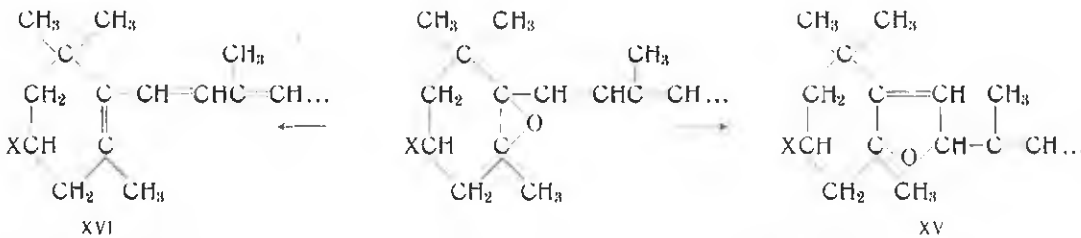
Aus neueren Untersuchungen geht nun hervor, daß im biologischen Geschehen neben Dehydrierungsvorgängen auch eigentliche Oxydationen, d. h. Reaktionen mit Eintritt von Sauerstoff, eine größere Rolle spielen, als man früher vermutete. Die Autoxydation ungesättigter Verbindungen wurde früher so aufgefaßt, daß man annahm, der Sauerstoff lagere sich an die aliphatische Doppelbindung unter Bildung eines Peroxyds an (Formel a). Neuere Forschungen beweisen indessen, daß der Verlauf ein anderer ist und daß in solchen Fällen der Sauerstoff meistens in Nachbarstellung zu der Doppelbindung eintritt, wobei Hydroperoxyde vom Allyl-Typus entstehen, z. B. das Cyclohexenhydroperoxyd der Formel b. Solche Oxydationen spielen sich in der Natur außerordentlich häufig ab; Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, ungesättigte Fette, ungesättigte Terpene, Kautschuk



Die Konstitution des Trollixanthins ist noch nicht genau abgeklärt, es handelt sich wahrscheinlich um ein Hydroxyderivat des Xanthophyll-epoxyds.

Das verbreitete Auftreten von Carotinoid-epoxyden in der Natur beweist, daß zu den häufigen biologischen Oxydationsreaktionen auch die Bildung von Epoxyden gehört.

Die furanoiden Carotinoid-epoxyde kommen ebenfalls in Pflanzen vor. Sie entstehen dort in der gleichen Weise wie *in vitro*, d. h. aus den primär gebildeten Epoxyden durch Einwirkung von Pflanzensäuren. Bisher konnten in pflanzlichen Organen die folgenden furanoiden Oxyde der Carotinreihe nachgewiesen werden:

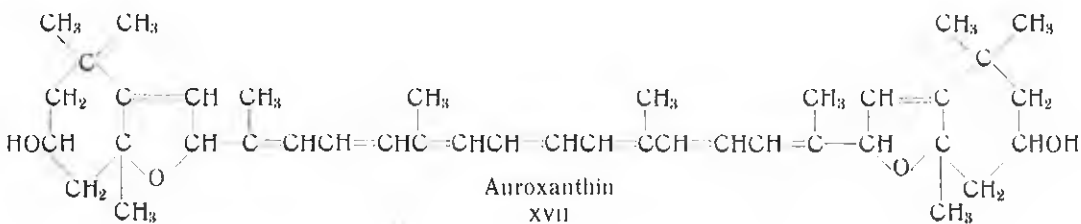


Die erwähnten natürlichen sowie zahlreiche ähnliche künstliche Carotinoid-epoxyde, die man aus den entsprechenden Carotinoiden durch Oxydation mit Phthalpersäure herstellen kann, sind sehr labile und reaktionsfähige Stoffe. Unter der Wirkung von Spuren Säuren werden sie verändert; als Hauptprodukt entsteht dabei stets ein furanoid konstituiertes, isomeres Oxyd (XV), als Nebenprodukt derjenige Farbstoff, der sich vom Epoxyd durch Abspaltung des Oxidosauerstoffs ableitet (XVI).

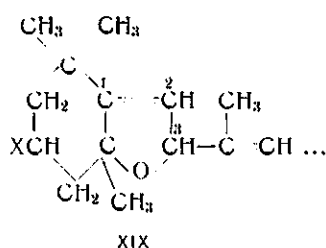
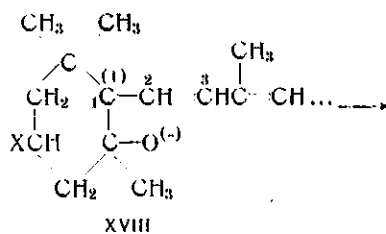
Flavoxanthin } entstehen aus Xanthophyll-epoxyd
 Chrysanthemaxanthin }
 Anroxanthin } entsteht aus Violaxanthin
 Citroxanthin } entsteht aus Rubixanthin-epoxyd

Andere furanoide Carotinoid-epoxyde ließen sich partialsynthetisch darstellen.

Der leichte Übergang der Carotinoid-epoxyde in die sauerstoff-freien Farbstoffe einerseits, in die furanoiden Oxyde andererseits, ist eine auffallende Reaktion, die sich mit der gewöhnlichen Epoxyd-

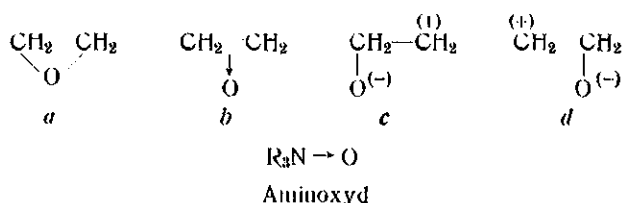


formel nicht erklären läßt. Besser gerecht wird diesem Verhalten eine polare Formel des Epoxyds (XVIII), in welcher das Sauerstoffatom eine analoge Funktion erfüllt wie jenes in den Aminoxyden, Jodosoverbindungen und Azoxyverbindungen.



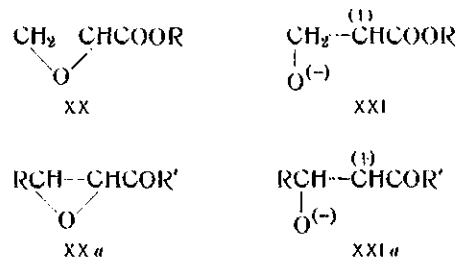
Die «polare» Formel des Epoxyds erklärt einerseits die leichte Abgabe des Sauerstoffs, die auch den Aminoxyden und Jodosoverbindungen eigen ist, andererseits den leichten Übergang in die furanoide Form. Wenn sich unter dem Einfluß des positiven C-Atoms 1 ein Elektronenpaar zwischen den C-Atomen 2 und 3 zwischen die C-Atome 1 und 2 verschiebt, so bekommt C-Atom 3 positiven Charakter, worauf sich zwischen dem negativen Sauerstoff und dem positiven C-Atom 3 der Ringschluß zum furanoiden Oxyd (XIX) vollzieht.

In jüngster Zeit ist die Konstitutionsformel des Äthylenoxyds Gegenstand verschiedener Diskussionen gewesen. A. D. WALSH befürwortete für diese Verbindung statt der bisher üblichen Formulierung *a* die Formel *b*, nach welcher Äthylenoxyd eine den Aminoxyden analoge Struktur besitzen würde. Die Formel *b* läßt sich auch in die mesomeren Grenzstände *c* und *d* auflösen.



R. ROBINSON wies demgegenüber mit Recht darauf hin, daß das Äthylenoxyd im Gegensatz zu den Aminoxyden keine oxydierende Wirkung besitzt und aus diesen und anderen Gründen die alte Formulierung *a* vorzuziehen ist. Es ist indessen zu betonen, daß diese Tatsache nicht für alle Äthylenoxydderivate gilt; es gibt solche, die sich anders verhalten. Dies trifft z. B. zu für die Glycidsäureester (XX)

sowie für alle Oxidverbindungen, welche man aus α, β -ungesättigten Ketonen erhält. Diese sind Oxydationsmittel und scheiden aus Jodwasserstoffsäure quantitativ Jod aus. In diesen scheint daher die polare Form XXI im Gleichgewicht mit der unpolaren XX vorzuliegen.



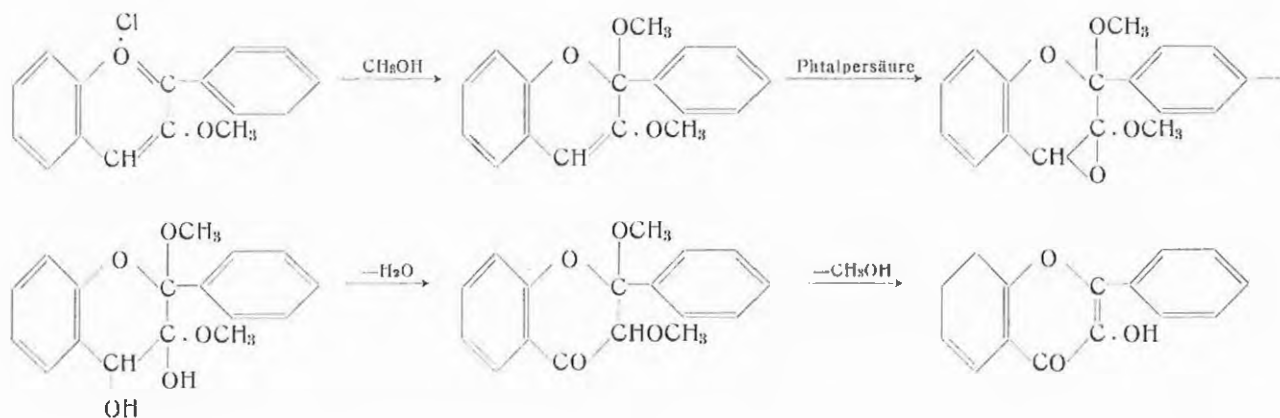
Die Epoxyde aus α, β -ungesättigten Ketonen, Glycidsäure und Carotinoiden haben gemeinsam, daß das eine C-Atom, das den Oxidosauerstoff trägt, mit einer stark ungesättigten (negativen) Gruppe verbunden ist ($-\text{COOR}$, $\text{C}=\text{O}$ oder System konjugierter Doppelbindungen). Durch diese negativen Substituenten wird die Äthylenoxydgruppe polarisiert, wodurch den Verbindungen Eigenschaften verliehen werden, wie sie den Aminoxyden, Jodosoverbindungen und Azoxykörpern zukommen.

Über die biologische Bedeutung der Carotinoid-epoxyde wissen wir noch nichts Genaueres. Ihre Fähigkeit, den Oxidosauerstoff sehr leicht abzugeben, läßt es möglich erscheinen, daß sie im Stoffwechsel der Pflanze eine Rolle spielen. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß sich feststellen ließ, daß schon ein in vollkommener Dunkelheit gewachsenes Primärblatt eines Haferkeimlings bedeutende Mengen von Xanthophyllepoxyd enthält, das auch nach mehrstündiger Belichtung des Blattes erhalten bleibt. Auch im ausgewachsenen grünen Blatt ist Xanthophyllepoxyd in großer Menge enthalten; es bildet neben den beiden Chlorophyllen, Carotin und Xanthophyll, einen der Hauptblatrfarbstoffe des Laubblattes.

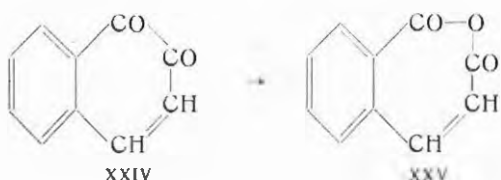
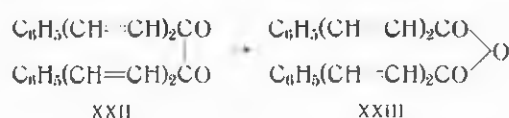
In vitro ließ sich auch ein Übergang von Pyryliumsalzen, d. h. Anthocyanidinen, in Flavonole durchführen, der sich über Epoxyde als Zwischenprodukte abspielt. So kann z. B. das 2-Phenyl-3-methoxybenzopyryliumchlorid auf folgendem Weg in Flavonol übergeführt werden (s. S. 107, oben).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich ein Übergang von Anthocyanidinen in Flavonole in den Pflanzen in ähnlicher Weise vollzieht.

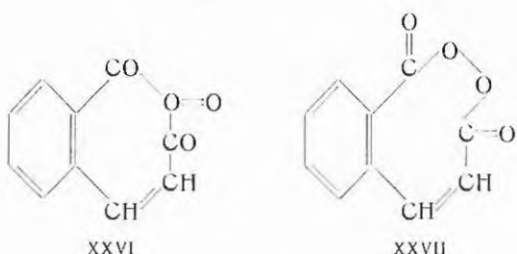
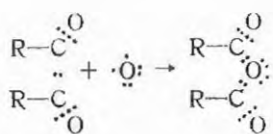
Ein weiterer neuartiger Oxydationsvorgang wurde zuerst bei der Einwirkung von Phthalpersäure auf Di- $[\omega$ -phenylbutadieny]-diketon (XXII) beobachtet und führte zum Anhydrid der δ -Phenylpentadiensäure-2,4 (XXIII); später konnte ein zweites Beispiel in der Oxydation des *o*-Naphthochinons (XXIV) aufgefunden werden, wobei sich das



Anhydrid der Phenylacryl-o-carbonsäure (XXV) bildet.

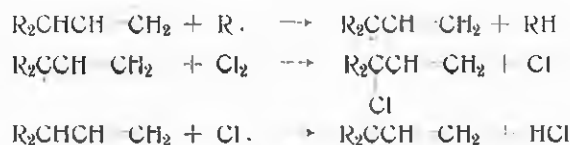


Es scheint demnach, daß sich die Oxydation dieser o-Diketone in der Weise abspielt, daß das zwischen den beiden CO-Gruppen vorhandene Elektronenpaar in die Elektronenschale des Sauerstoffatoms aufgenommen wird. Möglicherweise tritt als Zwischenstufe ein Peroxyd auf. Ein solches wurde als Nebenprodukt bei der Oxydation des o-Naphtochinons beobachtet; da es durch Alkali vollständig in Phenylacryl-o-carbonsäure übergeht, muß ihm eine der Formeln XXVI oder XXVII zukommen.



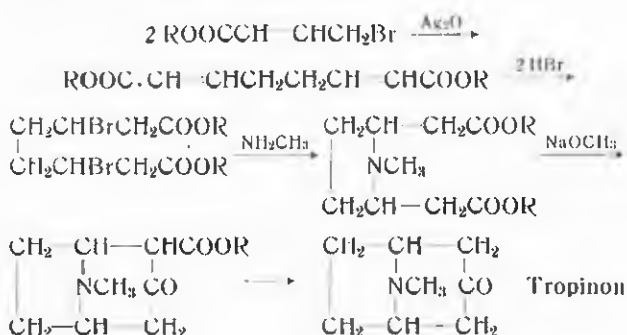
Es ist oben von Allyloxydationen die Rede gewesen, die sich bei Autoxydationen häufig abspielen. Aber auch andere Allylsubstitutionen haben in den letzten Jahren das aufmerksame Interesse der Orga-

niker gefunden, insbesondere die Allylsubstitution durch Halogen. Seitdem GROLL und HEARNE gezeigt haben, daß bei Temperaturen von 500—600° Chlor von Olefinen nicht addiert wird, sondern diese in α -Stellung zur Doppelbindung chloriert, und seitdem ZIEGLER im Bromsuccinimid ein Reagens gefunden hat, welches bei tiefer Temperatur analoge Bromierungen erlaubt, sind diese Reaktionen intensiv erforscht worden. Bezüglich des Mechanismus dieser Allyl-halogenierungen gilt dasselbe, was für die Allyloxydation gesagt worden ist, daß auch hier Radikale als Zwischenprodukte in Kettenreaktionen auftreten.



Daher kommt es, daß sich Bromierungen mit Bromsuccinimid durch kleine Mengen von Peroxyden, welche die Radikalbildung begünstigen, stark beschleunigen und verstärken lassen.

Diese neuen Chlorierungs- und Bromierungsmethoden haben viele Verbindungen, die früher nur schwer hergestellt werden konnten, leichter zugänglich gemacht und neue, reaktionsfähige Halogen-derivate für Synthesen erschlossen. Als erstes Beispiel dieser Art sei eine neue Tropinonsynthese angeführt, welche sich nach der Zugänglichmachung des γ -Brom-crotonsäureesters auf folgende Weise verwirklichen ließ:



Eine besonders intensive Bearbeitung fanden die von Mikroorganismen erzeugten organischen Verbindungen, eine Forschungsrichtung, in welcher die englischen Chemiker und Biologen von Anfang an führend waren. Die Untersuchungen RAISTRICKS und seiner Schule haben eine erstaunliche Mannigfaltigkeit der Inhaltsstoffe von Mikroorganismen aufgedeckt, und die großangelegten Forschungen über Penicillin, die durch FLEMING, FLOREY, CHAIN und ROBINSON ins Leben gerufen wurden, sind so bekannt, daß ich mich mit einem Hinweis auf sie begnügen kann.

Die Fortschritte, welche die organische Chemie im letzten Jahrhundert machte, verdankt sie der gewissenhaften Arbeit und dem nie erlahmenden Eifer unzähliger einzelner Forscher, welche sich bei ihren Untersuchungen einzig von ihrer Phantasie und von dem Drang zur Erforschung der Wahrheit leiten ließen. Dies zu betonen, ist vielleicht in einer Zeit nicht ganz überflüssig, in welcher von Vielen die vom Staate gelenkte Zweckforschung als ein erstrebenswertes Ziel betrachtet wird und wo diese dirigierte Gruppenforschung auch unzweifelhaft Erfolge erzielte, wie dies bei der Entwicklung des

Penicillins und der Erschließung der Atomenergie der Fall gewesen ist. Aber selbst wenn wir zugeben, daß eine solche zweckgebundene und gelenkte Wissenschaft zur Lösung gewisser praktischer Probleme Vorteile bieten kann, sollten doch alle, welche an die hohe Sendung der Wissenschaft glauben und ihre ethische Aufgabe im Leben des Menschen anerkennen, alles tun, um dem Menschen den Segen der freien und ungehinderten Forschung zu erhalten.

«Wissenschaft ist» — nach einem Wort JACOBIS — «die Ehre des menschlichen Geistes.» Sie in ihrer individuellen Freiheit zu erhalten, ist eine Verpflichtung aller, die in ihr mehr als ein Mittel sehen, die praktischen Bedürfnisse der Technik und des menschlichen Lebens zu befriedigen. «It is in the University that the soul of the people mirrors itself», sagte Viscount HALDANE, der Rektor der Universität Edinburg in einer berühmten Rektoratsrede, die er vor vierzig Jahren an seine Studenten hielt und die den charakteristischen Titel trägt: «The dedicated life».

Die Unabhängigkeit, welche ein Volk der Wissenschaft und Forschung einräumt, ist ein Maß für seine eigene politische und geistige Freiheit.

Neuzeitliche Entwicklung der kanadischen chemischen Industrie

Von Prof. Dr. JOS. RISI, Universität Laval, Quebec (Kanada)

Die Geschichte der kanadischen chemischen Industrie ist eng an jene der Industrie im allgemeinen gebunden. Vor dem ersten Weltkrieg war die Landwirtschaft beinahe die einzige Industrie dieses Riesenlandes, das 235mal größer ist als die Schweiz, aber nur dreimal mehr Einwohner zählt. Damals wurden nur einzelne chemische Produkte mit einem Gesamtwert von wenigen Millionen Dollar produziert. Darunter waren hauptsächlich Schwefelsäure, Natriumhydroxyd, Phosphor, Methyl- und Äthylalkohol, Nitroglycerin, Calciumcarbid und -cyanamid. Schon während dieser industriellen Wiegenjahre war die Firma *Geigy* aus Basel in Kanada vertreten.

Im Verlauf des Krieges 1914/18 wurden neue, zum Teil strategisch wichtige Industrien eingeführt, hauptsächlich für TNT und Cordit, aber auch für mehrere Ausgangs- und Hilfsprodukte anderer Industrien. Wenn auch die Sprengstoffproduktion nach dem Kriege teilweise wieder eingestellt wurde, konnten sich hingegen andere Prozesse dauernd einführen. Unter den letzteren ist vor allem die Fabrikation von synthetischer Essigsäure und Aceton in Shawinigan Falls zu nennen.

Zwischen den beiden Weltkriegen wuchsen die Fabriken sozusagen wie Pilze aus dem Boden, so daß die Anzahl der Produkte und deren Quantitäten rasch anstiegen. Unter dem Druck hoher Einfuhr-

zölle gründeten verschiedene amerikanische Firmen Filialen in Kanada, und unter dem Einfluß der Konkurrenz schlossen sich andererseits mehrere kanadische Kleinindustrien finanziell zusammen. So ist der gegenwärtig größte chemische Konzern, die Canadian Industries Ltd., aus verschiedenen kleinen Industrien hervorgegangen. Das junge, bisher landwirtschaftlich orientierte Kanada war aber eher finanzschwach, so daß größere Firmen teilweise von englischem oder amerikanischem Kapital unterstützt und im Grunde genommen Filialen großer ausländischer Interessengruppen wurden.

Unter der Anziehungskraft des immer größer werdenden kanadischen Marktes und dem Zwang der Zollverhältnisse nahmen damals mehrere vorher nur durch Verkaufsagenturen vertretene deutsche, schweizerische und französische Firmen die Fabrikation von Spezialprodukten auf, besonders auf den Gebieten der Farbstoffindustrie und deren Hilfs- und Zwischenprodukten, der Schädlingsbekämpfung, der Textilveredlung, der pharmazeutischen Produkte und reiner Chemikalien. Einzelne Firmen konnten sich verwurzeln und gut entwickeln, andere hingegen wurden im Laufe der Jahre vom jungen kanadischen Kapital übernommen.

Diesem fieberhaften industriellen Aufbau ging der Ausbau der neunzehn kanadischen Universitäten,

besonders deren naturwissenschaftlichen Fakultäten, sowie die Gründung technischer Mittel- und Hochschulen parallel. Da zu wenig inländisches Personal für Unterricht und Forschung zur Verfügung stand, wurden Hunderte von jungen Europäern, meistens Engländer, Schweizer, Franzosen und Belgier, zur Einwanderung eingeladen. Diese hatten die Aufgabe, neue Arbeitsmethoden einzuführen und kanadische Techniker und Wissenschaftler auszubilden. Wie weit und wie rasch sich dieser rein wissenschaftliche Aufbau auswirkte, kann man an zwei Beispielen erläutern: Von 1925 bis 1945 stieg die Stundenzahl der ganzen Universität Toronto von etwa 3000 auf über 20000 und diejenige der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Laval in Quebec im gleichen Zeitintervall von 25 auf über 500. Diese Angaben zeigen in geeigneter Weise, was der Existenzwille eines jungen Volkes in kurzer Zeit hervorbringen kann. Den gleichen Willen mit gleicher Auswirkung bemerkt man übrigens auch auf dem Gebiete des Handels und der Industrie im allgemeinen.

Was nun die chemische Industrie anbetrifft, so ist es klar, daß sie sich ganz besonders infolge des ungeheuren Reichtums des Landes an Naturschätzen aller Art so rasch entwickeln konnte. Der kanadische Boden ist außerordentlich reich an Mineralien, vom zweiten Element der MENDELEJEFFSchen Tabelle, dem Helium im Erdöl und Naturgas, über die Kohle, die reichen Blei-, Zink-, Kupfer-, Nickel-, Gold- und Silbererze bis zum schwersten der natürlichen Elemente, dem Uranium, welches dem Lande in der Kriegführung und der gegenwärtigen Weltpolitik eine wichtige Rolle gegeben hat. Die Oberfläche ist nicht weniger reich an gewaltigen Wasserkraften, an kostbaren Wäldern (ein Zehntel des Weltforstes befindet sich in Kanada) und an verschiedenen Produkten landwirtschaftlicher Herkunft. Je nach der Lage dieser Naturschätze haben sich natürlich einige Regionen ganz besonders entwickelt, so daß wir die heutige chemische Industrie an verhältnismäßig wenigen Orten, aber dort mit ganz besonderer Dichte finden können. Die geographische Lage der wichtigsten Industriezentren kann je nach dem Vorhandensein eines ausschlaggebenden Faktors in folgender Weise gruppiert werden:

1. Hauptfaktor: Billige Elektrizität.

a) Die Region des Saguenay-Flusses: die größte Aluminiumfabrik der Welt in Arvida mit einer Jahresproduktion bis zu 500 000 Tonnen Aluminium aus eingeführtem Bauxit und 1 200 000 PS des am Anfang des letzten Krieges erbauten Shipshaw-Werkes. (Ganz Kanada entwickelt heute 10 000 000 PS, d. h. 20 % der möglichen Leistung.)

b) Die Region des Sankt-Moritz-Flusses: Fabrikation elektrochemischer Produkte organischer Na-

tur in Shawinigan Falls (Calciumcarbid und dessen Derivate).

c) Die Region des Ottawa-Flusses: Anorganische elektro-chemische Produktion in Buckingham (Phosphor und Phosphorverbindungen).

d) Die Region des Sankt-Lorenz-Stromes: mehrere elektro-metallurgische Raffinerien (Kupfer, Zink usw.) in Montreal und Umgebung.

e) Die Region des Niagara-Falls und des Welland-Kanals: Fabrikation verschiedener elektro-chemischer Produkte anorganischer und organischer Natur.

f) Die Region der kanadischen Alpen: elektro-chemische Produktion mehrerer Metall- und Metalloidderivate.

2. Hauptfaktor: Ausgangsmaterialien.

a) Holz. Die kanadischen Forstreserven sind außerordentlich reich, ganz besonders in den Provinzen Neu-Braunschweig, Quebec, Ontario und Britisch-Kolumbien. Allein in der Provinz Quebec zählt man z. B. über 2000 Sägewerke. Die 56 Zellstoff- und Papierfabriken in Kanada decken beinahe die Hälfte des Weltbedarfs an Papier, dessen jährliche Produktion jetzt 5 000 000 Tonnen übersteigt. Trois-Rivières, eine kleine Stadt mit 45 000 Einwohnern, ist der dichteste Papierproduzentenort der Welt, denn es werden dort täglich beinahe 2000 Tonnen Papier in vier großen Fabriken hergestellt.

b) Kohle. Kanada besitzt große Braunkohlenlager in den Provinzen Neu-Schottland und Alberta, wo man natürlich auch größere Kokereien und Schwelanlagen findet.

c) Erdöl. Große, während des Krieges wichtige Erdölquellen wurden im Turner-Tal und im hohen Norden der Provinz Alberta durch Tiefbohrungen aufgefunden und, im letzteren Fall, durch mehrere hundert Kilometer lange Überlandleitungen in die südlicher gelegenen Raffinerien gepumpt.

d) Erze und Mineralien. Der Reichtum des Landes an Erzen und Mineralien aller Art soll durch einige typische Beispiele beleuchtet werden: Die Thetford-Region der Provinz Quebec bringt 90 % der Weltproduktion an Asbest hervor und in den nordwestlichen Gebieten dieser Provinz befinden sich reiche Zink-, Kupfer-, Gold- und Silbererzlager. In dem westlicher gelegenen Nachbargebiet der Provinz Ontario liegen die größten Nickelbergwerke der Erde, welche über 80 % des Weltnickelbedarfes decken. Die gleiche Region ist kürzlich auch zum größten Weltproduzenten von Platin und anderen Metallen der Platingruppe geworden. Die strategisch wichtigsten Entdeckungen wurden aber vor einigen Jahren im «Great Bear Lakes»-Gebiet in der Nähe des Nordpolkreises gemacht, wo uranhaltige Pechblende in großen Lagern gefunden wurde, deren Ausbeutung nicht nur den Radiumpreis stark herabdrückte, sondern

auch den Amerikanern erlaubte, den Krieg gegen Japan mit zwei «kleinen» Bomben plötzlich zum Abschluß zu bringen. Große Lager von Blei- und Zinkerzen findet man ferner in den kanadischen Alpen der Westküste, während die Aufarbeitung reicher, zum Teil aber eingeführter Eisenerze in riesigen Hochöfen in Sidney (Neu-Schottland), Anyox (Britisch-Kolumbien), Hamilton und Sault Ste-Marie (Ontario) vor sich geht.

3. Hauptfaktor: Arbeitsverhältnisse.

Alle anderen Industrien, welche mehr an Arbeitskräfte und nicht wie die beiden vorstehenden Kategorien an abgelegene Orte gebunden sind, findet man natürlich in den dichter bewohnten Städten mit vorwiegender Arbeiterbevölkerung, wie z. B. Halifax, Montreal, Toronto, Hamilton, Winnipeg und Vancouver.

4. Hauptfaktor: Marktverhältnisse.

Die gleiche Bemerkung gilt auch für Industrien, welche sich normalerweise in und um die größeren Städte ansiedeln, ganz besonders um wichtige Märkte zu erreichen, wodurch hohe Transportkosten eingespart werden. Dies ist besonders der Fall bei Erdölraffinerien, Nahrungsmittelindustrien und zahlreichen Fabriken für pharmazeutische Produkte, Toilettenartikeln, Hilfsprodukten für Textilbearbeitung und -veredlung, usw.

Von diesen das Land mehr allgemein charakterisierenden Grundbegriffen ökonomischer Natur ausgehend, kann man nun die Entwicklung der chemischen Industrie im besonderen etwas näher betrach-

ten und dann auch besser verstehen. Um die folgende Ausführung nicht allzu stark zu verzweigen, sollen unter dem Begriff «chemische Industrien» im engeren Sinne nur solche präparativer Natur berücksichtigt werden. Die Erz- und Metallverarbeitung, Erdölveredlung, Zellstoff- und Papier-, Nahrungs- und Futtermittel- und andere naturrohstoffverarbeitende Industrien sollen also trotz ihrer Wichtigkeit nicht näher behandelt werden.

Nach einer längeren Ruhe- und Organisationsperiode nach dem ersten Weltkrieg und infolge der freien Einwanderungspolitik der Regierung, welche die Bevölkerung von Kanada plötzlich von neun auf elf Millionen erhöhte (heute zählt Kanada über zwölf Millionen Einwohner), begann gegen 1925 die eigentliche Entwicklungsperiode der chemischen Industrie, welche dann während des zweiten Weltkrieges so rasch und ungeheuer ausgebaut wurde, daß Kanada beinahe über Nacht das zweitwichtigste Produktionsland der Welt wurde und wenig hinter den Vereinigten Staaten steht. Es dürfte besonders für die am Export interessierten Schweizer Firmen am zweckmäßigsten sein, eine chronologische Aufzählung der wichtigsten Produkte folgen zu lassen, da auf diese Weise ein besseres Bild über die Art der Produktion und die zeitliche Entwicklung der industriellen Bedürfnisse gegeben werden kann. Die folgende auf Grund einer Veröffentlichung des Statistischen Büros in Ottawa zusammengesetzte Tab. 1, welche die Entwicklungsperiode von 1925 bis 1946 umfaßt, kann infolge des zur Verfügung stehenden Raumes nur wichtige Ausgangsprodukte der chemischen Großindustrie umfassen.

Tab. 1

Jahr	Produkte	Produzent	Produktionsort
1925	Schwefelsäure (aus Röstgasen) Insulin	Mond Nickel Co. Connaught Laboratories	Coniston Toronto
1926	(Gründung der Filiale)	Ciba (Basel)	Montreal
1927	Äthyl- und Butylacetat	Shawinigan Chemicals Ltd.	Shawinigan Falls
1929	Vinylacetat	Shawinigan Chemicals Ltd.	Shawinigan Falls
1930	Pentacosylacetat Synthetischer Ammoniak Schwefelsäure (aus Röstgasen) Superphosphat Synthetische Salpetersäure Eisenoxyde Feinchemikalien	Shawinigan Chemicals Ltd. Canadian Industries Ltd. Northern Pigment Co. Mallinckrodt Chemical Co. Merck & Co. Ltd.	Shawinigan Falls Windsor Copper Cliff Beloeil und Hamilton Beloeil New Toronto Montreal Montreal
1931	Synthetisches Ammoniumsulfat Synthetisches Ammoniumphosphat Superphosphat	Consolidated Mining and Smelting Co.	Trail
1932	Natriumsilikat Flüssiges Schwefeldioxyd Natriumchlorat	American Cyanamide Co. Canadian Industries Ltd. Electric Reduction Sales Co.	Niagara Falls Hamilton Buckingham

Jahr	Produkte	Produzent	Produktionsort
1932	Phenol, Cresol und Teerderivate Stickstoffoxyd (Gründung der Filiale)	Dominion Tar & Chemical Co. Cheney Chemicals Ltd. Hoffmann-La Roche (Basel)	Toronto Toronto Montreal
1933	Saures Calciumphosphat Schwefelmono- und dichlorid Natriumsilikat Vinylacetat-Kunstharze Zinkoxyd	Electric Reduction Sales Co. Canadian Industries Ltd. National Silicates Ltd. Shawinigan Chemicals Ltd. Zinc Oxide Co.	Buckingham Windsor Toronto Shawinigan Falls Montreal
1934	Calciumchlorid Eisenchlorid Natronlauge und Chlor (Elektrol.) Radium- und Uraniumsalze	Brunner, Mond Canada Ltd. Canadian Industries Ltd. Eldorado Gold Mines Ltd.	Amherstburg Windsor Cornwall Port Hope
1935	Wasserstoffsuperoxyd Di- und Trinatriumphosphat	Canadian Industries Ltd. Electric Reduction Sales Co.	Shawinigan Falls Buckingham
1936	Aceton (direkt aus Acetylen) Essigsäureanhydrid Saures Natriumpyrophosphat Schwefel (aus Röstgasen)	Shawinigan Chemicals Ltd. Electric Reduction Sales Co. Consolidated Mining and Smelting Co.	Shawinigan Falls Buckingham Trail
1937	Tri- und Tetrachloräthylen Vanillin (aus Sulfatablauge)	Canadian Industries Ltd. Howard Smith Paper Co.	Shawinigan Falls Cornwall
1938	Milchsäure Stearinsäure Naphtensaure Salze Aluminiumfluorid	Beamish Sugar Refineries Ltd. W. C. Hardesty Ltd. Nuodex Products Ltd. Aluminium Co. of Canada Ltd.	Toronto Toronto Toronto Arvida
1939	Natronlauge und Chlor (Elektrol.) Tetranatriumpyrophosphat	Canadian Industries Ltd. Electric Reduction Sales Co.	Shawinigan Falls Buckingham
1940	Ammoniumchlorid Zinkchlorid Natriumsulfit Calciumphosphid Dinatriumphosphat	Canadian Industries Ltd. Electric Reduction Sales Co.	Hamilton Buckingham
1941/42	Kalium- und Bariumchlorat Kalium- und Ammoniumperchlorat Natriumthiosulfat Natriummetabisulfit Schwefelkohlenstoff Ameisensaures Nickel Phthalsäureanhydrid Dibutylphthalat Schwefelsäure Hexachloräthan Phosgen Schwefelsäure Flüssiger Ammoniak Ammoniumnitrat Dicyandiamid Nitroguanidin Guanidinnitrat Flüssiger Ammoniak Ammoniumnitrat Monoäthylanilin	Electric Reduction Sales Co. Canadian Industries Ltd. Cornwall Chemicals Ltd. Catalytic Chemical Corp. Ltd. Dominion Tar and Chemical Co. Nichols Chemical Co. Defence Industries Ltd. Welland Chemical Works Ltd. Consolidated Mining and Smelting Co. Shawinigan Chemicals Ltd.	Buckingham Hamilton Cornwall Toronto Toronto Valleyfield Shawinigan Falls Windsor Welland Trail Shawinigan Falls
1943/44	Anilinöl, Diphenylamin und Chemikalien für die Kautschukindustrie Butylalkohol Äthylalkohol (aus Sulfitablauge) Salzsäure (Anhydrid) Kriegsgase und Gasmaskenchemikalien Synthetischer Kautschuk Penicillin	Naugatuck Chemicals Ltd. Shawinigan Chemicals Ltd. Ontario Paper Co. Canadian Industries Ltd. Stormont Chemicals Ltd. Polymer Corporation Ltd. Merck & Co. Ltd. Ayerst McKenna Ltd. Connaught Laboratories Ltd.	Elmira Shawinigan Falls Thorold Shawinigan Falls Cornwall Sarnia Montreal Montreal Toronto

Jahr	Produkte	Produzent	Produktionsort
1945/46	Monochlorbenzol und Chloroform	Canadian Industries Ltd.	Shawinigan Falls
	Phosphoresquisulfid	Electric Reduction Sales Co.	Buckingham
	Monochloressigsäure, Crotonsäure und Chloral	Shawinigan Chemicals Ltd.	Shawinigan Falls
	Dichlorphenoxyessigsäure, DDT, Chinolin, Nitrobenzol, Acetanilid und Phenolthiazin		
	Aluminiumsulfat und Alaun	Naugatuck Chemicals Ltd.	Elmira
	Polystyrol-Kunstharze	Aluminium Co. of Canada Ltd.	Arvida
		Nichols Chemical Co. Ltd.	Valleyfield
Dow Chemical Co. Ltd.		Sarnia	
	Monsanto (Canada) Ltd.	Montreal	

Im allgemeinen kann man den Erhaltungswillen eines Volkes an seinen nationalökonomischen Werken messen. Seit mehreren Jahren hat Kanada in dieser Beziehung einen unerhörten Fortschritt erzielt, welcher nicht allein dem Kriegszustand zuzuschreiben ist, obwohl dieser ganz gewaltig dazu beigetragen hat. Die Ausfuhr *per capita* stieg von 82 \$ im Jahre 1939 auf 287 \$ im Jahre 1944. Ein solcher Fortschritt ist erst recht eindrucksvoll, wenn man bedenkt, daß Kanada mit großen Nachteilen rechnen muß, welche sich anderswo nicht oder nicht in so großem Maßstab auf die industrielle Lage auswirken. Kanada hat vorerst nur zwölf Millionen Einwohner, infolgedessen also eine zahlenmäßig beschränkte Arbeiterklasse. Kanada ist aber ein furchtbar großes Land und der Handel ist infolge der kleinen Bevölkerungsdichte (0,8 Einwohner per km²) sehr erschwert; man darf nie vergessen, daß Vancouver an seiner Westküste ungefähr so weit von Halifax an der Ostküste entfernt ist wie Halifax von Paris. Kanada muß überdies noch mit sehr ungünstigen Klimaverhältnissen rechnen. Die äußerst wichtige Binnenschifffahrt bis an den Kopf der kanadischen Seen, das heißt 2000 km vom Ozean entfernt, ist nur während sieben Monaten möglich, denn von Dezember bis April sind die meisten Flüsse und Seen zugefroren. Zu all dem müssen die Einwohner im Durchschnitt etwa 30 \$ *per capita* allein für Heizungskosten ausgeben.

Wenn man diese ungünstigen Faktoren berücksichtigt, so ist es doppelt erlaubt, die gegenwärtige Lage der kanadischen chemischen Industrie als sehr

befriedigend anzusehen. Der Wert der oben definierten chemischen Produktion zeigt von 1921 bis 1946 die in Abb. 1 dargestellte interessante Kurve.

Der vergleichende Wert der Ein- und Ausfuhr chemischer Produkte genannter Gruppe ergibt für die gleiche Periode das in Abb. 2 dargestellte Bild.

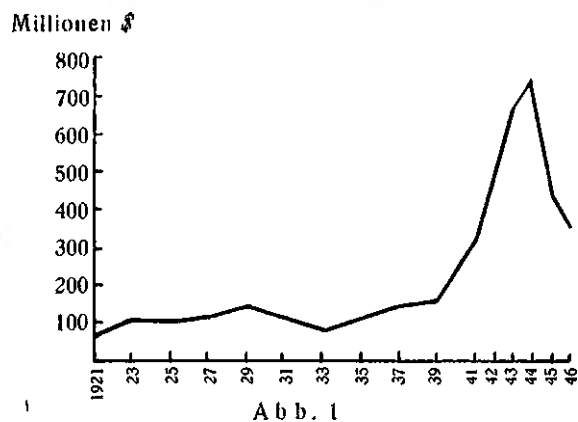


Abb. 1

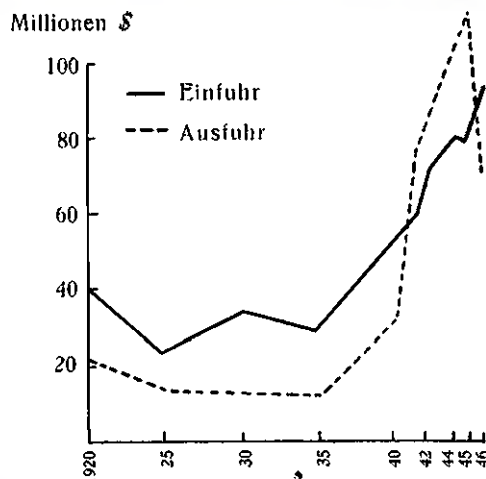


Abb. 2

Für die wichtigsten Gruppen chemischer Produkte kann man für 1939, einem typischen Vorkriegsjahr, und für 1946 (Nachkriegsjahr) folgende Zahlen geben (Tab. 2).

Tab. 2

	Produktion in Millionen \$		Zunahme in %
	1939	1946	
Teerdestillation	3,0	5,2	44
Schwerchemikalien	23,0	44,6	94
Industrielle Gase	4,0	8,6	115
Düngemittel	13,2	50,6	283
Pharmazeutische Produkte	27,2	64,2	136
Anstrichfarben	25,9	53,4	106
Seifen	20,1	37,4	86
Toilettenartikel	6,9	18,9	174
Schreib- und Drucktinten	3,5	5,6	60
Holzdestillation	0,7	1,4	100
Klebstoffe	2,1	6,3	200
Polier- und Putzmittel	3,5	9,0	257
Mittel für Schädlingsbekämpfung	—	2,2	—
Verschiedenes	25,8	48,5	228
Total	159,5	355,9	128

Wenn man dazu noch den Produktionswert für 1946 der aus obgenanntem Grunde nicht einbezogenen Zellstoff- und Papierindustrie (mehr als 400 000 000 \$), der Erdölveredlung (über 200 000 000 \$) sowie der Erz-, Metall- und Metalloidverarbeitung (über 500 000 000 \$) anfügt, so errechnet sich der Produktionswert der chemischen Industrie im weiteren Sinne auf die kolossale Summe von ungefähr 1 500 000 000 \$.

Einen genaueren Einblick in die Natur der immer noch benötigten, das heißt einzuführenden Produkte sowie der Produkte, welche Kanada ausführen kann, gibt die folgende Zusammenstellung (Tab. 3).

T a b . 3

	Einfuhr in Millionen \$	
	1945	1946
Säuren	3,2	2,0
Industrielle Alkohole	0,7	0,1
Cellulosederivate (Ester)	6,5	0,2
Pharmazeutische Produkte	9,3	5,3
Farbstoffe und Gerbstoffe	9,2	—
Sprengstoffe	0,8	0,2
Düngemittel	4,5	32,1
Anstrichfarben und Pigmente	9,4	4,4
Toilettenartikel (ohne Seifen)	0,7	0,8
Toiletten- und industrielle Seifen	0,9	2,1
Calciumsalze	—	2,8
Natriumsalze	—	4,4
Vinylacetat-Kunstharz	—	1,0
Andere Kunstharze	15,0	—
Kobaltsalze	—	0,6
Acetylschwarz	—	0,7
Pflanzenöle	15,0	—
Andere anorganische Chemikalien	12,5	0,8
Andere organische Chemikalien	5,1	8,6
Total	92,8	67,5

Eine letzte, nicht am wenigsten interessante Frage: Woher kommt die Einfuhr und wohin geht die Ausfuhr dieser Produkte? Zur Beantwortung dieser Frage kann man mit Vorteil 1945 als letztes Kriegsjahr und 1946 als Nachkriegsjahr wählen. Ein solcher Vergleich gibt uns gleichzeitig deutliche Angaben über die gesuchte Politik und die gewünschten Handelsbeziehungen mit anderen Ländern zu Friedenszeiten. Länder mit einem Umsatz von weniger als 500 000 \$ sind in der folgenden Tabelle nicht angegeben (Tab. 4).

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die Einfuhr im ersten Friedensjahr (1946) anstieg, während die Ausfuhr stark abgefallen ist. Sie zeigt aber auch, daß Kanada gegenwärtig große Anstrengungen macht, um den Kriegshandel mit seinen Alliierten durch beständigere Friedensmärkte in anderen Ländern zu ersetzen. Die obigen Zahlen lassen deutlich erkennen, in welcher Richtung sich diese Anstrengungen auszuwirken suchen. Dies sind, nicht ohne politischen Grund, gerade jene Länder, mit welchen Kanada im

T a b . 4

	Einfuhr in Millionen \$		Ausfuhr in Millionen \$	
	1945	1946	1945	1946
England	4,7	5,7	16,4	3,9
Südafrika	0,2	0,2	2,0	1,9
Indien	0,1	0,1	4,1	1,7
Britisch-Westindien	0,0	0,0	2,0	2,5
Neufundland	0,0	0,0	1,9	1,8
Australien	0,2	0,1	1,3	0,7
Neuseeland	0,0	0,0	0,5	0,4
Andere Kolonien	0,2	0,1	2,3	2,5
Britisches Reich, total	5,4	6,2	30,5	15,4
Argentinien	1,1	0,9	0,7	0,4
Brasilien	0,2	0,1	0,8	0,8
China	0,0	0,0	0,0	2,0
Cuba	0,0	0,0	0,5	0,4
Tschechoslowakei	0,0	0,0	0,5	0,5
Ägypten	0,0	0,0	0,5	0,1
Frankreich	0,0	0,3	5,8	5,0
Italien	0,0	0,1	3,9	0,2
Japan	0,0	0,0	0,0	1,0
Mexiko	0,0	0,0	0,7	0,5
Holland	0,0	0,0	1,4	2,5
Polen	0,0	0,0	0,7	0,5
Rußland	0,1	0,2	3,7	0,0
Spanien	0,5	0,0	0,0	0,0
Schweiz	0,4	0,6	0,006	0,125
Vereinigte Staaten	71,3	83,6	51,9	30,0
Hawai	0,0	0,0	3,2	2,2
Jugoslawien	0,0	0,0	0,7	0,3
Andere Länder	0,7	0,8	5,8	5,6
Total	74,3	86,6	80,8	52,1
Alle Länder, total	79,7	92,8	111,3	67,5

letzter Zeit diplomatische Gesandtschaften entweder ausgetauscht oder schon bestehende Beziehungen erweitert hat. Trotz seiner ungünstigen Handelsbilanz mit der Schweiz sucht Kanada solche Beziehungen mit der bei allen Kanadiern hochangesehenen Schweiz nicht nur auszugleichen, sondern beidseitig zu entwickeln. Ein Beweis dieses Wunsches ist die kürzlich erfolgte Vorstellung des kanadischen Gesandten in Bern, während die Schweiz jetzt in Ottawa ebenfalls durch einen Gesandten würdig vertreten ist. Dieser politische Austausch ist sicher vielversprechend, und es darf wohl gesagt werden, daß trotz der kanadischen Politik für ökonomische Selbstversorgung immer noch Platz bleibt für die Einfuhr von Spezialprodukten, Qualitätsprodukten, d. h. Schweizer Waren, nach Kanada.

Diese erfreuliche Schlußfolgerung kann zum Teil durch folgende Gründe gestützt werden. Außer den eingangs genannten ökonomischen Grundfaktoren ist die ganze kanadische Produktionstechnik noch von den folgenden Organisationsfaktoren abhängig: 1. Die immer größer werdende, durch die Notwendigkeit hoher Spezialisierung in der modernen Industrie aufgedrängte Aufteilung der vorhandenen Arbeitskräfte.

2. Die infolge des Einflusses amerikanischer Produktionsmethoden und des Vorhandenseins ungeheurer Naturschätze überall herrschende Neigung, zur Massenproduktion überzugehen.
3. Intelligenter Gebrauch und gesunde Wachstumsansprüche des Kapitals.
4. Qualität und Mentalität des Arbeiterstandes.
5. Führungsgeist des in leitender Stellung stehenden Personals.

Dem ersten Punkt wird durch Heranbildung spezialisierter Arbeitskräfte in zahlreichen, zum Teil neugegründeten Mittel- und Hochschulen aller Art gut Rechnung getragen werden können.

Der zweite Punkt (Massenproduktion) ist infolge der schwachen Bevölkerungsdichte eher noch ungenügend erfüllt. Die Serienproduktion kann eben in den meisten Fällen nicht Qualität für weniger Geld bieten. Eine große Anzahl Kanadier, wenn auch nach amerikanischer Sitte lebend, ist und bleibt europäisch gesinnt, d. h. sie zieht die Qualität der Billigkeit vor.

Der dritte Punkt (Gebrauch und Wachstumsansprüche des Kapitals) läßt vielfach noch zu wünschen übrig, denn die industriellen Finanzmethoden sind noch nicht überall einwandfrei. Dieser Punkt beeinflußt gleichzeitig den vierten Faktor (Qualität und

Mentalität des Arbeiterstandes) in direkter Weise, denn die Beziehungen zwischen Arbeiter und Arbeitgeber sind, wie es die zahlreichen Streiks beweisen, nicht überall, wie sie in einem geordneten Geschäftswesen sein sollten.

Eine ähnliche Bemerkung gilt endlich auch für den fünften Punkt (Führungsgeist des Verwaltungspersonals), in welchem Gebiet noch vieles verbessert werden kann durch fundamentale Schulung und besonders durch vollendete Entwicklung des persönlichen Verantwortlichkeitsgefühls.

Von diesen nicht allgemein gültigen Bemerkungen absehend, darf man aber mit Stolz sagen, daß Kanada nicht nur ein schönes, großes, reiches und angenehmes, sondern auch ein in jeder Beziehung fortschrittliches und industriell vielversprechendes Land ist und bleiben wird. Kanada und die Schweiz sind friedliebende, aus verschiedenen Rassen und Bekenntnissen zusammengesetzte Völker, welche sich durch die gleiche Pflege demokratischer Gefühle auszeichnen. Von ähnlichen Idealen bewegt, könnten als immer enger werdende politische und kommerzielle Beziehungen zwischen der Schweiz und Kanada nicht nur finanziell, sondern auch rein humanistisch und kulturell und im Dienste des Weltfriedens zu recht erfreulichen Ergebnissen führen.

Chronique Chronik Cronaca

Neue Rektoren. Der Senat der Universität Zürich wählte zum Rektor der Universität für die Amtsperiode 1948/50 Prof. Dr. TH. SPOERRI, Ordinarius an der Philosophischen Fakultät I.

Der Senat der Universität Lausanne wählte Dr. F. COSANDRY, ordentlichen Professor für allgemeine Botanik, zum Rektor für die Amtsperiode 1948/50.

Vereinigung Schweizerischer Hochschuldozenten. Anlässlich der in Fryburg abgehaltenen Generalversammlung der Nationalen Vereinigung Schweizerischer Hochschuldozenten wurde die Universität Basel zum Vorort und Pro-Rektor Prof. A. PORTMANN zum neuen Präsidenten gewählt.

Schweizerische Chemische Gesellschaft. An Stelle des statutengemäß ausscheidenden Prof. Dr. H. GOLDSTEIN wurde Prof. Dr. W. KUHN, Basel, zum neuen Präsidenten gewählt.

Habilitation. An der Universität Basel habilitierte sich Dr. C. GROB für Chemie.

Neuer Kantonschemiker. Dr. J. DESHUSSES ist vom Staatsrat des Kantons Genf an Stelle des aus Krankheitsrücksichten zurückgetretenen Dr. J. TERRIER zum Kantonschemiker ernannt worden.

Neuer Direktor der Bahnhof-Kühlhaus AG, Basel. An Stelle des wegen Erreichung der Altersgrenze zurückgetretenen Ing. A. MARTINAGLIA wurde Dr. E. BAUMGARTNER zum Direktor des Unternehmens gewählt.

Dr. O. STADLER †. Im Alter von 48 Jahren ist Dr. OTTO STADLER, Abteilungsvorstand des Feuerungs- und wärmetechnischen Sektors der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt gestorben.

Dr. S. HOFFMANN †. Nach kurzer Krankheit starb im Alter von 42 Jahren Dr. SILVIO HOFFMANN, Privatdozent für Bakteriologie an der ETH.

Schenkung. Die beiden Firmen Ciba AG. und Sandoz AG. teilten dem Regierungsrat von Basel-Stadt mit, daß sie die von ihnen zum Institut für Farbstoffchemie ausgebaute Liegenschaft St. Johansvorstadt 10/12 als Schenkung dem Kanton Basel-Stadt übergeben.

Schweizerischer Techniker-Verband (STV)

Der Schweizerische Techniker-Verband führte in Baden eine von 60 Vertretern aus allen Landesteilen besuchte Präsidenten-Konferenz durch. Außer andern Verbandsgeschäften wurden Anträge an die am 29. Mai in Bern stattfindende Delegierten- und Generalversammlung über folgende Angelegenheiten behandelt: Zustimmung zu einer Verständigungsvorlage der großen technischen Berufsverbände der Schweiz über die Durchführung einer Berufsordnung und der Regelung des Titelschutzes für Ingenieure, Architekten und Techniker. Darauf folgend soll eine Namensänderung des STV durchgeführt werden auf «Verband Schweizerischer Techniker, Ingenieure und Architekten der Techniken, ITA» (= Union suisse des techniciens, ingénieurs et architectes sortis des techniciens, ITA).

Neue Zeitschrift

«Das Papier». Im Verlag Ed. Roethen, Darmstadt, ist eine neue Fachzeitschrift erschienen, die sich zur Aufgabe macht, die Gebiete der Holzstoff-, Zellstoff-, Papier- und Pappindustrie sowie die chemische Technologie der Cellulose zu bearbeiten. Das erste Doppelheft bringt Aufsätze folgenden Inhalts: Rundblick über das ausländische Schrifttum — Sulfitspinnpapier für Erntebündelgarn — Über die Eigenschaftsveränderungen eines Papiers (I. Teil) — Ein meßtechnisches Kriterium für die Faserkrümmung.

A. Küng

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président: Prof. Dr. H. Mohler, Stadchemiker,
Zürich

Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de
Miremont, Genève

Kassier/Cassier: W. Burri, Blochmonterstraße 3, Basel

Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg

Stellenvermittlung/Service de Placement: ad Int.: R. Meier,
Ackersteinstraße 27, Zürich

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu
richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder minde-
stens Fr. 25.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia*
sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer
au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collec-
tifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-
membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

Protokoll über die Generalversammlung 1948

Samstag, den 28. Februar 1948, Ecole de Chimie, Genf

Vorträge und Referate

Der Vize-Präsident, Herr Dr. A. FERRERO, eröffnete die
Versammlung um 14.15 Uhr, zu deren ersten Teil auch die
Mitglieder der Association des Chimistes de Genève Ein-
ladungen erhalten hatten. Es waren 60 Teilnehmer anwesend.
Prof. Dr. F. CHODAT: *Les microorganismes au service de*
la chimie. Der Vortrag erscheint in der *Chimia*.

Ing. H. HAERRY (SIA): *Entwurf einer Ordnung über wissen-*
schaftliche und technische Berufe

Die heutige Zeit wird gelegentlich das Zeitalter der
Technik genannt. Vor gut zwei Jahren habe ich den Vor-
trag eines bedeutenden Chemikers über die Entstehung
der Kunststoffe gehört und kam damit unter den Eindruck,
man könnte ebensogut von einem Zeitalter der Chemie
sprechen. Wir wollen aber darüber nicht streiten, sondern
einfach feststellen, daß Wissenschaft und Technik heute das
Zusammenleben der Menschen entscheidend beeinflussen.
Es wird von der Technik und von den Wissenschaften
sogar als von «Großmächten» gesprochen. Prof. Dr. E.
BRUNNER in Zürich hat sich in letzter Zeit mit diesen
Großmächten und ihrem ethischen Gehalt auseinander-
gesetzt. Bedenklich stimmt, daß JACOB BURCKHARDT in
seinen weltgeschichtlichen Betrachtungen sagte, jede Macht
sei an sich böse. Tatsache ist, daß Wissenschaft und Tech-
nik neben sehr viel Gutem auch Böses hervorbringen. Wir
müssen uns klar sein, daß Wissenschaft und Technik nur
Werkzeuge sind und hinter diesen Werkzeugen der Mensch
steht mit seinen guten und schlechten Eigenschaften. In
der Weiterentwicklung wird es der Allgemeinheit je länger
desto weniger gleichgültig sein, welcher Gesinnung die
Lente sind, die Wissenschaft und Technik maßgebend be-
einflussen. Auch die uns täglich umgebende Technik ist so
mächtig geworden, daß verantwortungsbewußte Männer
zur Auffassung kommen, die am dringendsten zu lösenden
Probleme seien bald mehr ethischer als technischer Natur.
Sie fordern, daß die Technik von Männern mit entwickel-
tem Bewußtsein über die Verantwortung gegenüber der
Gesamtheit gehandhabt werde. Man fordert nicht den Fach-
mann, der nur Werkzeug ist, sondern den Mann.

Wir sind der Auffassung, daß eine Ordnung entwickelt
werden sollte, die Normen über die Berufsausbildung und
Berufsausübung enthält und die Organe unterhält, die über
die Einhaltung solcher Normen durch die Wissenschaftler
und Techniker wachen. Solche Normen sollen sich zum
Wohle der Menschen auswirken und keinen Spielraum für
die Zerstörung oder Gefährdung von Leben und Kulturgut
bieten. Es könnten durch staatliche Gesetze solche Normen
aufgestellt werden. Allein, staatliche Gesetze sind immer
ungenügender und unbefriedigender Ersatz für fehlendes
Verantwortungsbewußtsein. Die Titelschutzkommission des

Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins findet,
die Öffentlichkeit habe ein Anrecht darauf, daß der Mann,
der den Ingenieur- oder Architekten-Titel trägt, nicht nur
in fachlicher Beziehung seinen Beruf beherrscht, sondern
auch über ein entwickeltes Verantwortungsbewußtsein ver-
fügt. Es sollte in einer Ordnung bestimmt werden, was für
Berufsbezeichnungen und Titel gelten sollen, was dahinter
steht, was sie umfassen und an welche Normen die Träger
solcher Titel oder Berufsbezeichnungen gebunden sind. Als
Gegenleistung soll die Ordnung Schutz bieten gegen Ver-
wendung der gleichen Titel durch Unberufene. Eine solche
Ordnung ist nicht nur mit berufsethischen Forderungen ge-
rechtfertigt. Dem aufmerksamen Beobachter wird nicht ent-
gehen, daß Wissenschaft und Technik die Lebensformen
des Menschen wohl weitgehend beeinflussen, daß ihr Ein-
fluß auf die Behörden und damit auf staatliches Gesche-
hen aber recht klein ist. Wenn wir die Einflüsse politischer
Parteien oder von Wirtschaftsverbänden vergleichen mit
den Einflüssen der wissenschaftlichen Vereinigungen, müs-
sen wir zugeben, daß wir weitgehend zur Bedeutungslosig-
keit verurteilt sind. Wir fallen nicht in eine zünftmäßige
Kleinlichkeit zurück, wenn wir wünschen, daß neben der
politischen Weltanschauung und neben der wirtschaftlichen
Macht auch die aus wissenschaftlicher Arbeit fließende Ein-
sicht ihren Einfluß auf das Staatsgeschehen bekommen
sollte. Dieser Wunsch kann aber nur erfüllt werden, wenn
sich die wissenschaftlichen Verbände unter einer Ordnung
koordinieren, wenn Organe gebildet werden, die für solche
Einflüsse leben.

Eine weitere Bejahung einer solchen Ordnung liegt in
der Abwehr des Ansturmes von unten. Jeder Angehörige
wissenschaftlich-technischer Berufe kennt Leute in seiner
Berufsrichtung, die nur handwerklich geformt sind, denen
die aus ernster wissenschaftlicher Arbeit quellenden Ein-
sichten fehlen. Sie heißen einmal Maschinen- oder Bau-
zeichner, Masseur, Laborant, usw. und segeln später unter
höheren Berufsbezeichnungen. Die Volksstimmung leistet
dem Aufstieg des Unteren gerne Vorschub, erniedrigt dabei
aber auch gerne die ethisch richtige Forderung «Dem
Tüchtigen freie Bahn» zum bloßen Schlagwort. Wir wollen
dem wirklich Tüchtigen freie Bahn geben, wollen aber den
Unberufenen, vor allem den Annaßenden, abwehren. Dies
führt zu einer Selektion, zu Organen der Elitenbildung.
Wir sind der Auffassung, daß geachtete Fachleute, Ver-
trauen genießende Vertreter der wissenschaftlichen und
technischen Berufe in den Organen einer Berufsordnung,
diese Selektion vornehmen können. Diese Bestrebungen
dienen wohl unseren eigenen Interessen, sind aber auch im
Einklang mit denen der Allgemeinheit, die doch vor Kunst-
fehlern geschützt sein will.

Welche Möglichkeiten bestehen für eine solche Ordnung?
Zunächst wurde Hilfe beim Staat gesucht. Die staatliche
Lösung würde ein Titelschutzgesetz fordern. Man glaubte,

hiefür eine Rechtsbasis im Bundesgesetz über die berufliche Ausbildung vom 26. Juni 1930 zu finden. Zuständige Rechtskundige, eine Zeitlang auch der Bundesrat, sahen in dem für die Ausbildung zu Berufen des Handwerks, der Industrie, des Verkehrs, des Handels und verwandter Wirtschaftszweige geltenden Bundesgesetz auch eine rechtliche Grundlage für die höheren Berufe der Ingenieure und Architekten. Gegen den Entwurf eines Berufs- und Titelschutzreglementes gingen aber über 96 Einsprachen ein. Das Volkswirtschaftsdepartement erklärte dann im Jahre 1940, das Bundesgesetz für die berufliche Ausbildung könne nicht als Rechtsbasis für die Schaffung von Berufstiteln der Ingenieure und Architekten anerkannt werden. Eine andere bundesgesetzliche Regelung kann aber nicht angestrebt werden, denn Artikel 33 der Bundesverfassung bestimmt, daß es den Kantonen anheimgestellt sei, die Ausübung der wissenschaftlichen Berufe von einem Ausweis der Befähigung abhängig zu machen. Von dieser Kompetenz der Kantone haben im Gebiete der Bautechnik die Kantone Tessin und Waadt Gebrauch gemacht. Die Erfahrungen mit diesen beiden kantonalen Ordnungen sind aber, sieht man über einen reinen Berufsschutz hinaus, nicht erfreulich. Sie sprechen für eine schweizerische Ordnung, die Schwierigkeiten im Inland und gegenüber dem Ausland vermeidet und nicht von Kanton zu Kanton verschiedene Begriffe, Maßstäbe und Geltungsbereiche schafft. Unter den gegebenen Verhältnissen mußten wir zur Überzeugung kommen, daß nur auf dem Weg der freien Vereinbarung unter den interessierten Berufsverbänden eine befriedigende Ordnung erreichbar ist. Die bisherigen Verhandlungen unter den Berufsverbänden haben zur Auffassung geführt, daß diese Verbände wohl in der Lage sind, diese öffentliche Aufgabe zu lösen, daß man nicht im Glauben verharren muß, öffentliche Aufgaben seien nur vom Staat und durch Beamte erfüllbar. Voraussetzung ist aber, daß die Ordnung getragen ist vom Willen aller interessierten Berufsverbände. Wenn der Geist der Kameradschaft, der Wille zur Zusammenarbeit und die Achtung vor dem Recht des andern vorherrschen, kann eine Berufsordnung im öffentlichen Interesse von den Berufsverbänden gehandhabt werden.

Träger der Ordnung und Mitglieder des diesbezüglichen Zweckverbandes sind die Berufsverbände der wissenschaftlich-technischen Berufe. Diese sollen bleiben, was sie bisher waren, und sollen ihre bisherige Aufgabe und Bedeutung behalten. Der Zweckverband soll sie nicht erdrücken, sondern sie nur koordinieren unter dem neuen Ziel, Berufsausweise zu schaffen. Die Mitgliedverbände würden Delegierte abordnen in die Delegiertenversammlung des Koordinationsverbandes. Die Delegiertenversammlung in der Größenordnung von 30 bis 40 Köpfen wäre legislatives Organ. An der Spitze der ausführenden Organe wäre ein Vorstand von 7 bis 9 der geachtetsten Männer. Dem Vorstand steht eine Geschäftsstelle zur Verfügung, die mit einem bestehenden Sekretariat unserer Berufsverbände identisch sein kann.

Die Tätigkeit gliedert sich nun in drei Äste, entsprechend dem Ingenieur-, dem Architekten- und dem Techniker-Beruf. Die ausschlaggebenden Organe dieser drei Tätigkeitszweige sind die drei Berufskammern, die je aus 7 bis 9 Mitgliedern bestehen. Zu den drei vorgesehenen Berufskammern (Ingenieur-, Architekten- und Techniker-Kammer) kann als vierte eine Chemiker-Kammer koordiniert werden. Diese Berufskammern wären weitgehend selbständig, nur gebunden durch die grundlegenden Normen, die durch die Delegiertenversammlung entsprechend der allgemeinen Haltung der schweizerischen wissenschaftlichen Vereine beschlossen und vom Vorstand vorbereitet und in der Durchführung überwacht werden. Dies ergibt folgendes Organisationsschema:

Mitgliedvereine

Delegiertenversammlung

Vorstand (Geschäftsstelle) (Standeskommission)

Ingenieur-Kammer	Architekten-Kammer
Chemiker-Kammer	Techniker-Kammer

Die Ingenieur-Kammer z. B. würde einen Kandidaten, der sich als Ingenieur berufen fühlt, prüfen und feststellen, ob er die beruflichen und ethischen Voraussetzungen erfüllt. Fällt die Prüfung positiv aus, wird sie ihm als Ingenieur anerkennen und die Eintragung in das Ingenieur-Register veranlassen. Das Register würde periodisch veröffentlicht, wobei der Öffentlichkeit auch Auskunft gegeben würde, an welche Normen die eingetragenen Fachleute gebunden sind. Die Berufskammern werden, soweit dies notwendig ist, für die Prüfung noch Fachkommissionen einsetzen. In der Architekten-Kammer wird das nicht notwendig sein, in anderen Berufskammern, die sich mit etlichen Berufsspezialisierungen zu befassen haben, hingegen wohl. Die Fachausschüsse, welche die Prüfung der Kandidaten vornehmen, beantragen gegebenenfalls ihrer Berufskammer die Anerkennung. Die Prüfungen sollen nicht schulmäßige Examen sein. Es soll mehr auf eine Beurteilung der Studienausweise, der Zeugnisse aus der Praxis und der vorgelegten eigenen Arbeiten abgestellt werden. Im Zweifelsfalle kann der Fachausschuß den Kandidaten zur Erläuterung der eingereichten Arbeiten und ergänzenden Prüfung vorladen. Den Fachausschüssen ist somit eine gewisse Freiheit in der Wahl der Prüfungsmethoden einzuräumen. Im wesentlichen geschieht aber die Anerkennung nach dem Kooperationsverfahren, der Ergänzung der eigenen Reihen durch die in den Berufskammern und Fachausschüssen sitzenden beruflich und gesinnungsmäßig allgemein geachteten Fachleute. Dieses Verfahren, das z. B. in England für die Erteilung von Fähigkeitsausweisen mit Erfolg angewendet wird, ist besonders im Hinblick auf die Bewährung im praktischen Berufsleben zuverlässiger als schulmäßige Prüfungen. Die Prüfungsorgane können so aus einer freien Geisteshaltung heraus dem wirklich Tüchtigen die freie Bahn geben.

Die ganze Ordnung ist soweit studiert und behandelt, daß Statuten für den Zweckverband und Reglemente für jede Berufskammer als Entwürfe vorliegen. Die Titelschutzkommissionen und die Zentralvorstände verschiedener Berufsverbände, vor allem des Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Vereins und des Schweizerischen Techniker-Verbandes, sehen in den Entwürfen eine brauchbare Basis für die angestrebte Ordnung. Es ist offensichtlich, daß der Ordnungsentwurf für uns, die wir an staatliche Ordnungen gewohnt sind, Ungewohntes enthält. Blicken wir aber nach England, wo in erster Linie auf humanistische Bildung, dann auf praktische Ausbildung und zuletzt auf Fachstudium gehalten wird, wird vieles verständlicher. Für viele wissenschaftlich-technische Berufsarten ist dort die Anerkennung der Befähigung Sache der Berufsverbände. Bei uns kann in diesem Zusammenhang auf die Regelung der Spezialistenfrage durch die Schweizerische Ärzte-Kammer hingewiesen werden.

Es ist verständlich, daß die vorliegenden Entwürfe nicht nur Anerkennung finden, sondern auch auf kritische und ablehnende Stimmen treffen. Die ernste Prüfung der gehörten Einwendungen hat uns Verbesserungen an den Entwürfen eingebracht, die Überzeugung von der Richtigkeit der geplanten Ordnung aber nicht zu erschüttern vermocht. Wir sind uns aber in klaren, daß die vorliegenden Ordnungsentwürfe nur toter Buchstabe sind und daß der Ordnung erst durch das Wirken hervorragender Fachleute und gesinnungsmäßig geachteter Männer in den Organen des Zweckverbandes das Leben, wie wir es sehen, gegeben wird.

Wir sehen in der skizzierten Ordnung die unter den vorliegenden Umständen einzig mögliche Lösung zur Behandlung der in den wissenschaftlich-technischen Berufen auftretenden Berufsfragen. Ihre Verwirklichung verlangt Kraft und ein gewisses Maß von Kühnheit. Der Preis ist eine unserer demokratischen Erziehung würdige Ordnung in der Freiheit. Zur Mitarbeit sind alle aufgerufen, die an die kameradschaftliche Zusammenarbeit freier Menschen glauben und sie einer starren Reglementierung vorziehen.

Dr. A. FERRERO (SchV): *Chambre des Chimistes*

Infolge der fortgeschrittenen Zeit skizzierte der Referent die Aufgaben einer Chemiker-Kammer im Rahmen der Dachorganisation wissenschaftlicher und technischer Berufe nur kurz und betonte, daß zwei Sektionen, eine für Hochschulchemiker und eine zweite für Absolventen der Techniken, vorgesehen sind, wobei der SchV seine bisherige Selbständigkeit beibehalten würde.

Geschäftliche Sitzung

Der Präsident, Herr Prof. Dr. H. MOHLER, eröffnete die Sitzung um 16.45 Uhr und führte aus: Die diesjährige Generalversammlung wird in Genf abgehalten, einmal, um unserem Vize-Präsidenten, Herrn Dr. A. FERRERO, und den Herren Prof. Dr. E. CHERBULIEZ und Dr. G. MALET, Mitglieder unserer Redaktionskommission, sowie allen welschen Kollegen die Sympathie des Chemiker-Verbandes (der eine gesamt-schweizerische Organisation sein will) für das Welschland zu bekunden, zum anderen aber deshalb, weil in Genf Chemiedozenten von internationalem Ruf, wie die Herren Professoren BRINER, MEYER, CHERBULIEZ, WENGER u. a. tätig sind und hier eine über die Landesgrenzen hinaus bekannte chemische Industrie ansässig ist. Es ist mir daher eine große Ehre, Genf die Grüße des Schweizerischen Chemiker-Verbandes entbieten zu dürfen.

Die Vorbereitung der Generalversammlung erfolgte in Verbindung mit den Herren Dr. FERRERO und Dr. SCHWEIZER. Ihnen sowie den beiden Referenten, Herrn Prof. Dr. F. CHODAT und Herrn Ing. H. HAERRY, gebührt unser besonderer Dank.

Die Generalversammlung wurde bereits am 15. Januar 1948 in der *Chimia* angekündigt; im Februar-Heft, welches das Datum des 13. Februar 1948 trägt, und das schon vor diesem Tag ausgegeben wurde, erfolgte eine zweite Anzeige in deutscher und französischer Sprache mit dem wiederholten Hinweis, daß persönliche Einladungen in Ausführung des Beschlusses der Generalversammlung 1947 nicht erfolgen würden. Die statutarischen Bestimmungen für die Einladungen sind somit erfüllt und die Generalversammlung ist beschlußfähig. Sie gilt hiernit als eröffnet. Es sind 19 Mitglieder anwesend. Ich heiße sie namens des Vorstandes herzlich willkommen.

Als Stimmzähler werden gewählt die Herren Dr. M. LÜTHI und Dr. O. KAISER. Die in der *Chimia* mitgeteilte Traktandenliste wird genehmigt.

1. Bericht des Präsidenten

Protokoll über die Generalversammlung 1947. Das Protokoll wurde in der *Chimia* Nr. 4 vom 13. April 1947 veröffentlicht.

Geschäfte aus dem Vorjahr. Von der Generalversammlung 1947 wurden nachfolgende Geschäfte vom Vorstand übernommen. 1. Die Kompetenz zur Schaffung weiterer Kommissionen, im besondern einer Sozialkommission. Die Behandlung dieses Geschäftes wurde vom Vorstand zurückgestellt, weil die Sozialkommission in die allenfalls heute zu beschließende Chemiker-Kammer einzugliedern ist. 2. Vorbereitung der Statutenrevision. Sie

wurde weniger dringlich, nachdem das Amt für geistiges Eigentum dem Markengesuch schließlich entsprochen hat, ohne daß der Verband ins Handelsregister eingetragen werden mußte. Die Eintragung der Marke «Chimia» erfolgte am 6. September 1947. 3. Der Vorstand wurde ermächtigt, die Frage der Schaffung einer eigenen Geschäftsstelle des SchV zu prüfen und der Generalversammlung Bericht und Antrag einzubringen. Diese Angelegenheit wird unter Traktandum 6 behandelt werden. 4. Der Vorstand wurde beauftragt, sich um ein Mitspracherecht bei der Revision des Patentgesetzes zu bemühen. Auf unsere Eingabe hin erhielten wir vom Amt für geistiges Eigentum: I. Vorentwurf, Text und Bericht; Ergebnisse der Beratungen der Expertenkommissionen; II. Vorentwurf, Abteilung A, Text und Bericht. Auf Grund dieser Unterlagen arbeiteten die Herren Dr. O. KAISER und Dr. E. AMMANN einen Antrag aus, der in Form einer Eingabe des SchV dem Amt für geistiges Eigentum unterbreitet wurde. Sie umfaßte im wesentlichen folgende Punkte: Kleines Patent, Patentgerichtshof, Geltendmachung der Vorbenützungrechte schon bei der Auslegung des Patentanspruches, Veröffentlichung des Grundes einer Zurückweisung des Patentes, Veröffentlichung des Inhaltes des Patentes bei der Löschpublikation, Gebühren. Hierauf wurde Herrn Dr. AMMANN vom Direktor des Amtes eine Besprechung des Fragenkomplexes eingeräumt.

Mutationen im Vorstand. Nach der Generalversammlung 1947 stellte Herr Dr. A. EBERT leider seine Mandate als Beisitzer im Vorstand und als Mitglied der Redaktionskommission zur Verfügung. Dem Rücktrittsgesuch wurde unter Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen. Für die Besetzung der im Vorstand dadurch entstandenen Vakanz ist die Generalversammlung zuständig, während die Ersatzwahl in die Redaktionskommission in die Kompetenz des Vorstandes fällt. Als neues Mitglied wurde gewählt: Herr Dr. E. STIRNEMANN, in Firma Lonza AG., Basel.

Sitzungen des Vorstandes. Der Vorstand hielt zwei Sitzungen ab. Die erste Sitzung vom 3. Mai 1947 wurde vor allem notwendig, weil der Präsident einen mehrmonatigen Krankheitsurlaub antreten mußte und seine Stellvertretung zu bestimmen war. Die Verbandsleitung wurde vom Vize-Präsidenten übernommen, der über die Verbandsgeschäfte, die in die Zeit Mai bis September fallen, besonders berichten wird. Zur Entlastung in der Redaktion der *Chimia* stand dem Präsidenten Herr Dr. SCHWEIZER zur Seite. Beiden Herren sei für die bereitwillige Übernahme dieser Aufgaben und für die geleistete große Arbeit verbindlichst gedankt. Die Sitzung vom 14. Dezember 1947 diente vorwiegend der Vorbereitung der Generalversammlung 1948. Bei diesem Anlaß wurde n. a. beschlossen, das Inkasso des SchV der Firma Sauerländer zu übertragen, nachdem der Vorstand sich davon überzeugt hatte, daß diese Regelung im Interesse der Mitglieder und des geschäftsführenden Vorstandes liegt. Sie war um so mehr gegeben, als die Firma Sauerländer bereits die Kartothek über Mitglieder und freie Abonnenten führt. Am 19. November hatte der Präsident eine Sitzung mit dem Kassier und am 22. November nahmen Präsident und Vize-Präsident an einer Besprechung in Bern mit dem Präsidenten der Titelschutzkommission, Herrn Ing. HAERRY, teil.

Mitgliederbestand. Im Bericht über das Jahr 1946 konnte ein Effektivbestand von 494 Mitgliedern gemeldet werden. Ende 1947 betrug der Bestand 693. Leider haben wir den Verlust von Herrn JULES DIND zu beklagen. Fünf Mitglieder verreisten ins Ausland, ein Mitglied hatte den Jahresbeitrag nicht bezahlt, zwei weitere Mitglieder gaben aus unbekanntem Grund ihren Rücktritt, so daß der Effek-

tivbestand 684 beträgt. Bis 20. Februar 1948 sind 38 neue Mitglieder dem SChV beigetreten.

Zeitschriftenfonds. Schon in der Sitzung vom 21. Februar 1947 beauftragte der Vorstand den Präsidenten, Schritte zur Schaffung eines zum Ausbau der Chimia bestimmten Zeitschriftenfonds zu unternehmen. Gemeinsam mit dem Sekretär, Herrn Dr. F. MOSER, gelangte er daher mit einem Gesuch an die führenden Firmen der Basler chemischen Industrie und an die schweizerische Metallindustrie, das zum Teil positiv beantwortet wurde. Die Basler IG (Firmen Ciba, Sandoz, Geigy) und die Aluminium-Industrie AG. sicherten uns für drei Jahre Beiträge zu. Außerdem überwies uns die Firma Mosse-Annoncen AG., der die Anzeigenverwaltung der Chimia übertragen ist, einen Betrag, während die Firma Sauerländer & Co., die den Druck der Zeitschrift besorgt, die kostenlose Administration für die Jahre 1947 und 1948 offerierte und uns außerdem einen Betrag gutschrieb. Für diese äußerst wertvolle Unterstützungen danken wir den erwähnten Firmen auch an dieser Stelle verbindlich. Der Vorstand beschloß, die Beträge, entsprechend den Intentionen, ausschließlich für die Chimia zu verwenden und sie auf den Zeitschriftenfonds zu übertragen. Einzelheiten ergeben sich aus dem Bericht des Kassiers.

Beziehungen zu anderen Gesellschaften. Der Präsident nahm an der Jahresversammlung der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie in Thun teil und wohnte in Basel einem Instruktionkurs für Fachexperten an Lehrabschlußprüfungen im Laborantenberuf bei. An diesem Kurs wurde auch der Entwurf für ein neues Prüfungsreglement diskutiert. Im Interesse der im SChV zusammengeschlossenen Hochschulchemiker und Techniker vertrat er den Standpunkt, daß am Grundsatz, der Laborant sei ein «Gehilfe» des wissenschaftlich tätigen Personals, festzuhalten ist. Den gleichen Standpunkt nahm der Vorstand auch einer Laborantenvereinigung gegenüber ein.

Korrespondenzen. Es sei hier keine Statistik aufgeführt, sondern nur so viel erwähnt, daß beispielsweise Herr Dr. SCHWEIZER als Beisitzer und Mitglied der Redaktionskommission im Berichtsjahr ungefähr gleichviel Korrespondenzen führte wie der Präsident im Vorjahr (über 300). Auch das Sekretariat hatte mit rund 200 Geschäften eine große Arbeit zu bewältigen, ebenso der Kassier, Herr BURRI. Der Präsident buchte nur die Postausgänge (vielfach mit mehreren Geschäften) und kam auf die Zahl von rund 800. Ohne die tatkräftige Unterstützung des gesamten Vorstandes, der Damen des Sekretariats in Hausen, von Herrn SCHIRMANN in Firma Mosse sowie von Herrn HEINZ SAUERLÄNDER und seinen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen, die sich ebenfalls für die Sache des Verbandes voll einsetzten, wäre es einfach unmöglich gewesen, diese große Arbeit zu bewältigen. Allen Kollegen, Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen möchte ich für die überaus wertvolle Hilfe den herzlichsten Dank aussprechen.

Der durch Herrn Dr. FERRERO ergänzte Bericht des Präsidenten wird von der GV einstimmig genehmigt, ebenso das in der Chimia publizierte Protokoll über die GV 1947.

2. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren

Der Kassier, Herr W. R. BURRI, verliest die Jahresrechnung und stellt den Antrag, einen Teil der Mitgliederbeiträge dem Zeitschriftenfonds zuzuweisen. Die Rechnungsrevisoren bestätigen die Richtigkeit der Eintragungen und beantragen, die Rechnung zu genehmigen.

Der Bericht des Kassiers und der Herren Revisoren wird unter bester Verdankung für die geleistete Arbeit genehmigt und Decharge für das Jahr 1947 erteilt.

3. Festlegung des Jahresbeitrages

Der Vorstand beantragt, den Mitgliederbeitrag für 1949, der an der GV 1948 zu beschließen ist, gleich zu belassen wie für das laufende Jahr, d. h. für

ordentliche Mitglieder Fr. 15.—

Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—

studierende Mitglieder Fr. 8.—

In diesen Beiträgen ist das Abonnement auf die Chimia eingeschlossen.

Der Antrag wird von der GV einstimmig zum Beschluß erhoben.

4. Bericht über die Stellenvermittlung

Herr Dr. SCHEURER gab über die Tätigkeit der Stellenvermittlung nachstehende Statistik.

	1946	1947
Gemeldete Stellen	403	418
Versandte Plis	51	50
Stellensuchende		
Jahresanfang	30	48
Zuwachs	55	42
Jahresende	85	90
Ausgeschiedene		
in Stellung	27	28
gestorben	1	—
desinteressiert	6	6
unbekannte Adresse	3	3
total	37	37
Bestand am Jahresende	48	53

Von den Ende 1947 gemeldeten Stellensuchenden waren 43 Schweizer, 1 Schweizerin, 8 Ausländer und 1 Ausländerin.

Der Bericht wird unter Verdankung der großen und überaus wertvollen Arbeit Herrn Dr. SCHEURERS von der GV einstimmig genehmigt.

5. Chimia

Der Präsident der Redaktionskommission, Herr Prof. MOHLER, führt folgendes aus: Der Bericht über unsere Zeitschrift kann kurz ausfallen, denn nachdem der erste Jahrgang vorliegt, interessiert es in erster Linie Vorstand und Redaktionskommission, wie die Verbandsmitglieder die Chimia beurteilen. Über die finanzielle Seite wurde unter den Traktanden 1 und 2 referiert. Und es wurde bereits erwähnt, daß als neues Mitglied Herr Dr. E. STURNEMANN in die Kommission eingetreten ist. Mit großer Genugtung dürfte der Vorstand feststellen, daß es den Herren Prof. Dr. H. PALLMANN, zurzeit Rektor der ETH, und Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, Präsident der Redaktionskommission der Helvetica Chimica Acta, trotz ihrer neuen, ehrenvollen und großen Aufgaben weiterhin möglich ist, in der Redaktionskommission der Chimia zu verbleiben. Herr R. MEIER, Beisitzer, hat sich in verdankenswerter Weise bereit erklärt, jeweils die Ausrechnung der Zeilenhonorare zu übernehmen.

Die Redaktion einer wissenschaftlichen Zeitschrift ist eine sehr interessante, aber auch mühevollere Aufgabe und der Präsident ist auf die Unterstützung der Herren von der Redaktionskommission angewiesen. Ich danke allen Kollegen dieser Kommission für ihre Mitarbeit. Bei der Ausgestaltung der Zeitschrift halfen sie durch persönliche wissenschaftliche Beiträge und durch die Begutachtung von eingegangenen Arbeiten mit. Herr Dr. SCHWEIZER bearbeitete wiederum die Rubrik «Referate», ausgenommen

den analytischen Teil, der in den Händen von Herrn Dr. FORSTIER liegt, Herr Dr. EBERT betreute die Rubrik «Patente». Mein Dank gilt besonders Herrn Dr. SCHWEIZER, der mich durch seine vielseitige Mitarbeit in weitem Maße entlastete, Herr Prof. CHERBULIEZ hat in verdankenswerter Weise mitgeholfen, die Terminologie zu bereinigen, und Herr Dr. M. LÜTHI legte das Inhaltsverzeichnis des ersten Jahrganges an. Mein Dank gilt aber auch hier Herrn HEINZ SAUERLAENDER und seinen Mitarbeitern, die bereitwilligst auf die Wünsche der Redaktion eingingen.

Herr Dr. P. LANZ spricht im Namen des gesamten Verbandes dem Präsidenten und der Redaktionskommission den wärmsten Dank aus für die große Arbeit, die im letzten Geschäftsjahr geleistet worden ist, und weist darauf hin, daß der Präsident das Fachorgan mit viel Energie und Zeitaufwand dazu gebracht hat, wie es seit Jahren gewünscht wurde. Herr Dr. EBERT wünscht vermehrte Verbandsmitteilungen, im besonderen Bekanntgabe der Beschlüsse des Vorstandes und der Redaktionskommission, ebenso sollte in der Nummer vor der GV ein Rechnungsauszug erscheinen. Der Präsident erwähnt, daß nur zwei Vorstandssitzungen stattfanden, deren wesentliche Beschlüsse mitgeteilt wurden (die Redaktionskommission trat im Geschäftsjahr nicht zusammen), er ist jedoch bereit, den Antrag zur Prüfung entgegenzunehmen. In bezug auf die Publikation der Rechnung gehen die Ansichten in der Diskussion auseinander. Schließlich wird der Antrag von Herrn Dr. O. KAISER, den Vorstand zu beauftragen, zu prüfen, ob und in welchem Umfang die Rechnung zu publizieren ist, angenommen. Herr Dr. NUSSBAUMER regt an, Schweizer Studenten vermehrte Publikationsmöglichkeit zu geben. Auf Anfrage erklärt Herr Dr. SCHWEIZER, daß nur neue Arbeiten referiert werden können. Herr Dr. SCHEURER wünscht, daß die Referate auf weitere Mitarbeiter verteilt werden sollten.

6. Wahlen

Die Amtsdauer des jetzigen Vorstandes ist abgelaufen. Nachdem der Verband mit der Schaffung der Schweizerischen Chemiker-Kammer und dem allfälligen Beitritt zu einer großen Dachorganisation wissenschaftlicher und technischer Berufe an eine neue große Aufgabe herantritt, stellt sich der jetzige Vorstand, auf dessen Initiative diese Pläne zurückgehen, für eine weitere Amtsdauer zur Verfügung. Herr Dr. SCHWEIZER, der von allem Anfang an nur der Kontinuität wegen im Vorstand verbleiben wollte, hat definitiv seinen Rücktritt als Beisitzer erklärt, so daß jedenfalls zwei Beisitzer zu wählen sind. Herr Dr. SCHWEIZER steht dem Präsidenten weiterhin zur Verfügung und er wird jedenfalls sein Mandat als Mitglied der Redaktionskommission beibehalten. Der Präsident spricht Herrn Dr. SCHWEIZER, alt Präsident und Ehrenmitglied, den herzlichsten Dank aus für die große, dem Verband geleistete Arbeit.

Hierauf werden die Herren Prof. MOHLER, Dr. FERRERO, Dr. MOSER, BURRI und MEIER für eine neue Amtsperiode bestätigt.

Auf Antrag des Vorstandes werden als Beisitzer gewählt die Herren Dr. P. LANZ, Hausen, und Dr. M. LÜTHI, Burgdorf.

Als Rechnungsrevisor wird an Stelle von Herrn Dr. ISLİN, der seinen Rücktritt gegeben hat, Herr Dr. E. JAAG, Biel, gewählt.

7. Chemiker-Kammer

Der Präsident beantragt namens des Vorstandes, auf Grund der Referate der Herren Ing. HAERRY und Dr. FERRERO an die Schaffung einer Chemiker-Kammer heranzutreten. Wie eine solche Kammer im einzelnen aussehen wird, weiß man im jetzigen Zeitpunkt noch nicht genau.

da die definitive Ordnung wissenschaftlicher und technischer Berufe noch nicht vorliegt. Doch wissen wir, daß die Berufsethik im Vordergrund stehen wird, eine Ethik der Zusammenarbeit, die den gesamten Chemikerstand schützt. Deshalb sollen in der Kammer Arbeitgeber und Arbeitnehmer vertreten sein und es sollen ihr auch Hochschuldozenten und Industriechemiker angehören, ob sie Mitglieder unseres Verbandes sind oder nicht. Entscheidend sind Menschen von hoher Ethik!

Die GV ist einstimmig damit einverstanden, daß dem Vorstand die Aufgabe übertragen wird, eine Chemiker-Kammer zu schaffen und sie dem Zweckverband wissenschaftlicher und technischer Berufe einzugliedern.

8. Schaffung einer Geschäftsstelle

Die Zahl der Geschäfte des SChV und der Redaktionskommission würden ein vollamtliches Sekretariat mit eigenem Büro rechtfertigen. Dafür fehlen uns aber noch die Mittel. Es läßt sich auch heute noch nicht überblicken, welchen Arbeitszuwachs die Chemiker-Kammer bringen wird. Andererseits sollte dem Präsidenten eine geschulte Kraft zur Verfügung stehen zur Vorbereitung der Geschäfte; er muß auch von einer Reihe von administrativen Arbeiten entlastet werden. Daher wird die Schaffung einer Geschäftsstelle merklächlich, die unter der Leitung des Vorstandes stehen würde.

Der Vorstand wird von der GV einstimmig ermächtigt, eine Geschäftsstelle zu schaffen und sie nebenamtlich einem Rechtsanwalt zu übertragen.

Nachdem die Geschäftsstelle beschlossen ist, stellt Herr Dr. SCHEURER sein Mandat als Leiter der Stellenvermittlung zur Verfügung. Der Präsident spricht Herrn Dr. SCHEURER den wärmsten Dank aus für die mit großer Treue geleistete Arbeit. Hierauf überträgt die GV vorübergehend die Stellenvermittlung an Herrn R. MEIER.

Nachdem keine weiteren Traktanden vorgebracht werden, schließt der Präsident die Sitzung mit dem herzlichen Dank für die wertvolle Mitarbeit.

Der Präsident: Prof. Dr. H. MOHLER
Der Aktuar: Dr. FR. MOSER

Besichtigung der Cellulosefabrik Attisholz

Samstag, den 29. Mai 1948

09.58	Solothurn ab
10.09	Riedholz an
10.15	Besichtigung der Laboratorien
12.15	Mittagessen im Bad Attisholz
14.30	Besichtigung der Werkanlagen
17.32	Rückkehr nach Solothurn
	Ausklang im Zunfthaus «Wirten»

Die Mitglieder des SChV erhalten eine Anmeldekarte zugestellt.

Neue Mitglieder

Riva Aldo, Dr. ing., Via alla Stazione 20, Lugano
Tschudi G., Schönbühlstraße 21, Zürich
Wagner Carljakob, stud. chem., Lausen BL.

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Lausanne, 29. Februar 1948

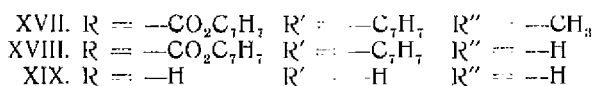
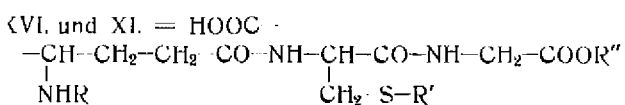
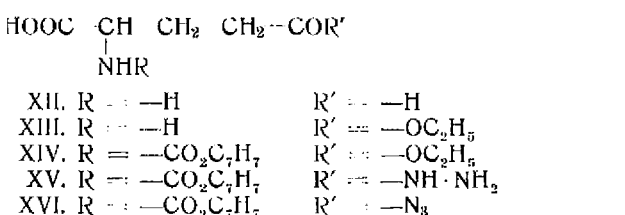
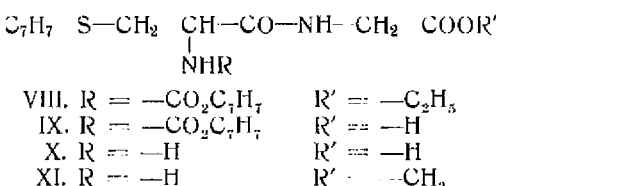
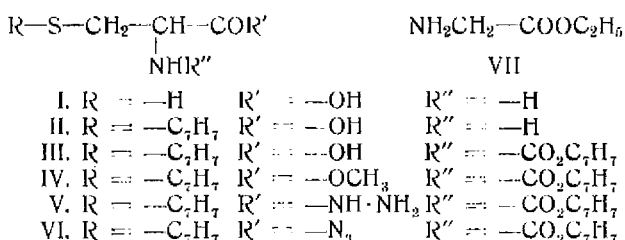
G. CHAUDRON (Paris): *Propriétés structurales et chimiques de l'aluminium de très haute pureté.* (Der Vortrag erscheint in der Helv. Chim. Acta.)

B. HEGHDÜS (Basel): *Über eine neue Synthese des Glutathions*

Es wird über eine neue Synthese des Glutathions (γ -Glutaminyl-cysteinyl-glycin) (XIX) berichtet, die folgendermaßen verläuft:

Cystein (I) wird über seine Natriumverbindung in flüssigem Ammoniak mit Benzylchlorid in S-Benzyl-cystein (II) übergeführt. Über S-Benzyl-N-carbobenzoxy-cystein (III) erhält man dessen Methylester (IV), der mit Hydrazinhydrat in S-Benzyl-N-carbobenzoxy-cysteinyl-hydrazid (V) verwandelt wird. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird das Hydrazid (V) in das entsprechende Säureazid (VI) umgesetzt, das ohne zu isolieren mit Glykokolläthylester (VII) über den intermediär entstehenden Äthylester (VIII) zu S-Benzyl-N-carbobenzoxy-cysteinyl-glycin (IX) gekuppelt wird. Daraus entsteht durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak und «Rebenzylierung» der vorübergehend freiwerdenden SH-Gruppe mit Benzylchlorid S-Benzyl-cysteinyl-glycin (X).

Der Methylester des S-Benzyl-cysteinyl-glycins (XI) wird in der zweiten Etappe der Synthese mit Carbobenzoxy-glutamin- α -säure- γ -säureazid (XVI) über den nicht isolierten Halbesther (XVII) zu S-Benzyl-N-carbobenzoxy-glutathion (XVIII) gekuppelt. Die Darstellung der Verbindung XVI, ausgehend aus Glutaminsäure (XII), wird durch die Formelbilder XII–XVI veranschaulicht. Durch Reduktion von XVIII mit Natrium in flüssigem Ammoniak wird unter Abspaltung der Benzyl- und der Carbobenzoxy-Gruppe Glutathion (XIX) erhalten.



Autoreferat

R. SIGNER und T. BRECHBÜHLER (Bern): *Elektrophorese von Mischungen verschiedener Kettenmoleküle*

Zwei verschiedene Typen von Kettenmolekülen wurden einzeln und in Mischung in verdünnten wässrigen Lösungen elektrophoretisch untersucht. Das Natriumsalz der Thymonucleinsäure (Molekulargewicht etwa 1 000 000, Länge der Molekülkette etwa 10 000 Å) wandert im elektrischen Feld rasch anodisch, Methylcellulose in gleicher Richtung, aber etwa 12mal langsamer (Molekulargewicht 70 000, Kettenlänge 2000 Å). An Mischungen beider Komponenten kann durch Variation der Konzentration festgestellt werden, wie stark sich die beiden Molekelarten in ihrer Beweglichkeit beeinflussen. Hieraus ergeben sich Anhaltspunkte über die Molekülgestalt.

Nur in sehr verdünnten Lösungen (Konzentration der einzelnen Komponenten unter 0,5 g im Liter) wandern die beiden Molekelarten unabhängig voneinander mit den Geschwindigkeiten, die man an den einzelnen Komponenten feststellt.

Schon bei etwa 5 g im Liter ist die Beeinflussung der Moleküle beträchtlich. Im Schenkel des U-Rohres mit aufsteigenden Kolloidteilchen wird die Methylcellulose durch das rascher wandernde Thymonucleinat doppelt so rasch bewegt, wie wenn sie allein vorhanden wäre. Der Gradient ist stark verbreitert und zeigt durch die Flächengröße an, daß Thymonucleinsäure durch die Methylcellulosemoleküle zurückgehalten wird. Bei den absteigenden Kolloidteilchen wird folgendes beobachtet. Die Thymonucleinsäure bewegt sich langsam durch die Methylcellulose mit einer etwa auf 60% reduzierten Geschwindigkeit. Ihr Gradient ist sehr stark verbreitert und ergibt eine Fläche, die auf mithewegte Methylcellulose schließen läßt.

Bei Lösungen mit 10 g/Liter ist die Bewegungsfreiheit der beiden Komponenten fast vollständig verlorengegangen.

Autoreferat

K. HUBER (Bern): *Über den Mechanismus der anodischen Deckschichtbildung auf Aluminium und Zink*

Anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen wird zunächst gezeigt, daß die Deckschichten, die auf Aluminium in Oxalsäure, Schwefelsäure usw. und auf Zink in Natronlauge und alkalischen Salzlösungen entstehen, weitgehend die Struktur eines Stäbchen-Mischkörpers nach WIENER besitzen, was früher schon auf anderem Wege erschlossen werden konnte.

Die Doppelbrechungseigenschaften der Schichten und daher auch die sie bedingende Porenstruktur hängen von der kristallographischen Orientierung der metallischen Unterlage ab. Es muß daher die Frage diskutiert werden: Auf welchem Wege beeinflußt die Atomanordnung in der metallischen Oberfläche die Symmetrieverhältnisse der bei kolloiden Dimensionen liegenden dispersen Struktur der Schichten?

Die Deutung geht aus von den Vorstellungen, die gegenwärtig für das Wachstum der Deckschichten auf Aluminium gültig sind, und die auch auf den Fall des Zinks übertragen werden. Zusätzlich braucht nur angenommen zu werden, daß das Oxydgitter der Grundoxydschicht zuerst nach dem Metallgitter orientiert ist, und erst bei weiterem Wachstum

in ein Haufwerk kleiner Kristallite zerfällt, wobei aber die dem Metall anliegende Schicht stets orientiert bleibt, und daß die Durchschläge durch die Grundoxydschicht kristallographisch orientiert erfolgen.

Unmittelbar bewiesen ist die vorgelegte Anschauung nicht, doch läßt sich eine Reihe von Tatsachen anführen, die sie als sehr plausibel erscheinen lassen. Autoreferat

F. AEBI (Bern): Die Kristallstruktur des basischen Kupferbromids $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

Das basische Kupferbromid $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist eines der zahlreichen Salze vom Typus $\text{MeX}_2 \cdot 3\text{Me}(\text{OH})_2$. Es läßt sich durch Hydrolyse einer Kupferbromidlösung mit Harnstoff in äußerst dünnen, rechteckigen Blättchen darstellen, die eine für basische Salze ungewöhnliche Größe erreichen können. Von solchen Kristallen wurden LAUF-, DREH- und WEISSENBERG-Aufnahmen gemacht. Die Dimensionen der monoklinen Elementarzelle ergaben sich aus Pulveraufnahmen zu

$$a = 6,056 \text{ \AA}; b = 6,139 \text{ \AA}; c = 5,64 \text{ \AA}; \beta = 93^\circ 30'$$

Die Achsen b und c liegen parallel zu den Blättchenkanten, während die a -Achse unter einem Winkel von $93,5^\circ$ aus dem Blättchen herausragt. Die Zelle enthält ein Formelgewicht. Die Auslöschungen und das piezoelektrische Verhalten ergeben als wahrscheinlichste Raumgruppe

$$C_{2h}^2 - P 2_1/m$$

Die optisch geschätzten Intensitäten von ca. 350 Reflexen wurden zur Ausführung einer dreidimensionalen PATTERSON-HARKER-Analyse benützt. Die hierzu notwendige Berechnung einer Anzahl zweidimensionaler FOURIER-Reihen erfolgte teils mit der elektrischen Rechenmaschine des Chemischen Instituts der Universität Uppsala (Schweden), teils mit einer Streifenkartothek aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bern. Auf Grund der Resultate konnte die Projektion der Elektronendichte auf die Ebene (010) berechnet werden. Hieraus ergab sich folgende Struktur (Beschreibung nach den Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 1. 97):

Raumgruppe	C_{2h}^2	$P 2_1/m$
2 Cu_I in 2 (a)		
2 Cu_{II} in 2 (e)	$x = 0$	$z = \frac{1}{2}$
2 Br in 2 (e)	$x = 0,375$	$z = 0,208$
2 OH_I in 2 (e)	$x = 0,83$	$z = 0,87$
4 OH_{II} in 4 (f)	$x = 0,87$	$y = 0$ $z = 0,32$

Die berechneten und gefundenen Intensitäten stimmen befriedigend überein.

Die gefundene Struktur ist eine typische Schichtstruktur. Sämtliche Kupferionen sind auf der Ebene (0 yz) konzentriert, während die Bromionen und OH-Gruppen sich zu beiden Seiten dieser Ebene befinden. Der Zusammenhalt dieser Schichtpakete unter sich erfolgt nur durch die Wechselwirkung der Anionen. Der blättrige Habitus der Kristalle ist die Folge dieser Struktur. Die Anordnung der Kupferionen in der (0 yz)-Ebene ergibt ein pseudohexagonales Netz, in dem die beiden pseudohexagonalen a' -Achsen ungleiche Länge haben (3,07 und 3,21 Å). Die Koordination der OH-Gruppen um die Kupferatome ist beinahe quadratisch. Der Abstand Cu—OH liegt in den Grenzen 1,92 und 2,00 Å. Der verhältnismäßig große Abstand Cu—Br von 2,8 und 3,0 Å äußert sich in der hellgrünen Farbe der Kristalle. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Kristall ein zweidimensionales Netzwerk von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gruppen besteht, in das sich zu beiden Seiten in mehrheitlich ionogener Bindung die Bromionen einfügen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie an den Chemischen Instituten der Universitäten Uppsala (Schweden) und Bern ausgeführt.

Autoreferat

W. FEITKNECHT, K. MAGET und A. TOBLER (Bern): Über Bildung und Dehydratation von Kupferhydroxyd

Die Geschwindigkeit, mit der Kupferhydroxyd spontan unter Wasserabgabe in Oxyd übergeht, hängt in hohem Maße davon ab, wie es hergestellt wurde. Betrachtet wird die Bildung des Hydroxyds aus basischen Salzen und seine Dehydratation unter wässrigen Lösungen, also Umsetzungen von Kristallverbindungen in Flüssigkeiten. Maßgebend für den Ablauf solcher Reaktionen sind:

1. die thermodynamisch festzulegenden Gleichgewichtszustände und die ebenfalls zahlenmäßig angebbare Instabilität von möglichen Zwischenstufen,
2. die Gitterstruktur der auftretenden Kristallverbindungen,
3. die Größe und Form der Teilchen sowie evtl. Gitterstörungen und möglicherweise die Art der Zusammenlagerung der Teilchen.

Das Elektronenmikroskop gestattet, beim Auftreten hochdisperser Formen den Reaktionsablauf zu verfolgen und den Einfluß der Größe und Form der Teilchen festzulegen.

Da das Bauprinzip von basischem Kupferchlorid, -bromid und -nitrat bekannt ist und diese sehr leicht kristallisiert und in sehr verschiedener Teilchengröße hergestellt werden können, wird die Bildung von Hydroxyd aus diesen Verbindungen untersucht und die nachfolgende Dehydratation verfolgt. Die benötigten thermodynamischen Größen der Hydroxysalze wurden ermittelt, für Hydroxyd und Oxyd sind sie bekannt. Aus diesen lassen sich die Löslichkeiten der verschiedenen Verbindungen in Abhängigkeit vom pH und der Konzentration der Anionen berechnen. Bei kleinem pH ist das Hydroxysalz, bei höherem das Oxyd stabil, Hydroxyd ist stets nur metastabil oder instabil.

Die schon von BECQUEREL und später von KOHL-SCHÜTTER untersuchte Umsetzung der grobkristallinen Hydroxysalze mit Lauge ergibt einen engen Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und Reaktionsablauf. Hydroxychlorid mit einer Rauggitterstruktur setzt sich über die Lösung um und liefert diskretdisperses, feinnadeliges Hydroxyd, das sich in der stark alkalischen Lösung ziemlich rasch in Oxyd umwandelt. Hydroxynitrat und -bromid mit Schichtgittern setzen sich in der Weise um, daß die Hydroxytionen zwischen die Schichten eindringen und die Fremdionen ersetzen. Es entsteht so ein kompaktdisperses Hydroxyd, das noch vollkommen die Form der Ausgangskristalle besitzt und sich nicht weiter umwandelt, also metastabil ist.

Beim Fällen der nicht zu verdünnten Kupfersalzlösungen mit Lauge entstehen zuerst die Hydroxysalze in hochdisperser Form in elektronenmikroskopisch erkennbarer charakteristischer Ausbildung. Nach vollständiger Ausfällung wird — wie aus der Titrationskurve zu schließen ist — die Lösung stark alkalisch. In allen drei Fällen setzt sich das Hydroxysalz rasch über die Lösung zu diskretdisperses, feinnadeliges Hydroxyd um. Der Übergang zu Oxyd erfolgt um so rascher, je feinnadeliger die Ausbildung des Hydroxyds ist, d. h. am raschesten bei der Fällung aus Nitratlösung, langsamer beim Chlorid und außerordentlich langsam beim Bromid. Diese Umwandlung erfolgt vorwiegend über die Lösung, das Oxyd entsteht in Form von charakteristischen Somatoiden.

Aus den Versuchen folgt, daß der Mechanismus der Umwandlung der Hydroxysalze in Hydroxyd stark von der Kristallgröße abhängig ist. Beim Hydroxynitrat erfolgt die

Umwandlung örtlich gebunden, wenn die Plättchen eine Länge von mehr als ca. 1 μ haben.

Gelatinöses Kupferhydroxyd, wie es sich durch Fällen einer Kupfersalzlösung mit einem kleinen Laugenüberschuß bildet, besteht stets aus sehr feinen, je nach der Herstellung mehr oder weniger langen Nadelchen (0,2—2 μ). Diese Ausbildungsform läßt schließen, daß Kupferhydroxyd eine Kettenstruktur besitzt.

Wird die Fällung mit sehr verdünnten Lösungen vorgenommen, so fallen die Hydroxysalze größer kristallin aus. Da hierbei auch das pH nicht so stark ansteigt, erfolgt die Umwandlung des Hydroxysalzes so, daß direkt Oxyd entsteht, ohne daß sich Hydroxyd als instabile Zwischenstufe bildet.

Der elektronenmikroskopische Teil der Untersuchungen wurde durch Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes ermöglicht.

Autoreferat

H. AMMANN (Fribourg): *Neues Verfahren zur Untersuchung und Kennzeichnung photographischer Gelatine*

Die Prüfung photographischer Gelatine beruht in der Praxis stets auf dem Ansatz einer Probe-Emulsion und auf der darauffolgenden Beurteilung deren photographischen Eigenschaften. Dabei wird die zu prüfende Gelatine genau in der Weise angewendet, wie sie — nach erwiesener Eignung — in der Fabrikation zum Einsatz kommen soll. Das Prüfergebnis hat also ausschließlich für dasjenige Emulsionsrezept Geltung, mit welchem das Ergebnis erzielt wurde.

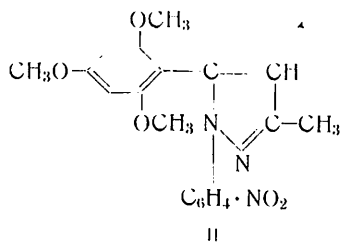
Es ist eine größere Anzahl von Laboratoriums-Prüfverfahren für photographische Gelatine ausgearbeitet worden. Sie haben alle den Nachteil, daß die damit erzielten Resultate nur für einen Einzelfall Geltung haben.

Es wurde anhand von Beispielen (Lichtbildern) das Prinzip eines neuen Prüfverfahrens beschrieben, das eine vom Emulsionsrezept unabhängige Charakterisierung der Gelatine gestattet. Im Gegensatz zu älteren Methoden stützt sich die Prüfung nicht auf das Ergebnis eines einzelnen Ansatzes, sondern auf das Ergebnis von Reihenansätzen. (Die Reihenansätze unterscheiden sich lediglich in einer Größe, im vorliegenden Beispiel in der Gelatinekonzentration; alle übrigen Voraussetzungen stimmen exakt überein.) Die Beurteilung der Gelatine erfolgt auf Grund der Gesamtheit aller Meßergebnisse!

Es hat sich gezeigt, daß die zeitliche Abhängigkeit der Trübung von der Reifungsdauer bestimmter Chlorsilberemulsionen für den Gelatintyp charakteristisch ist (STEGMANN). Wird diese Abhängigkeit nicht nur für eine einzelne Emulsion, sondern für Emulsionsreihen gemessen, so lassen sich photographische Gelatinen eindeutig kennzeichnen.

Das neue Verfahren gibt Aufschluß über die Wirkung von Reifungskörpern und Hemmungskörpern in der Gelatine, ohne daß deren Natur bekannt zu sein braucht. Auf Grund der beobachteten Wirkung läßt sich rückschließend die Menge anwesender Reifungs- bzw. Hemmungskörper abschätzen.

Die Zugabe von Thiosinamin (Allylthioharnstoff) als Reifungskörper zu einer völlig demineralisierten (isoelektrischen) Gelatine in der Größenordnung von 3,5 g — entsprechend 1 g «labil» gebundenem Schwefel — pro 100 kg



Gelatine ist mit Hilfe des neuen Prüfverfahrens eindeutig nachweisbar.

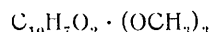
Die Prüfergebnisse werden graphisch ausgewertet. Die Darstellung kann in der Ebene oder im Raum erfolgen. Die letztere Darstellung führt zu Gelatinemodellen, die den Gelatintyp treffend zu charakterisieren vermögen. (Die ausführliche Arbeit wird demnächst in der Koll.-Z. veröffentlicht.)

Autoreferat

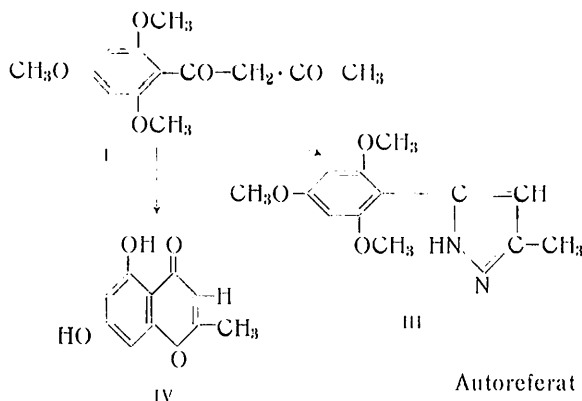
H. SCHMID (Zürich): *Über das Eugenon*

Vor kürzerer Zeit berichtete TH. M. MEIJER (Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 65, 843, 1946) über die Isolierung von Eugenon und Eugenin, zwei neuen Inhaltstoffen aus wild wachsenden Gewürznelken, die von den Molukken stammten. Die für diese Körper angegebenen Konstitutionsformeln haben sich aber nicht bestätigen lassen (H. SCHMID, Helv. Chim. Acta 30, 1661, 1947).

Dem Eugenon (Schmelzpunkt 97—98 °; $\lambda_{max.} = 295 m\mu$) kommt nach neuen Versuchen die Summenformel



zu. Die Verbindung enthält eine α, γ -Diketongruppierung, was aus der Bildung der Pyrazole II und III mit *p*-Nitrophenylhydrazin bzw. GIRARD-Reagens «P» folgte. Die Chromsäureoxydation des Eugenons führte zum 2,6-Dimethoxychinon und mit siedender Jodwasserstoffsäure entstand das 2-Methyl-5,7-dioxychromon (IV). Damit ist die Konstitution dieses neuartigen Naturstoffes im Sinne der Formel I bewiesen. Eugenon ist auch synthetisch durch Kondensation von 2,4,6-Trimethoxyacetophenon mit Essigester zugänglich (E. JOCHUM und ST. VON KOSTANECKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2099, 1904).



Autoreferat

E. BRINER et P. ROTH (Genève): *Sur l'hydrolyse des chlorures alcalins par la vapeur d'eau*

Les auteurs ont déterminé les rendements en acide chlorhydrique produit par l'hydrolyse, au moyen de la vapeur d'eau, des différents chlorures alcalins en présence ou non d'adjuvants (silice, alumine, kaolin, etc.). Ces rendements sont fonction de la pression de HCl dans l'équilibre d'hydrolyse des sels.

L'effet plus ou moins favorable dû à la présence d'adjuvants peut être interprété et calculé par la variation de l'énergie libre du système. Or, du fait que l'entropie de la réaction ne varie pour ainsi dire pas lorsqu'on ajoute l'adjuvant — la raison en est dans l'additivité des chaleurs atomiques des corps solides —, le gain énergétique réalisé, et par conséquent l'amélioration du rendement en acide chlorhydrique dégagé, est donné assez exactement par le gain réalisé sur la chaleur de réaction; la valeur de ce gain peut donc être calculée à partir des seules données thermochimiques.

C'est ainsi que l'amélioration particulièrement marquée, due à l'addition de kaolin deshydraté (métakaolin) au chlorure, est attribuable au fait que, selon les mesures thermo-chimiques, le métakaolin se forme par une réaction assez fortement endothermique à partir de la silice et de l'alumine.

Autoreferat

G.-M. SCHWAB (Athènes): *Über den Temperaturgang der Festigkeit von Legierungen*

Es war früher festgestellt worden, daß in HUME-ROTHERY-Legierungen katalytische Aktivierungswärme, elektrischer Widerstand und Festigkeit (Härte) einen parallelen Verlauf nehmen (Maximum in der γ -Phase). Dies wurde durch eine Abhängigkeit dieser Eigenschaften vom Grade der Auffüllung der Brillouin-Zone mit Leitungselektronen gedeutet. Dies ließe nun eine ähnliche Abhängigkeit auch für den Temperaturkoeffizienten der Härte, also die Aktivierungsenergie der Gleichung, erwarten. Es wird eine Anwendung beschrieben, die die Härte einer und derselben Probe bei verschiedenen Temperaturen zu messen erlaubt. Für die mathematische Darstellung der Ergebnisse versagen die für kritische Schubspannungen gebräuchlichen Formeln, während eine Formulierung in Analogie zur Halbleitung (zwei Aktivierungsenergien) allgemein anwendbar ist.

Die Ergebnisse an Kupferlegierungen (Cu—Zn und Cu—Sn) bestätigen nun die obige Folgerung, was die bei hohen Temperaturen auftretende Aktivierungsenergie betrifft. Bei Silber-Legierungen treten darüber hinaus überraschende Besonderheiten auf: Schon Silber selbst zeigt um 250° eine Härte-Anomalie in Form eines vorübergehenden Härte-Abstiegs vor der endgültigen thermischen Erweichung. Diese Anomalie die vielleicht einen Elektronenübergang darstellt, fällt in der Temperatur zusammen mit der Umwandlung von der hexagonalen ζ -Phase des Systems Ag—Zn in die weichere kubische β -Phase, sowie auch der umgekehrten β — β' -Umwandlung im System Ag—Cd. Bemerkenswert ist, daß auch silberhaltige Legierungsphasen, die keine Umwandlung zeigen, die Härte-Anomalie aufweisen, in einem Falle (ϵ —Ag—Cd) sogar mit einer typischen Hysterese-schleife.

Der Temperaturkoeffizient der Härte von Legierungen bestätigt also die vorgeschlagene elektronische Vorstellung der plastischen Deformation, darüber hinaus aber enthüllt er bauliche Feinheiten, die mit andern Methoden noch nicht erforscht sind.

Autoreferat

P. BERNFELD, ED. FISCHER et F. DUCKERT (Genève): *Cristallisation de l'amylase de pancréas humain*

Pour pouvoir comparer les α -amylases de pancréas de porc et de la salive humaine avec l' α -amylase de pancréas humain, la purification de cette dernière a été entreprise. Elle a été obtenue à l'état cristallin, et homogène à l'électrophorèse. La purification et la cristallisation des deux premières α -amylases a été décrite antérieurement (K. H. MEYER, ED. H. FISCHER et P. BERNFELD, *Experientia* 3, 106, 1947; K. H. MEYER, ED. H. FISCHER, P. BERNFELD et A. STAUB, *Experientia* 3, 455, 1947).

La comparaison de la solubilité de ces trois amylases, ainsi que de leur quotient «activité par poids d'enzyme pure» montre une étroite ressemblance entre les deux α -amylases de provenance humaine, tandis que l' α -amylase de pancréas de porc se comporte comme une protéine différente des deux autres.

Autoreferat

CH. HÄNNY et G. ROCHAT (Lausanne): *Sur l'échange isotopique du fer*

Les réactions dites d'échange s'expliquent par le jeu de dissociations suivies d'associations ou inversement et par un seul transfert d'électrons si l'échange apparaît se produire entre ions simples ou complexes de même composi-

tion. La vitesse d'échange, grande pour les composés ioniques et nul ou très petite pour les composés essentiellement homopolaires, est mesurée à l'aide d'atomes marqués ou d'indicateurs (isotope stable ou radioactif). Nous avons utilisé le radio-fer 59 (période 47 j) dont la radiation bêta est assez pénétrante pour effectuer des mesures compte tenu toutefois de l'absorption. L'échange qui est très rapide entre l'ion ferrique et l'oxalate ferrique peut s'expliquer par la dissociation de ce dernier ion complexe imparfait. L'absence d'échange entre les ions Fe^{+++} et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$ ainsi qu'entre les atomes de fer extérieur et intérieur du complexe dans le cas du bleu de Prusse, témoigne bien de la nature essentiellement homopolaire de la liaison Fe—CN dans les ions complexes ferri- et ferrocyanure. L'échange lent observé à 20° C environ dans les solutions contenant simultanément du ferrocyanure et du ferricyanure alcalins indique le transfert lent d'un électron 3 d d'un ion complexe à l'autre. Ce résultat contraire à celui publié par RUBEN, SEABORG et KENNEDY, s'accorde avec les propriétés électrochimiques de ces complexes et avec certaines prévisions théoriques. L'étude de la cinétique de cette réaction est en cours.

Autoreferat

B. SUSZ, M. BERENSTEIN et E. BRINER (Genève): *Mesure du facteur de dépolarisation RAMAN des maléate et fumarate d'éthyle*

La lumière diffusée par une substance (effet RAMAN) permet d'obtenir les fréquences de vibration des atomes dans la molécule; elle est toujours polarisée. Cette polarisation est en rapport étroit avec la structure moléculaire. Les bandes RAMAN fortement polarisées correspondent aux vibrations symétriques par rapport aux éléments de symétrie de la formule chimique habituelle des organiciens, développée dans l'espace.

L'état de polarisation s'évalue par le facteur de dépolarisation ρ , rapport des intensités des composantes vibrant perpendiculairement (I_o) et parallèlement (I_x) au plan contenant la lumière excitatrice et la direction d'observation. ρ varie théoriquement entre 0 et 0,86 pour un corps à l'état liquide ou gazeux.

Les auteurs ont établi, avec la collaboration de M. G. PAPAZIAN, un dispositif de mesure du facteur de dépolarisation des bandes RAMAN. Ils utilisent un prisme de WOLLASTON permettant d'obtenir simultanément les composantes I_o et I_x , en une seule exposition, ce qui élimine toute cause d'erreur due à des variations de la lumière excitatrice pendant les longues durées de pose, reconnues nécessaires, bien que l'on ait employé un brûleur à mercure d'assez forte puissance. Le rapport I_o/I_x est calculé à l'aide de marques d'intensité et de microphotogrammes.

Les maléate et fumarate d'éthyle ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) présentent des spectres RAMAN voisins. Il était intéressant de mesurer le facteur de dépolarisation des bandes RAMAN caractéristiques des doubles liaisons éthylénique et du groupe carboxyle pour voir si une différence des facteurs de dépolarisation viendrait fournir un nouveau moyen de distinguer les isomères *cis* et *trans*. Nous avons obtenu les résultats suivants:

maléate d'éthyle

doubl. liaison éthylénique 1646 cm^{-1} ; $\rho = 0,32$
doubl. liaison C—O 1723 0,29

fumarate d'éthyle

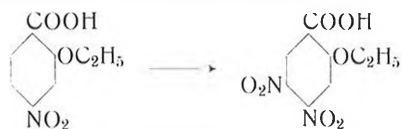
doubl. liaison éthylénique 1656 cm^{-1} ; $\rho = 0,35$
doubl. liaison C=O 1725 0,27

Ces bandes sont donc polarisées et correspondent à des vibrations symétriques. Les différences observées sont trop faibles pour établir une distinction entre les deux isomères.

Autoreferat

H. GOLDSTEIN et R. BROCHON (Lausanne): *Sur l'acide 4,5-dinitro-2-éthoxy-benzoïque*

Par nitration de l'acide 4-nitro-2-éthoxy-benzoïque, on introduit un groupe nitro en position 5:



Dans l'acide dinitré le groupe nitro situé en 4 est mobile

et se laisse remplacer directement par d'autres groupes: hydroxyle, amino, diméthylamino, hydrazino, etc.; en éliminant ensuite le groupe amino par voie diazoïque, on obtient l'acide 5-nitro-2-éthoxy-benzoïque; cette transformation prouve que le second groupe nitro est entré en position 5. Autoreferat

G. WOKER (Bern): *Zur Frage des Eingreifens der Cocarboxylase in den Nerven-Muskel-Stoffwechsel und zur Chemie ihrer decarboxylierenden Funktion.* (Kein Autoreferat eingegangen.)

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

543.3...: 545.81 *Zur kolorimetrischen Bestimmung von freiem Chlor in Wasser mittels o-Tolidin.* G. WAGNER, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. 1, 56—58 (1947). — Bei der Durchführung einer größeren Serie von Chlorbestimmungen in Wasser, unter Verwendung eines HELLIGE-DUBOSQ-Kolorimeters, erwies sich die untere Erfassungsgrenze des Verfahrens von ELLMS und HAUSER (gelbe Methode) als nicht ausreichend. Es wurden daher der Einfluß der Chlorkonzentration, der Temperatur und der Reaktionszeit auf die maximale Farbintensität bei der empfindlicheren KRUTSCHEN-(blauen)-Methode mittels eines modifizierten HELLIGE-Photozellen-Absolutkolorimeters bestimmt. Aus den erhaltenen Kurvenbildern ergab sich, daß bei der gelben Methode und Temperaturen zwischen 4° und 20° C am besten 30 Minuten nach Zugabe des Reagens abgelesen wird. Bei der blauen Methode erfolgt die Ablesung zweckmäßig nach 6 bis 7 Minuten für Temperaturen zwischen 4° und 10° C. Bei 20° C kolorimetriert man schon nach 2 Minuten. Als Testlösung wird eine mit 1—2% H₂SO₄ und einigen Tropfen NiSO₄ versetzte CuSO₄-Lösung empfohlen, der noch 1 bis 2 Tropfen (je 100 cm³ Testlösung) einer 1:10 verdünnten Pelikan-Ausziehtusche «Carmin» hinzugefügt wurde. H. FORSTER

543.7...: 545.37... *Eine rasche Methode zur Analyse von Chloriden.* R. B. DEAN und R. L. HAWLEY, Anal. Chem. 19, 841—2 (1947). — Es wird eine neue Endpunkts-Methode zur Titration von Chloriden mit AgNO₃ beschrieben. Sie beruht auf Potentialmessungen zwischen einem Ag-Draht und einem Cu-Draht in einer Lösung von CuSO₄, die das zu bestimmende Chlorid enthält. Dieses Elektrodensystem ist vollständig reversibel und reproduzierbar. Die elektrische Ausrüstung besteht aus einem einfachen Potentiometer und einem Mikroampèremeter. Die Genauigkeit beträgt etwa 0,2%. Unter 44 untersuchten Ionen verursachten 30 keine Störungen. Von den 14, welche die Bestimmung von Chlorid beeinflussen, sind 2 (Ag und Hg) unvereinbar mit Chloriden und von den 12 verbleibenden Ionen können 7 leicht aus der Lösung entfernt werden. H. FORSTER

543.7: 545.37... *Bestimmung von hochmolekularen quaternären Ammoniumverbindungen als Trijodide.* O. B. HAGER, E. M. YOUNG, T. L. FLANAGAN und H. B. WALKER, Anal. Chem. 19, 885—8 (1947). — Hochmolekulare quaternäre Ammoniumverbindungen werden heute tonnenweise hergestellt. Sie werden in der Medizin, als Desinfektionsmittel, in der Textil-, Papier- und Lederindustrie verwendet. Es werden zwei qualitative und drei quantitative Methoden zur Bestimmung dieser Verbindungen beschrieben, die auf der Unlöslichkeit der Trijodide mancher quaternärer

Ammoniumverbindungen in Wasser beruhen. Durch Fällen mittels Jod-Jodkali aus wässriger Lösung werden gefärbte Niederschläge erhalten. Die Trijodide können isoliert, in verdünntem Alkohol gelöst und kolorimetrisch oder titrimetrisch (Thiosulfat) bestimmt werden. Die genaueste Methode beruht jedoch auf der potentiometrischen Titration mit einer Jodlösung. Die eine der qualitativen Methoden ist einfach genug, um als Feldmethode zur Untersuchung von Geschirr-Spülwasser dienen zu können. H. FORSTER

543.7...: 545.81... *Photokolorimetrische Methode zur Bestimmung quaternärer Ammoniumsalze.* E. L. COLICHMANN, Anal. Chem. 19, 430—1 (1947). — Die Bestimmung erfolgt als quaternäres ammonium-bromphenolblaues Salz in carbonathaltiger Lösung bei Gegenwart eines bestimmten Überschusses an Farbstoff. Die Intensität der Farbtonung wird direkt bestimmt. Die Methode ist einfach, sehr rasch und gibt sehr gut reproduzierbare Werte bei zufriedenstellender Genauigkeit. Am besten werden Lösungen mit einem Gehalt von 100—500 mg pro Liter verwendet. Bis 10 mg pro Liter können nach dieser Methode noch bestimmt werden. H. FORSTER

543.8...: 545... *Bestimmung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und seiner Verbindungen in Herbiziden des Handels.* H. A. ROONEY, Anal. Chem. 19, 475—6 (1947). — Um ein 2,4-D-Salz zu analysieren, löst man es in Wasser auf, säuert mit verdünnter H₂SO₄ an und extrahiert zweimal mit Äther. Man filtriert und wäscht mit Wasser, bis die Reaktion gegen Phenolphthalein neutral ist. Dann verdampft man im Luftstrom auf dem Dampfbad bis auf etwa 25 cm³ ein und vertreibt den Rest des Äthers bei Zimmertemperatur. Nun löst man den Rückstand in Alkohol und titriert mit 0,1N NaOH und Phenolphthalein als Indikator. Für die Bestimmung der Ester und Amide erhitzt man 0,8 g des Esters mit 1%⁰⁰ KOH in Alkohol. Man gibt Wasser zu, verdampft bis auf etwa 50 cm³, um den Alkohol zu vertreiben, kühlt und behandelt wie oben. Wenn Seifen, Säuren, Alkalien und Öle gegenwärtig sind, verseift man zuerst unter Rückfluß mit KOH und Alkohol und nach dem Verdampfen des Alkohols extrahiert man mit Petroläther, um die unverseifbaren Bestandteile des Öls zu entfernen. Hierauf gießt man die wässrige Phase ab, gibt verdünnte HCl zu, bis die Lösung auf Phenolphthalein sauer reagiert, und macht mit NH₄OH leicht alkalisch. Nach Ergänzen mit Wasser auf etwa 150 cm³ gibt man CaCl₂ zu, um Fettsäuren zu fällen, filtriert und bestimmt das 2,4-D wie in der ersten Methode. Variationen werden angegeben für andere Trägersubstanzen. H. FORSTER

543.8...: 545.37 *Bromo-potentiometrische Titration des 8-Oxychinolins.* F. S. SAVIOLI, Chim. e Ind. (Milano) 29, 206—7

(1947). — Bei der Bestimmung verschiedener Metalle durch Fällen mit 8-Oxychinolin, Auflösen des Niederschlages und Titration mit Brom ergeben sich oft Schwierigkeiten in der Ermittlung des Umschlagspunktes. Es wird nun eine potentiometrische Methode beschrieben, die genügend genaue Resultate liefert, falls der Bromüberschuß mit arseniger Säure zurücktitriert wird. Für industrielle Zwecke genügend genaue Werte werden erhalten, falls man direkt mit Brom titriert.
H. FORSTER

614.3... *Bestimmung kleiner Mengen von Hexachlorcyclohexan*. B. H. HOWARD, *Analyst* **72**, 427—31 (1947). — Es wird eine Methode zur Analyse von Insektiziden in Nahrungsmitteln beschrieben, die keine umständlichen Apparate benötigt. Sie fußt auf der Extraktion mit Äther, nachfolgender Verseifung mit Monoäthanolamin und Bestimmung des dabei entstehenden Chlorids nach VOLHARD. Kleinere Chloridmengen als 20% werden turbidimetrisch bestimmt.
H. FORSTER

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.0 *Literaturberichte über Betriebstechnik*. *Ind. Eng. Chem.* **40**, 1—56 (1948). — Wie seit zwei Jahren üblich, so wird auch der neue Jahrgang der *Ind. Eng. Chem.* durch Fortschrittsberichte über Betriebstechnik eingeleitet. Es werden wieder die im letzten Bericht (vgl. *Chimia* **1**, 94, 1947) behandelten Gebiete besprochen. Neu ist der Ionenaustausch hinzugekommen. In Übereinstimmung mit den bereits früher begonnenen Berichten über die andern Gebiete umfaßt auch dieser neue Bericht über Ionenaustausch das Schrifttum seit etwa anfangs des zweiten Weltkrieges.
CH. SCHWEIZER

662.66... *Selbstentzündung von Kohle*. J. N. WILLIAMS, *Times Rev. Ind.* **2**, Nr. 13, 18—9 (1948). — Die Möglichkeit einer Selbstentzündung von Kohle hängt ab von der Art der Kohle (je bituminöser die Kohle ist, desto größer ist die Gefahr der Selbsterhitzung), ihrem Alter (frisch gebrochene Kohle ist am empfindlichsten; nach den ersten sechs bis acht Monaten tritt eine Überhitzung kaum mehr ein), der Größe oder besser der Mischung ihrer Größen, der Größe des Kohlenhaufens, der zusätzlichen Lüftung oder Erwärmung von außen sowie anhaltender Trockenheit und Wärme. Entgegen andern Ansichten hält es der Verfasser für fraglich, ob auch der S-Gehalt der Kohle eine Rolle spielt. Die beste Kontrolle bieten in unten geschlossene Röhren eingelassene und in den Kohlenhaufen versenkte Maximum-Thermometer; ist einmal 50° C erreicht, so kann bei ungenügender Wärmeabfuhr rasch der Entzündungspunkt erreicht werden. Eine primitivere Kontrolle kann auch durch Befühlen von in den Kohlenhaufen versenkten Eisenstäben gemacht werden. Auch kann sich die Erwärmung durch Dampfbildung bemerkbar machen. Die bei eingetretener Erhitzung zu treffenden Maßnahme hängen von den lokalen Verhältnissen ab. Wenn die erhitzte Stelle mit Kränen und Greifern erfaßt werden kann, so ist es natürlich am einfachsten, wenn man diese Kohle so schnell wie möglich verfeuert. Man kann aber auch die Kohle abkühlen durch Ausbreiten auf einem freien Platz oder über einen andern Kohlenhaufen. Wirksam ist auch die Verminderung der Lufträume durch Zusammenpressen mit einer Straßenwalze oder einem andern schweren Vehikel. Wasser ist praktisch unwirksam, ja man nimmt sogar an, daß es wegen Wassergasbildung gefährlich sein kann; wirksam ist es nur, wenn die Kohle ganz unter Wasser gesetzt oder ein sehr starker Strahl unter Druck an die erhitzte Stelle gebracht werden kann. Wo die erwähnten Mittel nicht anwendbar sind, muß man zu chemischen Feuerlöschern oder fester CO₂ greifen.

(Anm. Namentlich in Amerika wird Kohle sehr oft zum vorherein unter Wasser gelagert, um zu rasche Verwitterung und spontane Entzündung zu verhindern.)

CH. SCHWEIZER

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.95... *Hochkonzentriertes Wasserstoffsperoxyd*. E. S. SHANLEY und F. P. GREENSPAN, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1536—43 (1947). — Der Absatz an 90prozentigem H₂O₂ hat in den letzten Jahren so zugenommen, daß seine Verfrachtung in ganzen Eisenbahntankwagen nichts Außergewöhnliches mehr ist. Es werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften besprochen und einige charakteristische Anwendungen für organische Synthesen, zum Bleichen, zum Polymerisieren und zur Herstellung von Sprengstoffen angegeben. Dagegen wird auf die technische Gewinnung von hochkonzentriertem H₂O₂ nicht eingetreten.
CH. SCHWEIZER

661.86... *Die industrielle Verwendung von Tonerde*. *Times Rev. Ind.* **2**, Nr. 12, 18—9 (1948). — Außer der Herstellung von Al findet Al-Oxyd noch mancherlei Anwendungen, von denen hier nur Keramik, Porzellan, elektrische Isolatoren, feuerfeste Steine und «Korund»-Schleifmittel erwähnt seien. Als Rohstoffe dienen teils die natürlich vorkommenden Mineralien, insbesondere Bauxit, die nach verschiedenen Verfahren mehr oder weniger weitgehend aufbereitet wurde, oder dann Al-Oxyd in verschiedenen Formen, z. B. kalzinierte Tonerde, künstlicher Korund.

A. KOLLER

666.23... *Synthetische Saphire*. *Times Rev. Ind.* **2**, Nr. 13, 21 (1948). — Die künstlichen Al₂O₃-Edelsteine werden wegen ihrer Härte (Härtegrad 9) mehr und mehr als Lager in Uhren und Präzisionsinstrumenten verwendet. Ihre Fabrikation wurde nun auch in England aufgenommen nach einem in der Schweiz ausgearbeiteten Verfahren. Danach wird reines Al₂O₃ (erhalten durch Kalzinieren von aus (NH₄)₂SO₄ und AlSO₄ hergestelltem Ammoniakalumin) in der Knallgasflamme geschmolzen und dann zum Kristallisieren gebracht. Das erforderliche Knallgas wird durch Elektrolyse von Wasser gewonnen. Der Verbrauch dieser Fabriken an elektrischem Strom soll beträchtlich sein. Die erhaltenen künstlichen Saphire weisen im allgemeinen weniger Fehler auf als die natürlichen, auch lassen sie sich in größeren Stücken herstellen als die in der Natur vorkommenden.
CH. SCHWEIZER

Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Anodische Reaktionen von Aluminium und seinen Legierungen in Schwefelsäure- und Oxalsäure-Elektrolyten*. R. B. MASON und CH. J. SLUNDER, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1602—7 (1947). — Bekanntlich werden durch anodische Oxydation (d. h. durch O₂-Bildung an dem als Anode eingeschalteten Al) bedeutend dickere Oxydschichten gebildet als die natürlichen, welche an der Luft entstehen (vgl. *Chimia* **1**, 75, 1947). Diese porösen Schichten ergeben nicht nur einen erhöhten Korrosionsschutz, sondern gestatten auch das Färben (vgl. *Chimia* **1**, 120 und 184, 1947). Es wird nun der Einfluß der Arbeitsbedingungen bei der Bildung solcher Oxydschichten in H₂SO₄- und Oxalsäure-Bädern erörtert. Steigende Temperatur, Erhöhung der Elektrolytenkonzentration und geringe Stromdichte fördern die Rücklösegeschwindigkeit der Oxydschicht, ergeben also somit auch dünnere Überzüge. Auch zu lange Dauer der Behandlung erniedrigt die Wirksamkeit des Verfahrens. Der Elektrolyt muß genügend stark umgerührt werden, um die an der Anode frei werdende Wärme abzuleiten.

Auf reinem Al werden nach diesem Verfahren Oxydschichten mit besserer Schutzwirkung als auf Al-Legierungen erhalten.

CH. SCHWEIZER

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

665.3... : 662.75... *Chinas Motorenbenzinstoffe aus Tungöl.* CHIA-CHU CHANG und SHEN-WU WAN, Ind. Eng. Chem. **39**, 1543—8 (1947). — Während des Krieges wurden in China Motorenbenzinstoffe durch Verkracken von vegetabilischen Ölen, namentlich von chinesischem Tungöl, erhalten. Sie wurden als «Veg-Gasolin» und «Veg-Dieselöl» bezeichnet. Kracken durch Hitzeeinwirkung auf Seifen der vegetabilischen Öle oder Kracken der vegetabilischen Öle selbst durch Hitze- oder Katalysatoreinwirkung zersetzt die Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe. Diese werden dann in ähnlicher Weise wie in der Erdölindustrie

weiterverkrackt. Die durchschnittliche Ausbeute an Rohöl betrug 70 Volumprozent des verarbeiteten Tungöls. Der Gasolinhalt des Rohöls wird mit 25 Volumprozent angegeben.

CH. SCHWEIZER

668.743... *Tetrachlorphthalsäureanhydrid.* F. E. LAWLOR, Ind. Eng. Chem. **39**, 1419—23 und 1424—6 (1947). — Das schon 1868 von GRAEBE hergestellte Tetrachlorderivat des für die Farbstoffindustrie und andere Gebiete so wichtigen Zwischenproduktes Phthalsäureanhydrid konnte erst in letzter Zeit in technisch befriedigender Weise gewonnen werden. Jetzt findet es Verwendung zur Herstellung von Abfühmitteln, Indikatoren, Heilmitteln, Kunststoffen, flammensicherem Harz, Weichmachungsmitteln, Farbstoffen, Schmiermitteln, Füllmitteln und Überzugsmitteln für Kinoprojektionschirme. Seine Herstellung selbst wird nicht beschrieben.

CH. SCHWEIZER

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Wie schon unserer letzten Übersicht, möchten wir auch diesem Bericht die Exportwerte für die einzelnen Warengruppen der chemischen Industrie voranstellen, gestützt auf die jüngsten Monatsstatistiken des schweizerischen Außenhandels:

Warengruppe:	Februar 1948	März 1948
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	14 037	12 335
b) Chemikalien	7 767	10 384
c) Farbwaren	21 757	17 138
d) Technische Fette, Öle usw.	1 183	780
Total	44 744	40 637
zum Vergleich 1947	43 768	51 337

Die Verhandlungen zwischen der Schweiz und Dänemark, welche vom 3. bis 27. Februar in Bern stattfanden und die Festsetzung der gegenseitigen Ein- und Ausfuhrkontingente für das Jahr 1948 zum Ziele hatten, zeitigten für die schweizerische Exportindustrie, namentlich aber für die chemische Industrie, ein wenig erfreuliches Resultat, selbst wenn man in Berücksichtigung zieht, daß auf den Herbst hin, wenn sich das Ergebnis der dänischen Ernte überblicken läßt, noch ein Zusatzabkommen zu erwarten ist. Die vertraglich vorgesehene schweizerische Gesamtausfuhr nach Dänemark für das Jahr 1948 hat gegenüber dem Vorjahre eine durchschnittliche Kürzung um rund 30 % erfahren; die Kürzungen der Chemie-Positionen bewegen sich zwischen 40 und 60 %. Der Grund für diese außerordentlich massive Schrumpfung liegt insbesondere darin, daß Dänemark als einziges europäisches Agrarland mit großen Überschüssen an Vieh, Butter und Eiern auf Dollarzahlungen für seine Lieferungen angewiesen ist, um sich die notwendigen Futtermittel beschaffen zu können. Nun hat zwar die Schweiz auch im neuen Abkommen Dänemark wiederum Dollarzahlungen zugestanden, jedoch in geringerem Umfange als bisher und unter enger gefaßten Bedingungen. Dazu kommt, neben anderen Faktoren, daß Dänemark, das im vergangenen Jahr sehr stark unter der Dürre gelitten hat und seinen Viehbestand wesentlich herabsetzen mußte, vorläufig nicht in der Lage ist, größere Fleischmengen für die Schweiz freizumachen. Dieser Rückgang der Einfuhren aus Dänemark bewirkte schon an und für sich, im Hinblick auf das

Bestreben nach einer ausgeglichenen Zahlungsbilanz, eine entsprechende Herabsetzung der schweizerischen Exporte. Verschärfend wirkte dabei der Umstand, daß Dänemark, das schon seit längerer Zeit einen Sparplan hat, die schweizerischen Exportprodukte, welche in einem verhältnismäßig großen Umfange Fertigwaren umfassen, einer sehr kritischen Auswahl unterwarf. Die neuen Vereinbarungen mit Dänemark sind um so enttäuschender, als der Warenaustausch mit diesem Lande im Jahre 1947 eine ungemein günstige Entwicklung aufwies und als in Dänemark nach wie vor ein sehr reges Interesse namentlich für die Produkte der schweizerischen chemischen Industrie besteht. Immerhin bleibt die Hoffnung, daß das auf den Herbst zu erwartende Zusatzabkommen eine gewisse Erweiterung des Handelsvolumens bringen wird.

Eine höchst ungünstige Entwicklung für unsere Exportindustrie zeichnet sich auch im schweizerisch-ägyptischen Waren- und Zahlungsverkehr ab. Einer stark aktiven Zahlungsbilanz für unser Land und einer großen Nachfrage nach schweizerischen Waren in Ägypten steht die Tatsache gegenüber, daß sich der schweizerische Import aus Ägypten nicht beliebig steigern läßt. Vor dem Kriege bestand die Einfuhr aus Ägypten zu über 90 % aus Rohbaumwolle, und auch heute bildet die Rohbaumwolle den weitaus wichtigsten und praktisch allein ins Gewicht fallenden Importartikel. Da zudem Ägypten im Verkehr mit der Schweiz nur in beschränktem Ausmaß drittländische Devisen zum Ausgleich der Zahlungsbilanz einsetzen kann, wird wohl auch weiterhin mit einer Beschränkung der schweizerischen Ausfuhr gerechnet werden müssen, besonders da in Ägypten überdies die Tendenz besteht, den Import lebenswichtiger Waren aus der Schweiz auf Kosten der sogenannten *non essentials* zu bevorzugen. Zu dieser schon für sich allein ungünstigen Konstellation kommt hinzu, daß die Preise für ägyptische Baumwolle in der letzten Zeit gewaltig gestiegen sind — eine kürzliche Pressemeldung spricht von einer Preiserhöhung für langfaserige Ware um 100 % —, während die Preise für Baumwolle anderer Provenienz viel weniger stark in die Höhe gingen. Infolge dieser Entwicklung kann heute kaum mehr mit wesentlichen Käufen ägyptischer Baumwolle gerechnet werden. Nachdem aber die Baumwollimporte, wie bereits erwähnt, praktisch die einzige tragende Säule des schweizerisch-ägyptischen Zahlungsverkehrs darstellen, muß geradezu dessen Zusammenbruch befürchtet werden. Theoretisch bestehen natürlich Möglichkeiten, die Preisdisparität zwischen ägyptischer

und Baumwolle anderer Provenienz zu überbrücken und damit den Waren- und Zahlungsverkehr mit Ägypten aufrechtzuerhalten. So wäre die Einführung des Prämiensystems — wie es heute im Verkehr mit Spanien besteht — denkbar, bei dem der Export eine einheitliche Belastung erfährt und die daraus fließenden Mittel zur Verbilligung des Importes verwendet werden. Es ist aber sehr fraglich, ob die schweizerischen Exporteure eine solche Belastung, welche in diesem Falle wohl ein ansehnliches Ausmaß annehmen würde, und damit eine Schmälerung ihres Exportgewinnes auf sich zu nehmen gewillt wären. Ferner bestünde die Möglichkeit der Zulassung von Kompensationsgeschäften. Hier liegt aber die Schwierigkeit darin, daß Ägypten neben der Baumwolle kaum irgendwelche Kompensationsprodukte aufzuweisen hat. Es bleibt zu hoffen, daß es trotz der unerfreulichen Aussichten doch gelingen wird, den schweizerisch-ägyptischen Warenverkehr wenigstens in einem gewissen Umfange aufrechtzuerhalten; die beste Voraussetzung hierfür wäre natürlich ein baldiges Sinken der ägyptischen Baumwollpreise.

Angesichts dieser wachsenden Schwierigkeiten, denen sich unsere Exportindustrie gegenübergestellt sieht, muß der soeben abgeschlossene Handelsvertrag mit der Sowjetunion um so positiver bewertet werden. Es handelt sich dabei um den ersten Handelsvertrag mit diesem Lande, nachdem der im Jahre 1941 abgeschlossene Vertrag infolge der Kriegereignisse keinerlei praktische Wirksamkeit erlangte. Für das erste Vertragsjahr sind Importe im Betrage von 120 Millionen Franken vorgesehen, denen schweizerische Exporte nach der Sowjetunion für rund 75 Millionen Franken gegenüberstehen. Ferner liegen russische Bestellungen im Betrage von 80 Millionen Franken für in den Jahren 1949—1951 zu tätige schweizerische Lieferungen vor. Das Volumen der gegenseitigen Lieferungen entspricht mengen- und wertmäßig einem Handelsvertrag mittlerer Größenordnung, wie er beispielsweise mit Polen abgeschlossen wurde. Die russischen Lieferungen umfassen vor allem Weizen, Roggen, Hafer und Gerste, ferner Holz und Benzin, daneben aber auch eine ganze Reihe wertvoller

chemischer Rohstoffe, die in unserem Lande zum Teil zu den ausgesprochenen Mangelprodukten gehören. Was die vorgesehenen schweizerischen Ausfuhren betrifft, so sind auf dem Chemie-Sektor vor allem Anilinfarben, Medikamente und synthetische Riechstoffe zu erwähnen. Man wird nun die praktische Durchführung des Vertrages abwarten müssen; doch darf heute schon festgestellt werden, daß das Abkommen willkommene Aussichten auf eine Belebung unseres Warenverkehrs mit dem Osten und damit auf gewisse Ausweichmöglichkeiten im Hinblick auf eine bereits eingetretene oder noch bevorstehende Schrumpfung unseres Exportes nach traditionellen Absatzmärkten schaffen könnte.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß gegenwärtig in Paris die erste Konferenz der «Commission des Industries Chimiques», eines vom Internationalen Arbeitsamt eingesetzten vorbereitenden und konsultativen Organs, tagt. Gleich den anderen von derselben Instanz geschaffenen Kommissionen bezweckt sie eine Prüfung der grundlegenden Fragen der Industrie, mit dem weit gesteckten Ziel, eine wirtschaftliche und industrielle Entwicklung im Sinne der Erklärungen der Atlantik-Charta herbeizuführen. Vertreten sind 15 Staaten, darunter auch die Schweiz, mit je zwei Delegierten der Regierung, der Arbeitnehmer- und der Arbeitgeber-Organisationen. Die nicht besonders scharf umrissene Tagesordnung sieht einmal einen allgemeinen Überblick über die heutige Lage der chemischen Industrie in den einzelnen Ländern vor, ferner eine orientierende Aussprache über verschiedene Fragen der Sozialgesetzgebung, der Sozialpolitik und der industriellen Organisation. Man wird gut beraten sein, wenn man von dieser ersten Fühlungnahme auf internationalem Boden keine allzugroßen praktischen Resultate erwartet. Dennoch mag der Kontakt mit den Vertretern anderer Industriestaaten manches Interessante bringen und auch ein Urteil darüber zulassen, wie sich der Standort der schweizerischen chemischen Industrie im internationalen Vergleich ausnimmt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte Oktober (Fortsetzung)

Kl. 79 m, Nr. 251460. 4. X. 46. Verfahren zur Herstellung von Leichtmetall-Wolle und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Rudolf Bachmann, Ellikon an der Thur (Zürich).

Kl. 88, Nr. 251470. 3. VI. 46. Dämpfungsverfahren und zur Ausführung dieses Verfahrens geeignete Dämpfungsanlage. Torolit AG., Basel.

Kl. 103 f, Nr. 251501. 4. VI. 46. Verfahren und Einrichtung zur Abwärmeverwertung. Aktiengesellschaft vormals Skodawerke in Pilsen, Prag.

Cl. 107 d, no 251505. 12. VII. 44. Epuratur d'air comprimé, à vidange automatique. Air-Equipement, Paris. Priorité: France, 10. VIII. 44.

Kl. 109, Nr. 251508. 15. VI. 46. Alkalischer Akkumulator. Henry Reginald Milnes und Milnes Electrical Engineering Co. (Bingley) Limited, Bingley (Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 18. VI. und 30. XI. 45.

Kl. 116 h, Nr. 251533. 26. V. 39. Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Produktes. Ölwerke Noury & van der Lande Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Emmerich a. Rh. (Deutsches Reich). Priorität: Niederlande, 27. V. 38.

Kl. 116 h, Nr. 251534. 22. XII. 45. Verfahren zur Herstellung einer neuen Goldverbindung für therapeutische Zwecke. Mozes Juda Lewenstein, Long Island (New York, Ver. St. v. A.).

Kl. 116 h, Nr. 251535. 11. V. 46. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen. N. V. Organon, Oss (Niederlande). Priorität: Niederlande, 16. V. 45.

A. EBERT

Korrigenda

Im Referat über Streptomycin (Chimia 1, 122, 1947) ist die Summenformel $C_{21}H_{30}O_{12}N_7$ durch $C_{21}H_{30}O_{12}N_7$ zu ersetzen.

CH. SCHWEIZER

In der Arbeit: «Die komplexometrische Titration...» (Chimia 2, 56, 1948) sollte es heißen:

Seite 57, I. Spalte, Zeile 38: 3—7 mg pro Liter, statt 30—40 mg pro Liter.

Seite 58, I. Spalte, Zeile 15: 0,5—1 cm³ Indikator, statt 10—15 cm³ Indikator.
G. SCHWARZENBACH

Die Klassifikation der chemischen Verbindungen auf stereochemischer Grundlage

Von Prof. Dr. E. BRANDENBERGER

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung
am Mineralogischen Institut der ETH und an der EMPA, Zürich

Wenn es in jeder Wissenschaft Fragen gibt, die sich ihrem Wesen nach nicht eindeutig und damit auch nicht endgültig beantworten lassen, so gilt dies im Rahmen der chemischen Wissenschaften ohne Zweifel von der Frage nach der Klassifikation der chemischen Verbindungen. Je nach dem speziellen Gesichtspunkt, unter dem diese Einteilung erfolgt, wird ein mehr oder weniger verschieden geartetes System der chemischen Verbindungen erhalten, wie andererseits neuartige Erkenntnisse immer wieder von neuem die Frage nach der zweckmäßigen Ordnung der chemischen Verbindungen aufwerfen. So ist es kein Zufall, daß derzeit seitens der Kristallchemie das Bedürfnis nach einer Klassifikation der chemischen Verbindungen im Hinblick auf ihre Konstitution besonders stark empfunden wird, genau so, wie diese Fragestellung nicht von ungefähr vor vierzig Jahren ALFRED WERNER im Zusammenhang mit seiner Koordinationstheorie besonders eindringlich beschäftigt hat. Dabei sind es heute die während der letzten Jahre in so bemerkenswert großer Zahl ausgeführten Strukturbestimmungen mittels der Röntgen- und Elektroneninterferenzen — nicht nur an Kristallen, sondern auch an Gasen vorgenommen —, welche unsere Kenntnis der Konstitution der chemischen Verbindungen derart vertieft und nachhaltig ausgeweitet haben, daß sich die Frage, wie die Mannigfaltigkeit der chemischen Verbindungen ihrer Konstitution nach in ein System zu ordnen sei, von neuem aufdrängt.

Wird von den Ergebnissen der Strukturforschung aus an die Klassifikation der chemischen Verbindungen herangetreten, so darf eines nicht übersehen werden: daß es im allgemeinen eine rein geometrische Vorstellung von der gegenseitigen Lagerung der Atome im Raume ist, was uns die Interferenzversuche verschaffen. So läßt sich einer Strukturbestimmung ohne weiteres entnehmen, in welchen Abständen die Atomschwerpunkte zueinander liegen und welche Winkel die sie verbindenden Strecken miteinander einschließen, allgemein also feststellen, in welcher Weise sich die Atome, verschiedener und gleicher Art, gegenseitig umgeben. Die Frage nach den dynamischen Verhältnissen einer Struktur,

nach den ihr zugrunde liegenden Bindekräften bleibt dagegen zunächst völlig offen. Wohl wird man zwischen Atomen in kleinerer Entfernung wesentlichere Kraftwirkungen annehmen als zwischen Atomen in größerem Abstand; welcher Art jedoch die im Einzelfall betätigte Bindung ist, vermag eine Strukturbestimmung nicht unmittelbar auszusagen¹. Es sind in diesem Sinne also *Lagebeziehungen* unter den Atomen *geometrischer* Art, deren wir uns bedienen, wenn wir anhand einer Strukturbestimmung das stereochemische Wesen des Bauplans einer chemischen Verbindung beschreiben. Daß diese topologische Eigenart der Atomgruppierungen sich leicht und vollständig in Kriterien fassen läßt, welche den Rahmen eines in sich geschlossenen Systems der Bautypen chemischer Verbindungen abgeben und dieses System seinerseits die erschöpfende Klassifikation der Verbindungen auf stereochemischer Grundlage gestattet, soll im folgenden näher dargelegt werden².

I

Ausgangspunkt unserer Betrachtung mag jene fundamentale Feststellung sein, die sich im Verlaufe der Kristallstrukturuntersuchungen bereits recht

¹ Verhältnismäßig günstige Bedingungen für eine Beurteilung der Bindungen bestehen bei den organischen Verbindungen, bei welchen die Abstände unter nächstbenachbarten C-Atomen in meßbarer Weise sich voneinander unterscheiden, je nachdem ob einfache C—C-Bindungen, doppelte oder dreifache Bindungen bzw. gemischte Bindungen vorliegen. Soll in andern Fällen jedoch der Interferenzversuch für eine Kennzeichnung der Bindekräfte herangezogen werden, so bedarf es hierzu eines besondern experimentellen und auch rechnerischen Aufwandes, wie die diesbezüglichen Untersuchungen von R. BRILL, H. GRIMM, C. HERMANN und CL. PETERS gezeigt haben.

² Wir folgen dabei den Begriffsbestimmungen, wie sie seit mehr als 25 Jahren von P. NIGGLI entwickelt und in seinen «Grundlagen der Stereochemie», Basel 1945, zusammenfassend dargestellt wurden. Wie Ergebnisse von Strukturbestimmungen systematisch zu diskutieren sind, um eine chemische Verbindung anhand ihrer kristallstrukturellen Verhältnisse stereochemisch erschöpfend zu kennzeichnen, siehe bei E. BRANDENBERGER, Röntgenographisch-analytische Chemie, Basel 1945 (speziell S. 254 ff.).

Tab. 1

Beispiele für die Zugehörigkeit chemischer Verbindungen zu Strukturtypen

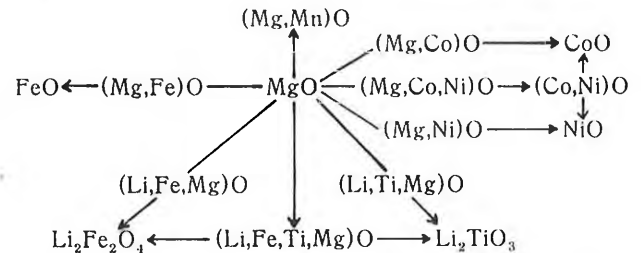
Steinsalz-Typus:	NaCl, MgO, CaS, TiN, ZrC, LiH
Wurtzit-Typus:	AgJ, BeO, ZnS, AlN
Fluorit-Typus:	CaF ₂ , SrCl ₂ , CeO ₂ , SK ₂ , CBe ₂ , TeLi ₂ , SiMg ₂
Olivin-Typus:	SiO ₄ Mg ₂ , BeO ₄ Al ₂ , BeF ₄ Na ₂ , PO ₄ LiMn
Perowskit-Typus:	TiO ₃ Ca, AlO ₃ Y, JO ₃ K, MgF ₃ K, CdCl ₃ Cs
Scheelit-Typus:	WO ₄ Ca, MoO ₄ Ba, JO ₄ Na, CrO ₄ FCs
Phenakit-Typus:	Be ₂ SiO ₄ , Li ₂ MoO ₄ , Li ₂ BeF ₄ , Ge ₃ N ₄
Calcit-Typus:	CO ₃ Ca, NO ₃ Na, BO ₃ In
Baryt-Typus:	SO ₄ Ba, ClO ₄ Tl, MnO ₄ K, BF ₄ K, PO ₃ FBa
Zirkon-Typus:	SiO ₄ Zr, PO ₄ Y, CrO ₄ Ca

früh ergeben hat und in der Zusammenstellung der Tab. 1 unter willkürlicher Auswahl der Beispiele ihren Ausdruck findet: es besitzt nicht jede chemische Verbindung ihren eigenen, individuellen Bauplan, sondern es zeigen vielmehr zahlreiche chemische Verbindungen übereinstimmende Anordnung ihrer Atome und unterscheiden sich voneinander lediglich in der absoluten Größe der Atomabstände (Bindungsabstände). So beträgt etwa bei gleicher Anordnung der Mg- und O- wie der Ti- und N-Atome der Bindungsabstand Mg → O im MgO 2,10 Å, der Bindungsabstand Ti → N im TiN hingegen 2,20 Å. Alle in dieser Weise dem gleichen Struktur-Typ zugehörigen Verbindungen werden zu einer Gruppe unter sich isotypen Verbindungen vereinigt. Wie die Tab. 1 bereits erkennen läßt, kommt damit der Konstitution nach in eine Beziehung enger Verwandtschaft, was sich der stofflichen Natur nach von Grund aus unterscheidet, und wird voneinander getrennt, was der stofflichen Zusammensetzung nach üblicherweise als zusammengehörend betrachtet wird³. Damit aber, daß die verschiedenen Struktur-Typen im Mittelpunkt unseres Klassifikationsversuches der chemischen Verbindungen stehen, ergeben sich unmittelbar die beiden folgenden Fragen:

- Wie läßt sich die einem bestimmten Struktur-Typ zugeordnete Mannigfaltigkeit von Verbindungen sinngemäß unterteilen, also innerhalb des einzelnen Struktur-Typs eine Ordnung vornehmen? Und
- auf welche Weise sind die Struktur-Typen ihrerseits in ein System zu ordnen?

³ Wie sich eine Gruppierung der chemischen Verbindungen unter konstitutionellen Gesichtspunkten im einzelnen auswirkt, kann zwei andern Darstellungen des Verfassers entnommen werden: einer Systematik der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage (E. BRANDENBERGER, Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt. 28, 246) und dem Überblick über die Konstitution der Werkstoffe in: E. BRANDENBERGER, Grundlagen der Werkstoffchemie, Zürich 1947. Dasselbst auch Vorschläge für eine Fassung der chemischen Formeln, welche der Konstitution der Verbindungen Rechnung trägt.

Die erste Frage findet ihre Lösung in der Einführung des Begriffes der Kristallart⁴. Es wird nämlich ein und derselben Kristallart zugerechnet, was von einer bestimmten Verbindung ausgehend sich an chemischer Mannigfaltigkeit durch stetig erfolgende Variation der stofflichen Zusammensetzung, also unter Bildung von Mischkristallen, erreichen läßt. So gilt etwa für die Kristallart MgO folgendes Schema:



Das aber heißt: Unter Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe kann vom reinen MgO über Mischkristalle (Mg,Fe)O, (Mg,Co)O, (Mg,Ni)O bis zum reinen FeO, CoO und NiO gelangt werden. So wie CoO und NiO unter sich wieder Mischkristalle bilden, sind auch ternäre Mischkristalle (Mg,Co,Ni)O möglich. Überdies können in MgO aber auch 2 Mg durch Li + Fe³⁺ bzw. 3 Mg durch 2 Li + Ti ersetzt werden, was von MgO aus über die entsprechenden Mischkristalle wiederum zu den reinen Verbindungen vom Charakter von «Doppeloxyden» Li₂Fe₂O₄ und Li₂TiO₃ führt. Endlich bestehen auch zwischen diesen unter sich und zusammen mit MgO Mischkristalle. Ein Ersatz von Mg durch Mn ist hingegen nur in beschränktem Umfang möglich, indem zwischen MgO und MnO nur begrenzte Mischkristall-Bildung besteht. Es zeigt dieses Beispiel, in welcher Weise das Feld einer Kristallart abzugrenzen ist, wobei im betrachteten Fall die Beziehungen des MgO zum NiO, CoO und FeO weit engere sind als zu CaO, SrO und BaO (dabei sind auch diese letztern Oxyde mit dem MgO isotyp).

Allgemein sind es die Isomorphiebeziehungen unter den isotypen Verbindungen, die Art und das Ausmaß der unter ihnen möglichen Mischkristall-Bildung (vollkommene, beidseitig oder nur einseitig begrenzte oder endlich vollkommen fehlende Mischbarkeit), welche die Zusammenfassung isotypen Verbindungen zu Kristallarten bestimmen. Oft wird es sich empfehlen, im Anschluß an diese Aufteilung eines Struktur-Typs in Kristallarten die letztern ihrer stofflichen Natur nach in Gruppen zusammenzufassen (also etwa im Falle des Steinsalz-Typus die Kristallarten vom Charakter von Oxyden in einer Gruppe zu vereinigen).

Bei der Behandlung der zweiten Frage, der Systematik der Struktur-Typen selber, wurde zunächst versucht, eine Einteilung nach Formel-Typen vorzunehmen, also Gruppen von Struktur-Typen mit übereinstimmender chemischer Formel, wie z. B. AB,

⁴ Siehe hierzu: P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3. Auflage, Band I, Berlin 1941; P. NIGGLI, Schweizer Archiv 11, 65 und 103 (1945).

Tab. 2

Beispiele für die Variation der Formel-Typen im Rahmen eines Struktur-Typus

C (Graphit) — BN ($A_2 \rightarrow AB$)
 C (Diamant) — ZnS, AlSb, SiC ($A_2 \rightarrow AB$)
 MgO — Li_2TiO_3 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($3 \text{Mg}^{2+} \rightarrow 2 \text{Li}^+ + \text{Ti}^{4+}$ bzw. $2 \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+}$)
 SiO_2 — AlPO_4 , AlAsO_4 , BPO_4 , BAsO_4 ($2 \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$, usw.)
 TiO_2 — TaCrO_4 , TaFeO_4 , NbCrO_4 , SbAlO_4 , SbFeO_4 , usw. ($2 \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ta}^{5+} + \text{Cr}^{3+}$, usw.) — Sb_2ZnO_6 , Ta_2MgO_6 , Sb_2FeO_6 , usw. ($3 \text{Ti}^{4+} \rightarrow 2 \text{Sb}^{5+} + \text{Zn}^{2+}$, usw.)
 MgAl_2O_4 — Al_2O_3 (Leerstellen in den Kationen-Gittern!), Fe_3O_4 — Fe_2O_3
 SiO_2Mg_2 — PO_4Li_3 (zusätzlich eingebaute Kationen!)
 NiMgSb — Ni_2MgSb (zusätzlich eingebaute Kationen!)
 NiSb — Ni_3Sb_2 — Ni_3Sn_2 — Ni_2Ge — Ni_2In (fortgesetzter Kationeneinbau!)

AB_2 bzw. A_2B , A_2B_3 , ABC_3 , A_2BC_4 zu bilden⁵. Indessen zeigt sich sehr bald, daß ein solches Vorgehen aus mehreren Gründen nicht zu einem brauchbaren Ergebnis führt: zunächst kam, wie dies die Beispiele der Tab. 2 belegen, bei gleichem Struktur-Typ die Formel wesentlich variieren, so etwa im Sinne eines Übergangs einer Verbindung AB in $AA'B_2$, von AB_2 in $AA'B_4$, $A_2A'B_6$, usw., wobei jedoch die Anordnung der A und A' mit derjenigen der A in den eigentlich binären Verbindungen übereinstimmt. Sodann gibt es Strukturen, welche trotz wesentlich verschiedener Formel engste konstitutionelle Beziehungen aufweisen (einige Beispiele hierzu in Tab. 3), und endlich ist zu betonen, daß nicht wenige Formel-Typen den gesamten Spielraum der überhaupt denkbaren konstitutionellen Verhältnisse umfassen, wobei unsere Aufgabe aber ja gerade darin liegt, diese Mannigfaltigkeit der Baupläne systematisch zu unterteilen (einen Hinweis auf die im Rahmen ein und desselben Formel-Typus bisher angetroffene Variation der Strukturen enthält Tab. 7 auf Seite 155).

Tab. 3

Beispiele konstitutioneller Beziehungen unter Strukturtypen von verschiedenem Formel-Typus

SiO_2 — SiAlO_4Na (Ersatz von der Hälfte der Si^{4+} durch Al^{3+} und zusätzlicher Kationeneinbau)
 — AlO_2Na , FeO_2K , $(\text{FeO}_2)_2\text{Pb}$ (Ersatz aller Si^{4+} durch Al^{3+} bzw. Fe^{3+} und zusätzlicher Kationeneinbau)
 WO_3 — TiO_3Ca , MgF_3K , usw. (Ersatz W^{6+} durch Ti^{4+} und Einbau zusätzlicher Kationen, Ersatz W^{6+} durch Mg^{2+} und O^{2-} durch F^- sowie zusätzlicher Kationeneinbau)
 $\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{Ca}_3$ — $\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Ca}_3$ — $(\text{OH})_{12}\text{Al}_2\text{Ca}_3 = 3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Ausbau der Si und Ersatz der O^{2-} durch $(\text{OH})^-$)

⁵ Diese Einteilung wurde zunächst in den bekannten «Strukturberichten» von P. P. EWALD und C. HERMANN (Beilagebände zur Z. Kristallogr.) vorgenommen.

II

Das für die Klassifikation der Struktur-Typen maßgebende Kriterium müssen vielmehr die im Rahmen einer Struktur von den Atomen gebildeten Bauverbände sein. Diese lassen sich aus den unter den Atomen bestehenden Lagebeziehungen unmittelbar ableiten, wobei auf zweierlei zu achten ist:

a) Welche Atome liegen zueinander in kürzester Entfernung? Sind es gleichartige oder verschiedenartige Atome, zwischen welchen der kleinste Bindungsabstand auftritt? Werden zunächst lediglich Verbindungen aus bloß zweierlei Atomen A und B betrachtet und die kürzesten Bindungsabstände zwischen verschiedenen Atomen, zwischen den Atomen A und B unter sich mit $A \rightarrow B$, $A \rightarrow A$ und $B \rightarrow B$ bezeichnet, so sind mit besonderer Häufigkeit die folgenden Fälle anzutreffen:

1. $A \rightarrow B < B \rightarrow B \leq A \rightarrow A$: kürzester Bindungsabstand somit unter den verschiedenen Atomen, Entfernungen zwischen gleichartigen Atomen stets deutlich größer. Solche Verhältnisse unter den Bindungsabständen sind das Kennzeichen der gewöhnlichen anorganischen Verbindungen, so z. B. bei NaCl : $\text{Na} \rightarrow \text{Cl} = 2,81 \text{ \AA}$, $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl} = \text{Na} \rightarrow \text{Na} = 3,98 \text{ \AA}$, bei SiO_2 (Quarz): $\text{Si} \rightarrow \text{O} = 1,61 \text{ \AA}$, $\text{O} \rightarrow \text{O} = 2,63 \text{ \AA}$, $\text{Si} \rightarrow \text{Si} = 3,07 \text{ \AA}$, usw.

2. $A \rightarrow B = B \rightarrow B < A \rightarrow A$: kürzester Bindungsabstand zwischen verschiedenen Atomen praktisch gleich dem kürzesten Bindungsabstand zwischen gleichartigen Atomen der einen Sorte. Derartige Beziehung unter den Bindungsabständen besteht im großen und ganzen bei der Mehrzahl der organischen Verbindungen, indem die Entfernungen zwischen C-Atomen je nach Art der Bindung im Bereich 1,20—1,54 Å liegen, aber auch die Bindungsabstände C—N, C=N, C=O, C=O, N—O, N=O und N=N in dieses Intervall fallen, einzig C—H mit ca. 1,1 Å etwas kleiner ist, während andererseits C—S, C—Cl usw. wesentlich größer sind. Hierher gehören aber auch eine Reihe anorganischer Stoffe, beispielsweise FeS_2 als Markasit mit $\text{Fe} \rightarrow \text{S} = \text{S} \rightarrow \text{S} = 2,23 \text{ \AA}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe} = 3,38 \text{ \AA}$.

3. $A \rightarrow B = B \rightarrow B = A \rightarrow A$: gleichartige und verschiedene Atome besitzen den gleichen (oder doch praktisch gleichen) kürzesten Bindungsabstand, Verhältnisse, wie sie bei manchen Legierungen — Substitutionsmischkristallen der Reinnmetalle, intermediären Kristallarten mit Elementstrukturen, vom NaTi-Typus — auftreten.

4. $B \rightarrow B < A \rightarrow B \leq A \rightarrow A$: kürzester Bindungsabstand somit zwischen gleichartigen Atomen B , wie dies bei einer Reihe von Legierungen (z. B. intermediäre Kristallarten vom CaB_6 -Typus, vom MgCu_2 -Typus usw. zutrifft, dabei im Falle des MgCu_2 : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu} = 2,49 \text{ \AA}$, $\text{Cu} \rightarrow \text{Mg} = 2,92 \text{ \AA}$ und $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg} = 3,05 \text{ \AA}$), sodann von einzelnen Carbiden, Siliciden, Sulfiden, Seleniden, Arseniden usw. gilt (z. B. CaC_2 mit $\text{C} \rightarrow \text{C} = 1,4 \text{ \AA}$ gegenüber $\text{Ca} \rightarrow \text{C} = 2,5 \text{ \AA}$).

Von diesen vier vor allem bedeutsamen Fällen ausgehend, soll eine erste Einteilung der Gesamtheit der chemischen Verbindungen nach ihren konstitutionellen Merkmalen in die Hauptklassen A, B, C und D vorgenommen werden, wobei der Klasse A alle jene Verbindungen angehören sollen,

bei welchen der kürzeste Bindungsabstand zwischen verschiedenartigen Atomen auftritt, usw.

b) Welcher Art sind die von den Atomen im kürzesten Bindungsabstand gebildeten Bauverbände, welcher Art die mit den nächstgrößern Bindungsabständen sich ergebenden Atomverbände? Dabei gilt es, folgendes zu überprüfen: Werden mit einem der maßgebenden Bindungsabstände von einem bestimmten Atom ausgehend nur eine endliche, eindeutig definierte Zahl weiterer Atome erreicht oder kann mit dem betreffenden Bindungsabstand zu einer beliebig großen Anzahl von Atomen gelangt werden? Im erstern Fall liegt ein molekularer Bauverband vor, im letztern Fall dagegen ein an sich unbegrenzter Atomverband. — Abb. 1 zeigt im Schema die bei molekularer Bauweise der Atomverbände geltenden Verhältnisse: kürzester Bindungsabstand ist hier die Entfernung $A \rightarrow B$, mit diesem Bindungsabstand kann jedoch von jedem Atom A ausgehend nur zu zwei Atomen B gelangt werden. Dementsprechend erscheinen dreiatomige Gruppen AB_2 als geometrisch eindeutig abgrenzbare Baueinheiten, die Verbindung AB_2 besteht aus Molekülen AB_2 .

Demgegenüber gibt Abb. 2 einen Ausschnitt aus einem nach einer Dimension an sich unbegrenzten Atomverband wieder: auch in diesem Falle ist die Entfernung $A \rightarrow B$ wiederum kürzester Bindungsabstand. Im Gegensatz zu den Molekülen AB_2 der Abb. 1 können jetzt aber mit diesem Bindungsabstand $A \rightarrow B$ von einem A oder B ausgehend beliebig viele B und A erreicht werden. Der zwischen den Atomen A und B bestehende Bauverband ist dabei von regelmäßiger, nämlich kettenförmiger Bauweise. Die Kette aus den zweierlei Atomen A und B läßt sich auch als das Ergebnis einer in der Horizontalrichtung nach rechts und links beliebig oft sich wiederholenden Verknüpfung von Gruppen (AB_4)

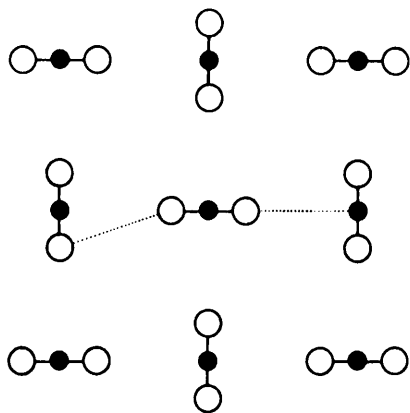


Abb. 1. Schema einer Molekülverbindung mit Molekülen AB_2 (Atome A volle, B leere Kreise). Molekülverbindung aus der Klasse A mit Molekülen 1. Ordnung

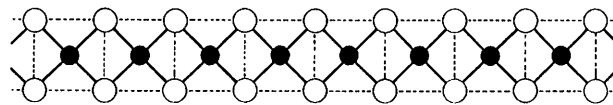


Abb. 2. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse A (Atome A volle, Atome B leere Kreise) mit kettenförmigem Atomverband AB_2 . Ketten dieser Art sind im $PdCl_2$ vorhanden

auffassen, wobei jedes B zum Brückenatom zwischen zwei solchen Grundbausteinen (AB_4) wird (die Atome B befinden sich in der Rolle zweifacher Brückenatome). Das für die Kette als Ganzes geltende Verhältnis $A : B = 1 : 2$ kommt dadurch zustande, daß jedes B gegenüber zwei Atomen A nächstbenachbart ist, dem einzelnen A daher nur zur Hälfte zugerechnet werden darf. Auf jedes A entfallen somit $4 \cdot \frac{1}{2} = 2$ B -Atome, der unbegrenzte Verband erhält die Formel AB_2 . Einen zweiten, gleichfalls linear unbegrenzten Atomverband veranschaulicht Abb. 3: hier sind Grundbausteine (AB_3)

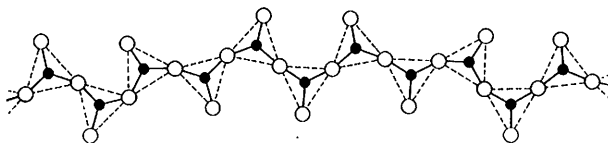


Abb. 3. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse A mit eindimensional unbegrenztem, pseudokristallinem Atomverband AB_2 . Pseudokettenförmige Verbände dieser Art enthält das glasige SeO_2

zu einem nach einer Richtung unbegrenzten Bauverband vereinigt, wobei jetzt aber von den drei B -Atomen einer (AB_3) -Gruppe nur zwei sich in der Stellung zweifacher Brückenatome befinden, während das dritte B einem und nur einem Grundbaustein (AB_3) angehört. Jedem Atom A sind daher $2 \cdot \frac{1}{2} + 1$, also wiederum 2 B -Atome als unmittelbare Nachbarn zugeordnet. Überdies unterscheidet sich der Atomverband der Abb. 3 gegenüber jenem der Abb. 2 darin, daß er nicht mehr regelmäßig gebaut ist, sondern die Grundbausteine in willkürlicher Verdrehung gegeneinander zeigt. An sich unbegrenzte Atomverbände von regelmäßiger Struktur werden allgemein als kristalline Atomverbände bezeichnet, solche von unregelmäßiger Bauweise hingegen als pseudokristalline⁶. Weit häufiger als die bisher betrachteten, nach einer Dimension unbegrenzten

⁶ Die Unterscheidung von kristallinen und pseudokristallinen Atomverbänden, bzw. von starr verknüpften, nur in kristalliner Form möglichen Verbänden gegenüber frei verknüpften, in kristalliner und pseudokristalliner Form denkbaren Atomverbänden und endlich solchen, welche einzig in pseudokristalliner Form auftreten können, ist vor allem für die Frage nach den verschiedenen Erscheinungsformen der Kristallverbindungen als feste Körper von Bedeutung. Siehe ihre ausführliche Behandlung bei E. BBANDENBERGER, Grundlagen der Werkstoffchemie und Schweizer Archiv 12, 338 (1946).

Atomverbände sind jene, welche nach zwei oder drei Dimensionen beliebige Größe annehmen können und bei regelmäßiger Struktur den Charakter netz- oder schichtförmiger bzw. räumlich gitterhafter Bauverbände besitzen. Um die Architektur der an sich unbegrenzten Atomverbände im einzelnen zu kennzeichnen, werden die in Tab. 4 aufgeführten Merkmale herangezogen.

Tab. 4

Kennzeichen der an sich unbegrenzten (nichtmolekularen) Atomverbände

I. in sich <i>neutrale</i> Verbände	in sich chemisch <i>nicht abgesättigte</i> Verbände	
II. aus einerlei Grundbausteinen bestehende = <i>monomikte</i> Verbände	aus mehrerlei Grundbausteinen bestehende = <i>polymikte</i> Verbände	
III. <i>starr</i> verknüpfte Verbände (nur in regelmäßig kristalliner Form möglich)	<i>frei</i> verknüpfte Verbände (in regelmäßig kristalliner und unregelmäßig pseudokristalliner Form möglich)	
IV. <i>dreidimensionale</i> : a) eigentlich 3dim., b) mit 2dim. Verbänden als Bauelementen, c) mit 1dim. Verbänden als Bauelementen	<i>zweidimensionale</i> : a) eigentlich 2dim., b) mit 1dim. Verbänden als Bauelementen	<i>ein-dimensionale</i>

Nach ganz entsprechenden Gesichtspunkten sind auch die zwischen den Atomen *A* unter sich und den Atomen *B* unter sich bestehenden Bauverbände zu untersuchen. Eine bestimmte Atomgruppierung kann sich dann etwa als Kombination eines molekularen *A,B*-Verbandes mit molekularen *A*- und *B*-Verbänden oder eines gitterhaften *A,B*-Verbandes mit gleichfalls gitterhaften *A*- und *B*-Verbänden erweisen (letzteres z. B. beim MgO, wo nicht nur die Mg- und O-Atome miteinander, sondern auch die Mg- und O-Atome für sich allein in gitterhaftem Verband stehen). In

andern Fällen stehen einem Gitterverband der *A* und *B* ein kettenförmiger *A*-Verband und ein gitterhafter aus *B*-Atomen gegenüber (etwa im NiAs mit Ni-Ketten in einem gitterhaften Verband der Ni und As untereinander, während die As für sich allein ebenfalls in gitterhaftem Verband stehen, analoges beim TiO₂ in der Rutil-Modifikation: Ti,O-Verband gitterhaft, Ti-Verband kettenförmig, O-Verband gitterhaft) oder es ist wie beim Ca(OH)₂ der Ca,(OH)-Verband schichtförmig, der Ca-Verband netzartig, der (OH)-Verband dagegen gitterhaft, usw.

Verbindungen, denen an sich unbegrenzte Atomverbände, gleichgültig ob aus einerlei oder mehrerlei Atomen, ob von regelmäßig kristalliner oder bloß pseudokristalliner Bauweise zugrunde liegen, werden als *Kristallverbindungen* jenen Verbindungen gegenübergestellt, welche aus Molekülen aufgebaut und daher als *molekulare Verbindungen* (*Molekülverbindungen*) bezeichnet werden. Wie sich zeigt, läßt sich eine Klassifikation der beiderlei Verbindungen — Molekül- und Kristallverbindungen — unter den nämlichen Gesichtspunkten auf stereochemischer Grundlage durchführen. Der weit überragenden Bedeutung, welche den Kristallverbindungen im anorganischen Sektor zukommt, und der nicht geringen Rolle, welche sie neben den Molekülverbindungen auch bei den organischen Körpern spielen, entspricht es, wenn im nachstehenden vor allem die Klassifikation der Kristallverbindungen erörtert wird. Ein solches Vorgehen ist um so mehr gegeben, als die Mannigfaltigkeit der Bautypen bei den Kristallverbindungen erheblich größer ist als jene der Molekülverbindungen und zudem im Bereich der erstern die neuen Aspekte, welche sich aus unserer Betrachtungsweise ergeben, besondere Eindringlichkeit erlangen⁷.

⁷Hinweise auf die Klassifikation der Moleküle unter stereochemischen Gesichtspunkten siehe bereits E. BRANDENBERGER, Röntgenographisch-analytische Chemie, S. 254 ff.

Schluß des Artikels in Heft 7, Seite 149

Die Anwendung hochwirksamer Rektifizierkolonnen im Laboratorium

Von Dr. H. ABEGG, Chur

Seit Jahrzehnten werden dem Chemiker Fraktioniereinrichtungen zur Zerlegung von flüssigen Stoffgemischen für analytische und präparative Zwecke im Laboratorium empfohlen, die sich gewöhnlich bei näherer Betrachtung der physikalischen Grundlagen der Rektifizierung für nur einigermaßen anspruchsvolle Zwecke als völlig unzureichend erweisen. Fast in keinem Werk über organisch-präparative Chemie findet man Angaben über wirklich brauchbare Rektifizierkolonnen. Das ist um so bemerkenswerter, als gerade die konsequent und mit den richtigen Hilfsmitteln durchgeführte destillative Fraktionierung von flüssigen Gemischen in außerordentlich vielen Fällen

eine wesentliche Vereinfachung der Laboratoriumsarbeiten darstellt und häufig den allein gangbaren Weg weist. Es mag zum Teil daran liegen, daß die sinnvolle Anwendung der Rektifizierung wohl mehr als andere Arbeitsmethoden eine eingehende Einarbeitung in die Grundlagen des Verfahrens verlangt, denn jede neue Destillationsaufgabe setzt zunächst die Wahl eines geeigneten Gerätes und eine sorgfältige Festlegung der Arbeitsbedingungen voraus. Zwar sind die physikalischen Vorgänge bei der Rektifizierung weitgehend geklärt¹ und bieten auch dem

¹ W. KUHN, Helv. Chim. Acta, 25, 252 (1942); 26, 1693 (1943).

Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten; sie sind jedoch bisher wohl noch nicht in allgemein ansprechender Form dargestellt worden.

Die außerordentlichen Leistungen moderner Laboratoriumskolonnen entstammen keineswegs irgendwelchen grundlegenden Entdeckungen, sie sind vielmehr die Frucht der logischen und konsequenten Beachtung der physikalischen Grundgesetze der Rektifikation. Im Laufe von Jahrzehnten sind in amerikanischen Laboratorien Kolonnen entwickelt worden, zu deren Verfeinerung später auch deutsche Forscher beigetragen haben, um die Kenntnisse der Zusammensetzung des Erdöls² bzw. der synthetischen Treibstoffe³ erweitern zu können. Bereits fünf Jahre vor Erscheinen der grundlegenden amerikanischen Arbeiten hat E. JANTZEN⁴ drei Grundsätze aufgestellt, die noch heute die gleiche Gültigkeit haben. Sie lauten sinngemäß⁵:

1. Die wirksamste Anreicherung wird bei der Rektifizierung durch einen Gegenstrom-Austauschvorgang zwischen Dampf und Flüssigkeit erzielt.
2. Der Prozeß soll möglichst adiabatisch durchgeführt werden, d. h. Abführung oder Zuführung von Wärme, die eine partielle Kondensation bzw. Verdampfung in der Austauschsäule hervorrufen, sind auszuschalten.
3. Eine reproduzierbare und von subjektiven Fehlern freie Arbeitsweise ist nur bei Einhaltung einer gleichbleibenden Belastung der Kolonne und Anwendung eines definierten Rückflußverhältnisses möglich. Daher sind vollständige Kondensation der Dämpfe am Kolonnenkopf und die mechanische Aufteilung in Rücklauf und Destillat, wenn nur irgend anwendbar, einer partiellen Kondensation mit Hilfe eines Dephlegmators vorzuziehen.

Natürlich ist mit der Präzisierung dieser Grundsätze noch nicht alles gesagt. Gerade die unter 1. erwähnte Forderung nach einem Gegenstrom-Austauschvorgang hat zu zahllosen, mehr oder weniger brauchbaren Vorschlägen geführt. Zudem läßt sich auch bei gewissenhafter Beachtung der Grundforderungen keinesfalls ohne weiteres eine allgemein anwendbare Laboratoriumskolonne entwerfen. Erst die Erfüllung weiterer Bedingungen, die sich auf den einzelnen Fall beziehen, ermöglicht eine genaue Festlegung der Konstruktion und damit auch der für die Charakterisierung wichtigen Kennzahlen.

Es genügen im allgemeinen vier Begriffe, nämlich die theoretische Bodenzahl als Maß der Trennschärfe, der Betriebsinhalt (siehe unten) als bestimmender Faktor für die Größe der Zwischenfraktion und somit für den Mindesteinsatz an Destillationsgut, die Belastbarkeit als Maß für das Durchsatzvermögen

² F. D. ROSSINI, A Decade of Research on the Chemical Constitution of Petroleum (Publ. by Nat. Bur. Stand., Washington 1939).

³ H. KOCH und F. HILBERATH, Brennstoffchem. **22**, 135, 145 (1941); F. HILBERATH, Diss. 8, Kiel 1940.

⁴ E. JANTZEN, Z. angew. Chem. **36**, 592 (1923); Dechema-Monographie Nr. 48, Bd. 5 (1932).

⁵ Vgl. auch: F. HILBERATH, Öl u. Kohle **39**, 875 (1943).

und der Staudruck, der für die Siedetemperatur in der Blase, besonders bei Vakuumdestillationen, maßgebend ist.

Die oben erwähnten Punkte sollen im folgenden näher erläutert werden.

1. Die Austauschsäule

Eine Rektifizierkolonne besteht aus einem senkrechten Rohr, durch welches die Dämpfe eines flüssigen Stoffgemisches von unten nach oben strömen, während das durch Niederschlagen dieser Dämpfe gebildete Kondensat im Gegenstrom zu den Dämpfen durch die Säule von oben nach unten fließt. Die wirksamste Anreicherung der flüchtigsten Komponente am oberen Ende der Kolonne, welche durch Messung der Temperatur oder des Brechungsindex verfolgt werden kann, wird nun dadurch erreicht, daß die Dämpfe mit dem Kondensat, dem sogenannten Rückfluß, in möglichst innige Berührung gebracht werden. Auf eine nähere Erläuterung der dabei stattfindenden Austauschvorgänge muß hier verzichtet werden. Doch gilt ganz allgemein, daß die Trennschärfe, d. h. die maximale Anreicherung der flüchtigsten Komponente, um so besser wird, je wirksamer der Stoffaustausch von Dampf und Flüssigkeit ist. Die Methoden hierzu sind mannigfacher Art. Am gebräuchlichsten ist im Laboratorium die Füllung des Kolonnenrohrs mit sogenannten Füllkörpern, wie RASCHIG-Ringen, Glastropfen, Sattelkörpern, Drahtspiralen usw. Grundlegend für die Wirksamkeit der Füllkörper ist die Ausbildung einer möglichst großen Flüssigkeitsoberfläche pro Raumeinheit der Säule und ein möglichst geringer Strömungswiderstand, um höhere Trennfähigkeit der Füllkörper nicht mit einem zu kleinen Durchsatz erkaufen zu müssen. Theoretisch kann man nun natürlich auch auf die Füllkörper verzichten, indem man die Austauschsäule möglichst eng wählt und den Mangel an Austauschfläche durch große Länge ersetzt. Man kann die Säule auch, zur Vermeidung abnormer Längen, in Form einer Wendel wickeln. Eine derartige, für besondere Zwecke sehr brauchbare Kolonne wurde bereits von E. JANTZEN⁴ vorgeschlagen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Stoffaustausch auf mechanischem Wege zu verbessern. Eine sehr brauchbare Vorrichtung dieser Art wurde nach einem Vorschlag von LESNESNE und LOCHTE⁶, von H. KOCH und F. HILBERATH⁷ in Gestalt der Drehbandkolonne entwickelt, bei welcher ein mit 2000 Umdr./Min. in einem 6-mm-Glasrohr rotierendes Metallband den Stoffaustausch sehr wirksam fördert. (Einzelheiten siehe unten!)

⁶ S. D. LESNESNE und H. L. LOCHTE, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **10**, 450 (1938).

⁷ H. KOCH, F. HILBERATH und F. WEINROTTER, Chem. Fabr. **14**, 387 (1941).

Andere weniger gebräuchliche, weil schwieriger herstellbare Kolonnentypen, wie Kolonnen mit Sprudelböden⁸, STEDMAN-Kolonnen mit Drahtnetztellern⁹ und Glassiebbodenkolonnen¹⁰ können an dieser Stelle nicht näher erläutert werden, obwohl es sich, besonders bei der letztgenannten, um ausgezeichnete Modelle handelt.

2. Die adiabatische Arbeitsweise

Laboratoriumskolonnen zeigen gewöhnlich nur in einem kleinen Belastungsbereich ihre größte Trennschärfe. Es ist daher darauf zu achten, daß die Summe von Dampf und Flüssigkeit über die gesamte Länge der Austauschsäule annähernd konstant bleibt. Mit anderen Worten: Eine Verdampfung des flüssigen Gemischs durch Wärmezufuhr von außen darf nur im Destillationskolben stattfinden und die aufsteigenden Dämpfe dürfen nur am Kolonnenkopf durch Wärmeentzug niedergeschlagen werden. Die Kolonne muß daher adiabatisch arbeiten, d. h. die Austauschsäule darf weder Wärme aufnehmen noch solche abgeben. Es ist verständlich, daß bei Destillationen oberhalb Raumtemperatur infolge mangelhafter Isolation innerhalb der Säule zusätzliche Kondensationen stattfinden. Durch Summierung dieser Flüssigkeitsmengen mit dem Rücklauf vom Kolonnenkopf wird die Austauschsäule um so stärker belastet, je mehr sich die Flüssigkeit der Blase nähert. Umgekehrt tritt bei Destillationen unterhalb Raumtemperatur durch zusätzliche Verdampfung innerhalb der Austauschsäule eine wachsende Dampfbelastung ein, je mehr sich die Dämpfe dem Kondensator nähern. Man würde demnach bei einer schlecht isolierten Kolonne die optimale Belastung nur in einem kleinen Abschnitt der Säule einstellen können, während die übrige Länge je nachdem unter- oder überbelastet wäre. Bei Destillationen unterhalb Raumtemperatur kann die zusätzliche Verdampfung außerdem noch eine empfindliche Störung des Destillationsgleichgewichts bewirken, wodurch die Wirksamkeit der Kolonne vermindert wird.

Man braucht also eine ausgezeichnete Isolation, die um so besser sein muß, je kleiner die Kolonne ist. Während technische Kolonnen nur eine relativ bescheidene Isolation benötigen, muß bei der Wärmeisolation von Laboratoriumskolonnen ein beträchtlicher Aufwand in Kauf genommen werden, da hier das Verhältnis von Oberfläche der Säule zu Durchsatz sehr groß und damit der prozentuale Wärmeverlust hoch sein kann. Für höhere Ansprüche ist eine einfache Isolation aus Glaswolle, Kieselgur oder

Asbestschnur durchaus ungenügend. Bei Destillationen oberhalb Raumtemperatur ist eine solche Isolation in Verbindung mit einem über die ganze Säulenlänge auf der Außenseite der Isolation angebrachten Heizmantel im allgemeinen ausreichend, doch ist es nicht ganz leicht, die Heiztemperatur dem natürlichen Temperaturgefälle im Innern der Kolonne anzugleichen.

Gewöhnlich werden hochwertige Laboratoriumskolonnen mit einem verspiegelten und mindestens auf 10^{-4} Torr evakuierten Vakuummantel umgeben. Ein derartig hohes Vakuum ist notwendig, da die Isolationswirkung des Vakuums überhaupt erst dann beginnt, wenn die freie Weglänge der Gasmolekeln etwa gleich dem Abstand des Mantels von der Säulenoberfläche ist. Der hierzu notwendige Druck liegt größenordnungsmäßig bei 10^{-2} Torr. Bei kleinen Kolonnen und bei der Destillation von Substanzen mit sehr hohen Siedepunkten können trotz des Vakuummantels zuweilen noch Wärmeverluste entstehen. Hier hilft ein zusätzlicher Heizmantel, dessen Temperatur aber im Gegensatz zu den Kolonnen ohne Vakuummantel nur grob eingestellt zu werden braucht. Bei Destillationen unterhalb Raumtemperatur muß die Isolation natürlich von dem Vakuummantel allein übernommen werden.

3. Der Kolonnenkopf

Kolonnen mit total kondensierendem Kopf und mechanischer Aufteilung des Kondensats in Rückfluß und Destillat sind wegen der sehr viel leichteren Bedienung den mit Dephlegmatoren ausgerüsteten Austauschsäulen vorzuziehen. Während nämlich bei ersteren jedes gewünschte Rückflußverhältnis ohne Verzögerung durch Regulieren der Destillatabnahme mittels eines Hahnes eingestellt werden kann, ist dieses bei Dephlegmatoren nur indirekt durch genaue Einstellung der Kühlung möglich, was naturgemäß eine beträchtliche Schwierigkeit bedeutet. Zwar läßt sich theoretisch bei Anwendung eines Dephlegmatoren eine etwas höhere Trennschärfe erreichen, doch kann man den gleichen Vorteil auch durch eine geringe Verlängerung der Säule erzielen.

Dagegen haben Dephlegmatoren den Vorteil eines recht kleinen Betriebsinhalts (siehe unten) und man macht von dieser Eigenschaft zuweilen bei Tieftemperatur-Destillationen von Flüssiggasen Gebrauch.

4. Der «theoretische Boden»

Ein «theoretischer Boden» bedeutet bei Kolonnen mit Austauschböden ein Boden, auf dem sich das theoretische Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht eingestellt hat. Die hierbei stattfindende Anreicherung der flüchtigsten Komponente im Dampf ist der Anreicherung der flüchtigsten Komponente bei einmaligem Verdampfen und Niederschlagen gleich.

⁸ K. SIGWART (I. G. Farbenindustrie), DRP angemeldet.

⁹ L. B. BRAGG, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 11, 283 (1939).

¹⁰ H. GROLL, Tagungsbericht der Arbeitsgemeinschaft «Analytische und präparative Feintrennung von Kohlenwasserstoffen», Berlin 1940, S. 71. Vgl. auch: C. F. OLDERSHAW, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 13, 265 (1941).

Bei Kolonnen mit festen oder rotierenden Füllkörpern ermittelt man die Höhe der Säule, welche die gleiche Anreicherung der flüchtigsten Komponente wie ein theoretischer Boden bringt und bezeichnet diese Höhe mit Bodenwert in cm (amerikanisch: H.E.T.P.-Wert = *height equivalent of one theoretical plate*). Damit ist die theoretische Bodenzahl einer Kolonne ein Maß für ihre Wirksamkeit, denn sie entspricht in etwa der Anzahl einfacher Destillationen ohne Austauschsäule, die zur Erzielung des gleichen Trenneffekts erforderlich wären. Gleichbleibende Verhältnisse in der Kolonne über die ganze Länge vorausgesetzt, ist die Bodenzahl proportional der Länge der Austauschsäule. Sie ändert sich gewöhnlich mit der Belastung.

5. Der Betriebsinhalt

Eine weitere charakteristische Kennzahl ist der «Betriebsinhalt» (amerikanisch: *working holdup*). Unter dem «Betriebsinhalt» ist die während des Betriebes teils als Rücklauf, teils als Dampf in der Austauschsäule befindliche Produktmenge zu verstehen.

Die Wirksamkeit einer Kolonne beeinflusst nicht nur die Reinheit der Hauptfraktionen der zu trennenden Komponenten, sondern insbesondere auch die Größe der «Zwischenfraktion», also die zwischen den Siedepunkten der reinen Komponenten übergehende Produktmenge. Bei einer guten Trennung ist jedoch zu fordern, daß die Größe der Zwischenfraktion, d. h. in diesem Fall der Destillatmenge von 5 bis 95 Molprozent der nächsthöher siedenden Komponente, nicht mehr als 5 Volumprozent der zu trennenden Komponenten beträgt. Es ist verständlich, daß eine nur in kleiner Menge vorhandene Komponente in einer großen Zwischenfraktion vollkommen verschwinden kann. Je größer nun die Trennschärfe der Kolonne ist, um so kleiner ist die Zwischenfraktion.

Andererseits kann eine nur in kleiner Menge vorhandene Komponente infolge eines zu großen Betriebsinhalts u. U. nicht mehr ausreichen, um das für die größtmögliche Trennschärfe unerläßliche Konzentrationsgefälle über die gesamte Länge der Austauschsäule zu ergeben, mit anderen Worten: Die wirksame Länge und damit proportional die Trennschärfe der Kolonne wird herabgesetzt. Eine kleine Zwischenfraktion ist also nicht ohne weiteres durch eine längere und damit wirksamere Säule gewährleistet, da ein zu großer Betriebsinhalt den Gewinn an Trennschärfe nutzlos machen kann. Soll also auch die in kleinster Menge vorliegende Komponente nicht in der Zwischenfraktion aufgehen, sondern einen erkennbaren bzw. auswertbaren Temperatur-Haltepunkt ergeben, so muß der Einsatz an Destillationsgut ausreichend groß gewählt werden. Man rechnet praktisch mit einem Einsatz, in dem die in geringster Menge vorhandene Komponente mindestens in der

fünffachen Größe des Betriebsinhalts vorliegt. Da gerade bei analytischen Destillationen der Einsatz nicht beliebig groß gewählt werden kann, ist hier ein kleiner Betriebsinhalt unbedingt notwendig, insbesondere, wenn die Belastbarkeit der Kolonne klein ist und bei großem Einsatz eine zu lange Destillationsdauer ergeben würde.

Da sowohl die «theoretische Bodenzahl» wie auch der «Betriebsinhalt» für die Größe der Zwischenfraktion maßgebend sind, so ist eine weitere charakteristische Kennzahl der «Betriebsinhalt pro Boden».

Erwähnt sei, daß Füllkörperkolonnen infolge der großen Benetzungsfläche der Füllkörper einen mittleren Betriebsinhalt aufweisen, während Drehband- und Rohrwendelkolonnen einen relativ kleinen, Bodenkolonnen dagegen einen sehr großen Betriebsinhalt ergeben.

6. Die Belastbarkeit

Zur Vermeidung langer Destillationszeiten ist ein möglichst großer Durchsatz erwünscht. Eindeutige Zahlen lassen sich hier nicht festlegen, da die Destillationszeit sowohl von der Belastbarkeit wie auch vom Einsatz abhängt, wobei dieser seinerseits durch den Betriebsinhalt gegeben ist. Ein kleiner Durchsatz braucht daher keineswegs ein Nachteil zu sein, solange der Betriebsinhalt und damit der Einsatz klein ist. Aus den Daten für den Betriebsinhalt und den Durchsatz kann eine weitere charakteristische Kennzahl festgelegt werden: das Verhältnis von optimalem Durchsatz zu Betriebsinhalt pro Boden, auch «relatives Durchsatzvermögen» genannt. Ein vergleichsweise höherer Wert zeigt, daß die betreffende Kolonne besonders für analytische Destillation vorzuziehen ist, vorausgesetzt, daß genügend Einsatzmaterial zur Verfügung steht. Beispiel: Die Mikro-Kolonne nach KOCH-HILBERATH verträgt nur eine Belastung von 60 cm³/Std., hat aber gleichzeitig den sehr kleinen Betriebsinhalt von 0,3 cm³. Es genügen daher Einsätze von 6–12 cm³ und die Destillationszeit ist selbst bei hohem Rückflußverhältnis kurz.

7. Der Staudruck

Für Destillationen im höheren Vakuum ist ein möglichst geringes Druckgefälle in der Austauschsäule erforderlich, da der Blasendruck um den Druckabfall in der Säule größer ist als der Druck am Kondensator. Ein zu hohes Druckgefälle kann den Vorteil einer niedrigen Siedetemperatur im Destillationskolben zunichte machen.

8. Der Rückfluß

Die Wirksamkeit einer Kolonne ist nicht nur von der theoretischen Bodenzahl abhängig, sondern auch von der Wahl des Rückflußverhältnisses. Je höher das Rückflußverhältnis gewählt wird, um so höher

ist die Trennschärfe, doch ist die Abhängigkeit der Trennschärfe vom Rückflußverhältnis keineswegs linear. Man erhält zwar bei unendlich großem Rückflußverhältnis, also bei der Destillatabnahme 0, die maximal erreichbare Trennfähigkeit, doch steigt die Wirksamkeit einer Kolonne bei einem Rückflußverhältnis über 1 : 60 nur noch wenig an, so daß dieses praktisch nicht überschritten zu werden braucht. Im allgemeinen beträgt das Rückflußverhältnis bei schwierigen Trennungen, also beispielsweise in der Zwischenfraktion, 1 : 30 bis 1 : 60. Zur Zeitersparnis kann in der Hauptfraktion 1 : 5 bis 1 : 10 gewählt werden, wobei man während der Destillation sofort zu höheren Rückflußverhältnissen übergeht, sobald die Kopf-temperatur zu steigen beginnt. Da der optimale Durchsatz für jede Kolonne eine feste Größe ist, erfolgt die Einstellung lediglich an der Destillatabnahme.

Aus den obigen Ausführungen wird man ohne weiteres entnehmen, daß es keine für alle Zwecke verwendbare Kolonne geben kann. Doch ist es möglich, mit einer relativ geringen, aber sorgfältig den Verhältnissen angepaßten Zahl von Typen fast allen praktisch vorkommenden Anforderungen gerecht zu werden.

9. Kolonnentypen

Es seien im folgenden drei Kolonnentypen beschrieben, mit denen es möglich ist, Einsatzmengen von 4 bis 1000 cm³ analytisch wie auch präparativ zu verarbeiten.

*Die Drehbandkolonne nach Koch und Hilberath*⁷ (Abb. 1). Die Austauschsäule besteht aus einem 375 mm langen und 6 mm weiten Glasrohr, in dem ein in besonderer Weise hergestelltes, spiralförmiges Drehband aus Chromnickelstahl von 4,5 bis 5 mm äußerem Durchmesser mit 2000 Umdr./Min. rotiert. Die Säule ist mit einem verspiegelten und auf 10⁻⁵ Torr evakuierten Glasmantel versehen, der zugleich den Thermometerstutzen am Kopf umfaßt. Die trotz des Vakuummantels eintretenden Wärmeverluste können durch einen den Vakuummantel umgebenden elektrischen Heizmantel, dessen Temperatur der Destillationstemperatur angepaßt ist, gänzlich verhindert werden. Der Kopf besitzt einen totalen Kondensator. Das Siedekölbchen hat 6 bzw. 12 cm³ Inhalt. Es ist unten mit einer zylindrischen Erweiterung versehen, auf die im Innern Glasfrittenpulver aufgeschmolzen ist und welche außen von einer durch Widerstand regulierbaren elektrischen Heizpatrone von 30 Watt Leistung umgeben ist. Durch diese Vorrichtung ist ein stoßfreies Sieden, auch im Vakuum, gewährleistet. Die Destillationsvorlage besteht aus einem 3 cm³ fassenden Meßrohr mit Entlüftung und Ablaufhahn. Die Rücklaufmenge, die normalerweise 1 Tropfen pro Sekunde beträgt, wird durch Zählung

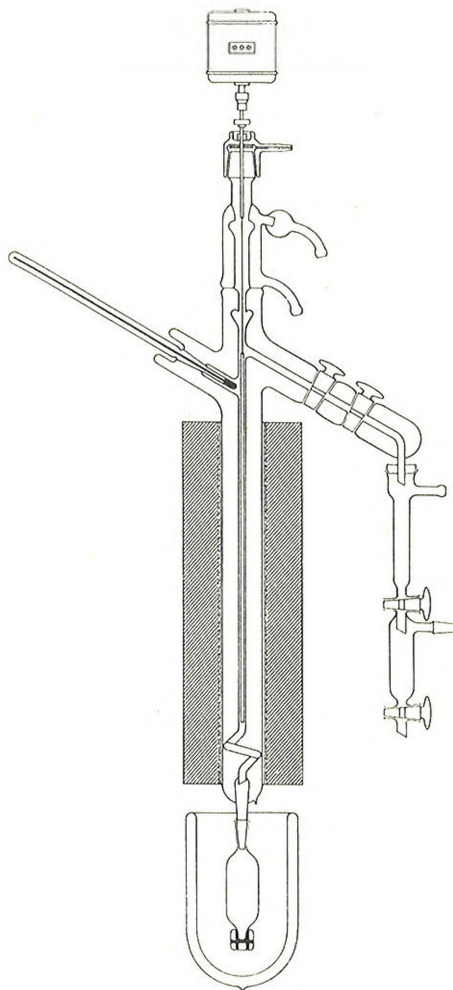


Abb. 1

der die Kolonne am unteren Ende verlassenden Tropfen pro Zeiteinheit ermittelt. In gleicher Weise wird die Destillatmenge durch einen Feinregulierhahn auf 1 bis 2 Tropfen pro Minute eingestellt.

Die durch Testen mit einem binären Gemisch von n-Heptan und Methylcyclohexan¹¹ bei Atmosphärendruck ermittelte theoretische Bodenzahl beträgt 15, entsprechend einem Bodenwert von 2,5 cm. Der Bodenbetriebsinhalt wurde zu 0,02 cm³ und der Gesamtbetriebsinhalt zu 0,3 cm³ ermittelt. Bei der Destillation von Kohlenwasserstoffen beträgt die Belastung 60 cm³/Std. Der Destillatanfall ist demnach bei einem Rückflußverhältnis von 1 : 60 1 cm³/Std., so daß bei einem Einsatz von 6 cm³ die Destillation nur 6 Stunden dauert, eine relativ sehr kurze Zeit.

Aus den angegebenen Daten ist erkennbar, daß sich die Mikrokolonne besonders gut zur analytischen Fraktionierung kleinster Mengen eignet. Da der Einsatz an Destillationsgut sehr klein gehalten werden kann, ist die geringe Belastbarkeit von untergeordneter Bedeutung.

¹¹ C. O. TONGBERG, D. QUIGGLE und M. R. FENSKE, Ind. Eng. Chem. 26, 1213 (1934).

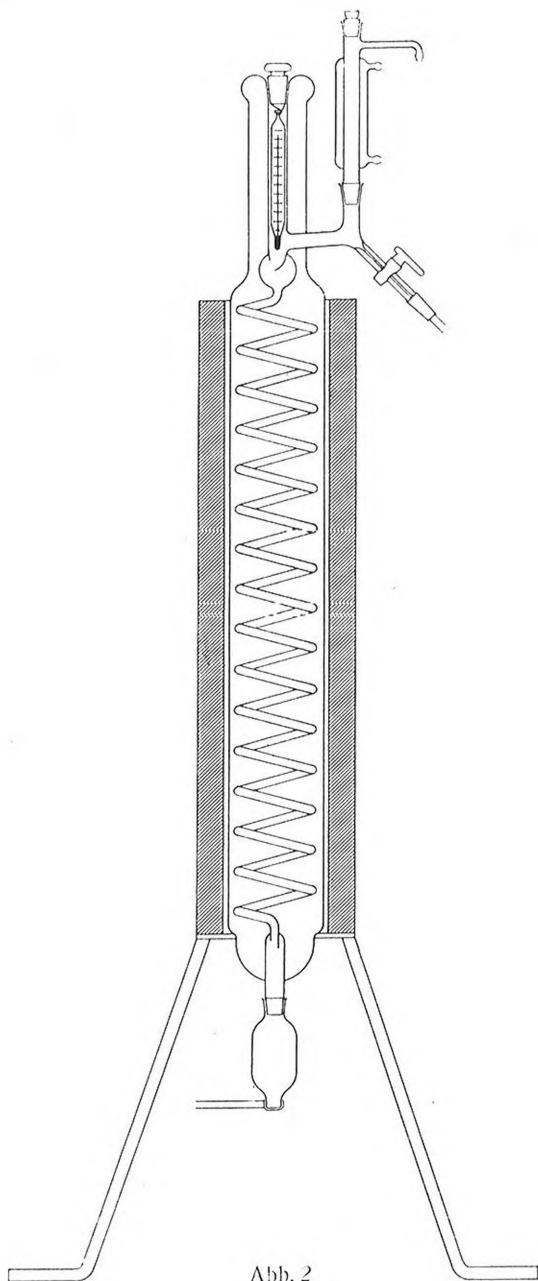


Abb. 2

Infolge des sehr kleinen Druckabfalls längs der Säule eignet sich die Kolonne ebenfalls vorzüglich für Vakuumdestillationen, wobei die Motorwelle durch eine Schleifringpackung besonderer Konstruktion abgedichtet wird. Die Kolonne wird außer in der normalen auch in einer Länge von 100 cm gebaut. Dementsprechend würde sich die Bodenzahl auf etwa 40, der Gesamtbetriebsinhalt auf etwa $0,8 \text{ cm}^3$ erhöhen.

Die Rohrwendel-Kolonnen nach JANTZEN (Abb. 2). Für den Einsatz von 60 bis 250 cm^3 gut geeignet und relativ leicht herstellbar ist die Spiralrohr-Kolonnen nach E. JANTZEN⁴. Die Austauschsäule besteht aus einer Glasrohrwendel von 50 mm Durchmesser aus Glasrohr von 7 mm lichter Weite, in der Normalausführung 80 cm lang, entsprechend 6 m Glasrohr.

Glaswendel und Thermometerrohr sind von einem verspiegelten und auf 10^{-4} Torr evakuierten Vakuummantel umgeben. Ein auf der Destillationstemperatur gehaltener Heizmantel verhindert bei Kolonnen Temperaturen über etwa 100° das Abströmen der restlichen, vom Vakuummantel noch durchgelassenen Wärme. Das 250 cm^3 fassende Siedekölbchen besitzt die gleiche Heizvorrichtung wie die Mikrokolonne. Der Kopf ist total kondensierend. Die Rückflußmenge wird durch Zählung der Tropfen bestimmt, die von einer am Kolonnenkopf befindlichen Tropfspitze abfallen.

Die Betriebsdaten bei Atmosphärendruck sind folgende:

Bodenzahl	
(m. n-Heptan-Methylcyclohexan)	ca. 20
Bodenwert	4 cm
Gesamtbetriebsinhalt	4 cm^3
Bodenbetriebsinhalt	$0,2 \text{ cm}^3$
Belastbarkeit (für Benzol)	$60 \text{ cm}^3/\text{h}$
Verhältnis von optimaler Belastbarkeit zu Bodenbetriebsinhalt	300

Bei einem Einsatz von 60 cm^3 und einem Rückflußverhältnis von $1 : 30$ ergibt sich daher eine Destillationsdauer von 30 Stunden.

Aus den angegebenen Daten ist ersichtlich, daß die Kolonne mit rotierendem Metallband in jedem Falle der Rohrwendelkolonne vorzuziehen ist. Bei gleicher Belastbarkeit hat diese einen wesentlich kleineren Betriebsinhalt. Sie ist besonders in der längeren Ausführung von 100 cm sowohl für analytische wie auch für präparative Zwecke der Rohrwendelkolonne überlegen. Doch ist zu beachten, daß die letztere einfacher herzustellen und zu handhaben ist. Das Fehlen von beweglichen Teilen erhöht die Betriebssicherheit. Vakuumdestillationen sind ohne Schwierigkeiten ausführbar.

Die Rohrwendel-Kolonnen für Tieftemperatur-Destillationen (Abb. 3). Die Rohrwendelkolonne läßt sich mit geringen Abänderungen auch für Tieftemperatur-Destillationen verwenden. Eine geeignete Vorrichtung hierzu wurde von H. KOCH und F. HILBERATH angegeben¹². Die Austauschsäule und das Siedekölbchen besitzen die gleiche Form wie bei der Spiralrohrkolonne zur Destillation höher siedender Substanzen. Gegen Zufuhr von Wärme ist das Siedekölbchen, in das gegebenenfalls die Gase unter Kühlung einkondensiert werden können, durch ein DEWAR-Gefäß geschützt. Die Benetzung des Thermometers mit unterkühltem Rückfluß wird mittels eines durchbrochenen Glasrohres verhindert. In diesem Rohr befindet sich das Thermometer. Die aufsteigenden Dämpfe umspülen das Thermometer und verlassen das Schutzrohr durch eine Anzahl Löcher,

¹² H. KOCH und F. HILBERATH, Brennstoffchem., **21**, 197 (1940).

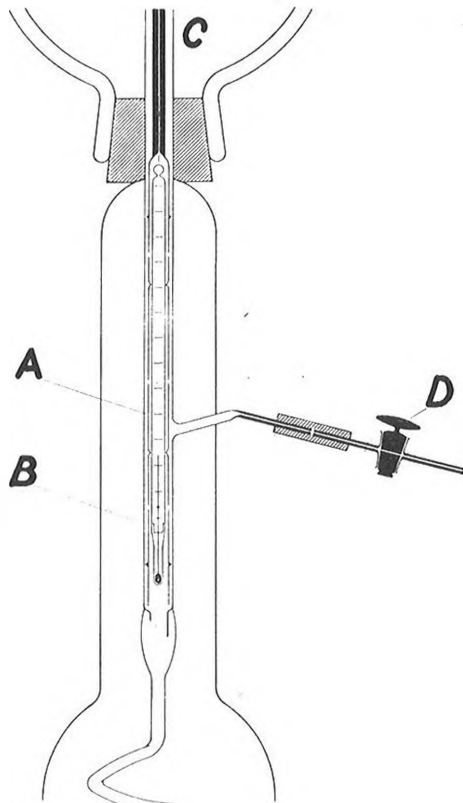


Abb. 3

A Thermometer B durchbrochenes Rohr
C DEWAR-Gefäß D Feinregulier-Hahn

während der Rückfluß außerhalb des Rohrs herabfließt, ohne das Thermometer zu berühren. Das Destillat wird über einen Feinregulier-Hahn in geeichten Vorlagen flüssig oder in Gasvorlagen gasförmig aufgefangen.

Die Füllkörper-Kolonne mit Drahtwendel-Füllkörpern (Abb. 4). Für größere Belastungen und vornehmlich für präparative Zwecke ist die Füllkörper-Kolonne mit Drahtwendel-Füllkörpern bestimmt. Die Austauschsäule besteht aus einem 1,60 m langen Glasrohr von 25 mm lichter Weite, das mit Einschluß der oberen Schliffhülse von einem verspiegelten und auf 10^{-4} Torr evakuierten Vakuummantel umgeben ist. Mindestens zwei Spiralwindungen aus 10 bis 12 mm weitem Glasrohr am unteren Ende des Kolonnenrohrs innerhalb des Vakuummantels dienen dem Ausgleich der Längendifferenzen, wenn sich das Kolonnenrohr auf einer anderen Temperatur als der Vakuummantel befindet. Zum Schutz gegen mechanische Verletzungen und zur Vervollständigung der Isolation ist der Vakuummantel mit einer 5 cm starken Glaswollepackung versehen.

Das Kolonnenrohr ist mit Drahtwendeln gefüllt. Diese Füllkörper, die den besten bisher im Laboratorium gebräuchlichen Füllkörpern überlegen sind, bestehen aus 2 mm langen, mit 0,2 mm starkem Chromnickel-Draht gewickelten Drahtspiralen von

2 mm Durchmesser und sind so gewickelt, daß sich die Windungen gegenseitig berühren.

Die Kolbenheizung besteht aus einem isolierten Eisengefäß mit eingelegter offener Heizplatte von 400 Watt Leistung. Im Innern des Gefäßes befindet sich auf halber Höhe ein mit Asbestschnur umwickelter Eisenring, der an drei Spiralfedern, die am oberen Rand des Gefäßes befestigt sind, frei hängt. Der Siedekolben wird auf diesen Ring gesetzt, durch Heben der gesamten Heizvorrichtung kräftig gegen den Schliff gedrückt und in dieser Stellung durch ein Untersatzstativ fixiert. Der Kolben besitzt einen Ansatz zur Staudruckmessung, nach welcher die Kolonne mit optimaler Leistung gefahren werden kann. Da der optimale (bezüglich Trennschärfe und Destillationsgeschwindigkeit) Durchsatz einer Füllkörpersäule, unabhängig von Art und Größe der Füllkörperschicht erzeugt, ist die Anbringung eines Staudruckreglers, der die Kolbenheizung für den optimalen Staudruck automatisch einregelt, möglich.

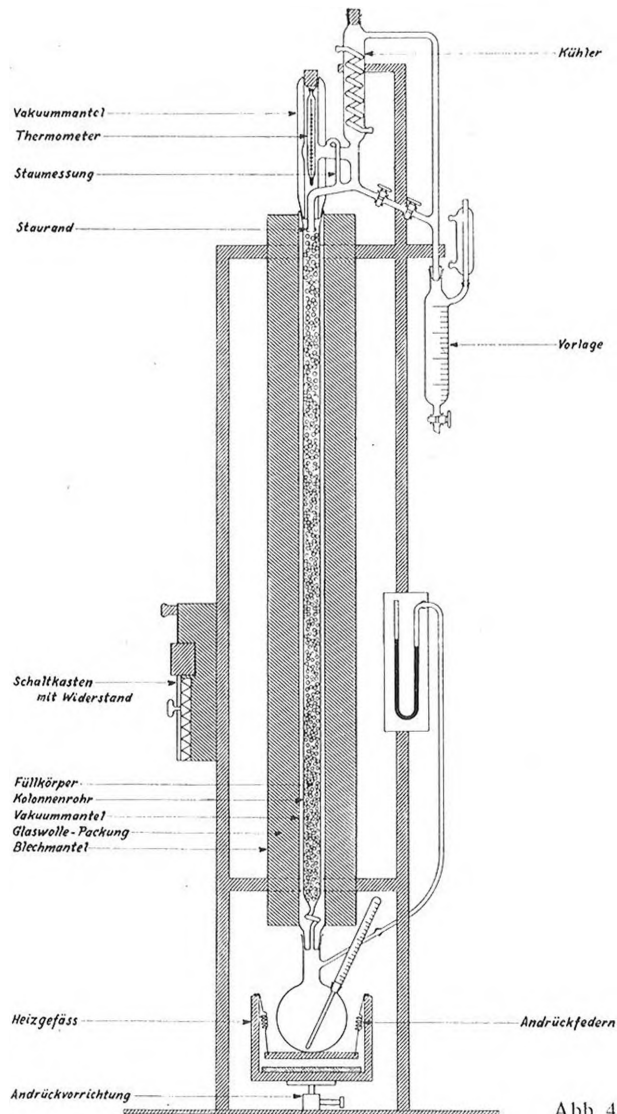


Abb. 4

Der Kolonnenkopf besitzt einen totalen Kondensator. Dämpfe und Rücklauf strömen durch verschiedene Leitungen. Eine immerhin mögliche Beeinflussung des Thermometers durch kalten Rückfluß ist also ausgeschlossen. Die getrennte Führung hat aber auch noch einen anderen Zweck. Während bei einer Belastung bis zu 200 cm³/Std. eine Zählung der Rückflußtropfen noch denkbar ist, müssen für größere Durchsätze besondere Vorkehrungen getroffen werden. Man kann beispielsweise den Rückfluß durch eine geeichte, enge Kapillare hemmen und die Stauhöhe der Flüssigkeit über der Kapillare messen. Wenn keine zu großen Forderungen an die Genauigkeit gestellt werden müssen, ist diese Vorrichtung brauchbar, obwohl die Messung viskositätsabhängig ist. Günstiger verhalten sich geeichte Stauränder, die man aus rostfreiem Stahl anfertigt und am Ende der Rückflußleitung aufkittet oder aufschraubt.

Gegen Wärmeverluste ist der Thermometerteil des Kopfes ebenfalls mit einem Vakuummantel versehen, damit gewährleistet ist, daß sich der Quecksilberfaden in jedem Falle auf gleicher Temperatur wie die Quecksilberkuppe befindet. Zur Temperaturanzeige verwendet man zweckmäßig 16 cm lange Anschützthermometer, in 1/5° geteilt, die in ganzer Länge in das Thermometerrohr eingehängt werden. Betriebsdaten der Kolonne siehe unten.

Ergebnisse einiger analytischer Destillationen. Als Beweis für die Brauchbarkeit der beschriebenen Destillationskolonnen seien im folgenden die Ergebnisse einiger typischer Destillationen dargestellt.

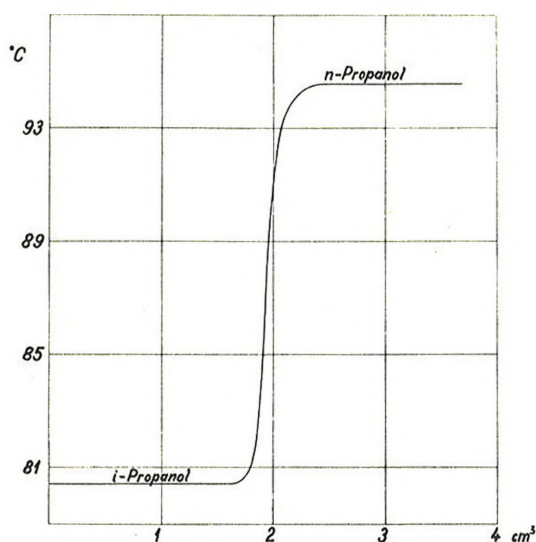


Abb. 5. Fraktionierte Destillation eines Gemisches von i-Propanol und n-Propanol

Abb. 5 zeigt die Destillationskurve eines Gemisches von 2 cm³ i-Propanol und 2 cm³ n-Propanol (Siedepunktsdifferenz 14,8°), welche mit der Drehband-Kolonne von 37,5 cm Länge aufgenommen wurde. Das Rückflußverhältnis betrug 1 : 60.

Zur Auswertung derartiger analytischer Destillationen sei bemerkt, daß es bei fast senkrechtem Anstieg der Destillationskurve erlaubt ist, die Zwischenfraktion nach der mittleren Temperatur zwischen den Siedetemperaturen der beiden benachbarten Hauptfraktionen aufzuteilen. Man wird also die unterhalb und oberhalb der mittleren Temperatur übergehende Destillatmenge einfach der niedriger bzw. höher siedenden Hauptfraktion zuzählen. Bei größeren Zwischenfraktionen, also bei relativ geringem Anstieg der Kurve und höheren Ansprüchen an die Genauigkeit, muß aber die dem 50-%-Punkt entsprechende Temperatur bekannt sein, um eine genauere Auswertung vornehmen zu können. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß eine wirklich genaue Auswertung allerdings erst bei Berücksichtigung weiterer Besonderheiten bei der analytischen Destillation möglich ist.

Näheres hierüber findet man in den bereits zitierten Arbeiten⁵ und 7.

Die hier beschriebenen Destillationen wurden nach dem einfachen Verfahren der Temperaturmittelung ausgewertet, wobei bei kleineren Einsätzen das Totvolumen des Kopfes berücksichtigt wurde. Das Totvolumen, d. h. die teils als Dampf, teils als Flüssigkeit in dem der Temperaturmeßstelle folgenden Teil des Kolonnenkopfes befindliche Produktmenge, bewirkt, daß die Temperaturanzeige dem gemessenen Destillatvolumen mehr oder weniger voreilt. Bei der Drehbandkolonne beträgt das Totvolumen 0,3 cm³, ist also in Anbetracht des kleinen Einsatzes unbedingt zu berücksichtigen. Bei großen Einsätzen kann man dagegen meistens auf diese Korrektur verzichten. Für den Fall der i-Propanol — n-Propanol-Trennung ergibt sich darnach 48,8 Volumprozent i-Propanol und 51,2 Volumprozent n-Propanol.

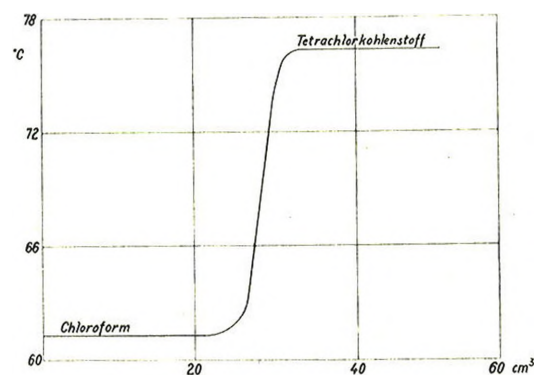


Abb. 6. Fraktionierte Destillation eines Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches

Die Destillationskurve nach Abb. 6 wurde mit der 80 cm langen Rohrwendel-Kolonne aufgenommen. Der Einsatz bestand aus 30 cm³ Chloroform und 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff (Siedepunktsdifferenz 13,6°). Als Rückflußverhältnis wurde 1 : 30 gewählt.

Die Auswertung der Kurve ergibt bei Berücksichtigung des Totvolumens des Destillationskopfes ca. 49 % Chloroform und 51 % Tetrachlorkohlenstoff.

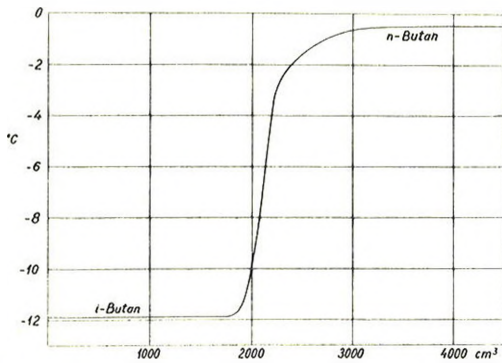


Abb. 7. Fraktionierte Destillation eines Gemisches der Butan-Isomeren

Abb. 7 stellt das Ergebnis der Destillation eines verflüssigten Gemisches von 2,25 l n-Butan und 2,25 l i-Butan (Siedepunktdifferenz 11,3°) mit der Tieftemperatur-Rohrwendel-Kolonne dar. Das Rückflußverhältnis betrug in der Hauptfraktion 1 : 20, in der Zwischenfraktion 1 : 50 (KOCH und HILBERATH¹²). Die analytische Auswertung ohne Berücksichtigung des Totvolumens des Destillationskopfes ergibt, auf den gasförmigen Zustand bezogen, etwa 48 Volumprozent i-Butan und 52 Volumprozent n-Butan.

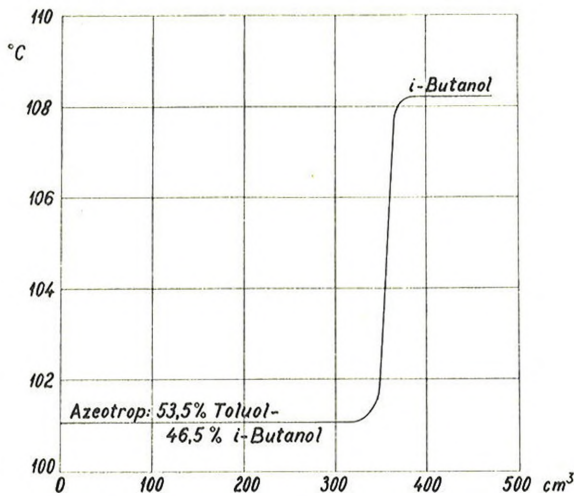


Abb. 8. Fraktionierte Destillation eines i-Butanol — Toluol-Gemisches

Abb. 8 zeigt das Bild der Probedestillation eines Gemisches von 300 cm³ i-Butanol und 200 cm³ Toluol mit der 1,50 m langen Drahtspiral-Füllkörperkolonne. Dabei bildet sich zunächst ein Azeotrop mit 53,5 Volumprozent Toluol und 46,5 Volumprozent i-Butanol mit einem Siedepunkt von 101° (Temperaturdifferenz Azeotrop—i-Butanol 7,2°). Nach der Abdestillation des gesamten Toluols in Form des Azeotrops bleibt i-Butanol als Rückstand. Das Rückflußverhältnis betrug in der Hauptfraktion 1 : 5 bis 1 : 10, in der Zwischenfraktion 1 : 30. Die Auswertung der Kurve er-

gibt für die Menge des Azeotrops 73 Volumprozent statt 74,8 Volumprozent unter Berücksichtigung des Totvolumens des Destillationskopfes.

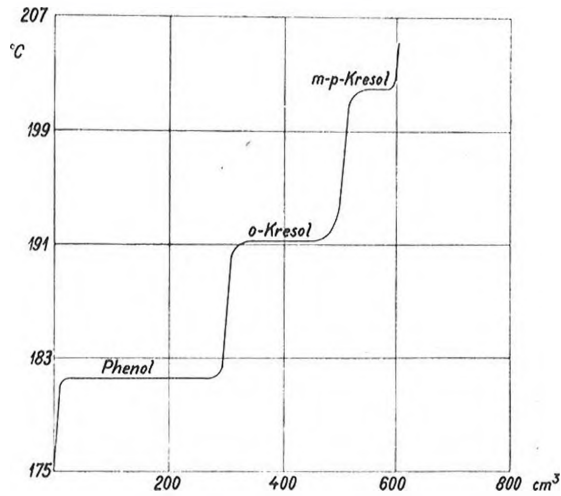


Abb. 9. Fraktionierte Destillation von *Phenolum crudum* aus Steinkohlen-Schwelteer

Mit der gleichen Kolonne wurde die Destillationskurve Abb. 9 aufgenommen. Der Einsatz bestand aus 800 cm³ *Phenolum crudum* aus Steinkohlen-Schwelteer. Das Rückflußverhältnis war während der ganzen Dauer der Destillation 1 : 30. Das Ergebnis ist: 36 Volumprozent Phenol, 25 Volumprozent Kresol und 11 Volumprozent m- und p-Kresol. Der Rückstand besteht aus Xylenolen und höheren Phenolen.

Außer den hier beschriebenen und angewandten Destillationskolonnen gibt es, wie bereits erwähnt, zahlreiche andere, mit denen gleich gute oder bessere Ergebnisse erzielt werden können. Doch ist ihre Herstellung teilweise so schwierig, daß auf ihre Verwendung gewöhnlich verzichtet werden muß. Für die Mehrzahl der Fälle werden jedoch die oben besprochenen Einrichtungen für den Gebrauch im Laboratorium ausreichend sein.

Da für den zweckmäßigsten Einsatz einer Fraktionierkolonne die Kenntnis ihrer Daten notwendig ist, seien am Schluß die Daten der beschriebenen Kolonnen zusammengestellt:

		Drehband-Kolonne	Rohrwendel-Kolonne	Drahtspiral-Füllkörperkolonne
Höhe der Austauschsäule	cm	37,5	80,0	150
Theoretische Bodenzahl		15	20	45
Bodenwert	cm	2,5	4,0	3,0
Bodenbetriebsinhalt	cm ³	0,02	0,2	1 { m. 1 Liter-Kolben + Kopf
Gesamtbetriebsinhalt	cm ³	0,3	4,0	
Belastung, auf Benzol bezogen	cm ³ /Std.	60	60	1200
Relatives Durchsatzvermögen	1/Std.	3000	300	ca. 1100—1200

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 17. Dezember 1947

R. SIGNER (Bern), *Versuche zur Zerlegung von Gemischen niedermolekularer Stoffe*

Ursprünglich wurde die Dialyse verwendet, um kolloid gelöste Substanzen von Elektrolyten zu trennen. Vor etwa zehn Jahren stellte sich der Vortragende das Problem, auch molekulardispers gelöste Stoffe auf Grund ihrer verschiedenen Dialysiergeschwindigkeit zu trennen. Als Vorbild dienten ihm die HERTZschen Gastrennungen durch Diffusion.

HERTZ hatte einen Apparat verwendet, welcher aus einer größeren Anzahl prinzipiell gleicher Stufen bestand. Jede dieser Stufen bestand aus einem porösen Tonrohr, welches von einem Glasmantel umgeben war. Dieser Mantel war durch eine Querwand in zwei sehr ungleich lange Stücke geteilt. Trat nun das Gasgemisch am einen Ende des Tonrohres ein, so diffundierte zunächst in der dem Eintrittsende zunächst gelegenen kürzeren Kammer des Glasmantels ein an dem leichteren Bestandteil angereichertes Gasgemisch aus (A). In den längeren Teil des Glasmantels diffundierte ein Gas, welches in seiner Zusammensetzung ungefähr dem ursprünglichen Gemisch entsprach (B). Am anderen Ende des Tonrohres trat ein an den schwereren Bestandteil angereichertes Gasgemisch aus (C). B wurde nun an das Eintrittsende derselben Stufe zurückbefördert, so daß also in dieser ein Kreislauf stattfand. A und B aber wurden der vorhergehenden bzw. der nachfolgenden Stufe zugeführt. Auf diese Weise wurde der leichtere und der schwerere Bestandteil des ursprünglichen Gasgemisches in die beiden Endglieder der Apparatur gedrängt. Der Apparat arbeitete nicht kontinuierlich, sondern wurde mit dem Gas gefüllt, und dieses mittels Pumpen in Bewegung gesetzt. HERTZ trennte auf diese Weise unter anderem die Neonisotope Ne_{20} , Ne_{21} und Ne_{23} .

Später wurden in Amerika nach dem Prinzip der Gasdiffusion im allergrößten Maßstabe die Hexafluoride der Uranisotope U_{235} und U_{238} getrennt. Eine Rechnung ergibt, daß zur Gewinnung von 90prozentigem U_{235} 4000–5000 Stufen erforderlich sind und daß das Gasvolumen in der Anfangsstufe 100000mal so groß ist als in der Endstufe. Tatsächlich erforderte diese Urantrennung eine Fabrikanlage von größtem Ausmaß. Diese Gastrennungen sind Beispiele dafür, wie eine an sich geringfügige Anreicherung einer Komponente eines Gemisches bei oftmaliger Wiederholung sich potenziert und schließlich zu einer praktisch ausreichenden Trennung führen kann.

Arbeitet man statt mit Gasen mit Lösungen, d. h. ersetzt man die Diffusion durch Dialyse, so kann man mit wesentlich einfacheren Mitteln auskommen. Der Vortragende verwendet Membranen aus Cellophan, welche einerseits von der zu trennenden Lösung, andererseits im Gegenstrom von dem Lösungsmittel gespült werden. Die Poren dieser Membranen müssen eng genug sein, um ein Durchströmen des Lösungsmittels zu verhindern; sie sind aber immer noch groß im Verhältnis zu den Moleküldimensionen der zu trennenden Substanzen. Eine Siebwirkung ist nicht nötig. Die Porengröße der Cellophanmembranen ist durch Quellung mit Salzlösungen vor dem Einbau in den Dialysator regulierbar.

Betrachten wir zunächst das Verhalten nur einer gelösten Substanz bei der Dialyse, so sind folgende Extremfälle festzustellen.

1. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Gemisches sehr groß ist, tritt nur ein kleiner Bruchteil der gelösten

Moleküle in das Lösungsmittel über, die Hauptmenge der Substanz verläßt bei B (Abb. 1) die Zelle.

2. Ist die Strömungsgeschwindigkeit des Gemisches sehr klein und die des Lösungsmittels groß, tritt fast der gesamte gelöste Stoff in das Lösungsmittel über (Austritt bei D, Abb. 1).

Man sieht, daß die Strömungsgeschwindigkeiten von großem Einfluß auf die Lenkung der gelösten Substanz in der Dialysierzelle sind. Dies gilt ganz besonders, wenn zwei oder mehrere gelöste Komponenten vorliegen. Damit wird das Realisieren bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten zum experimentellen Hauptproblem beim Bau von Dialysierkolonnen.

Die vom Vortragenden verwendeten Dialysierzellen sind aus kreisförmigen Hartgummiplatten von 15 cm Durchmesser aufgebaut. Diese Platten haben beiderseits einen etwa 1 cm breiten, erhabenen Rand und eine eingedrehte Vertiefung von nur 1 mm Tiefe, ferner die für die Verbindungen notwendigen Bohrungen und Anschlußstutzen. Zwischen je zwei dieser Platten kommt eine Cellophanmembran und zur Dichtung ein Weichgummiring. Das Ganze wird zusammengebaut in der Art einer Filterpresse. Vier oder fünf dierartige Zellen sind hintereinandergeschaltet und bilden zusammen eine Stufe. Unsere Abb. 1 zeigt den schematischen Querschnitt einer solchen Zelle. Die gestrichelte Linie ist die Cellophanmembran. Die zu trennende Lösung tritt links unten bei A ein und links oben bei B wieder aus. Das Lösungsmittel tritt rechts oben bei C ein und rechts unten bei D wieder aus.

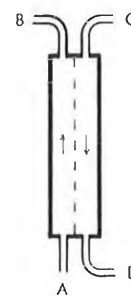


Abb. 1

Abb. 2 zeigt ebenfalls schematisch die Verbindung von drei als einzelne Zellen gezeichneten Stufen. Wir sehen, daß die mittlere Stufe die austretende Flüssigkeit an die beiden benachbarten Stufen rechts und links abgibt und daß sie andererseits auch von diesen beiden Nachbarstufen aus gespeist wird, und zwar in der Weise, daß jedesmal die an dem schwereren Anteil angereicherte Lösung nach links und das an dem leichteren Bestandteil angereicherte Dialysat nach rechts an die Nachbarstufe weitergegeben wird. Tatsächlich erfolgt die Speisung mit frischer Lösung von der Mitte aus, so daß die getrennten Produkte an beiden Enden austreten.

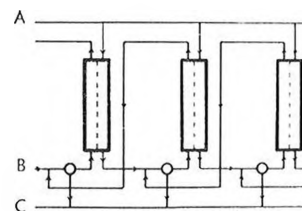


Abb. 2

A Lösungsmittelzufuhr
B Lösungszufuhr. Die Ringe in dieser Reihe deuten die Destilliervorrichtungen an
C Sammelschiene für das regenerierte Lösungsmittel

Soweit wäre die Einrichtung ziemlich einfach. Was sie kompliziert, sind die für die Einstellung bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten notwendigen Einrichtungen. Zunächst braucht jede einzelne Zelle ein Entlüftungsrohr mit Vakuumanschluß, um durch kleine Undichtigkeiten der Gummi-Glasanschlüsse eintretende Luftblasen unschädlich zu machen. Sodann muß die Flüssigkeit durch Pumpvorrichtungen von Stufe zu Stufe bewegt werden. Das geschieht dadurch, daß man in Steigrohre (Abb. 3, A) durch einen kapillaren Ansatz Luftblasen eintreten läßt. Dadurch wird die Flüssigkeitssäule in Tropfen unterteilt wie bei einem sogenannten «Blutlauf».

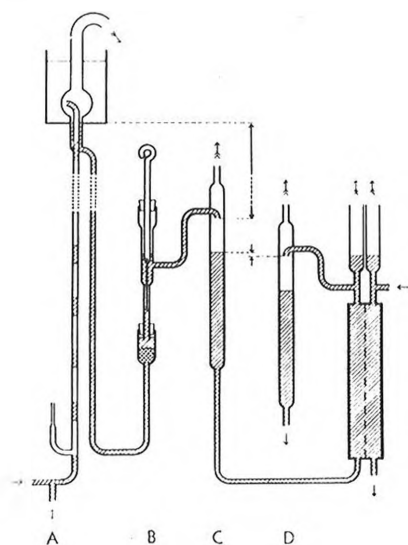


Abb. 3

Um aber die Strömungsgeschwindigkeit durch alle Stufen hindurch gleichzuhalten, ist es notwendig, vor dem Eintritt in jede neue Stufe einen Teil des Lösungsmittels abzu-destillieren. Zu diesem Zwecke endigt das Steigrohr oben in einer Kugel, welche in einen Thermostaten eingebaut ist, der die Temperatur auf etwa 30 ° C hält. In dieser Kugel erfolgt die Verdampfung unter Vakuum. Anschließend, aber in der Figur nicht gezeichnet, ist ein Dephlegmator, bestehend aus zwei großen Glaskugeln zum Brechen des besonders bei Trennungen von oberflächenaktiven Stoffen reichlich auftretenden Schaumes, ein Kühler und ein Sammelrohr zum Ableiten des wiedergewonnenen Lösungsmittels. Diese Destilliervorrichtung reguliert sich automatisch. Wenn der Abfluß der Flüssigkeit gedrosselt wird, steigt das Flüssigkeitsniveau in der warmen Kugel und vergrößert so die geheizte Oberfläche beträchtlich. Läuft die Flüssigkeit ungehindert ab, sinkt die Flüssigkeit bis in das nicht geheizte Steigrohr, und die Verdampfung verringert sich dementsprechend.

B ist ein Nadelventil zum Drosseln des Flüssigkeitsstromes. Es besteht aus einem Platindraht, der mehr oder weniger tief in eine etwas weitere Glaskapillare hineingeschoben werden kann. C ist ein Tropfenzähler zur Beurteilung der Strömungsgeschwindigkeit. D ist ein ebensolcher Tropfenzähler zur Beurteilung der Strömungsgeschwindigkeit beim Austritt aus der Dialysierzelle. Die in dieser Abbildung senkrecht nach oben weisenden Pfeile deuten Anschlüsse an die Vakuumleitung an. All diese Vorrichtungen müssen für jede Stufe des Apparates vorhanden sein. Es stellt sich daher das Problem eines übersichtlichen und doch raumsparenden Zusammenbaues.

Der größte der drei bislang gebauten Apparate hat zwanzig Stufen und ist etwa drei Meter lang, ein Meter tief und anderthalb Meter hoch. Die beiden anderen haben fünf bzw. zehn Stufen. Alle drei Apparate sind ständig in Betrieb, teils für Forschungszwecke, teils zur Lösung von technischen Problemen.

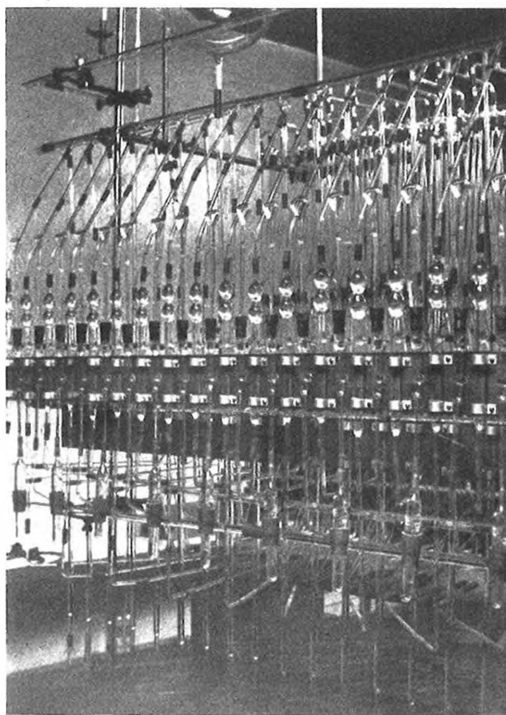


Abb. 4
Vorrichtung zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit

Der Energiebedarf dieser Apparate ist beträchtlich, hauptsächlich wegen der Notwendigkeit, große Lösungsmittelmengen zu verdampfen. Demgegenüber spielt der Arbeitsaufwand nur eine geringe Rolle. Die Apparate arbeiten ganz automatisch und erfordern zur Kontrolle je eine Viertel- bis eine halbe Stunde Laborantenarbeit täglich. Auch zum Reinigen werden die Apparate nicht auseinandergenommen, sondern mit Lösungsmittel durchgespült, was allerdings Tage beansprucht. Die Cellophanfolien halten im Betrieb länger als ein Jahr.

Besondere Vorteile des Verfahrens sind seine allgemeine Anwendbarkeit und die außerordentlich schonende Behandlung der Substanz. Diese wird nur in Lösung gebracht und niemals höher als 30 ° C erwärmt. Sollte eine Substanz sauerstoffempfindlich sein, so kann man die Steigrohre mit einem indifferenten Gas betreiben. Praktisch ergeben sich so gut wie keine Substanzverluste.

Im Vergleich mit der Chromatographie, welche nur die Gewinnung kleiner Mengen gereinigter Substanz erlaubt, hat das Dialysierverfahren den Vorteil, in sehr viel größerem Maßstabe anwendbar zu sein.

Zum Schluß dankte der Vortragende seinen Mitarbeitern sowie der Firma HACO-Gesellschaft AG., Gümlingen bei Bern, welche die Ausarbeitung des Verfahrens finanziell ermöglicht hat.

E. HERZOG

Sitzung vom 7. Januar 1948

F. MÜLLER, *Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie*

Die Elektrochemie befaßt sich in der Hauptsache mit den Umwandlungen von chemischer Energie in elektrische Energie und von elektrischer Energie in chemische Energie. Die elektrothermischen Verfahren rechnet man, obwohl hier der elektrische Strom lediglich als Wärmequelle dient, mit dazu.

Wirtschaftlich von größter Bedeutung ist die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus wäßriger und nicht-wäßrigen Lösungen oder aus dem Schmelzfluß, also die Elektrometallurgie und die Galvanotechnik.

Neben den elektrothermischen Verfahren gehört die Gewinnung der Leichtmetalle aus dem Schmelzfluß zu den größten Stromverbrauchern. Sie ist bei weitem nicht so genau durchforscht wie die Abscheidung von Metallen aus wäßriger Lösung.

Von einigen konstruktiven Neuerungen abgesehen, wird Aluminium noch heute nach der gleichen Methode gewonnen wie vor fünfzig Jahren. Das bedingt die Unterteilung der Produktion in sehr viele kleine Elektrolyseeinheiten, hohe Betriebstemperatur, starken Elektrodenverschleiß und hohe Aufarbeitungskosten für das Ausgangsmaterial Bauxit. Man hat daher andere Gewinnungsmethoden versucht, vor allem die thermische Reduktion mit Kohle. Diese Versuche scheiterten jedoch, hauptsächlich wegen der Bildung von Aluminiumcarbid.

Aussichtsreicher erschien die Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumchlorid-Natriumchloridgemischen. Diese arbeitet bei weniger hoher Temperatur, ohne Verbrauch von Kohlelektroden. Auch ist das Ausgangsmaterial durch Behandeln unreiner Aluminiumverbindungen mit Chlor billig zu gewinnen, wobei man obendrein das Anodenchlor verwenden könnte. Leider ergeben sich Schwierigkeiten wegen der Hygroskopizität des Aluminiumchlorids, und außerdem ist die anwendbare Stromdichte für die praktische Ausführung un bequem klein.

Die elektrolytische Gewinnung von Magnesium wurde während des Weltkrieges sehr gesteigert. In den Vereinigten Staaten hat sie sich verhundertfacht. Dort wird seit 1941 das als Ausgangsprodukt dienende Chlormagnesium im größten Maßstab aus Meerwasser gewonnen. Jetzt funktioniert auch die thermische Reduktion des Magnesiums mit Kohle, nach schwierigen Entwicklungsarbeiten, einwandfrei.

Die elektrolytische Gewinnung von Natrium durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz hat die Nickelproduktion mengenmäßig überholt. Natrium findet wegen seiner ausgezeichneten elektrischen Leitfähigkeit und wegen seiner thermischen Eigenschaften ganz neue Anwendungsgebiete, beispielsweise zum Kühlen der Ventile großer Flugzeugmotoren.

Calcium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium gewonnen, und neuerdings auch durch Reduktion von Calciumoxyd mittels Aluminium bei 1200° im Vakuum. Es wird als Legierungskomponente verwendet sowie als Reduktionsmittel und als Entschwefelungsmittel. Für Reduktionen verwendet man ferner Calciumwasserstoff.

Beryllium wird durch Schmelzflußelektrolyse aus Berylliumchlorid gewonnen. Es ist wichtig zum Legieren mit Kupfer. Beryllium-Kupferlegierungen können auch direkt durch Reduktion von Berylliumoxyd mit Kohle bei Gegenwart von fein verteiltem Kupfer gewonnen werden. Ein wichtiges, noch der Lösung harrendes Problem ist es, Beryllium auf anderen Metallen duktiler als bisher abzuscheiden. Dies wäre für die Uranpiles von großer Bedeutung, um die Uranstäbe bei höherer Temperatur vor Korrosion besser zu schützen.

Im Zusammenhang mit dem Atombombenproblem wurde die elektrolytische Gewinnung von Fluor durch Schmelzflußelektrolyse von Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff entwickelt. Die Produktion der USA beträgt mehrere tausend Tonnen monatlich.

Die Probleme der kathodischen Abscheidung der Metalle in wäßriger Lösung wurde von dem Vortragenden bereits in *Chimia* 1, 213 (1947) behandelt, so daß ein Referat an dieser Stelle sich erübrigt. Die Grundlagenforschung hat auf diesem Gebiet für die technische Auswertung besonders wertvolle Ergebnisse gezeitigt. Einerseits lassen sich Struktur und physikalische Eigenschaften der Metallniederschläge beeinflussen, und andererseits war es möglich, den Reinheitsgrad mancher Metalle in bisher ungeahntem Maße zu verbessern. Vom Reinheitsgrad hängen technisch besonders wichtige Eigenschaften, wie Korrosionsbeständigkeit, Verformbarkeit, Ermüdungsfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit, in hohem Maße ab. So wird beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers durch eine Verunreinigung mit nur 0,15 % Arsen um 30 % herabgesetzt.

Elektrolytzink ist heute in Reinheitsgraden von 99,999 % herstellbar. Seine Abscheidung ist bekanntlich nur dank der hohen Überspannung des Wasserstoffes an Zinkkathoden bei höherer Stromdichte möglich. Es müssen daher alle Metalle ferngehalten werden, die an der Kathode mit abgeschieden werden könnten und durch ihre niedrigere Überspannung für den Wasserstoff die Stromausbeute stark herabsetzen würden. Geringe Mengen von Kobalt und von Germanium, die in manchen amerikanischen Zinkerzen enthalten sind, sind besonders schädlich.

Die organische Elektrochemie, welche in der Schweiz speziell von Prof. FICHTER (Basel) gepflegt wird, hat zweifellos erhebliche Entwicklungsmöglichkeiten. An der technischen Realisierung wird in Amerika mehr gearbeitet als in Europa. Dort hat man 1939 erstmalig verschiedene Zucker, vor allem Glucose, elektrolytisch zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Dies geschieht in alkalischer Natriumsulfatlösung an amalgamierten Bleikathoden mit Alundumdiaphragmen. Die Produktion beträgt einige hundert Tonnen monatlich.

Nach einem Hinweis auf die Bedeutung der elektrochemischen Meßtechnik (Elektroanalyse, potentiometrische, konduktometrische und polarographische Methoden) und die Beziehungen zwischen Elektrochemie und chemischer Thermodynamik wurde kurz noch das bisher etwas vernachlässigte Gebiet der galvanischen Stromerzeugung gestreift. Dieses umfaßt Theorie und Anwendung von Primärelementen, Sekundärelementen (Akkumulatoren) und die Erforschung der korrosionsverursachenden Lokalelemente, d. h. kurz geschlossener galvanischer Elemente auf dem gleichen Werkstück.

Auf dem Gebiet der Primärelemente und der Akkumulatoren brachte der zweite Weltkrieg eine ungeheure Steigerung der Produktion. In der letzten Kriegsphase brauchten die Vereinigten Staaten 300 000 Tonnen Blei jährlich allein für Akkumulatoren. Das ist ein Drittel des gesamten Bleiverbrauches. Daneben stellten sie 1944 über zwei Milliarden Trockenelemente her. Materialbeschaffungsschwierigkeiten und besondere Anforderungen des Krieges, wie Verwendbarkeit im tropischen oder im arktischen Klima, bzw. bei Höhenflügen, das Verlangen nach besserer Lagerfähigkeit, nach hoher Energie- bzw. Stromkapazität, Betriebssicherheit u. a. m., erforderten viel Forschungs- und Entwicklungseinheit, welche jetzt der friedlichen Entwicklung zugute kommen werden.

Zum Schluß wies der Vortragende nochmals eindringlich auf die Bedeutung der Grundlagenforschung und der Zusammenarbeit zwischen Forschung und Praxis hin, für welche die Entwicklung der Elektrochemie ein besonders eindringliches Schulbeispiel bietet.

E. HERZOG

Sitzung vom 9. März 1948

A. BUTENANDT (Tübingen), *Chemische Untersuchungen zur Wirkungsweise der Erbfaktoren*

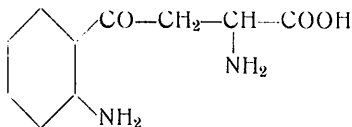
Die chemische Erbfaktorenforschung hat in den letzten zwölf Jahren Erfolge erzielt, die man bisher für unmöglich gehalten hatte. Grundlegend waren die Versuche von ALFRED KÜHN mit der Mehlmotte. Diese ist von Natur dunkel und hat schwarze Augen. Durch Mutation erhält man daraus im Laboratorium eine hellfarbige und rotäugige Abart. Überpflanzt man eine Keimdrüse der Wildrasse auf ein solches hellfarbiges Tier, so färbt es sich dunkel. Den gleichen Effekt kann man auch durch Einspritzen eines Organextraktes erzielen. Die Nachkommen solcher künstlich gedunkelter Tiere sind aber hell. Den Tieren fehlt ein Erbfaktor, welchen KÜHN mit A^+ bezeichnete.

Hieran schlossen sich amerikanische Versuche mit der Taufliège. Diese hat rote Augen. Durch Bestrahlung der Eier erhält man im Laboratorium eine Abart mit fast unpigmentierten Augen. Hier sind zwei Gene im Spiel, die mit V^+ und CN^+ bezeichnet wurden. Bei einem Tier, welchem das Gen CN^+ fehlt, kann man die Pigmentierung der Augen durch Zufuhr dieses Gens bzw. eines daraus gebildeten Wirkstoffes erreichen. Umgekehrt aber geht es nicht. Fehlt V^+ , so kommt CN^+ nicht zur Wirkung. Verblüffend sind die Resultate bei der Transplantation von Augenanlagen von jungen Tieren der Wildrasse auf nicht pigmentierte Laboratoriumstiere. Je nachdem, ob diesen V^+ oder CN^+ fehlt, pigmentiert sich das Implantat, während die Augen des Wirtstieres hell bleiben, oder die Augen des Wirtstieres pigmentieren sich, während das Implantat hell bleibt.

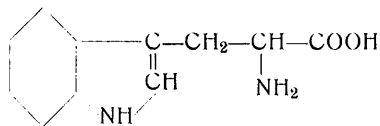
Es wurde festgestellt, daß das Gen V^+ der Taufliège und das Gen A^+ der Mehlmotte identisch sind, und daß auch die Mehlmotte das dem CN^+ der Taufliège entsprechende Gen besitzt. Es handelt sich um zwei im Insektenreich weit verbreitete Körper, welche sich aus Schweißfliegenlarven in beliebigen Mengen gewinnen ließen.

Zur Prüfung der Wirksamkeit dieser Stoffe wurde ein Test entwickelt. Die Augenanlagen junger unpigmentierter Tiere werden in physiologischer Kochsalzlösung mit dem Wirkstoff behandelt. Das erfordert, im Gegensatz zum Versuch am lebenden Tiere, nur wenige Stunden und ermöglicht überdies eine quantitative Bewertung des Effektes.

Auch Bakterien haben die Fähigkeit, den Wirkstoff CN^+ zu erzeugen, aber nur, wenn Tryptophan im Nährboden enthalten ist. Es stellte sich heraus, daß das erstmals von einem japanischen Forscher hergestellte Kynurenin die gleiche Wirkung wie CN^+ hat. Die Konstitution dieses Körpers wurde von BUTENANDT aufgeklärt. — Kynurenin hat die Formel:



und ist ein Abbauprodukt der Aminosäure Tryptophan



Das Produkt hat jedoch nur die halbe Wirkung wie das aus Insekten isolierte CN^+ . Über das Saccharat gereinigt, gelang Kynurenin, es in zwei optisch aktive Isomere zu spalten, von welchen nur das eine wirksam ist.

Die Anwesenheit der beiden Wirkstoffe V^+ und CN^+ ermöglicht die Farbstoffbildung, reicht aber für sich allein nicht aus, um die Pigmentierung zu erreichen. Hierzu ist noch eine bestimmte Struktur der zu pigmentierenden Stelle erforderlich: «Eiweißgranula», auf welche der Farbstoff sich niederschlagen kann. Für diese ist ein weiteres Gen... verantwortlich. Wir kommen somit zu nachfolgendem Schema: Das Gen A^+ ist oder bildet ein Ferment, welches den Abbau von Tryptophan zu Kynurenin besorgt. Das Gen CN^+ ist oder bildet einen Stoff, welcher zusammen mit dem Kynurenin den Farbstoff bildet, und das Gen... sorgt für die Bildung der Eiweißgranula, auf welchen der Farbstoff sich niederschlagen kann. Ob und welche Zwischenstufen auf diesem Wege auftreten, ist zurzeit noch ungeklärt.

Ein weiterer Teil des Vortrages behandelt die Fellfarben der Kaninchen, bei welchen ebenfalls mehrere Gene und die An- oder Abwesenheit von Eiweißgranula eine Rolle spielen. Dazu kamen höchst merkwürdige Temperatureinflüsse.

Als besonders günstiges Objekt für die Erbforschung erwies sich der rote Brotschimmel *Neurospora*. Dieser ist innert weniger Tage ausgewachsen, so daß man in kurzer Zeit viele Generationen beobachten kann. Er ist außerordentlich genügsam und gedeiht sogar auf Nährböden, welche außer anorganischen Nährsalzen nur Zucker und Wasser enthalten. Der rote Brotschimmel ist imstande, sämtliche zum Leben notwendigen Vitamine und Aminosäuren zu erzeugen. Durch Bestrahlung der Sporen mit Röntgenstrahlen erhält man Mutationen, welche dieses nicht mehr vermögen, die aber auf einem Vitamine und Aminosäuren enthaltenden Nährboden nach wie vor gedeihen. Durch methodische Zuchtversuche auf Nährböden, welche nur Vitamine und nur einzelne Aminosäuren enthalten, kann man feststellen, welche Fähigkeiten ausgefallen sind. So wurde festgestellt, daß der Brotschimmel nach wie vor seinen Bedarf an Vitaminen erzeugt, daß aber die Fähigkeit für die verschiedenen Stufen der Tryptophansynthese mehr oder weniger verlorengegangen ist. Es müssen hierbei mehrere Gene beteiligt sein, denn es entstehen Stämme von unterschiedlichen Fähigkeiten.

E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Allgemeine und anorganische Chemie, ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage. Von G. SCHWARZENBACH. Dritte, neubearbeitete Auflage, IX + 428 Seiten mit 103 Abbildungen im Text, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1948.

Es war wohl selten derart reizvoll, aber auch kaum jemals so schwierig wie eben heute, ein Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie zu schreiben. Denn in der Tat: wer solches unternimmt, muß Schritt für Schritt immer wieder von neuem empfinden, wie sehr die Chemie, insbesondere die anorganische, gegenwärtig an einem Wendepunkt ihrer Entwicklung steht, wie vieles, das

vor kurzem noch als unbestritten bewährter Weg der Darstellung galt, heute in voller Diskussion sich befindet und wie so manches derzeit mit aller Entschiedenheit nach neuen Lösungen drängt. So ist es nicht nur das Kennzeichen, sondern vielmehr seine besondere Auszeichnung, daß das jetzt in dritter Auflage vorliegende, vollkommen umgearbeitete «Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie» von G. SCHWARZENBACH, Professor an der Universität Zürich, in so eindrucklicher Weise diese entscheidende Situation widerspiegelt, die gegenwärtig das chemische Denken beherrscht. Wie auch sein Buch in wei-

teren Auflagen sich wandeln wird, ja wandeln muß, es wird dem Autor immer das Verdienst zufallen, mit der dritten Auflage seines Lehrbuches ein wesentliches Stück Pionierarbeit im derzeitigen Bemühen um die Neugestaltung grundlegender Teile der Chemie geleistet zu haben. Man wird dies anerkennen, welches auch der Standpunkt sein mag, von dem aus man an das «einfache Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage», wie es der Verfasser selber nennt, herantritt: ob, mehr der bisher gewohnten Darstellungsweise anhängend, kritisch geprüft wird, was die von SCHWARZENBACH gewählte, neue Methodik besser und überzeugender zu gestalten vermag als früher beschrittene Wege — oder ob, die neuzeitliche Betrachtungsweise befürwortend, die Gegenfrage gestellt wird, inwieweit die neuen Gesichtspunkte mit der notwendigen Konsequenz respektiert werden und aus ihnen gerade in didaktischer Hinsicht der volle Nutzen gezogen wird.

Wird das Lehrbuch von G. SCHWARZENBACH unter diesem zweiten Aspekt betrachtet, so verdient zunächst die Grundlage des Buches unsere entschiedene Zustimmung: es ist eine außerordentlich ansprechende, zahlreiche und wesentliche Vorteile bietende Lösung, das «Allgemeine» vom «Stofflichen» in der Weise zu sondern, daß ein grundlegender Teil (Methode der Beschreibung, Valenzschema und allgemeine Gesetze) einem speziellen Teil (Spezielle Beschreibung einzelner Stoffe) vorangestellt wird. Wir glauben, dem Wesen des ersten, 224 Seiten umfassenden Hauptteils am ehesten gerecht zu werden, wenn wir ihn als Einführung in das chemische Denken, damit in die der Chemie spezifische Betrachtungsweise wie in das Grundsätzliche der chemischen Untersuchungsmethoden bewerten. Der hierbei eingeschlagene Weg der Betrachtung mag nur stichwortartig skizziert sein: Der reine Stoff — Physikalische Eigenschaften der Stoffe — Stoffumwandlungen — Periodisches System und Atombau — Modernes Valenzschema — Chemische Reaktionen — Elektrolyte — Ionengleichgewichte — Stereochemie und Kristallchemie — Isotope, Radioaktivität, Kernprozesse. Bereits diese summarische Aufzählung wird erkennen lassen, wie sehr im Lehrbuch von SCHWARZENBACH manches, das anderswo bloß als Anhang oder höchstens nur als Ausblick erscheint, organisch in die Betrachtung eingebaut und unmittelbar mit den chemischen Tatsachen in Beziehung gebracht wird, um damit nicht nur mit den neuzeitlichen Anschauungen als solchen bekanntzumachen, sondern diese als ordnendes Prinzip für die chemischen Erscheinungen zu verwerten. Daraus ergeben sich nicht allein eine ganze Reihe didaktischer Vorteile, die länger nicht übersehen werden dürfen, sondern es gelingt überdies, maßgebende Begriffe entschieden schärfer und vor allem von Anfang an «endgültiger» zu fassen: so etwa, indem konsequent zwischen «stöchiometrischer Wertigkeit», «Koordinationszahl» und «Bindungswert» unterschieden wird, «Substanz-», «Molekular-», «Strukturformeln» auseinandergelassen werden, der Begriff des Moleküls eine strenge Beschränkung auf seine klassische Bedeutung erfährt (eben deshalb hätte der «Notbegriff» Riesenmolekül noch deutlicher in seiner Unschärfe gekennzeichnet werden dürfen und die Einführung und Verwendung des Begriffs «Kristallverbindung» noch zur Prägnanz der Darstellung beigetragen) und schließlich mehrfach mit der notwendigen Schärfe dargelegt wird, was die einzelnen Aggregatzustände und der Übergang des einen in den andern unter verschiedenen konstitutionellen Verhältnissen bedeuten.

Kein Lehrbuch der allgemeinen Chemie wird seine Aufgabe erfüllen können, ohne daß entsprechende Experimente das Studium der chemischen Erscheinungen unterstützen und vertiefen. Wenn dies selbstredend auch vom ersten Teil des Buches von SCHWARZENBACH gilt, so sind wir

andererseits dessen gewiß, daß die Verarbeitung des hier als «Allgemeine Chemie» auf gut 200 Seiten Gebotenen nicht nur für den angehenden Chemiker eine sehr anregende Einführung in das Wesen der Chemie abgibt, sondern dies ebensosehr für alle jene zutrifft, die sich als Physiker, Mineralogen und Biologen, aber auch als Ingenieure ernsthaft mit der Chemie als einer ihrer Hilfswissenschaften auseinandersetzen möchten. Es scheint uns, es habe SCHWARZENBACH nebenbei gerade für jene den «Ton» besonders getroffen, der sich mehr von der physikalischen und technischen Seite der Chemie nähert, ganz abgesehen von der ursprünglichen Anschaulichkeit, über die SCHWARZENBACH in seiner Sprache verfügt.

Nicht weniger als der erste geht auch der zweite Hauptteil mit der speziellen Beschreibung einzelner Stoffe neue Wege, beachtenswert vor allem darin, daß die anorganischen Verbindungen in völlig neuartiger Weise geordnet werden: so umfaßt ein erstes Kapitel die vorwiegend unpolaren und flüchtigen, aus Molekülen aufgebauten Stoffe, das nächste die salzartigen, das folgende die metallischen und das letzte Kapitel endlich die diamant- und graphitartigen Stoffe. Eine derart angelegte Systematik der anorganischen Stoffe, der die grundsätzliche Konstitution und die Art der Bindekräfte als maßgebende Kriterien dienen, erscheint bei der im vorliegenden Lehrbuch getroffenen Auswahl der besprochenen Stoffe sicherlich eindeutiger und einfacher durchführbar, als sie es effektiv ist, wenn die Gesamtheit der anorganischen Verbindungen unter diesem Gesichtspunkt klassifiziert werden soll. So, wie bereits im Rahmen der von SCHWARZENBACH näher behandelten Stoffe die Einordnung der Silikate unter die salzartigen Verbindungen nicht befriedigt, ließen sich noch zahlreiche weitere Stoffe, vor allem vom Typus von Doppel- und Mehrfachoxyden, nennen, für welche infolge ihrer ausgesprochenen Übergangstellung die von SCHWARZENBACH gewählte Einteilung nicht zu genügen vermag. In Anbetracht der doch recht beachtlichen Mannigfaltigkeit dieser Stoffgruppe (nicht zuletzt auch mit Rücksicht auf ihr werkstoffliches Interesse) dürfte sich ein besonderes Kapitel «Von den salzartigen zu den diamantartigen Stoffen» empfehlen, um darin eben diese Art von Kristallverbindungen zu besprechen, welche in der jetzt vorliegenden Fassung entschieden etwas zu kurz gekommen ist. Es soll dieser Hinweis jedoch die originelle und sehr vorteilhafte Gliederung der beschreibenden, anorganischen Chemie von G. SCHWARZENBACH in ihrer grundsätzlichen Tragweite keineswegs schmälern, sondern er möchte vielmehr gerade deren Ausweitung nachdrücklich befürworten.

Die äußere Ausstattung des Buches endlich darf als gut bezeichnet werden; die Druckfehler, die es ab und zu aufweist, dürften an keiner Stelle das Verständnis beeinträchtigen und werden im übrigen vom aufmerksamen Leser leicht richtiggestellt werden. E. BRANDENBERGER

Atom-Energie und ihre Verwertung im Kriege. Offizieller Bericht über die Entwicklung der Atombombe. Von HENRY D. SMYTH. Nach der erweiterten Ausgabe von 1946 übersetzt und erläutert von Prof. Dr. FRIEDRICH DESSAUER. Mit 8 Kunstdrucktafeln. Ernst Reinhardt Verlag AG., Basel 1947. Leinen Fr. 16.—.

Das Werk gibt eine eingehende Darstellung der ganzen wissenschaftlichen Forschungen, deren Endergebnis die Atombombe ist. Beginnend mit den grundlegenden Arbeiten von RUTHERFORD, BOTHE, BECKER, JOLIOU, CHADWICK und anderer über Atomzertrümmerung, berichtet er über die weiteren Entwicklungsarbeiten, die während des zweiten Weltkrieges in den USA durchgeführt wurden. Der ganze englische Text ist ohne jede Kürzung wiedergegeben.

H. MOHLER

Die Chemiewirtschaft der Welt

Nach C. C. CONCANNON (Chem. Eng. News 25, 3488—90, 1947) betrug im Jahre 1938 der Außenhandel in Chemikalien und verwandten Produkten der wichtigsten Industrieländer (in Millionen Dollar):

	Ausfuhr	Einfuhr
Deutschland	263,3	84,2
USA	157,6	123,5
Britisches Reich	131,7	117,3
Frankreich	90,6	64,5
Belgien	62,2	48,4
Holland	48,6	55,0
Schweiz	40,7	24,5
Japan	34,8	46,1
Italien	29,7	29,5
Kanada	20,5	28,4
Polen und Danzig	6,1	14,2
Dänemark	3,9	26,6

Heute ist die USA sowohl der größte Erzeuger als auch der größte Exporteur und Importeur von Chemikalien. Während des ersten Halbjahres 1947 erreichte der Export an diesen Produkten den Wert von 437 Millionen Dollar. Damit ist selbst die während des Krieges erreichte Höchstzahl überschritten. Der Import betrug während des erwähnten Halbjahres beinahe 190 Millionen Dollar. Fast alle Teile der Welt waren an der Lieferung der von den USA benötigten Rohmaterialien beteiligt.

An zweiter Stelle steht das Britische Reich, dessen chemische Industrie von der Imperial Chemical Industries Ltd. beherrscht wird. Die hauptsächlichsten Abnehmer sind die Mitgliedstaaten des Britischen Reiches selbst, wobei Indien im ersten Halbjahr 1947 mit 4,412 Millionen Pfund an der Spitze stand. Australien blieb ein guter Abnehmer amerikanischer Erzeugnisse, trotzdem es große Anstrengungen macht, auf chemischem Gebiet Selbstversorger zu werden (s. Chimia I, 188, 1947). Die englischen chemischen Fabriken haben verhältnismäßig wenig Kriegsschäden erlitten, doch wird heute ihre Produktionsmöglichkeit durch Mangel an Material für Erneuerungen und Erweiterungen und seit Ende 1946 auch durch Mangel an Kohle beeinträchtigt. Allgemein dürfte bekannt sein, daß heute in England die Produktion für den Export den Vorzug genießt.

Auch die chemische Industrie Frankreichs scheint unter dem Krieg keine größeren Schäden erlitten zu haben, doch leidet auch sie unter Materialmangel. Die Produktion im Jahre 1946 dürfte kaum mehr als die Hälfte der Jahreserzeugung von 1938 betragen haben. Eine bedeutende Zunahme hatte 1946 die Düngemittelerzeugung zu verzeichnen.

Für Belgien, das sich ganz besonders rasch von den Nachteilen der Okkupation erholt hat, scheint dies auch auf die chemische Industrie zuzutreffen. Holland hatte während des Krieges ganz besonders an den Werken seiner Stickstoffindustrie Schäden erlitten. Trotz den großen Verwüstungen und Ausplünderungen konnte aber dieses Land bereits im Jahre 1946 wieder für 10 Millionen Dollar chemische und verwandte Produkte ausführen.

CONCANNON weist auf die bevorzugte Stellung hin, welche die Schweiz dadurch genoß, daß sie als neutrales Land während des Krieges allen Ländern liefern konnte, sowie heute durch das Ausscheiden von Deutschland begünstigt

wird. Volle Anerkennung findet die Forschungstätigkeit unserer chemischen Industrie, welche es ihr ermöglicht hat, bedeutende Neuerungen auf pharmazeutischem und textilchemischem sowie auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung zu erzielen. Im Jahre 1946 dürfte die Schweiz im Chemikalienhandel einen Platz unter den fünf ersten Nationen erreicht haben. Der Ausfuhrwert dieser Produkte soll 1946 94 Millionen Dollar erreicht haben.

Beträchtlich zurückgegangen ist die Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie Japans. Unter Mitwirkung der Regierung wurde eine Kommission für den Wiederaufbau und die Modernisierung dieser Industrie geschaffen.

Wie in den meisten andern vom Krieg unmittelbar betroffenen Ländern wurde im allgemeinen auch die Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie Italiens mehr durch die Schwierigkeiten in der Beschaffung von Materialien als durch die während des Krieges entstandenen Beschädigungen der Werke beeinträchtigt. Während ihre Tätigkeit 1945 wahrscheinlich 20 % des Vorkriegsvolumens nicht überschritt, dürfte sie jetzt wieder zwischen 40 und 75 % erreicht haben. Im September 1946 hatte die Montecatini 110 ihrer 156 Betriebe wieder instand gesetzt und 47 000 ihrer 57 000 Vorkriegsangestellten wieder eingestellt. Im März 1947 erreichte die Produktion dieses Konzerns 65 % der durchschnittlichen Monatserzeugung von 1938.

Einen großen Aufschwung hat während des Krieges die chemische Industrie Kanadas erfahren. 1943 erreichte die Produktion einen Wert von 765 Millionen Dollar oder 380 % derjenigen von 1938. Seit 1944/45 ist sie leicht zurückgegangen, was auf den Ausfall in kriegsbedingten Erzeugnissen zurückzuführen ist, doch beträgt sie immer noch das Doppelte der Produktion von 1939, dem besten Vorkriegsjahr (vgl. Chimia 2, 109, 1948). Im Jahre 1939 war Kapital aus den USA mit 117 Millionen Dollar oder mit 68 % an der gesamten kanadischen Industrie beteiligt. Die Canadian Industries Ltd. verfügt über 27 Fabriken und hat etwa die Hälfte des Chemikalienhandels dieses Dominions in der Hand. Die USA stellen sowohl Kanadas größten Lieferanten als auch besten Abnehmer chemischer Produkte dar.

Die während des Krieges gehemmte Industrie Polens dürfte einen neuen Aufschwung nehmen, da das an Rußland abgetretene, vorwiegend landwirtschaftliche Territorium durch Zuwachs industriellen Gebiets im Westen, besonders der Stadt Breslau, kompensiert wurde.

Rußland selbst hat ein weitumfassendes Programm für den Bau und die Erweiterung chemischer Betriebe, namentlich im Ural und im Zentralgebiet um Moskau, aufgestellt. Die Fabrikation synthetischen Ammoniaks, von Schwefel- und Salpetersäure, von Superphosphaten, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, Calciumcarbid, Cyanamid, Farben, Düngemitteln und Kunststoffen wurde erweitert. Die chemische Industrie spielt eine große Rolle in den Plänen der Sowjetunion.

Auch die Tschechoslowakei macht große Anstrengungen auf industriellem Gebiet. Von den im Zweijahresplan für 1947/48 vorgesehenen Kapitalinvestitionen im Betrage von 430 Millionen Dollar sind 70 Millionen für den chemischen Sektor bestimmt. Die nationalisierte chemische Industrie mit mehr als hundert Betrieben, die in zehn Korporationen aufgeteilt sind, soll 1946 einen Gewinn von etwa 25 Millionen Dollar erzielt haben. Das größte Unternehmen auf diesem Gebiet ist das Stalin-Werk für synthetisches Benzin. Die Tschechoslowakei hofft, einen Teil des früheren deutschen Handels an sich bringen zu können.

Auf dem Balkan hat die chemische Industrie in Rumänien und Griechenland einige Fortschritte gemacht. Bedeutender war von jeher die chemische Industrie in Ungarn. Sie spielt eine wichtige Rolle im Aufbauplan und soll im Dreijahresplan 142% der Vorkriegsproduktion erreichen. Im Jahre 1946 war die chemische Industrie die einzige, welche in Ungarn sowohl die Kapazität als auch die Produktion von 1938 übertraf.

Ebenso wie die Schweiz konnte auch Schweden eine verhältnismäßig ruhige Entwicklung während des Krieges durchmachen. Da hier sowohl Kohle als auch Salz fehlen, wurde in diesem Land namentlich das reichlich vorkommende Holz ausgewertet, aus dem eine beträchtliche Anzahl von Chemikalien gewonnen wird. Der eine Rolle von internationaler Bedeutung spielende Munitions-Konzern Bofors A. B. hat sich in vermehrtem Maße auch auf die Erzeugung von Chemikalien für den Friedensbedarf umgestellt.

Auch in Spanien erlitt die chemische Industrie unter dem Einfluß des Krieges einen Auftrieb. Viele Fabriken wurden errichtet oder befinden sich im Bau. Einige von den fertiggebauten liegen allerdings wegen Mangels an Maschinen oder Rohstoffen still.

In Lateinamerika hat die chemische Industrie beträchtliche Fortschritte in den südamerikanischen Staaten Argentinien, Brasilien, Chile, Peru und Uruguay gemacht. Namentlich die Chilesalpeterindustrie hatte durch den Krieg eine beträchtliche Belebung erfahren. Kriegsbedingt war

auch die Produktion von Weinstein und Tartraten in Argentinien. In den sechs Agrarstaaten Mittelamerikas ist die Chemikalienproduktion gering, das Haupterzeugnis ist Seife. Für die Bananenkulturen wurden große Mengen von Kupfersulfat aus den USA importiert. Dagegen führen diese Länder große Mengen von pflanzlichen Produkten aus. Kuba hat seine Alkoholindustrie beträchtlich entwickelt. Im übrigen ist es der sechstgrößte Abnehmer für Chemikalien der USA geworden. Zahlreiche chemische Fabriken wurden in Mexiko errichtet, doch ist es immer noch mit zwei Dritteln seines Bedarfs auf den Import angewiesen. Ganz Lateinamerika ist ein bedeutender Lieferant von Rohstoffen für die USA.

In Südafrika hat sich die Chemikalienproduktion unter dem Einfluß des Krieges mehr als verdoppelt. Im Fiskaljahr 1943/44 erreichte ihr Wert 115 Millionen Dollar. Der Import betrug 1945 25 Millionen Dollar. Die einheimische Produktion ist von der African Explosives and Chemical Industries Ltd. beherrscht.

In Neuseeland werden viele Produkte hergestellt, aber keines in bedeutenden Mengen.

In China ist ein deutlicher Rückgang der chemischen Produktion zu bemerken, wahrscheinlich wegen der gegenwärtig ungeordneten Verhältnisse.

Deutschland leidet namentlich unter Kohlenmangel. Es ist nicht vorauszusehen, wann es sich wieder unter die führenden Länder der chemischen Industrie einreihen wird.

CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte Oktober (Fortsetzung)

Kl. 116 i, Nr. 251538. 28. IX. 44. Verfahren und Einrichtung zum Sterilisieren mittels kurzer elektrischer Wellen. «Patelhold» Patentverwertungs- und Elektro-Holding AG, Glarus.

Kl. 125 b, Nr. 251559. 20. II. 46. Verfahren zum Verpacken von haftenden plastischen Massen. Standard Oil Development Company, Linden (New Jersey). Priorität: Ver. St. v. A., 24. III. 45.

Zusatzpatent

Kl. 37 a, Nr. 251582—84 (245989). 19. XII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Erste Hälfte November 1947

Kl. 11 a, Nr. 251608. 4. VII. 46. Verfahren und Vorrichtung zur Beschickung von Schmelzöfen mit Rohmaterial. Drammens Glassverk, Drammen (Norwegen). Priorität: Norwegen, 3. IV. 43.

Kl. 11 a, Nr. 251609. 26. IX. 46. Verfahren zum Betrieb eines elektrischen Glasschmelzofens. Egyesült Izzolampa és Villamossági Részvénytársaság, Ujpest (Ungarn). Priorität: Ungarn, 11. I. 44.

Kl. 11 a, Nr. 251610. 26. IX. 46. Verfahren zum elektrischen Schmelzen von Glas. Egyesült Izzolampa és Villamossági Részvénytársaság, Ujpest (Ungarn). Priorität: Ungarn, 27. I. 44.

Kl. 17 b, Nr. 251623. 25. VI. 46. Vorrichtung zum Reinigen von Flaschen. Fritz Wyß, Zürich.

Kl. 24 a, Nr. 251629. 11. VI. 45. Gefärbte Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typus, die sich zum Bedrucken und Färben

von Materialien eignet. American Cyanamid Company, Rockefeller Plaza 30, New York. Priorität: Ver. St. v. A., 29. X. 41.

Kl. 34 d, Nr. 251634. 29. VII. 44. Verfahren zur Herstellung von Gelees. Unipektin AG., Zürich.

Kl. 36 e, n° 251636. 23. VIII. 45. Procédé de séparation de deux constituants d'un mélange gazeux. Solvay & Cie, Bruxelles. Priorité: Belgique, 21. I. 44.

Kl. 36 e, Nr. 251637. 27. VI. 46. Verfahren zur Regenerierung und Reaktivierung der zur Reinigung flüchtiger Metallchloride verwendeten festen Adsorptionsmittel. Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle.

Kl. 36 i, Nr. 251638. 22. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffsperoxyd durch Oxydation von Amalgamen in Gegenwart von Wasser und unter Zufuhr von Sauerstoff. N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, Boekelo (Overijssel). Priorität: Niederlande, 21. IV. 44.

Kl. 36 l, n° 251639. 25. VI. 45. Procédé et dispositif pour la production de lessives caustiques à forte concentration par décomposition d'amalgames. Solvay & Cie, Bruxelles. Priorité: Belgique, 18. II. 44.

Kl. 36 o, Nr. 251640. 12. XII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes aus 1,8-Naphthosulton. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 o, n° 251641. 31. I. 46. Procédé de fabrication de l'acétal dichloréthylrique. Régie Nationale des Usines Renault, Billancourt (Seine, France). Priorité: France, 6. X. 43.

Kl. 36 p, Nr. 251642. 5. II. 42. Verfahren zur Herstellung eines Aminotriazin - Formaldehyd - Reaktionsproduktes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 p, Nr. 251643. 21. XII. 44. Verfahren zur Herstellung des α, β -Di-[benzimidazolyl-(2)]-äthylens. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 p, Nr. 251644. 11. II. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Phthalocyaninderivates. Imperial Chemical Industries Limited, London. Prioritäten: Großbritannien, 17. XI. 44 u. 16. XI. 45.

A. EBERT

Die Klassifikation der chemischen Verbindungen auf stereochemischer Grundlage

Von Prof. Dr. E. BRANDENBERGER

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung
am Mineralogischen Institut der ETH und an der EMPA, Zürich

(Schluß)

III

Die für die Beurteilung der Konstitution und damit auch für die Systematik der Kristallverbindungen maßgebenden Kennzeichen lassen sich am einfachsten anhand zweidimensionaler Modelle erläutern. Wenn auch an dieser Stelle dieses Mittel gewählt wird, so soll gleichzeitig jedoch mit allem Nachdruck betont werden, daß in der Mehrzahl der Fälle die den Kristallverbindungen eigenen Bauverbände der Atome tatsächlich weit bevorzugt gitterhaften, also dreidimensionalen Charakter besitzen, das hier in zwei Dimensionen Erörterte zumeist also ins Räumliche zu übertragen ist. Für eine Darstellung der Grundbegriffe ist indessen bereits eine im Zweidimensionalen vorgenommene Betrachtung völlig ausreichend. Sie soll mit der Betrachtung einer Reihe von Bautypen aus der Hauptklasse A, bei welchen durchwegs die Entfernung zwischen verschiedenartigen Atomen — im folgenden stets als Atome *A* und *B* bezeichnet — kürzester Bindungsabstand ist, begonnen werden.

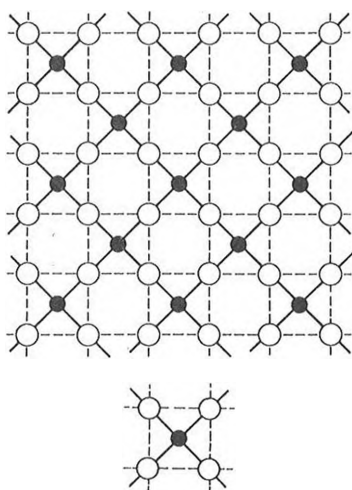


Abb. 4. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse A mit monomiktem, netzartigem Atomverband AB_2 ; untenstehend ein Grundbaustein (AB_4) für sich dargestellt

Abb. 4 zeigt das Bauschema einer Kristallverbindung AB_2 , aufgebaut aus Grundbausteinen (AB_4) mit allen *B* in der Rolle zweifacher Brückenatome (es gehört wie in Abb. 2 wiederum jedes *B* zwei (AB_4)-Gruppen an), jetzt aber die Grundbausteine zu einem nach zwei Dimensionen beliebige Ausdehnung erreichenden Verband gefügt. Gelten hier (und auch bei den folgenden Beispielen) die *A* als Kationen (eigentliche Kationen oder doch Atome mit Tendenz zu elektropositivem Verhalten) und die *B* als Anionen (eigentliche Anionen oder Atome mit Tendenz zu elektronegativem Verhalten), so erscheinen im Schema der Abb. 4 die sämtlichen Kationen *A* hochsymmetrisch von *B* umgeben, mit andern Worten: alle an der Struktur beteiligten Kationen *A* sind aktive Koordinationszentren gegenüber *B*. Dem entspricht es, daß ein einziger Bauverband, nämlich der von den Atomen *A* und *B* gebildete, bzw. der aus der Verknüpfung der einerlei Grundbausteine (AB_4) sich ergebende, die sämtlichen Atome erfaßt. Auch im Schema der Abb. 5 werden

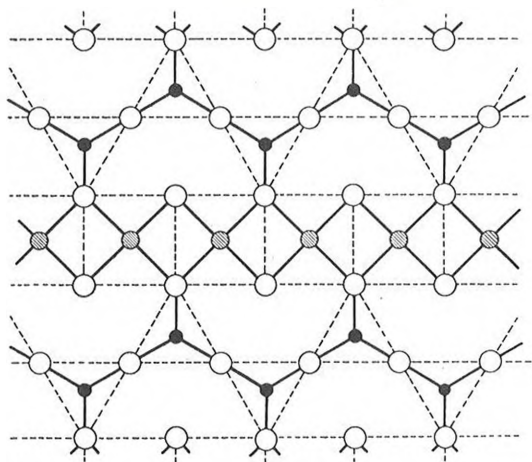


Abb. 5. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse A mit polymiktem, netzartigem Atomverband, wobei dieser Ketten als Bauelemente aufweist im Gegensatz zum eigentlich netzförmigen Verband der Abb. 4 (Atome *A* volle, Atome *A'* schraffierte, Atome *B* leere Kreise)

die Atome A und A' beide hochsymmetrisch von B -Atomen umgeben: um jedes A liegen nach Art eines gleichseitigen Dreiecks drei B , um jedes A' wiederum in Form eines Quadrates vier B als unmittelbare Nachbarn. Gleichfalls in dieser Verbindung sind alle Kationen, die Atome A und die Atome A' koordinativ aktiv gegenüber B , wobei sie indessen gegenüber B verschiedene Koordinationszahlen — A die K.-Z. 3, A' hingegen die K.-Z. 4 — betätigen. Wenn dementsprechend der Bindungsabstand $A' \rightarrow B$ auch etwas größer ausfällt als die kürzeste Entfernung $A \rightarrow B$, so darf dennoch auch hier nach wie vor von einem einzigen, die sämtlichen Atome der Verbindung erfassenden Bauverband gesprochen werden. Im Gegensatz zum monomikten Verband der Abb. 4 handelt es sich hierbei um einen polymikten, aus der Verknüpfung von zweierlei Grundbausteinen, nämlich Grundbausteinen (AB_3) und ($A'B_4$), sich ableitenden. Kristallverbindungen von einer derartigen Konstitution, ihrerseits allgemein gekennzeichnet durch einen einzigen, die sämtlichen Atome der Struktur enthaltenden Bauverband, haben als Kristallverbindungen 1. Ordnung zu gelten. Ihre Einteilung ergibt sich zunächst aus der Art des A, B - bzw. A, A', \dots, B -Verbandes, also aus der Tatsache, daß in den einen Fällen kettenförmige, in andern schichtartige, in dritten Fällen dagegen gitterhafte Verbände vorliegen. Bei den schichtförmigen sind eigentlich schichtförmige gegenüber solchen mit Ketten als Bauelementen zu unterscheiden. (Abb. 4 stellt einen eigentlich schichtförmigen Verband dar, Abb. 5 hingegen einen solchen mit Ketten als Bauelementen, nämlich Ketten aus (AB_3)-Gruppen und Ketten aus Grundbausteinen ($A'B_4$)). Die gitterhaften Verbände sind entsprechend aufzuteilen in die eigentlich gitterhaften und in jene, bei denen der dreidimensionale Verband als Bauelemente Ketten oder Schichten enthält. Im Rahmen des einzelnen dieser verschiedenen Typen von A, B -Verbänden erfolgt die Gliederung nach der besondern Art der Grundbausteine: also darnach, ob einerlei Grundbausteine mit einheitlicher Besetzung der Koordinationszentren vorliegen, z. B. lediglich dreieckförmige Grundbausteine (AB_3), einzig tetraedrische Grundbausteine (AB_4) oder nur oktaedrische (AB_6), oder aber ob die einerlei Grundbausteine verschieden belegte Zentren aufweisen, also z. B. nebeneinander Grundbausteine (AB_4) und ($A'B_4$) oder (AB_6), ($A'B_6$) und ($A''B_6$) auftreten, oder endlich gar verschiedene Grundbausteine mit einheitlich oder verschieden besetzten Zentren, z. B. (AB_4) und ($A'B_6$), vorhanden sind. Tab. 5 gibt einen Hinweis auf die Einteilung der Kristallverbindungen 1. Ordnung nach diesen Prinzipien, wobei eine Reihe von Sauerstoff-Verbindungen als Beispiele für die verschiedenen Bautypen angeführt sind.

Tab. 5

Überblick über die Klassifikation der Kristallverbindungen erster Ordnung

Klasse A: kürzester Bindungsabstand zwischen verschiedenartigen Atomen,



Der an sich unbegrenzte A, B -Verband:

- I. von *eindimensionalem* Charakter:
- II. von *zweidimensionalem* Charakter:
- III. von *dreidimensionalem* Charakter:
 1. *eigentlich* dreidimensionaler A, B -Verband
 - a) von *monomikter* Bauweise:
 - α) die Zentren der einerlei Grundbausteine *einheitlich* belegt:

Grundbausteine (AB_3): Cu_2O
 (AB_4) : BeO , SiO_2
 (AB_6) : MgO , Al_2O_3 , TiO_2
 (AB_8) : CeO_2
 - β) die Zentren der einerlei Grundbausteine *verschieden* belegt:

Grundbausteine (AB_4), ($A'B_4$): AlPO_4 ,
 Be_2SiO_4
 (AB_6) , ($A'B_6$): Li_2TiO_3 ,
 FeTiO_3 , SbAlO_4
 - b) von *polymikter* Bauweise:
 - α) die Zentren gleichartiger Grundbausteine *einheitlich* belegt:

Grundbausteine (AB_3) + ($A'B_4$): gewisse
 Borsilikatgläser
 (AB_4) + ($A'B_6$): SiO_4Mg_2 ,
 $\text{MgO}_4\text{Al}_2\text{VO}_4\text{Cr}$
 - β) die Zentren gleichartiger Grundbausteine *verschieden* belegt:

Grundbausteine (AB_4), ($A'B_4$) + ($A''B_6$):
 $\text{Si}_6\text{Be}_2\text{O}_{18}\text{Al}_2$
 (AB_4) + ($A'B_6$), ($A''B_6$):
 BeO_4AlCr , PO_4LiMn
 (AB_4) + (AB_6), ($A'B_6$):
 ZnO_4ZnSn
 usw.
 2. mit zweidimensionalen Verbänden
als Bauelementen:
 3. mit eindimensionalen Verbänden
als Bauelementen:

Klasse B:

Zu den Kristallverbindungen 1. Ordnung gehören: zunächst die einfachen Oxyde und Halogenide — abgesehen von den selteneren Fällen flüchtiger, aus Molekülen bestehenden Sauerstoff- und Halogenverbindungen —, außerdem manche Sulfide, Selenide, Telluride, Arsenide, Antimonide und endlich eine Reihe Nitride, Carbide, Silicide usw. Daneben gibt es vor allem in größerer Anzahl «Doppel- und Mehrfach-Oxyde», auch einzelne analog struierte «Doppelfluoride», welche ebenfalls unter die Kristallverbindungen 1. Ordnung zu zählen sind, allgemein Sauerstoff-Verbindungen, bei welchen Li; Be, Mg, Zn; B, Al, Sc, Ga; Si, Ti, Ge; P, V, As, Nb, Sb, Ta; S, Cr, Se, Mo, Te, W; Fe, Co, Ni paarweise oder gar

zu dritt und viert die Rolle der «Kationen» übernehmen. Alles in allem eine Gruppe von Verbindungen, welche bekanntermaßen einer rein stofflichen Klassifikation stets erhebliche Schwierigkeiten bereitet und im Grunde bisher weit mehr der Konvention als sachlicher Begründung folgend in das herkömmliche System der chemischen Verbindungen eingeordnet wird. Denn in der Tat: im Hinblick auf die konstitutionellen Verhältnisse muß es als eine müßige Frage gelten, ob der Spinell MgO_4Al_2 ein Aluminat oder ein Magnesiat darstelle, BeO_4Al_2 eher als Beryllat oder Aluminat zu betrachten sei. Ihrem Wesen nach sind sie beides oder keines von beidem, und ihre hergebrachte Kennzeichnung als «Doppeloxyde» trifft ihr Besonderes weit mehr als eine willkürliche Zuteilung zu den Aluminaten oder Beryllaten.

Im Gegensatz zu den Kristallverbindungen 1. Ordnung sind bei jenen von 2. Ordnung nicht mehr die sämtlichen an einer Struktur beteiligten Atome in einem einzigen Bauverband enthalten, sondern es ergibt sich der Bauplan der Verbindung 2. Ordnung erst aus der Kombination von zwei Atomverbänden. Einen ersten Typus einer Kristallverbindung 2. Ordnung veranschaulicht das Schema der Abb. 6: kürzester Bindungsabstand ist auch hier wiederum die Entfernung $A \rightarrow B$ und es stehen (wie bereits in Abb. 3) die A und B in einem eindimensional unbegrenzten, hier nun allerdings regelmäßig kettenförmig gearteten Zusammenhang. Die aus Grundbausteinen (AB_3) bestehende Kette AB_2 soll indessen jetzt das Valenzgleichgewicht nicht mehr in sich selber erfüllen (man denke sich in der SeO_2 -Kette die Se^{4+} durch B^{3+} ersetzt, woraus sich aus der in sich

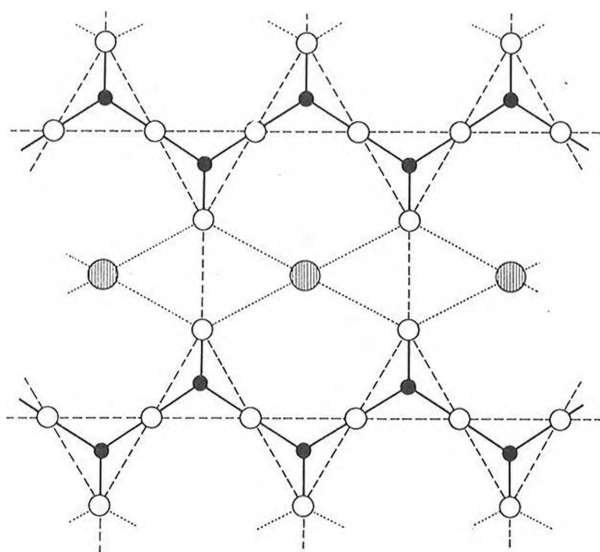


Abb. 6. Schema einer Kristallverbindung 2. Ordnung aus der Klasse A und zwar vom ersten Typus: A, B -Verband an sich unbegrenzt, nämlich von kettenförmigem Charakter (Atome A volle, Atome B leere, Atome C größere schraffierte Kreise)

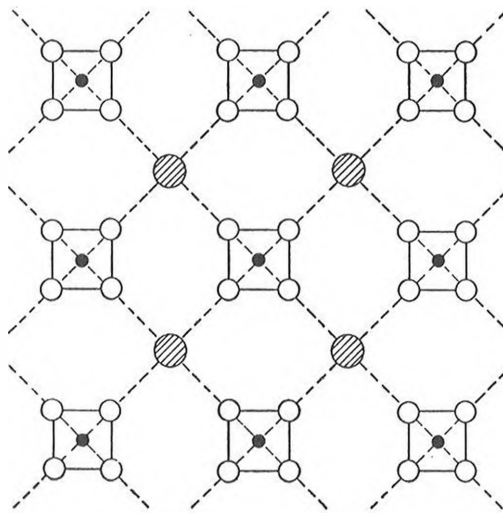


Abb. 7. Schema einer Kristallverbindung 2. Ordnung aus der Klasse A und zwar vom zweiten Typus: A, B -Verband molekular, nämlich Radikale (AB_4)

neutralen SeO_2 -Kette die in sich unabgesättigte BO_2 -Kette mit einer überschüssigen O-Valenz pro (BO_3)-Gruppe ergibt). Ihre Absättigung erfahren die AB_2 -Ketten erst durch die zwischen die Ketten eingebauten Atome C , die BO_2 -Ketten etwa durch zwischen den Ketten liegende Ca-Atome, so daß sich gesamthaft die Verbindung $(BO_2)_2Ca$ ergibt. Im Gegensatz zu den A' -Atomen der Abb. 5 sind in Abb. 6 die C -Atome nicht mehr hochsymmetrisch von Atomen B umgeben (um jedes C liegen $4 + 4B$ in unregelmäßiger Anordnung); es spielen die Atome C nicht mehr die Rolle aktiver Koordinationszentren gegenüber B , was sich auch darin äußert, daß die Entfernung $B \rightarrow C$ wesentlich größer ist als der kürzeste Bindungsabstand $B \rightarrow A$. In diesem Sinne müssen in Abb. 6 zwei «Kationen» unterschieden werden: aktive Kationen A und die inaktiven, sekundär zwischen die AB_2 -Ketten eingebauten Kationen C . Die Atomkonfiguration der ganzen Struktur wird nicht mehr von einem einzigen Atomverband getragen, sondern beruht jetzt auf zwei Bauverbänden: auf den mit dem kürzesten Bindungsabstand erzeugbaren AB_2 -Ketten und dem auf dem größeren Bindungsabstand $B \rightarrow C$ beruhenden Bauzusammenhang. Dieser aber führt von einer AB_2 -Kette über die zu ihren beiden Seiten gelegenen C zu den nächsten AB_2 -Ketten, von diesen zu weiteren C -Atomen und schließlich zu dem nach zwei Dimensionen sich beliebig weit erstreckenden Schema der Abb. 6. Kennzeichnendes Merkmal einer Kristallverbindung 2. Ordnung von diesem Typus ist die Tatsache, daß mit dem kürzesten Bindungsabstand $A \rightarrow B$ ein an sich unbegrenzter Atomverband erhalten wird im Gegensatz zu den beim Schema der Abb. 7 herrschenden Verhältnissen: Hier bilden die Atome A und B , zwischen welchen wiederum

der kürzeste Bindungsabstand auftritt, nicht mehr einen an sich unbegrenzten, sondern einen eindeutig abgrenzbaren und damit molekularen Verband, nämlich Gruppen (AB_4). Dabei sollen diese chemisch in sich nicht abgesättigt sein, also den Charakter von Radikalen besitzen. Ihre Neutralisierung erfahren die Radikale (AB_4) erst durch die Verbindung mit den Atomen C , wobei der zwischen den (AB_4)-Gruppen und den C bestehende Bauverband kristallinen Charakter besitzt, in unserem Schema wiederum nach zwei Dimensionen beliebige Größe annehmen kann. Auch beim Bauplan der Abb. 7 ist die Struktur als Ganzes das Ergebnis von zwei Bauzusammenhängen: den Radikalen (AB_4) und dem diese letzteren mit den C verknüpfenden Verband, ersterer wiederum gekennzeichnet durch den kürzesten Bindungsabstand $A \rightarrow B$, letzterer durch den deutlich größeren Bindungsabstand $B \rightarrow C$ ⁸. Ganz entsprechend wie beim Schema der Abb. 6 müssen auch hier gleichfalls zweierlei Kationen, die aktiven Kationen A in den Radikalzentren und die inaktiven Kationen C , sekundär zwischen die (AB_4)-Gruppen eingebaut, unterschieden werden.

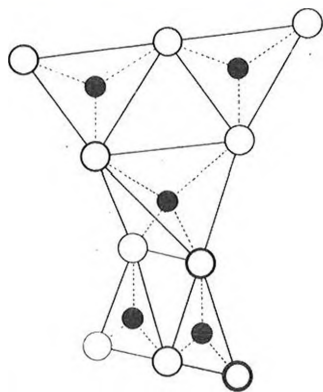


Abb. 8. Mehrkerniges, polymiktes Radikal (B_5O_{10})
(Boratome volle, Sauerstoffatome leere Kreise)

Während die Kristallverbindungen 2. Ordnung vom ersten Typus (gegeben durch das Schema der Abb. 6) nach den gleichen Gesichtspunkten unterteilt werden können, wie sie für die Systematik der Kristallverbindungen 1. Ordnung maßgebend waren (siehe Tab. 5), gründet sich die Klassifikation der Kristallverbindungen 2. Ordnung vom zweiten Typus, also nach Art der Abb. 7, zweckmäßig auf die Struktur der ihnen eigenen A, B -Radikale. Hierbei sind zu unterscheiden: einkernige Radikale wie (NO_3), (CO_3), (ClO_3), (SO_4), (PO_4), (MnO_4), (AlF_6), (SiF_6) usw., mehrkernige Radikale von

⁸ Statt des Verbandes B, C empfiehlt es sich oft, den Verband A, C zur Charakterisierung heranzuziehen, insbesondere deshalb, weil die A als Radikalschwerpunkte und die C oft relativ einfache Anordnung, häufig ähnlicher Art wie die Atome A und B binärer Verbindungen, zeigen.

Tab. 6

Überblick über die Klassifikation der Kristallverbindungen zweiter Ordnung

Klasse A: kürzester Bindungsabstand zwischen verschiedenartigen Atomen,
 $A \rightarrow B \leftarrow B \rightarrow B \rightleftharpoons A \rightarrow A$

Erster Typus: der A, B -Verband an sich unbegrenzt (kristallin oder pseudokristallin):

1. A, B -Verband von eindimensionalem Charakter:
 2. A, B -Verband von zweidimensionalem Charakter:
 3. A, B -Verband von dreidimensionalem Charakter:
- (Unterteilung nach den Kennzeichen des A, B -Verbandes wie in Tab. 5)

Zweiter Typus: der A, B -Verband molekular: kristalline Radikalverbindungen

nach der Bauweise der A, B -Radikale:

- a) Radikale von 1. Ordnung:
 - α) einkernig:
(CO_3), (MnO_4)
 - β) mehrkernig:
monomikt:
(P_2O_7), (Si_3O_9)
polymikt: (B_5O_{10})
- b) Radikale von 2. Ordnung:
($Co(NO_2)_6$)

nach dem an sich unbegrenzten A, C -Verband:

- a) A, C -Verband: eindimensional:
 - b) A, C -Verband: zweidimensional: ...
 - c) A, C -Verband: dreidimensional: ...
- (Unterteilung nach den nämlichen Kennzeichen, wie sie für die A, B -Verbindungen in Tab. 5 angegeben wurden)

Klasse B:

monomikter Bauweise, also durch Verknüpfung mehrerer gleichartiger Grundbausteine sich ergebend, wie (P_2O_7) aus zwei (PO_4)-Gruppen, (Si_3O_9) aus drei (SiO_4)-Gruppen, (P_4O_{12}) aus vier (PO_4)-Gruppen, usw. und endlich mehrkernige Radikale von polymikter Bauweise, ihrerseits verschiedenartige Grundbausteine zu einem molekularen Verband verknüpft zeigend, wie etwa das Radikal (B_5O_{10}), das nach Abb. 8 aus einer (BO_4)-Gruppe und vier (BO_3)-Gruppen besteht. Einen Hinweis auf die Systematik der Kristallverbindungen von 2. Ordnung vermittelt Tab. 6.

Die Rolle der inaktiven Kationen C in den Kristallverbindungen 2. Ordnung wird vor allem von Kationen mit verhältnismäßig großer Raumbeanspruchung übernommen: so von den einwertigen Kationen Na, K, Rb, Cs, von den zweiwertigen Ca, Sr, Ba, Pb, mitunter auch Cd, den seltenen Erden, Y und Tl als dreiwertigen, Zr und Th als vierwertigen Kationen. Eine Konstitution vom zweiten Typus besitzen als sogenannte kristalline Radikalverbindungen vor allem die Carbonate, Nitrate, Phosphate, Sulfate, Chlorate, Bromate usw. dieser inaktiven Kationen, während bei ihren Boraten, Aluminaten, Silikaten, Titanaten, Niobaten, Tantalaten usw. auch Verbindungen mit

einer Struktur nach dem ersten Typus auftreten, ja solche oft sogar vorherrschen können. Es ergibt sich hieraus, daß Stoffgruppen wie Borate, Aluminate, Phosphate, Silikate, Titanate u. dgl. ihrer Konstitution nach keineswegs einheitlich sind, sondern teilweise den Kristallverbindungen 1. Ordnung, teilweise den Kristallverbindungen 2. Ordnung angehören, im letztern Fall nach dem ersten oder nach dem zweiten Typus gebaut sein können, wie dies etwa das folgende Beispiel veranschaulicht: Be_2SiO_4 und Mg_2SiO_4 Kristallverbindungen 1. Ordnung, erstere von monomikter, letztere von polymikter Bauweise, demgegenüber Ba_2SiO_4 eine kristalline Radikalverbindung (ihrerseits isotyp mit K_2SO_4) und Ca_2SiO_4 mit seinen bemerkenswerten Polymorphieerscheinungen deutlich den Übergang zwischen den beiden Extremen Be_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 vermittelnd. Von den einfachen kristallinen Radikalverbindungen leiten sich komplexer gebaute Strukturen in der Weise ab, daß an Stelle einfacher C-Atome gleichfalls radikalartige Gebilde treten, so z. B. $(\text{NH}_4)^+$, oder aber Komplexe wie $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6)$, $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)$ usw., so daß dann zweierlei Radikale, etwa (SO_4) und $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)$, die Bausteine des kristallinen Verbandes bilden. In andern Fällen kommt es zur Bildung von Radikalen höherer Ordnung, etwa zu solchen 2. Ordnung wie beim $(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$ usw., wie dies in der Zusammenstellung der Tab. 6 kurz angedeutet ist.

Das Prinzip, welches von der Kristallverbindung 1. Ordnung zu jener von 2. Ordnung führte, läßt sich natürlich ohne weiteres fortsetzen und damit eine Verbindung höherer Ordnung ableiten. Indessen lehrt die Erfahrung, daß Kristallverbindungen bereits von 3. Ordnung außerordentlich selten sind, so daß wir uns darauf beschränken können, auf unsere andernorts gegebene Darstellung dieser Bautypen (siehe Fußnote 3. Seite 130) zu verweisen.

IV

Ganz entsprechend wie im vorangehenden die Systematik der Kristallverbindungen mit der Entfernung $A \rightarrow B$ als kürzestem Bindungsabstand entwickelt wurde, läßt sich dies für die andern Klassen von Kristallverbindungen, z. B. mit übereinstimmenden Bindungsabständen $A \rightarrow B = B \rightarrow B$ oder gar $A \rightarrow B = B \rightarrow B = A \rightarrow A$ vornehmen⁹. Die dann herrschenden konstitutionellen Verhältnisse sind — wiederum im zweidimensionalen Schema — in den

⁹ In diesen Zusammenhang gehört auch die Betrachtung der Element-Strukturen. Allgemein sind homogene und heterogene Verbindungen zu unterscheiden: bei den erstern sind alle an einem Atomverband beteiligten Atome ebenbürtige Bestandteile (ebenbürtig nach Bindungszustand, Raumerfüllung, Koordinationsschema und Koordinationszahl), bei den letztern hingegen sind mindestens zweierlei Bestandteile, wenigstens hinsichtlich

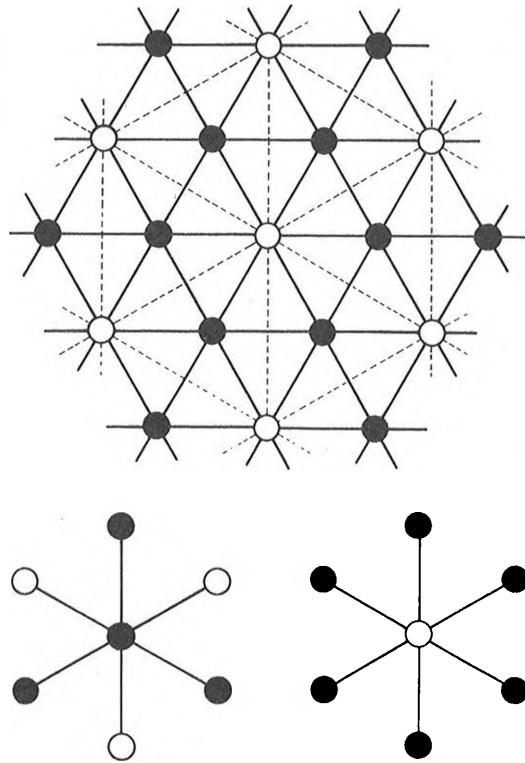


Abb. 9. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse B mit netzartigem A,B-B,B-Verband (Atome A leere, Atome B volle Kreise). Unten für sich dargestellt die Nachbarschaft um ein A- und ein B-Atom

Abb. 9 und 10 dargestellt, wobei im Falle der Abb. 9 $A \rightarrow B = B \rightarrow B$, $A \rightarrow A$ hingegen wesentlich größer gewählt wurde, während bei Abb. 10 alle drei Bindungsabstände $A \rightarrow B$, $B \rightarrow B$ und $A \rightarrow A$ gleiche Größe aufweisen. Dementsprechend ist in Abb. 9 jedes B nicht mehr nur von A als nächsten Nachbaratomen umgeben, sondern besitzt jetzt 3 A und 3 B zu nächsten Nachbarn. In Abb. 10 hingegen ist jedes A von 2 B und 2 A und jedes B von 2 A und 2 B umgeben (als zweidimensionales Analogon zur NaTl-Struktur, wo um jedes Na vier Na und vier Tl und um jedes Tl vier Tl und vier Na in gleicher Entfernung liegen). Wird schließlich die Entfernung zwischen gleichartigen Atomen gar zum kürzesten Bindungsabstand, so ergeben sich Baupläne, wie sie den Abb. 11 und 12 entsprechen: in beiden Fällen ist $B \rightarrow B$ kürzester Bindungsabstand der Struktur, wobei sich mit diesem Abstand $B \rightarrow B$ in Abb. 11 Ketten aus B-Atomen, in Abb. 12 hingegen radikalartige Gruppen B_2 ergeben. Die Struktur als Ganzes erweist sich beim

Raumerfüllung oder Bindungszustand voneinander verschieden, vorhanden. Dabei sind nicht alle Element-Strukturen notwendigerweise homogene Verbindungen (so besteht beispielsweise die Struktur des α - und β -Mangans aus strukturell und chemisch ungleichwertigen Mn-Atomen). Auf der andern Seite gibt es aber auch mehratomige Stoffe, welche als homogene Verbindungen zu gelten haben, so z. B. Mischkristalle (Au,Ag), (Mo,W) usw.

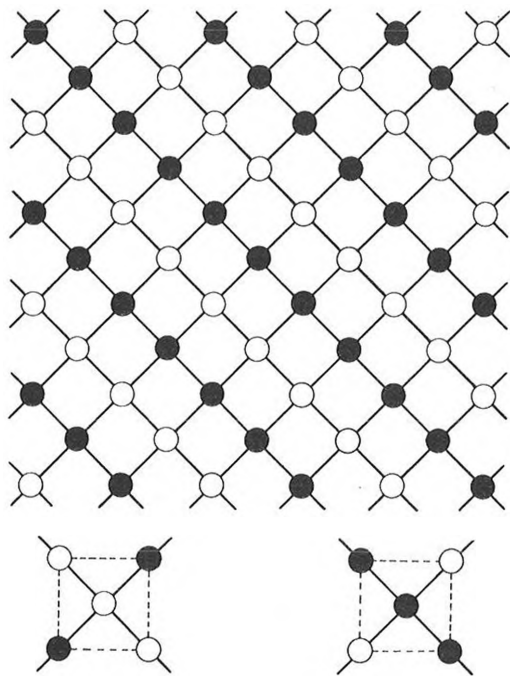


Abb. 10. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse C mit netzförmigem $A,B-A,A-B,B,B$ -Verband. Darunter wiederum die Nachbarschaft eines herausgegriffenen A - und B -Atoms

Schema der Abb. 11 als Zusammenbau der B -Ketten mit Atomen A zwischen den Ketten, wobei — wie dies unter solchen Umständen häufig angetroffen wird — die Abstände $A \rightarrow B$ und $A \rightarrow A$ ungefähr gleich groß sind (es erhalten dementsprechend die A relativ große Koordinationszahlen, in unserm Schema die K.-Z. $4 + 2 = 6$, beim $MgCu_2$ die Mg die K.-Z. 16, indem um jedes Mg in fast gleichem Abstand 4 Mg und 12 Cu liegen). Das Schema der Abb. 12 — ein zweidimensionales Abbild der CaC_2 -Struktur mit ihren C_2 -Gruppen — zeigt die Atome A mit den B_2 -

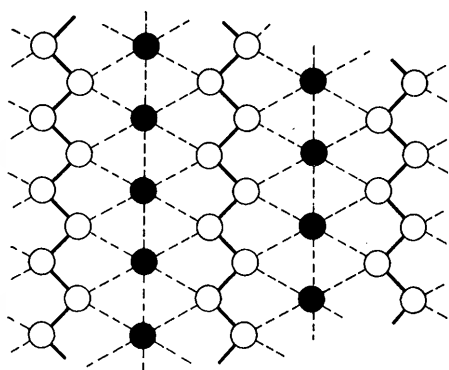


Abb. 11. Schema einer Kristallverbindung 2. Ordnung aus der Klasse D: erster Bauverband die Ketten aus B -Atomen (leere Kreise), zweiter Bauverband: der A,B -Zusammenhang, welcher zur nach zwei Dimensionen sich beliebig ausdehnenden Konfiguration der A - und B -Atome führt

Radikalen in einem nach zwei Dimensionen unbegrenzten Verband stehend, woraus sich unverkennbare Analogien zur kristallinen Radikalverbindung (Abb. 7) ergeben (jetzt an Stelle der dort vorhandenen Radikale (AB_1) die B_2 -Gruppen, an Stelle der C -Atome die Atome A). Der in Abb. 9 wiedergegebene Bautyp darf als Repräsentant der chemischen Verbindungen der Hauptklasse B nach Seite 150 angesehen werden und zeigt damit konstitutionelle Verhältnisse, wie sie allgemein für die organischen Verbindungen — handle es sich hierbei um Molekül- oder um Kristallverbindungen — kennzeichnend sind (bei den organischen Kristallverbindungen wird allerdings der eindimensional unbegrenzte Atomverband weit bevorzugt, während Abb. 9 einen netzartigen Verband darstellt). Zugleich spielen Strukturen dieser Art auch bei einer größeren Zahl von intermediären Kristallarten mit mehr oder weniger ausgesprochenem Legierungskarakter eine Rolle, wobei daneben allerdings auch Kristallverbindungen nach Art der Abb. 10, 11 und 12, also den Hauptklassen C und D angehörende, bei den Legierungen eine wesentliche Bedeutung erlangen. Wie alle diese Verbindungen aus den Klassen B, C und D im einzelnen zu klassifizieren sind, soll hier nicht näher ausgeführt werden, indem hierfür wiederum dieselben Grundsätze gelten, wie sie im vorangehenden bei der Untersuchung der Baupläne von Verbindungen aus der Klasse A erwähnt wurden. Dabei ist jetzt allerdings das entscheidende Gewicht auf den $A,B-B,B$ - oder den $A,B-B,B-A,A$ -Verband oder aber auf den B,B - und den A,B -Verband zu legen. In Tab. 7 mag eine Übersicht über die Konstitution von Verbindungen vom Formel-Typus AB_2 zeigen, wie die stereochemischen Klassifikationsprinzipien tatsächlich auf alle möglichen Typen von chemischen Verbindungen allgemein angewendet werden können.

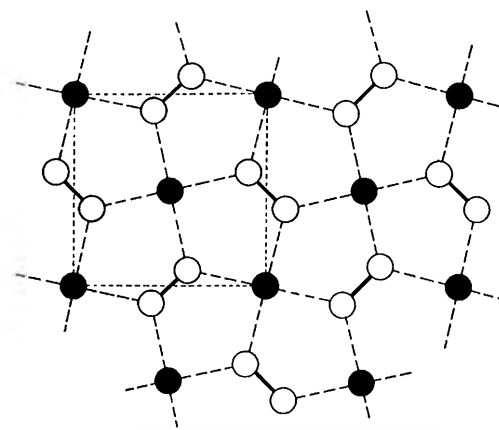


Abb. 12. Schema einer Kristallverbindung 2. Ordnung aus der Klasse D: erster Bauverband die molekularen B_2 -Gruppen (B -Atome leere Kreise), zweiter Bauverband der zwischen diesen und den Atomen A (volle Kreise) bestehende, zweidimensional kristalline Atomverband

Tab. 7

Wichtige Struktur-Typen, welche dem Formel-Typus AB_2 angehören

- I. Klasse A: mit Abstand $A \rightarrow B$ als kürzestem Bindungsabstand:
1. A,B-Verband *molekular*: CO_2 ,
 2. A,B-Verband *kristallin* oder *pseudokristallin*:
 - a) von *eindimensionalem* Charakter:
 $SeO_2, SiS_2, PdCl_2$
 - b) von *zweidimensionalem* Charakter:
 CdJ_2, MoS_2, HgJ_2
 - c) von *dreidimensionalem* Charakter:
 SiO_2, TiO_2, CaF_2
- II. Klasse B: mit Abstand $A \rightarrow B$ vergleichbar Abstand $B \rightarrow B$:
1. A,B-B,B-Verband *molekular*: $CH_2=CH_2$
 2. A,B-B,B-Verband *kristallin* oder *pseudokristallin*:
 - a) von *eindimensionalem* Charakter:
 $\dots CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \dots$
 - b) von *zweidimensionalem* Charakter: \dots
 - c) von *dreidimensionalem* Charakter:
 FeS_2 (Markasit)
- III. Klasse C: mit Abstand $A \rightarrow B = B \rightarrow B = A \rightarrow A$
- IV. Klasse D: mit Abstand $B \rightarrow B$ (bzw. $A \rightarrow A$) als kürzestem Bindungsabstand:
1. B,B-Verband *molekular*: CaC_2, ThC_2, FeS_2 (Pyrit), $FeSi_2$
 2. B,B- bzw. A,A-Verband *kristallin*:
 - a) von *eindimensionalem* Charakter:
A,A-Verband in $CuAl_2$
 - b) von *zweidimensionalem* Charakter:
B,B-Verband in AlB_2
 - c) von *dreidimensionalem* Charakter:
B,B-Verband in $MgCu_2, MgZn_2, MgNi_2$

Zusammenfassend beruht unser Versuch einer Einteilung der chemischen Verbindungen nach ihrer Konstitution somit auf der Anwendung der folgenden stereochemischen Kriterien:

a) der Unterscheidung von Hauptklassen chemischer Verbindungen, gegeben durch die unter den Bindungsabständen zwischen verschiedenartigen und gleichartigen Atomen bestehenden Beziehungen,

b) der Unterteilung jeder Hauptklasse in Kristallverbindungen und Molekülverbindungen, je nachdem ob die maßgebenden Atomverbände eine an sich beliebige Zahl von Atomen umfassen oder aber lediglich eine bestimmte, eindeutig definierte Zahl von Atomen enthalten, und

c) der Aufteilung der Kristallverbindungen und der Molekülverbindungen einer jeden Hauptklasse in Verbindungen von erster, zweiter, dritter Ordnung nach der Anzahl von Atomverbänden, auf welche sich eine gegebene Atomkonfiguration zurückführen läßt: sind alle Atome in einem einzigen Bauverband enthalten, so liegen Verbindungen 1. Ordnung vor, erweist sich die Atom-anordnung einer Molekül- oder Kristallverbindung

als Kombination von zwei Bauverbänden, so handelt es sich um eine Verbindung 2. Ordnung, usw.

Wie bereits einleitend hervorgehoben wurde, wird damit die Frage nach der Art der einer chemischen Verbindung zugrunde liegenden Bindekräfte nicht berührt. Es mag daher in diesem Zusammenhang die Frage naheliegen, ob nicht eine Systematik der chemischen Verbindungen nach Bindungstypen besondere Vorteile bieten würde und der hier entwickelten, vorerst rein stereochemisch orientierten Klassifikation vorzuziehen wäre. Hierzu gilt unseres Erachtens folgendes: Bereits unter den einfach gebauten chemischen Verbindungen sind Übergangsglieder zwischen den idealen Bindungs-Typen weit häufiger als die reinen Typen, so daß im Grunde nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Verbindungen unter die Standard-Typen, wie rein polare, rein metallische, rein kovalente Bindung, fällt, demgegenüber gemischte Bindungsarten, etwa im Sinne eines Übergangs von polarer zu kovalenter Bindung, wesentlich verbreiteter sind. Bei den komplizierter gebauten Verbindungen kommt es häufig zu einer eigentlichen Überlagerung verschiedener Bindungs-Typen, indem jetzt z. B. die Bindung der A an die B halb polar, halb kovalent, die Bindung der C an die B hingegen weitgehend polar geartet ist. Die Erfassung dieser dominierenden Übergangszustände bereitet aber erhebliche Schwierigkeiten, wenn sie sich auf gesicherte experimentelle Unterlagen stützen will. Sie ist ohne Zweifel in den meisten Fällen heute noch nicht mit der Sicherheit möglich, wie dies für die Ermittlung der reinen Lagebeziehungen unter den Atomen der Fall ist, worin ja die besondere Stärke einer stereochemischen Klassifikation der chemischen Verbindungen liegt. Aber selbst auch dann, wenn mehr nach dem allgemeinen physikalischen und chemischen Verhalten der Stoffe eine Einteilung in flüchtige, salzartige, diamantartige und metallische vorgenommen wird¹⁰, zeigt sich sehr bald, wie auch im Rahmen einer solchen, zunächst ganz rohen Einteilung der chemischen Verbindungen die Einordnung der Stoffe nie mit der Eindeutigkeit möglich ist wie im Falle einer Klassifikation nach stereochemischen Gesichtspunkten. — Selbstverständlich gibt es auch im Rahmen unseres Klassifikationsversuches Fälle, welche als Übergänge von einem ersten Bautypus in einen zweiten, aus der einen Hauptklasse in eine andere zu bewerten sind.

¹⁰ Siehe hierzu die außerordentlich interessante Gliederung der anorganischen Verbindungen in G. SCHWARZENBACH, Kurzes Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie, 3. Auflage, Leipzig 1947. Es ist dabei deutlich zu erkennen, wie die Aufteilung in salzartige und diamantartige Stoffe Schwierigkeiten bereitet, eine willkürliche Einordnung nicht zu umgehen ist oder aber notwendigerweise eine Verbindung an beiden Orten aufgeführt werden muß.

Indessen zeigt die Anwendung der stereochemischen Systematik, daß solche Grenzfälle zwischen verschiedenen Konstitutionstypen verhältnismäßig selten sind. Sodann gestattet die stereochemische Interpretation heute bereits, das Wesen allfälliger Übergangsglieder weit eindeutiger zu kennzeichnen als eine Betrachtung der Bindungsverhältnisse.

Im übrigen ist die Anwendung unseres Klassifikationsversuches durchaus nicht daran gebunden, daß die Gesamtheit der chemischen Verbindungen ohne jede Rücksicht auf die Art der Bindekräfte in einem einzigen System vereinigt werden soll. Ganz im Gegenteil: Es besteht sehr wohl die Möglichkeit, nach den zuvor entwickelten Grundsätzen lediglich bestimmte Gruppen chemischer Verbindungen — etwa solche von einigermaßen übereinstimmender Bindungsart — für sich

in ein System einzuordnen, also z. B. die Sauerstoffverbindungen in ihrer Gesamtheit unter stereochemischen Gesichtspunkten zu klassifizieren, die Legierungen in entsprechender Weise in ein System zu ordnen, usw. Mag in manchem das zweckmäßige Vorgehen eine Sache des Geschmacks und auch der Tradition sein, so ist sicherlich eines unbestreitbar: eine nur das stoffliche Moment berücksichtigende Klassifikation der chemischen Verbindungen schöpft unzweifelhaft längst nicht mehr alle Merkmale aus, welche heute einer Systematik der Verbindungen zur Verfügung stehen. Eine vermehrte Beachtung der konstitutionellen Kennzeichen ist nicht nur eindeutig möglich geworden, sondern drängt sich um so eher auf, seit es mehr und mehr gelingt, die Eigenschaften der Stoffe mit ihrer Konstitution in Beziehung zu setzen.

Laboratoriumsmitteilungen

Über eine neue Heizmöglichkeit im chemischen Laboratorium

Im chemischen Laboratorium ergibt sich oft die Notwendigkeit, irgendein Reaktionsgut längere Zeit auf erhöhter Temperatur zu halten, sei es, daß eine Reaktion (z. B. eine Veresterung) stundenlanges Erhitzen auf 100° und mehr verlangt, sei es, daß ein Lösungsmittel abgedampft werden muß usw. Hierzu stehen üblicherweise Wasserbad, Ölbad, Sandbad, Luftbad, direkte Beheizung durch Gasflamme oder elektrische Heizplatte oder als modernstes Hilfsmittel Beheizung durch ein «heating jacket» zur Verfügung. Alle diese Heizmethoden beheizen das Reaktionsgut über die Gefäßwand und sind, wie jeder experimentell arbeitende Chemiker wohl erfahren hat, nur schwierig genau auf eine bestimmte Temperatur einzustellen. Manche der obenerwähnten Heizmethoden — insbesondere wenn Temperaturen über 150° benötigt werden und das Reaktionsgut feuergefährlich ist — tragen auch Brandgefahr in sich und das beheizte Reaktionsgut kann nicht ohne Aufsicht (z. B. über Nacht) belassen werden.

Die Anwendung der «Philips-Infrarot-Trockenstrahler» zu Trocknungszwecken im Laboratorium zeigte, daß diese Lampen eine außerordentlich starke Wärme entwickeln und legte den Gedanken nahe, dieselben als Heizquelle für Reaktionen und Destillationen zu versuchen. Beim Infrarot-Trockenstrahler handelt es sich um eine serienmäßig hergestellte Lampe von 250 Watt (220 Volt), die innen einen Spiegel besitzt, der die vom Heizfaden ausgehenden Strahlen ähnlich einem Scheinwerfer nach vorne spiegelt. Diese Lampe wurde nun auf einem Stativ direkt unter dem Glasgefäß mit dem Reaktionsgut angeordnet, so daß der Abstand zwischen

dem Reaktionsgefäß und dem Trockenstrahler 1 bis 2 cm betrug. In den Glaskolben wurden 200 cm³ Lösungsmittel eingefüllt und mit Hilfe eines Thermometers am Boden des Glaskolbens und eines zweiten Thermometers mitten im Lösungsmittel die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung nach Einschalten des elektrischen Stromes gemessen. Tab. 1 bis 5 zeigen, daß Wasser in 30 Min. zum Sieden kommt, konzentrierte Essigsäure in 14 Min., Benzol in 7½ Min., Äthylalkohol in 9 Min., Äther in 1,5 Min., bezogen auf je 200 cm³ Lösungsmittel und einem Abstand von 1 bis 2 cm zwischen Reaktionskolben und Trockenstrahler. Die Temperatur kann durch Veränderung des Abstandes oder noch besser durch einen kleinen Schiebewiderstand reguliert werden; da die Lampen nur etwa 1,1 Ampere verbrauchen, kann dieser Widerstand klein bemessen werden. Wie die Tabellen zeigen, scheint bei dieser Heizungsart das Reaktionsgut nicht nur über die Gefäßwand beheizt zu werden, sondern auch direkt durch Absorption der Infrarot-Strahlung im Reaktionsgut. Der Temperaturunterschied zwischen der Temperatur, gemessen am Gefäßboden, und der Temperatur, gemessen in der Flüssigkeit, ist nämlich geringer als bei Heizung durch Gasflamme oder durch elektrische Heizplatte.

Die bisher bei praktischer, experimenteller Arbeit gemachten Erfahrungen mit dieser Heizart waren sehr befriedigend, insbesondere dann, wenn über längere Zeit unbeaufsichtigt geheizt werden mußte; Brandgefahr ist ausgeschlossen. Die Vorteile dieser Heizart im Laboratorium liegen auf der Hand: gleichmäßige, milde, Überhitzungen ausschließende Beheizung, gute Regulierbarkeit der Wärme, Ausschließen der Brandgefahr und schließlich Billigkeit.

T a b. 1

*Heizversuch mit destilliertem Wasser*200 cm³ Wasser in 500 cm³ Pyrex-Rundkolben, Abstand 2 cm

Zeit (Minuten)	Temperatur am Gefäßboden	Temperatur an Flüssigkeitsoberfläche
0	18°	18°
5	34°	35°
10	57°	58°
15	70°	70°
20	81°	82°
25	91°	92°
30	98°	98°
Sieden setzt ein		

T a b. 2

*Heizversuch mit Essigsäure*200 cm³ Essigsäure in 500 cm³ Pyrex-Rundkolben, Abstand Trockenstrahler-Gefäßboden: 2 cm

Zeit (Minuten)	Temperatur am Gefäßboden	Temperatur an Flüssigkeitsoberfläche
0	26°	26°
2	38°	38,5°
4	63°	64°
6	73°	74°
8	85°	85°
10	99°	98°
12	109°	109°
14	116°	116°
Sieden setzt ein		

T a b. 3

*Heizversuch mit Benzol*200 cm³ Benzol in 500 cm³ Pyrex-Rundkolben, Abstand Trockenstrahler-Gefäßboden: 2 cm

Zeit (Minuten)	Temperatur am Gefäßboden	Temperatur an Flüssigkeitsoberfläche
0	20°	20°
1,5	30°	30°
3	47°	46°
4,5	59,5°	59°
6	77°	76°
7,5	Sieden setzt ein	

T a b. 4

*Heizversuch mit Äthylalkohol 96 %*200 cm³ Alkohol in 500 cm³ Pyrex-Rundkolben, Abstand 2 cm

Zeit (Minuten)	Temperatur am Gefäßboden	Temperatur an Flüssigkeitsoberfläche
0	20°	20°
3	43°	41°
6	63°	62°
9	78°	78°
Sieden setzt ein		

T a b. 5

*Heizversuch mit Di-Äthyläther*200 cm³ Äther in 500 cm³ Pyrex-Rundkolben, Abstand Trockenstrahler-Gefäßboden: 2 cm

Zeit (Minuten)	Temperatur am Gefäßboden	Temperatur an Flüssigkeitsoberfläche
0	20°	20°
1	31°	30°
1,5	36°	36°
Sieden setzt ein		

A. v. BRASCH

Détermination rapide du Nickel dans les alliages

Depuis plus de deux ans, j'emploie une nouvelle méthode pour déterminer la présence du Nickel et des traces de celui-ci dans les alliages. Ce nouveau procédé qui, à ma connaissance, n'a jamais été décrit dans un livre ni dans aucun journal de chimie a l'avantage d'être très rapide. Il peut devenir par la suite le point de départ d'une nouvelle méthode générale pour la détermination qualitative des métaux.

Comme principal instrument de travail j'emploie une pierre de touche (pierre lydienne), pierre noire ou rouge qu'emploient les essayeurs du commerce et les bijoutiers afin de déterminer le titre approximatif des alliages d'or, d'argent ou de platine. Cette pierre qui est un silicate d'alumine et de fer etc. a la propriété de ne pas être attaquée par les acides ordinaires. Elle a en plus l'avantage de posséder un grain très fin.

Mode opératoire

Sur la pierre de touche, légèrement grasse, je frotte un alliage renfermant du Nickel de manière à obtenir un large trait d'au moins 5 mm. de largeur.

Cette touche métallique est exposée pendant 8 à 10 secondes aux émanations de gaz chlore ou de brome qui se dégagent d'un flacon fraîchement débouché. Sur cette touche à la fois chlorurée (bromurée) et oxydée je laisse tomber une goutte d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime. La tache rose qui caractérise la présence du Nickel apparaît instantanément. En laissant évaporer l'alcool la coloration rose devient plus intense.

Par cette méthode on peut déterminer le Nickel en présence de beaucoup de fer sans l'aide d'acide tartrique ni d'ammoniaque.

La rapidité et la sûreté de l'opération sont étonnantes.

Il est à remarquer, d'autre part, que si l'on veut déterminer la présence du Nickel sur la surface d'un objet, on peut opérer directement sur l'objet lui-même, sans l'aide de la pierre de touche.

En place de gaz chlore ou de brome on peut se servir au besoin des vapeurs chlorhydriques d'un flacon d'acide chlorhydrique. La réaction ne sera cependant pas aussi sensible.

Détermination des autres métaux

Pour déterminer la présence d'Aluminium on expose la touche 30 secondes aux émanations du gaz chlore ou brome, on place ensuite sur cette touche une goutte d'une dissolution de «Morin» dans l'acide acétique. La fluorescence verte qui caractérise Al apparaît alors rapidement. En place du réactif

indiqué ci-dessus on peut se servir d'une goutte d'une dissolution d'«Alizarine S». Nous obtiendrons alors la belle coloration rouge écarlate qui caractérise la présence d'Aluminium.

Avec cette méthode, comme j'ai déjà pu m'en apercevoir, toutes les touches de métaux communs donnent des colorations avec certains réactifs organiques comme le diphenylthiocarbazon, nitroso-beta-naphthol, dimethylaminobenzylidinnhodanine, etc. Pour un chimiste qui pourrait disposer de son temps, il y aurait certainement là une jolie étude à entreprendre.

G. BORLOZ

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen. In München fand am 27. April eine Gedenkfeier für Prof. RICHARD WILLSTÄTTER statt, der durch seine Arbeiten über Alkaloide, Chlorophyll, Blütenfarbstoffe und Fermente weltbekannt geworden ist. Bei diesem Anlaß wurde seinem früheren engen Mitarbeiter Prof. Dr. ARTHUR STOLL, Arlesheim/Basel, in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Arzneimittel-Chemie die Würde eines Ehrendoktors der Medizin der Universität München verliehen.

Die Technische Hochschule in Wien hat den Direktionspräsidenten der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt Zürich, Prof. Dr. ROS, zum Doktor der technischen Wissenschaften ehrenhalber ernannt. Außerdem hat der österreichische Ingenieur- und Architektenverein Wien Prof. ROS die goldene Ehrenmünze verliehen.

Ciba. Zu einem Mitglied des Direktionskomitees wurde ernannt: Dir. Dr. M. BOMMER; zu einem ordentlichen Direktor: Prof. Dr. GRÄNACHER.

Kommissionen und Organisationen

Eidgenössische Fabrikkommission. An einer viertägigen Tagung erörterte die eidgenössische Fabrikkommission die Frage der Vereinigung des Fabrikgesetzes mit dem kommenden Bundesgesetz über die Arbeit im Handel und in den Gewerben. Der auf einer solchen Verschmelzung aufgebaute, aus langen Beratungen der Vertreter der Arbeitnehmer, Arbeitgeber und der Wissenschaft hervorgegangene Gesetzesentwurf fand günstige Aufnahme, und die Kommission stimmt grundsätzlich der Vereinigung zu.

Die Schweizerische Berufskammer für Technik und Architektur (SBTA). Es liegt ein Statutenentwurf vom 30. April 1948 vor, dem im Anhang die Entwürfe für die Reglemente der Ingenieur-, Architekten- und Techniker-Kammer folgen.

Die SBTA bezweckt nach Artikel 2 des Statutenentwurfes die Förderung der gemeinsamen beruflichen Interessen der schweizerischen technischen und baukünstlerischen Berufsstände, die Förderung der beruflichen Ausbildung und der Qualitätsarbeit, die Hebung der Berufsmoral und des Ansehens der entsprechenden Berufe, insbesondere durch Aufstellung von Grundsätzen für die Führung von Titeln in diesen Berufen und die Förderung der Anerkennung ihrer Zwecke und Grundsätze in der Praxis und in der kantonalen und eidgenössischen Gesetzgebung.

Die SBTA hat die zur Erreichung dieses Zweckes erforderlichen Maßnahmen zu treffen. Sie wird insbesondere Berufsregister errichten, nachführen und veröffentlichen, aus denen die von ihr anerkannten Titel und Berufsbezeichnungen sowie die zu deren Führung berechtigten Fach-

leute ersichtlich sind. Zur Erreichung des Zweckes kann sie regionale und kantonale Ausschüsse einsetzen.

Artikel 3 besagt: Die Tätigkeit der SBTA wird, soweit es sich nicht um Ingenieure, Architekten und Techniker gemeinsam interessierende Geschäfte handelt, nach folgenden Berufskammern unterteilt:

- A. die Schweizerische Ingenieur-Kammer,
- B. die Schweizerische Architekten-Kammer,
- C. die Schweizerische Techniker-Kammer.

Immer diesem Entwurf folgend, würde in der Ingenieur-Kammer ein Fachausschuß für Ingenieur-Chemiker gebildet und in der Techniker-Kammer ein solcher für das Fachgebiet Chemie.

Für den Chemikerstand muß eine solche Lösung unbefriedigend sein. Es wird demnach zur dringenden Aufgabe des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, eine Chemiker-Kammer ins Leben zu rufen, die sich für die besonderen Belange der Chemiker im Rahmen der Schweizerischen Berufskammer einzusetzen hätte. Dabei wäre es natürlich zu begrüßen, wenn die Schweizerische Berufskammer für Technik und Architektur noch die Bezeichnung Chemie in ihren Titel aufnehmen würde.

Schweizerischer Techniker-Verband (STV). Der heute über 6300 Mitglieder zählende Verband beschloß in seiner Delegierten- und Generalversammlung vom 29. Mai 1948 in Bern den Beitritt zur Schweizerischen Berufskammer für Technik und Architektur, die in Gründung begriffen ist. Der Verband nennt sich inskünftig im Untertitel «Vereinigung von Technikern, Ingenieuren und Architekten». Außerdem wurden in den Verhandlungen neue Richtlinien für die Anstellungsverhältnisse der Techniker gutgeheißen.

Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker und -techniker (Association suisse des chimistes et techniciens de l'industrie des vernis et couleurs). Unter dem Patronat der Gruppe Lackfabrikanten des «Verbandes Schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten» wurde diese Vereinigung ins Leben gerufen, deren Ziel die wissenschaftliche und praktische Förderung der gesamten schweizerischen Lack- und Farbenindustrie ist. Sie wurde an der konstituierenden Generalversammlung vom 26. Februar 1948 in Bern gegründet. An periodischen Tagungen arbeiten die Chemiker und Techniker dieses Industriezweiges, zusammen mit ihren Kollegen aus den Rohstofffirmen, an der Lösung der vielen gemeinsamen, wissenschaftlichen und technischen Probleme. Ferner ist vorgesehen, ein gemeinsames Forschungslaboratorium und eine Zeitschrift zu gründen. Die Vereinigung zählt rund 60 Mitglieder. Herr Dr. C. DENZLER, 24, Avenue Champel, Genève, ist Präsident der Vereinigung.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président: Prof. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker,
Zürich
 Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de
Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmonterstraße 3, Basel
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
 Stellenvermittlung/Service de Placement: ad int.: R. Meier,
Ackersteinstraße 27, Zürich

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten. Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

Beschlüsse des Vorstandes

Der Vorstand faßte am 30. Mai 1948 im wesentlichen nachfolgende Beschlüsse.

1. **Konstituierung.** Die Chargenverteilung bleibt unverändert. Gemäß Beschluß der GV übernimmt ad interim an Stelle von Herrn Dr. SCHEURER Herr R. MEIER die Leitung der Stellenvermittlung. Herr Dr. LANZ steht dem Präsidenten zur Bearbeitung grundsätzlicher Fragen des Vorstandes zur Verfügung, ebenso Herr Dr. LÜTHI, der den Präsidenten auch in seinen Arbeiten für die *Chimia* unterstützt.

2. **Publikation der Rechnung.** Der Vorstand beschließt, die Rechnungen für Verband und *Chimia* grundsätzlich mit der Einladung zur GV zu publizieren. Einzelheiten der Publikation werden nach Vorliegen der Abschlußrechnung für 1948 festgelegt.

3. **Chemiker-Kammer.** Der Präsident wird ermächtigt, die Bestrebungen, den Chemiker-Verband in die geplante Dachorganisation wissenschaftlicher und technischer Berufe einzugliedern, fortzusetzen, in der Meinung, daß die Chemiker-Kammer gleichgestellt werde wie die Kammern für Ingenieure und Architekten.

4. **Geschäftsstelle.** Der Präsident wird zu einem Vertragsabschluß mit einem Rechtsanwalt in Zürich ermächtigt.

5. **Chimia.** Der Vorstand nimmt in zustimmendem Sinne von der getroffenen Regelung mit dem Patentamt Kenntnis, wonach an Stelle der teilweisen Wiedergabe von Patentlisten Übersichtsreferate von Mitarbeitern dieses Amtes unter der Rubrik «Patente» publiziert werden.

6. **Reglement für Laborantenausbildung.** Der Vorstand bezeichnet den vom Biga vorgelegten Reglementsentwurf als zu weit gesteckt und hält an seiner Auffassung fest, daß der Laborant Gehilfe des ausgebildeten Chemikers ist.

Stellensuchende Chemiker

Es sind zahlreiche stellensuchende Chemiker gemeldet. Firmen, die Chemiker benötigen, sind gebeten, sich bis auf weiteres an Herrn R. MEIER, Ackersteinstraße 27, Zürich, zu wenden.

Besichtigung der Cellulosefabrik Attisholz

Unserer Einladung zur Exkursion nach Attisholz (29. Mai 1948) haben über 60 Mitglieder Folge geleistet.

Sowohl im Laboratorium wie im Betrieb spürt man auf Schritt und Tritt eine musterhafte Organisation. Auf die eingehende Erforschung und wissenschaftliche Bearbeitung des einschlägigen Gebietes wird großer Wert gelegt. Dem wissenschaftlichen Mitarbeiterstab steht denn auch ein Laboratorium zur Verfügung, das nach neuesten Grundsätzen aufgebaut ist und dem eine wertvolle Dokumentation und Bibliothek angegliedert ist. Die Werkanlagen gestatten, in übersichtlicher Weise den Fabrikationsgang vom Holz bis zur versandfertigen Cellulose zu verfolgen. Auch die

Gewinnung der Nebenprodukte, wie Alkohol und Hefe, und die Beschaffung der nötigen Chemikalien, wie das Calciumbisulfit, erfordern größere Anlagen.

Der Schweizerische Chemiker-Verband ist der Leitung des Unternehmens (Herr Direktor Dr. SIEBER begrüßte die Besucher mit liebenswürdigen Worten und bereitete in einem Referat auf den Besuch vor) sowie den Herren, die die Führung übernommen hatten, zu großem Dank verpflichtet.

M. LÜTHI

Neue Mitglieder

Amrein Eugen, cand. ing. chem., Guggiweg 5, Luzern
 Arnosti Anton, stud. chem., Amselweg 12, Burgdorf
 Ballmoos Jörg, stud. chem., Hindelbank BE
 Berger Kurt, stud. chem., Länggäßstr. 69, Bern
 Bobst Hermann, stud. chem., Hinterdorf, Oensingen
 Brawand Hans, stud. chem., Löwenstr. 13, Luzern
 Brochon René, ingénieur-chimiste, Sugnens VD
 Egli Heinrich, stud. chem., Polygonstr. 81, Bern
 Eigenmann Gottfr., stud. chem., Mittelstr. 8, Langenthal
 Favarger M., Dr., Zürichstr. 145, Küsnacht ZH
 Geistlich Paul, c/o. Ed. Geistlich Söhne AG. für chem. Industrie, Schlieren
 Gilgien Heinz, stud. chem. TB, Technikumstr. 54, Burgdorf
 Isler H., Montfalcon 6, Genève
 Koller J., stud. chem., Hembrunnstr. 338, Dottikon AG
 Ludwig Peter, stud. chem., Hammerweg 17, Burgdorf
 Möckli Ernst, stud. chem. TB, Weißenbühlweg 29d, Bern
 Müller Hans, dipl. Ing.-Chem., Altdorf
 Müller Paul, stud. chem., Hübelistraße 12, Olten
 Nünlist H., Frl., stud. chem. TB, Meienweg 4, Burgdorf
 Otter Albin, stud. chem., Biberiststraße, Gerlafingen SO
 Paillard Henri, rue de Carouge 110 A, Genève
 Parpan Willy, stud., Triemlistr. 23, Zürich 47
 Pfister Kurt, stud. chem., Oberburgstr. 42, Burgdorf
 Regamey Rodolphe, ing.-chim., chemin de Chandieu 31, Lausanne
 Richarz Werner, stud. ing. chem. ETH, Sternenstr. 6, Zürich
 Roulet Marcel, stud. chem., Cäcilienstr. 14, Bern
 Rüeeggler H. R., stud. chem., Byfang, Rothrist AG
 Schären Erwin, stud. chem., Stegmatt, Uttigen BE
 Schlegel W., Dr., dipl. sc. nat., Auf der Höhe, Rekingen AG
 Trefzer R., stud. chem., Bankstr. 5, Winterthur
 Voegeli Roland, Dr., Chemiker, chemin des Marais 16, Cointrin-Genève
 Volken Kurt, stud. chem., Pestalozzistr. 43, Burgdorf
 Wagner Hans Rudolf, stud. chem. TW, Thurgauerstr. 2, Winterthur
 Wirth Gerh., stud. chem., Könizstr. 47, Bern
 Wydler H., dipl. Chemiker, Sihlbrugg-Station ZH
 Zöllig E., Ing.-Chem., Langfurren 33, Zürich

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Naturforschende Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 19. Januar 1948

K. CLUSIUS, *Merkwürdige Eigenschaften von Flammen*

Obwohl seinerzeit LAVOISIER die klassische Chemie auf dem Studium der Verbrennungsvorgänge begründete, kümmerte er sich nur um die Anfangs- und Endprodukte und nicht um das Studium des eigentlichen Verbrennungsvorganges. Diesen erforscht zu haben ist das Verdienst der Engländer DAVY, FARADAY und TYNDALL und des Deutschen BUNSEN. Weder ein Oxydationsvorgang an und für sich, noch hohe Temperatur, noch das Leuchten allein macht die Flamme aus. Wir haben Luminiszenzerscheinungen, die mit Oxydationsvorgängen verbunden sind. In einen großen mit 1% Sodalösung gefüllten Kolben kam etwas 3-Aminophthalsäurehydrazid und Wasserstoffsuperoxyd. Es entstand zunächst ein schwaches, im verdunkelten Raum eben sichtbares Licht. Die Zugabe von etwas Hämin als Katalysator ergab ein intensives blaues Leuchten; also Oxydation und Licht ohne Flamme.

Oxydation kann auch mit hoher Temperatur und Lichtwirkung verbunden sein, ohne daß eine Flamme entsteht. Bleitartrat wurde in Reagenzrohren auf 500° C erhitzt. Sodann wurden die Gläser zugeschmolzen. Dadurch entsteht in Kohle fein verteilter Bleischwamm. Bringt man diesen an die Luft, so oxydiert er sich und kommt zum Glühen, aber ohne Flammenbildung.

Hält man ein Stück festes Paraffin in eine Bunsenflamme, so schmilzt es, ohne sich zu entzünden. Erhitzt man aber das Paraffin in einem Kölbchen zum Sieden und zündet den Dampf an, so gibt es eine gewaltige Flamme. Eine Flamme entsteht also nur, wenn die zu verbrennende Substanz wenigstens zum Teil als Gas oder Dampf vorhanden ist.

Eine Zigarette, welche in gewöhnlicher Luft nur glimmen darf, verbrennt im Sauerstoff mit lebhafter Flamme. Andererseits verbrennt Leuchtgas, welches auf einen glühenden Platintiegel geleitet wird, flammenlos.

All dies wurde gezeigt, erwähnt wurde noch, daß gewisse Siliciumverbindungen sogar bei -200° C ohne merkliche Erwärmung mit Flamme verbrennen.

Ein mit einer Mischung von einem Teil Schwefelkohlenstoff und zwei Teilen Tetrachlorkohlenstoff getränkter Wattebausch brennt mit leuchtender Flamme, wird aber nicht wärmer als ~ 80° C, so daß man ihn mit einiger Vorsicht noch in der Hand halten kann. Er entwickelt allerdings beim Brennen giftige Gase, so daß er aus diesem Grunde im Abzug verschwinden muß.

Eine Wachskerze mit einem Cerfeuerzeug anzuzünden, ist ein aussichtsloses Beginnen. Bläst man aber eine brennende Kerze aus, so kann man sie unmittelbar darauf mit dem Gasanzünder wieder anzünden. Ein Beweis dafür, daß sich beim Brennen der Kerze Gase bilden.

Vier äußerlich gleiche, aber mit verschiedenen dicken Dochten versehene Paraffinkerzen eigener Fabrikation wurden angezündet. Je dicker der Docht, um so größer und um so röter brennt die Flamme. Überdies zeigte es sich, daß eine Kerze mit zu dünnem Docht tropft und eine Kerze mit zu dichtem Docht rußt.

Nach TYNDALL leuchteten Kerzen, welche in Chamonix normal gebrannt hatten, auf der Höhe des Mont-Blanc sehr viel weniger, verloren aber in der gleichen Zeit ebensoviel an Gewicht wie in Chamonix. Dieser Versuch wurde an einer unter einer Glasglocke brennenden Kerze mit der Luftpumpe wiederholt. Man darf aber die Glocke nicht einfach auspumpen, sondern muß dafür sorgen, daß Luft dauernd nachströmt.

Damit eine Kerze ohne zu rußen brennt, muß die zutretende Luft gerade ausreichen, den für das Leuchten verantwortlichen festen Kohlenstoff zu verbrennen. Mit zunehmendem Druck wird die Luftdiffusion schlechter. So brennt eine bei Atmosphärendruck nicht leuchtende Alkoholflamme unter erhöhtem Druck leuchtend.

In einer geschlossenen Flasche erlischt eine Kerze, nachdem sie etwa die Hälfte der in der Luft enthaltenen 20% Sauerstoff verbraucht hat. In der so verarmten Luft brennt aber Schwefel noch weiter. Er erlischt bei einem Sauerstoffgehalt von ~ 2%. Phosphor brennt auch in der vom Schwefel erschöpften Luft weiter. Dies wurde aber nur erwähnt.

Sodann folgten einige Demonstrationen mit Gasflammen. Es gab da singende Flammen (ein Teclubrenner in einem 2-3 Meter langen Ofenrohr) und tanzende Flammen. Ein mit einem Glasrohr verlängerter Teclubrenner brannte mit nicht rauschender Flamme dank der besseren Durchmischung von Gas und Luft. Erwärmte man den oberen Teil des Glasrohres, so schlug der blau leuchtende Kegel der Flamme mehr oder weniger tief in das Rohr zurück und tanzte auf und ab. Verwendete man aber ein Glasrohr mit einer Einschnürung, so schlug der blaue Kegel bis zu dieser Einschnürung zurück und stabilisierte sich dort. Auf diese Weise ließen sich die beiden Zonen der Flamme räumlich trennen. Der blaue Kegel strahlte Violett und Ultraviolett aus, der fast nicht leuchtende äußere Flammenmantel Infrarot.

Leitet man Leuchtgas durch ein mit Bariumchlorat beschicktes Kugelrohr und zündet das austretende Gas an, so wird die leuchtende Gasflamme zunächst nichtleuchtend, wenn man das Bariumchlorat erwärmt; mit zunehmender Sauerstoffentwicklung schlägt die Flamme dann bis zu der Kugel zurück.

Besonders spannend war die Demonstration der DAVYschen Sicherheitslampe. Diese, ein in einem *ad hoc* zurechtgebogenen Gehäuse aus Drahtnetz eingeschlossenes Weihnachtskerzchen, wurde in einen großen mit einem Äther-Luftgemisch gefüllten Filtrierstutzen versenkt. Es erfolgte im Inneren des Drahtgehäuses eine kleine Explosion, welches die Kerze auslöschte. Die Sicherheitslampe verhindert also nicht nur die Explosion von schlagendem Wetter, sondern sie warnt auch beim Auftreten explosiver Gasgemische.

Merkwürdigerweise braucht eine Kohlenoxydflamme zum Brennen nicht nur Sauerstoff, sondern außerdem Wasserdampf. In mit Phosphorperoxyd getrockneter Luft erlischt sie. Gibt man nachher etwas Wasser in das Gefäß, so brennt die Kohlenoxydflamme weiter.

Den Schlußeffekt bildete ein Versuch von LE CHATELIER. Ein dickes, vier oder fünf Meter langes Glasrohr wurde mit einem Gemisch von Stickoxyd und etwas Schwefelkohlenstoffdampf gefüllt und das Gas am einen Ende der Rohre angezündet. Die stark leuchtende Flamme pflanzt sich mit ständig zunehmender Geschwindigkeit innerhalb des Rohres fort und endet mit einem Knall. E. HERZOG

**Naturforschende Gesellschaft Zürich
Chemische Gesellschaft Zürich**

Sitzung vom 26. Januar 1948

A. E. VAN ARKEL (Leiden), *Die Struktur der anorganischen Hydrate und Hydroxyverbindungen*

Die Hydroxyde bzw. Oxyhydrat gehören zu der großen Klasse der Einlagerungskomplexe. Ionengitter können fremde Moleküle in ihre Zwischenräume aufnehmen, falls

diese Moleküle ein genügend starkes elektrisches Feld haben, um entgegen der COULOMBSchen Anziehung der Gitterionen das Gitter auszuweiten. Es ist also Bedingung, daß die einzulagernden Moleküle bei geringem Volumen ein starkes Dipolmoment besitzen. Andere Kräfte können mit im Spiele sein. So entstehen beispielsweise bei der Einlagerung von Kohlenoxyd in die Gitter der Haloide der Platingruppe kovalente Bindungen. Auch bei Ammoniakaten hat man kovalente Bindungen nachweisen können. Beschränken wir uns aber auf die stark polaren Verbindungen der Hauptreihe des periodischen Systems, so beruht auch die Bildung der Ammoniakate zum größten Teil auf Dipolanziehung.

Am besten bekannt sind die Einlagerungskomplexe des Wassers und des Ammoniaks. Die analogen Verbindungen mit Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff entstehen schwer oder gar nicht, da bei diesen das Dipol schwächer und überdies das Molekularvolumen größer ist.

Von den Halogenwasserstoffen kommt nur der Fluorwasserstoff, welcher in seinen Dimensionen dem Wasser nahekommt, in Betracht, nicht aber Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Es gibt noch andere Verbindungen, welche sich in Gitter einlagern können, z. B. Salpetersäure in Nitrate, Schwefelsäure in Sulfate, usw.

Besonders stabil sind die Einlagerungen, wenn das eingelagerte Molekül, abgesehen von seinem Wasserstoffgehalt, identisch mit dem negativen Gitterion ist. So wird Fluorwasserstoff leicht von Fluorkalium aufgenommen. Es bildet sich das $F \cdot H \cdot F$ -Ion, von welchem wir annehmen, daß der Wasserstoff zwischen den beiden Endlagen $F \cdot HF$ und $FH \cdot F$ pendelt (Wasserstoffbrücke).

Auffallenderweise bilden Ammoniumverbindungen nur in Ausnahmefällen Hydrate, dagegen sehr leicht Ammoniakate. Auch in diesen ist eine Wasserstoffbrücke $NH_3 \cdot H^+ \cdot NH_3$ anzunehmen.

Eine strenge Berechnung der Hydratationsenergie ist wegen des komplizierten Baues der Kristallgitter kaum möglich. Der Vortragende betrachtete daher den vereinfachten Fall der Einlagerung eines Moleküls Wasser zwischen ein einzelnes Ionenpaar. Er kommt so zu einer relativ einfachen Formel, welche es ihm gestattet, die Hydratationswärme und damit die relative Leichtigkeit der Hydratbildung bei analog gebauten Verbindungen zu berechnen. Auf diese Weise ergibt sich für ein mehrwertiges Ion eine höhere Hydratationswärme als für ein einwertiges Ion. Bei gleichbleibender Radiensumme hat die Hydratationswärme ein Minimum, wenn die Radien des positiven und des negativen Ions gleich sind. Dieses hat sich in der Reihe der Alkalihalogenide, unter welchen sich mehrere mit sozusagen gleichen Radien beider Ionen befinden, bestätigt.

Eine Änderung des Radius des negativen Ions allein hat nur geringen Einfluß auf die Hydratationswärme, die Erhöhung der Ladung schwächt die Hydratationsenergie.

Auch die Hydratierung von Oxyden ist eine Einlagerung. Da aber Sauerstoffionen und Wassermoleküle nicht im gleichen Gitter bestehen können, lagern sie sich um zu Hydroxylgruppen. Die so gebildeten Hydroxyde können noch weitere Wassermoleküle einlagern, da das Hydroxyd aus einem positiven Ion und dem negativen OH-Ion besteht.

Da der Ionenradius von OH und F gleich groß ist, besteht zwischen den Hydratationserscheinungen der Hydroxyde und der Fluoride vollkommene Analogie. In beiden Fällen nimmt die Hydratierungsenergie in der Richtung Mg—Ba in gleicher Weise zu. Auch der Lösungsvorgang ist eine Hydratierung und folgt ähnlichen Regeln.

Bei Oxyden mit großen, schwach geladenen Ionen kann man sich die Hydroxydbildung als Komplexbildung vorstellen, bei welcher nachträglich aus O- und H-Ionen OH-Ionen entstehen. In diesem Falle ist das Hydroxyd leichter dissoziierbar als Wasser.

Im allgemeinen steigt die Hydratationswärme mit stei-

gendem Radius des positiven Ions und sinkt, wenn dessen Ladung zunimmt. Bei Oxyden mit stark geladenen Ionen wird die Dissoziationswärme größer als bei Wasser. In diesem Falle spaltet sich das Wasser unter Anlagerung von OH-Ionen an das Oxyd. Es ist also nicht ein Wasserstoffion, sondern das positive Ion des Oxydes Zentralion des Komplexes. Im Gegensatz zum Verhalten der basischen Hydroxyde, wird bei sauren Hydroxyden die Hydratationswärme um so größer, je kleiner und je stärker geladen das positive Ion ist.

Zwischen den basenbildenden und den säurebildenden Oxyden gibt es eine Reihe Oxyde, welche überhaupt keine Hydrate bilden. Dies ist durch Röntgenanalyse für die vierwertigen Oxyde nachgewiesen.

Entgegen der früheren Auffassung sind auch die leicht dissoziierenden Hydroxyde des Magnesiums und des Zinks echte Hydroxyde und keine Oxydhydrate. Uranyl- und Zirkonylhydrate faßt der Vortragende ebenfalls als Hydroxyverbindungen auf; dadurch wird die Ätherlöslichkeit der hydratierten Uranylsalze erklärlich. Ein weiteres Beispiel ist die merkwürdige Verbindung, welche beim Erhitzen von Molybdänoxid mit Salzsäure entsteht, und die früher als Additionsverbindung galt. Der Vortragende betrachtet sie als ein Analogon der Chlorsulfonsäure $HOSO_2Cl$, was deren Flüchtigkeit erklärt.

Wenn auch im allgemeinen Wasser- und Sauerstoffionen nicht im gleichen Gitterverbande stehen können, ohne sich zu Hydroxylgruppen umzulagern, so machen die Hydrate von Nitraten und von Perchloraten eine Ausnahme. In diesem Fall wäre nämlich der Übergang eines H vom Wasser auf den Säurerest mit einer Energiezunahme verbunden.

Bei den Hydraten der Sulfate, Selenate, Phosphate dagegen ist der Übergang eines H vom Hydratwasser auf den Säurerest möglich, ohne das Molekül aufzuspalten. Es können Verbindungen entstehen, welche gleichzeitig OH-Gruppen und freie Säureradikale enthalten. Diesen Vorgang kann man als innere Hydrolyse bezeichnen. Er tritt besonders leicht auf, wenn sowohl die Säure als auch die Base des Salzes relativ schwach sind.

In einer Arbeit, welche der Vortragende zusammen mit Herrn FRITZUS vor fünfzehn Jahren verfaßt hat, finden sich bereits Andeutungen von derartigen Körpern. Beim Studium der Infrarotabsorption von Hydraten zeigte es sich, daß echte Hydrate die Absorptionslinien des Wassers zeigen, Hydroxyde dagegen nicht. So zeigten die Spektren von Schwefelsäure und von Magnesiumhydroxyd die Wasserbanden nicht, ebenso Schwefelsäuremonohydrat und Perchlorsäuremonohydrat, bei welchen sich aus dem Wasser ein Hydroxylion bildet.

Bei den Hydraten des Bariumoxydes ergaben sich Schwierigkeiten, da die Wasserbanden durch eine starke Absorption im nahen Infrarot verdeckt wurden. Hier soll eine kurze Zeit noch durch das Fehlen einer geeigneten Apparatur verzögerte Untersuchung im langwelligeren Infrarot Gewißheit schaffen.

Auch einige Sulfathydrate zeigten bei eingehender Betrachtung der alten Aufnahmen ähnliche Erscheinungen wie die Bariumoxydhydrate. Merkwürdigerweise zeigen aber nicht alle Sulfate diese auf innere Hydrolyse hindeutende Absorption. Natriumsulfat verhält sich ganz normal, Gips zeigt bei etwa 19 \AA eine schwache, aber deutliche Absorption. Bei Zinksulfat und Magnesiumsulfat wird diese Absorption stärker, bei Alaun ist sie so stark, daß die Kurve derjenigen des Bariumhydroxydes nahekommt. Es findet also in der Reihenfolge Na, Ca, Cu, Zn, Mg, Al ein allmählicher Übergang vom normalen Hydrat zum innerlich dissoziierten Typus statt. Es ist dies genau die Reihenfolge, in welcher man auch aus anderen Gründen eine zunehmende Dissoziation erwarten kann.

E. HERZOG

Physikalische Gesellschaft Zürich

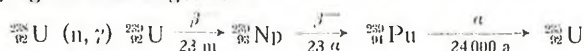
Sitzung vom 19. Februar 1948

L. MEITNER (Stockholm), *Neutronen-Einfangprozeß bei den schwersten Elementen*

Die Vortragende brachte, teils auf Grund eigener Versuche, teils anhand der aus bekannten Gründen etwas zurückhaltenden amerikanischen Publikationen, eine Übersicht über neuere Ergebnisse der Kernphysik. Wir begnügen uns damit, einige interessante Einzelheiten wiederzugeben.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim Thorium, das sich von seinen Folgeprodukten Mesotor 1 und 2 reinigen läßt, so daß man schließlich das Isotope ^{232}Th praktisch rein erhält und so über ein wohl definiertes Ausgangsmaterial verfügt. Bestrahlt man dieses mit langsamen Neutronen, so treten diese unter gleichzeitigem n, γ -Prozeß in den Kern ein, und man erhält Elemente mit höherem Atomgewicht bzw. höherer Ordnungszahl, die ebenfalls radioaktiv sind. Bestrahlt man aber Thorium mit schnellen Neutronen, so tritt eine Spaltung des Kernes ein, und man erhält Elemente von etwa dem halben Atomgewicht.

Komplizierter ist die Sachlage beim Uran. Dieses besteht zu 99,3% aus ^{238}U und zu 0,7% aus ^{235}U , wenn man von dem sehr seltenen ^{234}U absieht. Es können sowohl Ausbau- wie auch Spaltprozesse eintreten. Ein charakteristischer Aufbauvorgang schließt sich an das schwerere Isotop ^{238}U an, wobei man zu den neuen Elementen Neptunium, Plutonium, Americium und Curium gelangt, welche bis zur Ordnungszahl 96 aufsteigen; ein Teilvorgang ist z. B. folgender:



Diese neuen Elemente sind chemisch dem Uran ähnlich und scheinen zu einer Reihe von «Uraniden» zu gehören, welche im periodischen System eine ähnliche Untergruppe bilden wie die seltenen Erden. Mit einer solchen Möglichkeit hat NIELS BOHR bereits vor dreißig Jahren aus theoretischen Gründen gerechnet.

Noch verwickelter sind die Ergebnisse der Kernspaltung. Es gibt etwa siebzig verschiedene Arten, den Urankern zu spalten, welche mit verschieden großer Wahrscheinlichkeit eintreten. Auffallenderweise tritt die Spaltung in zwei gleich schwere Teile sehr selten ein. Vorwiegend entsteht ein Spaltstück mit größerer Masse und geringerer Geschwindigkeit neben einem von kleinerer Masse und größerer Geschwindigkeit. Daneben treten einzelne freie Neutronen auf, welche eine Kettenreaktion einleiten können. Die Spaltstücke sind radioaktiv, und haben zum Teil sehr kurze Halbwertszeiten. Man kann entweder auf physikalischem Wege Masse und Energiegehalt der Spaltstücke bestimmen, oder man kann die Spaltprodukte auf chemischem Wege isolieren und ihre Ordnungszahl bestimmen. Bei der chemischen Trennung bekommt man aber fast nie die primären Spaltprodukte, sondern meist deren Zerfallprodukte zu fassen. Nur ganz gelegentlich ist es gelungen, eines der pri-

mären Spaltstücke mit Sicherheit zu identifizieren. Merkwürdigerweise hat man bis jetzt noch nie zwei zusammengehörige Spaltprodukte finden können, deren Masse und Energiegehalt addiert den ursprünglichen Kern ergeben würden. Zur Erklärung dieser Anomalie wurde unter anderem die Möglichkeit diskutiert, daß es sich bei dieser vorwiegend unsymmetrischen Kernspaltung vielleicht um eine Dreiteilung handelt.

E. HERZOG

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Robert-Gnehm-Vorlesung

26. Februar 1948

IR. H. I. WATERMAN (Delft), *Schwellige Säure als Katalysator für einige technische Prozesse*

Bei der katalytischen Härtung von fetten Ölen mit Wasserstoff war es für die Beurteilung der stattfindenden Reaktionen notwendig, die Öle genau zu analysieren. Die Mitarbeiter des Vortragenden, BERTRAM und VAN DER STEUR, haben sich im Laufe der Jahre hiermit beschäftigt.

Die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren durch alkalische Oxydation mit Kaliumpermanganat nach BERTRAM wird jetzt allgemein benutzt. Die Methode von VAN DER STEUR zur Bestimmung der Jodgegleichgewichtskonstante ermöglicht Elaidinsäure von Ölsäure zu unterscheiden, eventuell Gemische von beiden Isomeren zu analysieren.

Bei der katalytischen Hydrierung von fetten Ölen werden ziemlich große Quantitäten Elaidinsäure gebildet. Die Konsistenz von gehärteten Fetten ist besser bei einem Gehalt an Elaidinsäure in den Glyceriden. STRAUB und MALOTAU, (Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 57, 798, 1938) sagen: «Die Härtung von Öl ohne Wasserstoff von Ölsäuregruppen zu Elaidinsäuren — statt zum großen Teil zu Stearinsäuregruppen — wäre also für die Herstellung von Speisefetten zu bevorzugen, wenn sich dieselbe ohne Verderben des Geschmacks und ohne Einführen von schädlichen Nebensubstanzen ausführen ließe.»

Bei den neueren Versuchen mit flüssigem SO_2 ist es nun gelungen, fette Öle zu härten, ohne den Speiseölcharakter der Rohöle zu beeinträchtigen. Die Prozesse, welche unter dem Einfluß von SO_2 stattfinden, sind von VAN DER HULST und DAHMEN unter Verwendung der Absorptionsspektren im Ultraviolett analytisch verfolgt worden. Die Härtung mit SO_2 ermöglicht auch die Trennung von den Fetten in einem flüssigen, stark ungesättigten Teil und in einem mehr gesättigten Teil. Also gelingt es z. B., aus halb trocknenden Ölen trocknende Öle darzustellen. Das Verfahren mit schwefeliger Säure (SO_2) hat nun aber seine besondere Bedeutung, weil es nicht nur zur Härtung, sondern unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen auch zur Aktivierung und zu Polymerisationsprozessen dienen kann.

Die theoretischen Grundlagen, die bei den angegebenen Prozessen eine Rolle spielen, wurden erläutert. Die Polymerisationsprozesse werden schon in der Praxis angewandt.

Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Grundlagen der Werkstoffchemie. Von E. BRANDENBERGER, Professor an der ETH in Zürich. 298 Seiten, Verlag Rascher, Zürich 1947. Gebunden Fr. 21.—.

Die Entwicklung der modernen Technik ist nur möglich geworden, weil die Chemie und chemische Technik die nötigen hochwertigen Werkstoffe zu beschaffen wußte. Als Folge der großen praktischen Bedeutung der Werkstoffe ist ein neuer Wissenszweig entstanden, der Grenz-

gebiet zwischen Chemie, Physik und Kristallographie ist. Als Werkstoffe eignen sich die verschiedensten Materialien, wie Metalle und Legierungen, Silikate und neuerdings in vermehrtem Maße die organischen Kunststoffe. Sie gehören den verschiedensten Zweigen der Chemie an. Das Verbindende ist aber, daß sie alle Festkörperverbindungen sind, und daraus ergibt sich, daß die Kristallstrukturlehre die gemeinsame Grundlage ist.

Es ist das große Verdienst von Professor BRANDENBERGER, diese gemeinsamen Grundlagen in klarster Weise herausgearbeitet zu haben, wozu ihn seine ausgedehnten Kenntnisse der Kristallstrukturlehre und seine reiche Erfahrung mit Werkstoffen besonders befähigten. Das Buch beansprucht keine Vollständigkeit. Es will in anschaulicher Art in die nicht immer leichte Denkweise der Kristallchemie einführen, Ausblicke auf die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Stoffeigenschaften vermitteln und zeigen, wie oft eine unmittelbare Beziehung zwischen Verhalten und Struktur besteht.

Ordnetes Prinzip ist die Art des Atomverbandes. In einem ersten Kapitel werden die Werkstoffe mit eindimensionalen Atomverbänden, zu denen die Faserstoffe gehören, besprochen.

Ein zweites Kapitel behandelt Werkstoffe mit zweidimensionalen Verbänden, zu denen Graphit und die Tonminerale gehören. Zu dieser Gruppe rechnet BRANDENBERGER auch Stoffe, wie Asbest und Seidenfibrin, deren Bau durch Vernetzung von Kettenverbänden charakterisiert ist.

Den weitaus größten Raum nimmt die Besprechung der Werkstoffe mit dreidimensionalen Atomverbänden ein. In diesem Kapitel finden sich ausführliche Abschnitte über die Metalle und Legierungen, über technisch wichtige Sauerstoffverbindungen und über organische Kunststoffe.

Im letzten Kapitel werden sehr kurz die Zustandsänderungen, Umwandlungsvorgänge und chemischen Reaktionen an Kristallverbindungen systematisch zusammengestellt.

Aus dem Gesagten folgt, daß das Buch von BRANDENBERGER vor allem die Struktur der Werkstoffe behandelt, andere Seiten deren Chemie aber, wie ihre Herstellung und ihre chemischen Veränderungen durch Korrosion usw., nur andeutungsweise streift oder gar nicht berührt. Durch diese Beschränkung erfährt die Darstellung eine abgerundete Geschlossenheit und erreicht das Ziel, das sich BRANDENBERGER gesteckt hat, in hervorragender Weise.

Die Chemiker, die in so hohem Maße an der Entwicklung vieler Werkstoffe, vor allem der organischen Kunststoffe, beteiligt sind, haben auch eine eigene Nomenklatur geschaffen. BRANDENBERGER verwendet Bezeichnungen und Begriffe, die der Kristallographie entstammen und vielen Chemikern wenig geläufig sind. Es wäre sehr zu wünschen, daß sich Chemiker und Kristallographen gemeinsam über ein zweckmäßiges und einheitliches Begriffssystem für die Chemie der Festkörperverbindungen einigen würden.

W. FEITKNECHT

Technologie der Leichtmetalle. Von A. VON ZEERLEDER, 364 Seiten. Verlag Rascher, Zürich 1947. Gebunden Fr. 36.—.

Die Leichtmetalle haben in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen, und es ist vorauszusehen,

daß diese Entwicklung — besonders im Verkehrswesen — auch in Zukunft noch weitergeht, ist es doch das Bestreben des Konstrukteurs, das Gewicht z. B. eines Autos, eines Eisenbahnwagens oder eines Flugzeuges nach Möglichkeit zu vermindern, um dadurch bei bleibender Motorenleistung die Nutzlast zu vergrößern oder die Anfahr- bzw. die Bremsgeschwindigkeit zu erhöhen. Aber auch in vielen andern Gebieten (Leichtbau von Maschinen und Geräten, Elektrizitätsleitungen, Blechdächer, Verpackungen usw.) werden immer mehr Leichtmetalle verbraucht, da diese außer dem geringen spezifischen Gewicht noch andere günstige Eigenschaften aufweisen, wie leichte Bearbeitbarkeit, gute Korrosionsbeständigkeit, gute Elektrizitäts- und Wärmeleitfähigkeit usw. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß Professor VON ZEERLEDER, der Direktor des Forschungsinstitutes in Neuhausen der Aluminium-Industrie AG., Chippis, seine früher bei der Akademischen Verlagsgesellschaft in Leipzig herausgegebene «Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen» (letzte Auflage 1943) mit erweiterter Basis als «Technologie der Leichtmetalle» vorlegt.

Das neue Buch gibt eine inhaltsreiche Darstellung der Herstellung, Eigenschaften und Verarbeitungsmethoden von Aluminium und Magnesium, den beiden Leichtmetallen, die bisher als einzige industrielle Bedeutung erlangt haben; dabei wurde das Aluminium entsprechend seiner größeren Verwendung etwas eingehender behandelt. Die «Technologie der Leichtmetalle» richtet sich vor allem an die weiterverarbeitende Industrie, an die Konstrukteure und Betriebsingenieure, vor allem auch von Betrieben, in denen die Leichtmetalle neu Einzug halten. Deshalb wurden die Kapitel über konstruktive Gesichtspunkte und Bearbeitungsmethoden, wie Pressen, Schmieden, Ziehen, Schneiden, Nieten, Löten, Schweißen, besonders eingehend dargestellt. Aber auch das Kapitel über Eigenschaften und Materialprüfung ist nicht zu kurz gekommen. Ein zahlreiches und gut gewähltes Abbildungsmaterial erhöht noch den Wert des Buches. Einzig bei Abb. 24 möchte man den Wunsch ausdrücken, daß in einer spätern Auflage ein Gitter mit statistischer Verteilung der Atome abgebildet wird, da sich das jetzt dargestellte vollständig geordnete Gitter einer Verbindung nur schwer mit dem Text in Beziehung bringen läßt. Auch sei darauf hingewiesen, daß der Druckfehler auf Seite 13 zweimal Aluminiumsulfid zu Aluminiumsulfid machte.

Dem sonst wohl gelungenen Werk möchte man eine gehörend weite Verbreitung wünschen. W. MEIER

Neue Zeitschrift. *Revista de Ciencia Aplicada*. Publicada por el Patronato Juan de la Cierva. Madrid. Vierteljahrsschrift für angewandte Wissenschaften. 1. Nummer Oktober 1947.

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

543.845. . . . *Die Bestimmung von Schwefel durch Verbrennen in einem vertikalen Rohr.* D. B. HAGERMAN, Anal. Chem. **19**, 381—3 (1947). — Es wird ein elektrischer Ofen beschrieben, in dem ein Verbrennungrohr aus rostfreiem Stahl vertikal eingesetzt ist. Dieses enthält eine Füllung aus porösem Material. Der Ofen wird auf 830 °C erhitzt. Die zu untersuchende organische Flüssigkeit läßt man langsam in das heiße Rohr tropfen und saugt die Verbrennungsgase durch ein Absorptionsgefäß, das eine 10-prozentige Lösung von 30prozentigem H₂O₂ enthält. Nach

der Verbrennung wird der Absorptionsflüssigkeit etwas Methylrot zugesetzt und mit 0,1N NaOH titriert. Der Apparat arbeitet während sechs Monaten ununterbrochen.

H. FORSTER

543.865 : 544.5 . . . *Neuere Beiträge zur Technik der Fraktionierung der Serumweißkörper.* W. BECK, Experientia **3**, 495—8 (1947). — Die neueren, so erfolgreichen Verfahren der Fraktionierung der Eiweißkörper des Bluteserums mit Hilfe der Elektrophorese (vgl. *Chimia* **2**, 25—35, 1948) bzw. der abgestuften Ausfällung durch verdünnten Alkohol (E. J. COHN und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc.

68, 495, 1946) haben die ältere Methode der Elektrodialyse (W. O. PAULI, *Helv. Chim. Acta* **25**, 137, 1942; J. DHERE, *Helv. Chim. Acta* **27**, 1079, 1944) etwas in den Hintergrund gedrängt. In allen Fällen, in denen man natives, d. h. unverdünntes Serum fraktionieren will und der Zusatz blutfremder Substanzen unerwünscht ist, ist aber die Elektrodialyse das gegebene Verfahren. Mit Hilfe besonders präparierter Diaphragmen gelingt es, damit Serum auf vorsichtige Weise völlig zu entsalzen, ohne daß dabei auch nur eine Spur Eiweiß ausfällt. Ein derartig erhaltenes, völlig elektrolytfreies Vollserum, das sich äußerlich durch nichts von unverändertem Serum unterscheidet, bleibt auch bei wochenlangem Aufbewahren im Eisschrank unter sterilen Bedingungen vollkommen unverändert.

CH. SCHWEIZER

545.1 : 546.621 *Ein neues Verfahren zur direkten Fällung von Aluminium in Gegenwart von Eisen.* H. N. WILSON, *Anal. Chim. Acta* **1**, 330—6 (1947). — Das Verfahren beruht darauf, daß Al als Benzoat ausgefällt wird, während das in der Lösung enthaltene Fe durch Zugabe von Thioglykolsäure zu zweiwertigem Fe reduziert und als Komplexverbindung in Lösung gehalten wird. Zweiwertige Metalle, Molybdat und Wolframat stören nicht, wohl aber Cr, V und Ti. Die Anwendbarkeit der Reaktion wird dadurch wohl eingeschränkt, aber die Methode mag gleichwohl in manchen Fällen gute Dienste leisten. Für die Arbeitsvorschrift sei auf die Originalarbeit verwiesen.

A. KOLLER

545.2 . . . : 546.16 . . . *Bestimmung von Fluorid-Ion durch Titration mit Aluminiumchlorid.* J. H. SAYLOR und M. E. LARKIN, *Anal. Chem.* **20**, 194—6 (1948). — Es wird ein Verfahren beschrieben zur Bestimmung von Fluorid-Ion durch Titration mit $AlCl_3$ -Lösung unter Verwendung von Eriochromcyanin als Indikator. Zur Prüfung des Verfahrens wurden Vergleichsanalysen mit reinen NaF-Lösungen durchgeführt, wobei F als Silicofluorwasserstoff abdestilliert wurde. Versuche zur konduktometrischen Bestimmung von Fluorid in alkoholischer Lösung durch Titration mit Thoriumnitrat-Lösung verliefen erfolglos, weil der Endpunkt nicht hinreichend scharf zu erkennen ist.

A. KOLLER

545.21 . . . : 546.621 *Azidimetrische Bestimmung von Aluminium.* A. H. BUSHEY, *Anal. Chem.* **20**, 169—72 (1948). — Eine alkalische Lösung, die etwa 0,2 g Al enthält, wird mit $BaCl_2$ versetzt zur Abscheidung von Carbonat; wenn nötig wird der Niederschlag abfiltriert. Die Al-Lösung wird sodann mit n-HCl auf pH 11 auf pH 3 titriert und noch ein geringer Überschuß an HCl zugesetzt, bis das Al-Hydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Hierauf gibt man KF-Lösung zu. Das Al wird als unlösliches K_3AlF_6 abgeschieden. Hernach wird mit n-NaOH zurücktitriert bis zur bleibenden Rotfärbung von Phenolphthalein. Der Verbrauch an n-HCl, vermindert um den Verbrauch an n-NaOH, entspricht der bei der Reaktion umgesetzten Al-Menge.

A. KOLLER

545.37 . . . : 546.3 . . . *Polarographische Bestimmung von Natrium oder Kalium in verschiedenen Materialien.* J. R. WEAVER und L. LYKKE, *Anal. Chem.* **19**, 372—6 (1947). — Die rasche polarographische Bestimmung von Na oder K in Na-Salzen, Al_2O_3 , $Al_2O_3 + SiO_2$, Fe_2O_3 , Ca-Salzen, Cu-Salzen und organischem Material wird beschrieben. Als Träger-Elektrolyt wird eine wässrige Lösung von $N(C_2H_5)_4OH$ verwendet. Für Proben mit einem Gehalt an Na von 0,001 bis 0,3 % ist die Genauigkeit innerhalb 3 % und die Präzision besser als ± 3 % des Mittelwertes. Die Bestimmung von Na und K zusammen ist nur möglich, wenn das Verhältnis Na : K bekannt ist.

H. FORSTER

545.728 . . . *Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft unter Verwendung von rotem Quecksilberoxyd.* J. D. MCCUI-

LOUGH, R. A. CRANE und A. O. BECKMAN, *Anal. Chem.* **19**, 999—1002 (1947). — Es wird eine neue Laboratoriumsmethode zur Bestimmung von CO in Luft beschrieben. Sie beruht auf der Reduktion von HgO durch CO bei 175 ° C bis 200 ° C. Der Gewichtsverlust, den das mit granuliertem HgO beschickte Reaktionsrohr durch Bildung von Hg-Gas und CO_2 -Gas beim Durchleiten der Probe erleidet, entspricht ihrem CO-Gehalt. Bei Gegenwart von H_2 wird die Temperatur auf 175 ° C gehalten. Methan reagiert nicht, ungesättigte wie auch gesättigte Kohlenwasserstoffe sowie aromatische Verbindungen werden durch Absorptionskohle, Wasserdampf durch $CaCl_2$ und Mg-Perchlorat zurückgehalten. Die Methode soll genauer sein als alle bisher beschriebenen Verfahren.

H. FORSTER

545.81 . . . : 546.16 *Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Fluor-Ion in Gegenwart von Phosphaten.* D. MONNIER, R. VAUCHER und P. WENGER, *Helv. Chim. Acta* **31**, 929—32 (1948). — Eine neue — im Vergleich zu den umständlichen Destillationsverfahren — einfach und rasch durchführbare Methode zur Bestimmung geringer Mengen von F beruht auf der Entfärbung der gelben Peroxytitan-säure ($TiCl_3$ mit H_2O_2) durch Komplexbildung von Ti und F. Für die Messungen eignet sich das elektrische SPEKKER-HILGER-Absorptiometer mit Filtern H503 und Iford 601. Die Reaktion wird nicht beeinflusst durch Anwesenheit von Phosphaten. Als Beispiel für die Anwendung des neuen Verfahrens wird die F-Bestimmung in Zahnbein und Zahnschmelz beschrieben.

A. KOLLER

658.562 . . . *Kontrolle der Genauigkeit und Präzision industrieller Tests und Analysen.* J. A. MITCHELL, *Anal. Chem.* **19**, 961—7 (1947). — Der Verfasser zeigt ausführlich am Beispiel der Viskositätsbestimmungen von Celluloseacetat, wie durch Kontrollkarten (Chimia **2**, 64, 1948) die Fabrikation eines chemischen Produktes überwacht werden kann. Statistische Methoden erweisen sich immer mehr als äußerst nützliche Werkzeuge für die Fabrikationskontrolle. Durch Anwendung der Kontrollkarten-Methode auf Standardmuster und auf Produktionsproben können Genauigkeit, Präzision und Zuverlässigkeit der Kontrollmethoden festgestellt werden. Die statistische Auswertung des Zahlenmaterials zeigt, ob der Test für den vorgesehenen Zweck genau genug ist oder ob er unter verschiedenen Bedingungen und zu verschiedenen Zeiten versagen kann. Zusammen mit der Fabrikationskontrolle können sehr frühzeitig Abnormalitäten in der Fabrikation festgestellt und deren Ursachen eruiert werden. Mit der Methode der Kontrollkarten läßt sich auch die Zuverlässigkeit von in verschiedenen Laboratorien erhaltenen Analysenresultaten überprüfen.

H. FORSTER

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.067 . . . *Technische Anwendungen von mit Diatomeenerde gefüllten Filtern.* E. G. KOMINEK, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1413—9 (1947). — Filtrieren mit Kieselgurfiltern kommt zwar teurer zu stehen als mit Sandfiltern, doch wird man in manchen Fällen Kieselgur vorziehen, namentlich wenn man den geringeren Platzbedarf und das geringere Gewicht der Kieselgurfilter in Betracht zieht, sowie auch die bessere Filterwirkung und die einfachere Handhabung.

CH. SCHWEIZER

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.63 . . . *Stabilisierter roter Phosphor.* M. S. SILVERSTEIN und drei Mitarbeiter, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 301—3 (1948). — Die leichte Oxydierbarkeit des roten oder «amorphen» P, der er seine Verwendung als Brandstoff verdankt, kann durch Entfernen der kleinsten Teilchen (Herabsetzen der

Oberfläche) und der namentlich an der Oberfläche vorkommenden Fe- und Cu-Verunreinigungen (welche die Oxydation beschleunigen) herabgesetzt werden. Durch Zusatz von wasserhaltigem Al₂O₃ (bis zu 7 %) wird die Oxydation weiter gehemmt, so daß ein praktisch an der Luft haltbares Produkt entsteht.
CH. SCHWEIZER

662.1/5... *Kraftpatronen*. Times Rev. Ind. 2, Nr. 15 (1948). — Kraftpatronen finden dort Verwendung, wo für kurze Zeit ein großer Kraftbedarf erforderlich ist, wie z. B. beim Anlassen von Motoren. Je nach Formgebung kann die Energie innerhalb eines Bruchteils von einer Sekunde oder innerhalb einer Minute oder mehr freigegeben werden. Für schnelle Wirkung ist der Sprengstoff auf engem Raume angehäuft. Für langsame Wirkung ist er in Stäbchen angeordnet, die, ähnlich wie Zigaretten mit Papier, mit einer indifferenten Schicht umwickelt sind.
CH. SCHWEIZER

Metallurgie / Métallurgie

669.01... *Eine Methode zur Metallgewinnung II*. R. LAUTIE, A. MOUTER, Bull. Soc. Chim. France 881—3 (1947); Ref. Chem. Abstr. 42, 852 (1948). — Die Verwendung von CaC₂ als Reduktionsmittel (vgl. Chimia 2, 17, 1948) wird auf die Gewinnung von Metallen aus Fluoriden, Oxyden, Sulfiden, Silikaten und kalzinierten Carbonaten und Sulfaten ausgedehnt. Sulfate, welche, wie BaSO₄, der Kalzination widerstehen, werden zu Sulfiden, Arsenate zu As und Phosphate zu Phosphiden reduziert. Wenn es sich um ein flüchtiges Metall handelt, so kann es in hochgereinigtem Zustand auch aus einem komplexen Gemisch erhalten werden. So ergibt die Reduktion von Be- und Mg-Mineralien im Vakuum hochgereinigte Metalle mit einer Ausbeute von über 80 %. Nichtflüchtige Metalle werden nicht in reinem Zustand erhalten, wenn sie nach dieser Methode hergestellt werden, doch können die Verunreinigungen weitgehend beseitigt werden, wenn die Reduktion in einem Strom von H, CO, NH₃, CH₄ sowie von andern künstlichen oder natürlichen Gasen ausgeführt wird. Auf diese Weise kann Fe, das als Verunreinigung nur C enthält, aus reinem Fe₂O₃ erhalten werden.
E. J. KING / CH. SCHWEIZER

669.01... *Erzeugung und Verwendung reiner Metalle*. K. GIESEN, Technik 2, 393—8 (1947); Ref. Chem. Abstr. 42, 852 (1948). — Der Einfluß des Reinheitsgrades wird anhand der neuesten Untersuchungen über den Schmelzpunkt, das Zustandsdiagramm und die Wärmebildung von metallischen Legierungen besprochen. Reinste Metalle können durch Reduktion in Gasen (H, CO), Reduktion durch unedle Metalle (Mg, Ca, Al, Si), Reduktion durch C, durch elektrolytische Reduktion oder durch thermische Desintegration erhalten werden. Es werden Laboratoriums- und technische Methoden für diese Arten von Reduktion beschrieben. Die erzielbaren Reinheitsgrade sind folgende:

Metall	Gewinnungsmethode	Raffinierungsmethode	Reinheitsgrad
Pb	thermisch	thermisch	99,99 %
Pb	thermisch	elektrolytisch	99,999 %
Cu	thermisch	elektrolytisch	99,99 %
Ni	mit C		99,99 %
Zn	elektrolytisch		99,999 %
Zn	thermisch	Destillation	99,997 %
Fe	mit C		99,985 %
Al	elektrolytisch	elektrolytisch	99,998 %

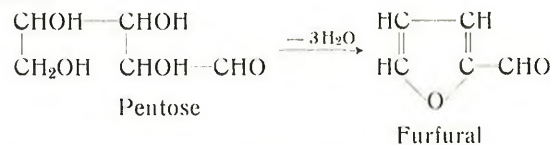
Verunreinigungen beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit, die thermische Leitfähigkeit, die Korrosionsbeständigkeit und die magnetischen Eigenschaften der Metalle. Es

werden verschiedene Diagramme gegeben. Reinstes Pb ist besonders korrosionsbeständig gegen heiße H₂SO₄. Reinstes Ni wird in der Hochvakuumtechnik, als Katalysator in der organischen Chemie, zum Überziehen von Stahl und zur Herstellung poröser Körper für die Filtration alkalischer Lösungen und von Laugen verwendet. Reinstes Eisen bildet den Kern von Telefon- und Radiospulen. Reinstes Zn wird namentlich auf Zn-Legierungen verarbeitet. Reinstes Al wird bekanntlich wegen seiner Korrosionsbeständigkeit, seiner ausgezeichneten Dehnbarkeit und seinem starken Reflexionsvermögen verwendet.
M. HARTENHEIM / CH. SCHWEIZER

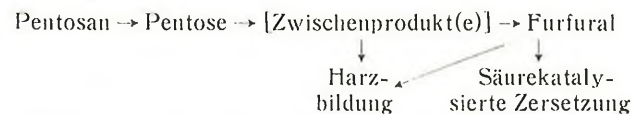
669.29... *Titan und Zirkon, Aussichten für ihre technische Verwertung*. W. H. WAGGAMAN, E. A. GEE, Chem. Eng. News 26, 377—81 (1948). — Gewisse sogenannte seltene Metalle verdienen diese Bezeichnung nicht wegen ihres seltenen Vorkommens in der Natur, sondern weil sie wegen ihrer kostspieligen Herstellung nur in geringen Mengen erzeugt werden. Zu diesen gehören Ti und Zr. Ti ist das viert häufigste (nach Al, Fe und Mg) in der Erdkruste vorkommende Metall. Zr, das nicht so häufig vorkommt wie Ti, Mn und Cr, findet man jedoch in größeren Mengen, als Cu, Pb und Zn zusammen. Beide Metalle erhält man durch Reduktion ihrer Chloride mit einem reaktionsfähigeren Element (Mg, bei Ti auch Na). Obschon die Herstellungsverfahren weitgehend verbessert worden sind, müssen noch weitere Verbesserungen und Vereinfachungen erzielt werden, bevor der Preis dieser Metalle ihre weitere Verwendung für technische Zwecke erlaubt. Daran wären z. B. die USA interessiert, wo diese beiden Elemente häufig vorkommen.
CH. SCHWEIZER

**Allgemeine organische Industrien
Industries organiques générales**

661.727... *Furfural, Bildung und Eigenschaften*. A. P. DUNLOP, Ind. Eng. Chem. 40, 204—9 (1948). — Furfural entsteht bekanntlich bei der Hydrolyse von Pentosen durch Säuren:



Als technische Ausgangsmaterialien werden die pentosanhaltigen Maiskolben, Haferhülsen, Leinsamenhülsen oder Reishülsen verwendet. Eine vereinfachte Übersicht über das Verfahren gibt folgendes Schema:

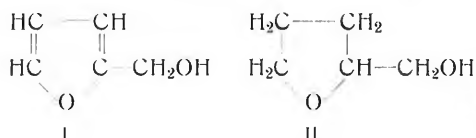


Pentosan wird also zuerst zu Pentose hydrolysiert, welche dann in zwei oder mehr Stufen in Furfural übergeht. Um Verluste an Furfural durch Verharzung oder säurekatalytische Zersetzung zu vermeiden, soll das Furfural möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dies wird gegenwärtig durch möglichst rasche Dampfdestillation zu erreichen gesucht, wirtschaftliche Erwägungen beschränken aber die Menge des zu verwendenden Dampfes. Furfural stellt heute den billigsten, in technischen Mengen erhältlichen, reinen Aldehyd dar. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit von hoher Stabilität. Zu den Eigenschaften, die er mit andern Aldehyden gemeinsam hat, kommt noch das charakteristische Verhalten hinzu, welches den ungesättigten Furanring charakterisiert.

Dementsprechend ist seine Bedeutung als chemisches Zwischenprodukt in stetem Steigen begriffen. Auch seine physikalischen Eigenschaften, namentlich seine allgemeine und differentielle Lösungsbeziehung, seine netzenden Eigenschaften und andere erlauben eine mannigfaltige technische Verwendung.

CH. SCHWEIZER

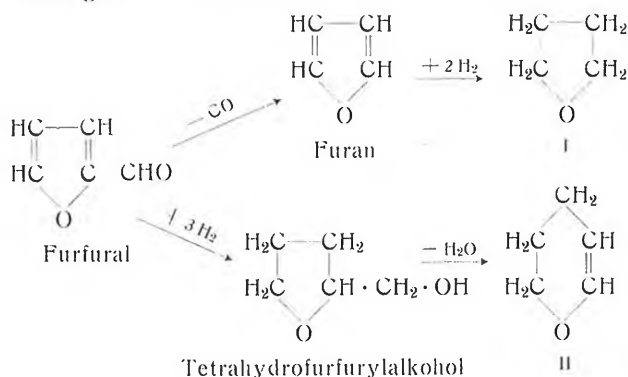
661.727... *Katalytische Hydrierung von Furanverbindungen*. B. H. WOJCIK, Ind. Eng. Chem. **40**, 210—6 (1948). — Furan und Furfural sind sehr reaktionsfähige Produkte. Schon ein teilweiser Überblick über die Literatur läßt erkennen, daß auch durch Wasserstoffanlagerung eine große Anzahl von interessanten Derivaten erhalten werden kann. Es werden hier im besondern der Furfuryl- (I) und der Tetrahydrofurfurylalkohol (II) besprochen. Beide sind bei



gewöhnlicher Temperatur flüssig. I ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Nitrocellulose, Farbstoffe, künstliche und natürliche Harze und viele andere organische Substanzen. Er ist mischbar mit Alkohol, Chloroform, Äther, aus Kohlenleer gewonnenen Lösungsmitteln und den meisten andern nichtparaffinischen Lösungsmitteln. Das H-Atom in 5-Stellung ist sehr reaktionsfähig in saurem Medium, wodurch verschiedene der gewöhnlichen Alkoholreaktionen kompliziert werden. Basische Substanzen setzen die Labilität dieses H-Atoms herab. Eine Reihe wichtiger Verwendungen des Furfurylalkohols beruhen auf seiner leichten Verharzungsfähigkeit unter der Einwirkung von Säuren. Die dem Alkohol I entsprechende Carbonsäure ist eine feste, ziemlich stabile Substanz, die in heißem Wasser, in Äthanol, in Äther und ein wenig in kaltem Wasser löslich ist. Unlöslich ist sie in Paraffinkohlenwasserstoffen. Ihre Ester finden in einer größeren Anzahl von Reaktionen Verwendung. II ist ein Dispergierungsmittel für Chlor kautschuk, Vinylharz, Nitrocellulose, Schellack, Colophonium und Gummiester. Er ist mischbar mit Leinsamen- und Sojabohnenöl, Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Er eignet sich sehr gut zum Lösen von Farbstoffen. II zeigt die üblichen Reaktionen eines primären Alkohols, der Ring ergibt die erwarteten charakteristischen Eigenschaften eines gesättigten zyklischen Äthers.

CH. SCHWEIZER

661.727... *Chemische Zwischenprodukte aus Furfural*. O. W. CASS, Ind. Eng. Chem. **40**, 216—9 (1948). — Aus Furfural können Tetrahydrofuran (I) und Dihydropyran (II) wie folgt erhalten werden:

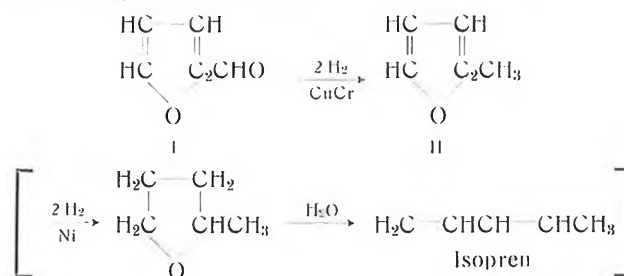


I kann zu Butanol reduziert, zu Butyrolacton oder Bernsteinsäure oxydiert, zu Butadien dehydriert, zu einem aktiven Dichlorid chloriert werden und reagiert mit einer

großen Anzahl von Reagenzien unter Spaltung der Ätherbindung und Bildung von 1,4-Derivaten von n-Butan, wie Chlorhydrin, Dichlorid und Ester von 1,4-Butandiol, unter andern Bedingungen auch von Polymeren und Kondensationsprodukten dieses Diols. II, das eine aktive Doppelbindung enthält, bildet Additionsprodukte mit H_2 , H_2O , Cl , HCl , Hypochloriten, Phosgen, Alkoholen, Glykolen und organischen Säuren. Es kann auch zu einer Reihe von Produkten polymerisiert werden, die zwischen einem viskosen Sirup und einem harten, brüchigen Harz liegen. Ebenso wie I und II selbst, ist auch eine ganze Anzahl der daraus hergestellten Produkte als chemische Zwischenprodukte bedeutsam.

CH. SCHWEIZER

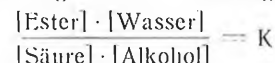
661.727... *Gewinnung von 2-Methylfuran aus Furfural durch Hydrierung in der Dampfphase*. L. W. BURBETTE und drei Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 502—5 (1948). — Das für die Herstellung künstlichen Kautschuks verwertbare 2-Methylfuran (II) kann durch Anlagerung von H_2 an Furfural (I) gewonnen werden:



Ein Cu-Cr-Katalysator mit Holzkohle als Träger ergab die besten Resultate. Die Reaktion wurde bei einem Wasserstoffdruck von 1 Atm und bei einer Temperatur von 200 bis 230° C durchgeführt.

CH. SCHWEIZER

661.73... *Grundlagen der modernen technischen Veresterungsverfahren*. A. SMOLA, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. **2**, 10—6 (1948). — Die Ester organischer Säuren haben in letzter Zeit namentlich als Lösungs- und Weichmachungsmittel bedeutenden Absatz gefunden. Das Gleichgewicht ihrer Bildung läßt sich wie folgt ausdrücken:



Danach kann also die Esterausbeute erhöht werden, wenn man mit einem Überschuß an Alkohol oder an Säure arbeitet, oder wenn man große Mengen an H_2SO_4 anwendet, um das Reaktionswasser zu binden (falls keine störenden Nebenreaktionen eintreten). Ob Säure oder Alkohol im Überschuß angewendet wird, ist durch die relativen Kosten und die Art der Wiedergewinnung des nach der Veresterung verbleibenden Überschusses bestimmt. So wird man bei der Gewinnung von Äthylacetat den relativ billigen Äthylalkohol im Überschuß verwenden, dagegen bei der Veresterung eines teureren Alkohols mit Essigsäure mit einem Säureüberschuß arbeiten. Es muß jedoch bedacht werden, daß ein Überschuß an einer Komponente die Abscheidung und Reinigung des Esters erschweren kann. Die modernen Veresterungsverfahren laufen alle darauf hinaus, daß der gebildete Ester oder das gebildete Reaktionswasser oder beide zusammen aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Es werden technische Verfahren für die Gewinnung von Äthylacetat, Amylacetat und Äthylacetat beschrieben.

CH. SCHWEIZER

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

667.1... *Über die Veränderung spinmattierter Viscosekunstseide bei der Belichtung*. W. SCHAEPLI, Textil-Rdsch.

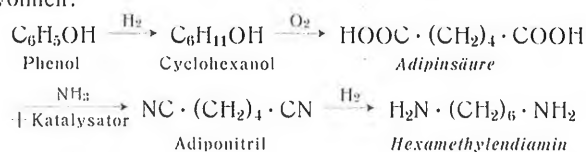
2, 363—70, 412—7, 443—50 (1947), 3, 9—19 (1948). — Die mit Mattierungsmitteln (z. B. ZnO, ZnS, TiO₂, BaSO₄, Talk, Kieselsäure) behandelten Kunstseiden erwiesen sich als beinahe doppelt so lichtempfindlich wie unbehandelte Kunstseide (Glanzkunstseide) oder Baumwolle. Die Schädigung besteht in einer Verminderung der Festigkeitseigenschaften, welche auf dem Abbau der Cellulose beruht und namentlich beim Waschprozeß zum Vorschein kommt. Die Schädigung durch das Mattierungsmittel wird nicht in erster Linie durch dessen chemische Zusammensetzung bedingt, sondern durch sein Streuvermögen, auf dem auch der Matteffekt beruht. Für das Zustandekommen der Schädigung ist Feuchtigkeit notwendig; beim Belichten in trockener Atmosphäre (CaCl₂) wird Mattviscosekunstseide kaum geschädigt. Von den als lichtschützend bekannten untersuchten Mineralsalzen wirkte Manganacetat weitaus am besten. Mit zunehmender Belichtungszeit werden die zweiwertigen Mangansalze in den vierwertigen Zustand oxydiert und die Garne dadurch braun gefärbt. Tinopal BV Geigy (s. *Chimia* 1, 168, 1947) verändert die Lichtempfindlichkeit mattierter Kunstseide nicht. CH. SCHWEIZER

667.16... *Kunstharzappreturen mit besonderer Berücksichtigung der Harzemulsionen*. P. WENGRAF, *Textil-Rdsch.* 3, 1—9, 42—7, 79—83 (1948). — Während früher die Appretur hauptsächlich dazu diente, ein gefälligeres Aussehen und eine Beschwerung zu erzielen, wird mit den modernen Ausrüstungsmitteln auch eine Verbesserung des Gebrauchswertes (z. B. Knitterfrei-, Schrumpffrei-, Schiebefest-, Abstoßend-, Zugfestmachen) erhalten. Solche Ausrüstungsmittel können polare Verbindungen von Fettsäuren (anionische oder kationische) oder Kunstharze sein. Diese werden in vorliegendem Patentbericht besprochen. Aus dem Bericht geht hervor, daß die Verwendung von Acryl- und Vinylharzen, besonders in Emulsionen, für Appretur-zwecke zunimmt und die der andern Harze übertrifft. Auf dem Gebiet der härtbaren Harze haben die Triazin- (besonders die Melamin-) kondensate (vgl. *Chimia* 1, 168, 1947) eine wichtige Stellung neben den ursprünglich allein verwendeten Harnstoffharzen eingenommen. Diese beiden Kondensatgattungen werden in zunehmendem Maße modifiziert, d. h. mit langkettigen Verbindungen (meist höheren Fettsäuren oder Fettalkoholen) kombiniert, um einen Wasserabstoßungseffekt zu erzielen und diesen permanent zu gestalten. Alkydharze sind bis jetzt in der Textiltechnik nur in Mischungen mit anderen Kondensaten in Verwendung. Die Modifikation der verschiedenen Harzappreturen gestattet es, den Appretureffekt in jedem gewünschten Maß zu beeinflussen. CH. SCHWEIZER

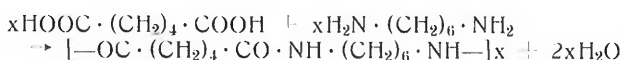
667.16... *Die Verbesserung der Eigenschaften von Fasern und Färbungen unter Verwendung von hydrophoben Melamin-Formaldehyd-Verbindungen*. A. LANDOLT, *Textil-Rdsch.* 3, 108—14, 152—9 (1948). — Auf Cellulose-Textilfasern kann mit geeigneten hydrophoben Melamin-Formaldehyd-Harzen nicht nur die Chlorechtheit von Färbungen (s. *Chimia* 1, 168, 1947) erhöht werden, sondern auch die Quellfestigkeit, Naßreißfestigkeit und Wetterbeständigkeit. Ferner können Immuneffekte, Verbesserung der Licht- und Wetterechtheit von Küpenfärbungen sowie der Schrumpffestigkeit von Wollgeweben erzielt werden. Es wird die Annahme erwogen, daß die Herabsetzung der Quellfähigkeit auf einer Quervernetzung der Cellulosehauptvalenzen durch die in die Faserhohlräume eingedrungenen Harzteilchen beruhen könnte. CH. SCHWEIZER

667.47... *Nylon aus Furfural*. *Times Rev. Ind.* 2, Nr. 17, 25 (1948). — Die Polyamidfaser «Nylon» stellt bekanntlich das polymerisierte Kondensationsprodukt von Adipinsäure und Hexamethylendiamin dar. Diese beiden Zwischenpro-

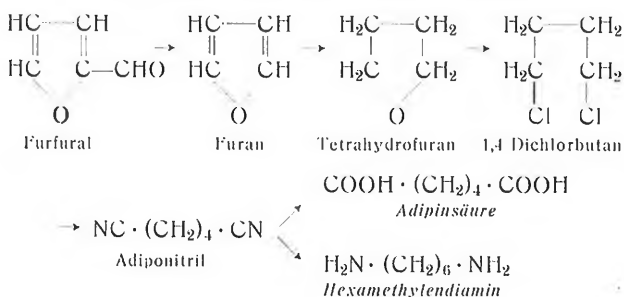
dukte wurden bisher aus Phenol in folgender Weise gewonnen:



Die Bildung von Nylon findet dann nach folgendem Schema statt:



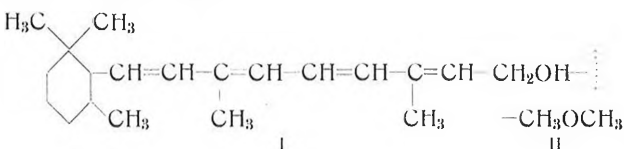
Es wird nun mitgeteilt, daß man die beiden Zwischenprodukte anstatt aus Phenol in vorteilhafter Weise auch aus dem aus pentosehaltigen Pflanzenabfällen gewonnenen Furfural (s. *Chimia* 2, 165, 1948) wie folgt erhalten kann:



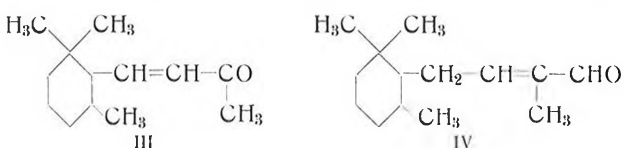
CH. SCHWEIZER

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.3... : 577.16... *Synthese des Vitamins A*. G. ISLER, W. HUBER, A. RONCO und M. KOFLER, *Helv. Chim. Acta* 30, 1911—27 (1947). — Die Konstitution des aus Fischleberölen isolierten und für das Wachstum, das Sehvermögen und für die normale Entwicklung von Haut und Schleimhäuten unentbehrlichen Vitamins A wurde bekanntlich von KARRER und Mitarbeitern (*Helv. Chim. Acta* 16, 557, 1933) aufgeklärt. In Fischleberölen kommt es teils als freier Alkohol (I) und teils als Ester (II) vor.



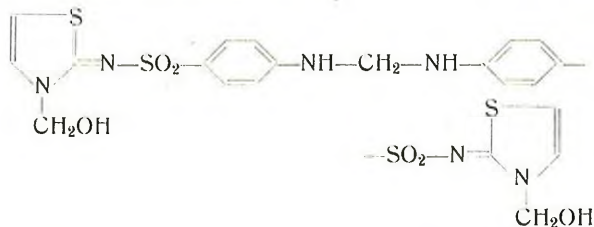
Bereits früher wurde der Methylester (II) hergestellt, ausgehend von β -Ionon (III), dem bekannten Zwischenprodukt



der Riechstoffindustrie, dessen Konfiguration man in der linken Hälfte der Vitamin-A-Formel erkennt. Dabei wird β -Ionon C₁₃H₂₀O (III) in den β -Aldehyd C₁₄H₂₂O (IV) übergeführt und dieser mit dem Methyläther einer 6gliedrigen Kohlenstoffkette, dem 1-Methoxy-3-methyl-pentenin, verknüpft. In der vorliegenden Arbeit wird nun auch die Synthese des Vitamin-A-Alkohols nach dem gleichen Aufbauprinzip beschrieben (vgl. auch *Chimia* 1, 203, 1947).

CH. SCHWEIZER

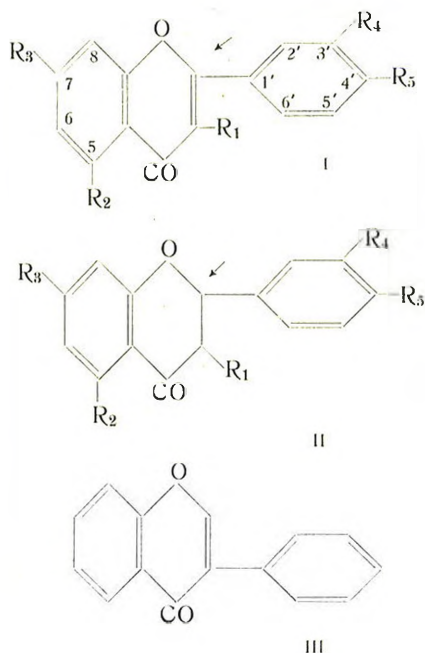
615.31... *Über ein Formaldehydpräparat des Sulfathiazols*. J. DRUEY, Helv. Chim. Acta **31**, 179—83 (1948). — Die meisten therapeutisch verwendeten Sulfanilamide (vgl. *Chimia* **1**, 170, 1947) werden vom Organismus rasch resorbiert und ausgeschieden. Es wurde nun aus 2 Mol Sulfathiazol mit 3 Mol Formaldehyd unter Austritt von 1 Mol Wasser ein Sulfathiazol-Formaldehydpräparat erhalten, das im Organismus festgehalten wird und den wirksamen Grundkörper nur langsam wieder freigibt. Es besitzt wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel:



Das demnächst unter dem Namen «Formo-Cibazol» in den Handel gelangende Produkt soll sowohl im Darm als auch auf Wunden oder parenteral als Depot appliziert gut desinfizierend wirken. An der antiseptischen Wirkung dürfte vielleicht auch der gleichzeitig neben Sulfathiazol wieder freiwerdende Formaldehyd beteiligt sein.

CH. SCHWEIZER

615.32... *Biologische und medizinische Bedeutung der Flavone*. E. STEINEGGER, Pharm. Acta Helv. **23**, 70—81 (1948). — Die nach ihrer gelben Farbe als Flavone bezeichneten Substanzen sind bekanntlich in der Natur weit verbreitet und finden sich meist in Blüten und Blättern, aber auch etwa in Früchten, Wurzeln und im Holz. Chemisch unterscheidet man die eigentliche Gruppe der Flavone (I), der Flavonole (II $R_1 = OH$), der Flavanone (III), der 3-Oxyflavanone (II $R_1 = OH$) und der Isoflavone (III).



Es wird namentlich ihre Anwendung zur Behandlung von Hämorrhagien besprochen, die mit erhöhter Kapillarbrüchigkeit und Permeabilität verbunden sind. Hierher gehören die aus Zitronensaft und Paprika isolierte Substanz, die Vitamin P (wegen ihres Einflusses auf die Permeabili-

tät) oder Citrin (weil aus Zitronen gewonnen) genannt wird, sowie das verbreitetste Quercetinglykosid Rutin, das zuerst in den Blättern der Gartenraute entdeckt wurde und das man heute aus den Blättern des Buchweizens gewinnt. Flavone haben auch eine diuretische Wirkung. Aus *Crocus*-Narben wurden Stoffe isoliert, die die Beweglichkeit und die Kopulation der Grünalge *Chlamydomonas eugametos* beeinflussen.

CH. SCHWEIZER

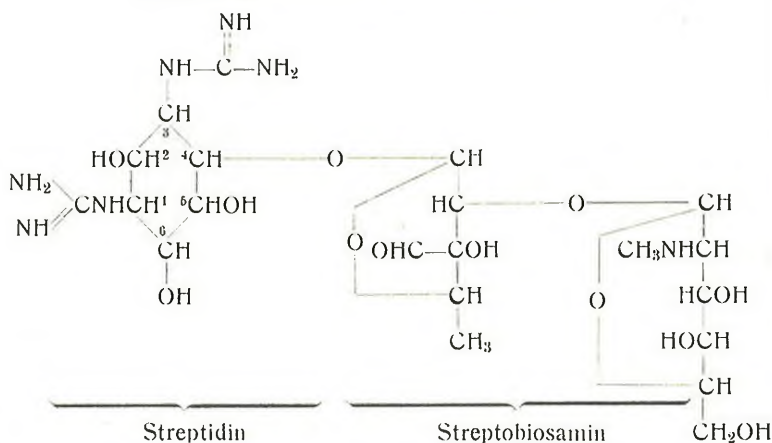
615.361... *Phytosterine aus Tallölpech*. T. ENKVIST, Svensk Pappers Tidning **15**, 351—3 (1947). — Es wird neuerdings zur Synthese von Sexualhormonen verwendet. Probe ergab bis 9% digitoninfällbare Sterine. Beim langsamen Erwärmen von rohem Tallöl wurde der größte Anteil der Sterine schon bei 100° C verestert. Die Ester wurden bei 270° C zum größten Teil zerstört.

A. KÜNG

615.361... *Die therapeutische Bedeutung des Cytochrom C*. A. BENKÖ, Schweiz. med. Wschr. **78**, 182—4 (1948). — Die aerobe Atmung der tierischen Zelle stellt bekanntlich eine Kette von Fermentreaktionen dar. Von den daran beteiligten Enzymen sind bisher das Fermenthäm (WARBURG), die Cytochrome A, B und C (KEILIN), das Zwischenferment, das Gelbferment sowie die Dehydrogenase bekannt. Von diesen gehören die ersten vier zur Hämingruppe, sind also mit Hämoglobin, Myoglobin, Katalase und Peroxydase verwandt (vgl. *Chimia* **1**, 255, 1947). Nach KEILIN ist im atmenden Gewebe die Stärke der Atmung dem Cytochromgehalt parallel. Von den Geweben im allgemeinen hat der Herzmuskel den größten Cytochromgehalt. Das Cytochrom C ist auch klinisch ein wirksamer Stoff. In der Literatur wurde es in Fällen von Herzkrankheiten sowie bei Leukämien, wo es die Zahl der weißen Blutkörperchen beeinflusst, als wirksam beschrieben. Es wird nun festgestellt, daß es auch bei durch Phenylhydrazin verursachten Anämien wirksam ist.

CH. SCHWEIZER

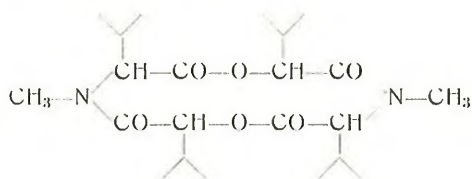
615.372... *Die Position der Bindung zwischen Streptobiosamin und Streptidin im Streptomycin*. A. KUEHL und vier Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1234 (1947). Aus einer Serie von Abbaureaktionen wurde die Bindung zwischen Streptobiosamin und Streptidin (vgl. *Chimia* **2**, 65, 1948) im Streptomycin ermittelt. Für Streptomycin wird folgende Strukturformel vorgeschlagen:



A. MOLINARI

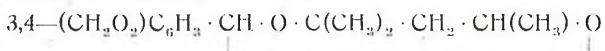
615.372... *Über die Konstitution von Enniatin B*. Pl. A. PLATTNER, U. NAGER, Helv. Chim. Acta **31**, 665—71 (1948). — Von den aus *Fusarium orthoceras* var. *enniaticus* (s. *Chimia* **1**, 186, 1947) isolierten, gegen Tuberkelbazillen wirksamen Antibiotika konnte für Enniatin B (s. *Chimia* **1**, 233,

1947) folgende Struktur einer zyklischen Verbindung mit 12 Ringgliedern ermittelt werden:



Derartige Verbindungstypen dürften bis jetzt weder in der Natur aufgefunden noch synthetisch hergestellt worden sein.
CH. SCHWEIZER

615.778... Die insektizide Wirkung auf Hausfliegen von zyklischen Acetalen, die das 3,4-Methyldioxyphenylradikal enthalten. E. A. PRILL, A. HARTZELL und J. M. ARTHUR, Contr. Boyce Thompson Inst. 14, 397—403 (1947), nach Chem. Abstr. 41, 7040—1 (1947). — Von 17 untersuchten Substanzen, die 3,4-(CH₂O)₂C₆H₃ an ein zyklisches Acetal gebunden enthalten, erwies sich



als am stärksten wirksam gegen Hausfliegen. In Konzentrationen von 0,25—2,0 g in 100 cm³ wurden in 24 Stunden 46—99 % der Fliegen abgetötet. Im offiziellen Vergleichstest mit 0,1 g Pyrethrin in 100 cm³ wurden 46—48 % vernichtet. Als Lösungsmittel diente ein gereinigtes Petroleumdestillat oder ein Gemisch von diesem Destillat mit Aceton.
CH. SCHWEIZER

615.78... Die modernen Methoden der Narkose. W. HÜGIN, Therap. Umsch. 4, 99 (1947); Ref. Schweiz. Apotheker-Ztg. 86, 189—91 (1948). — Für die Narkosevorbereitung (um den Patienten zu beruhigen und die Schmerzschwelle zu erhöhen) werden Sedativa (Morphin-Belladonna-Präparate, Barbitursäurederivate) verabreicht. Die wichtigsten heute verwendeten Narkosemittel sind: 1. Äther (C₂H₅—O—C₂H₅), der wegen seiner großen Sicherheit, geringen Toxizität, Ökonomie und einfachen Anwendung das Standardmittel ist (die unangenehme Einleitungsphase kann durch eine Vorbehandlung, z. B. mit N₂O-O₂, überwunden werden); 2. Divinyläther (Vinethen, CH₂=CH—O—CH=CH₂), der noch flüchtiger als Äther ist und für kurze Eingriffe, namentlich bei Kindern, verwendet wird; 3. Stickoxydul (Lachgas, N₂O), das mit 20 % O₂ für leichte Narkosen in der kleinen Chirurgie, zur Einleitung der Äthernarkose (wie bereits erwähnt) oder in Kombination mit Barbituratnarkose gegeben wird; 4. Äthylen (CH₂=CH₂), das mit N₂O verwendet wird; 5. Cyclopropan (CH₂—CH₂), das im Gegensatz zu den andern Gasnarkotika Zugaben von bis zu 80 % O₂ ermöglicht (da es keinen Einfluß auf Stoffwechselfvorgänge hat, ist es das Mittel der Wahl bei Diabetikern; es wirkt toxisch auf das Herz und ist bei Thyreotoxikosen unbrauchbar); 6. Pentothal, das in den USA fast ausschließlich für die intravenöse Barbituratnarkose verwendet wird (es eignet sich nur für kurze Narkosen, auch darf kein Morphin vorausgegeben werden, sondern N₂O und Atropin); 7. Curare (s. Chinin 1, 66, 232, 233, 1947; 2, 65, 1948), welches kein eigentliches Anästhetikum ist, jedoch ein wertvolles Hilfsmittel, um eine gute Muskelerlaffung zu erzielen. In einem weiteren Kapitel werden die Lokalanästhesien besprochen; trotz der großen Zahl der hierfür bestimmten neuen Mittel wird man meistens bei dem am wenigsten toxischen Procain verbleiben.

TH. HÖRLER / CH. SCHWEIZER

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678... Einheimische natürliche Kautschuke. F. E. CLARK, Chem. Eng. News 26, 926—9 (1948). — Alle natürlichen Kautschukarten sind bekanntlich Hochpolymere des Isoprens. Im rohen Heveakautschuk sind etwa 90—93 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe («Kautschukkohlenwasserstoffe»), 3—4 % Eiweiß, 4—7 % «Harz» und Spuren anderer Bestandteile, wie Mn, Cu und Fe, enthalten. Die acetone-lösliche Fraktion, das «Harz», enthält Antioxydationsmittel, welche, mit Ausnahme eines leichten Hartwerdens, dem Kautschuk seine äußeren physikalischen Eigenschaften während etwa 25 Jahren erhalten. Dadurch unterscheidet sich der Heveakautschuk von den andern natürlichen Kautschukarten. Diese kommen in vielen Pflanzen vor, von denen namentlich die folgenden in letzter Zeit studiert wurden:

	% «Kautschukkohlenwasserstoffe» in der Pflanze
Guayul (<i>Parthenium argentatum</i>)	7—20
<i>Cryptostegia</i> (<i>Cr. grandiflora</i>)	4 (Blätter)
Koksaghis (<i>Taraxacum kok-saghis</i>)	5—10 (Wurzeln)
Goldrute (<i>Solidago leavenworthii</i>)	4—7 (Blätter)
Syrisches Schwalbenkraut, Seidenpflanze (<i>Asclepias syriaca</i>)	< 1,55
Pinguay (<i>Applopappus</i>)	?
Kaninchenstrauch (<i>Chrysothamnus nauseosus</i>)	< 2,5

Solange Heveakautschuk zugänglich ist, spielen die andern Kautschukquellen, namentlich vom wirtschaftlichen, aber auch vom qualitativen (vielleicht mit Ausnahme des Guayulstrauches, vgl. nächstes Referat) Standpunkt, kaum eine Rolle. Mit diesen in gemäßigtem Klima wachsenden Pflanzen aber im Hinblick auf Kriegzeiten weitere Versuche gemacht werden, namentlich mit Guayul, Koksaghis und *Cryptostegia*.
CH. SCHWEIZER

678... Kautschuk aus der Guayulpflanze. M. S. NISHIMURA, F. N. HIROSAWA und R. EMERSON, Ind. Eng. Chem. 39, 1477—85 (1947). — Trotzdem der in gemäßigtem Klima gedeihende Guayulstrauch (*Parthenium argentatum*) einen höheren Kautschukertrag auf die Flächeneinheit ergibt als die tropische *Hevea brasiliensis*, hat sich ihr Anbau wegen der geringeren Qualität des daraus erhaltenen Produktes bisher nicht durchgesetzt. Es wird nun gezeigt, daß ein besseres Produkt erzielt werden kann, wenn man zum Auspressen des Saftes anstelle einer Kugelmühle eine JORDAN-Mühle (ein horizontaler Konus, der wie der Holländer auch in der Papierindustrie Verwendung findet) verwendet. Die für das Mahlen benötigte Zeit kann abgekürzt werden, wenn das zerkleinerte Material vor dem Durchgang durch die JORDAN-Mühle mit Alkali gekocht wird. Dadurch werden auch Stabilität und Aussehen des erhaltenen Rohkautschuks verbessert. Durch Entharzen mit Essigsäure wird ein Rohprodukt erhalten, das auch ohne Antioxydationsmittelzusatz stabil ist. Aus solchem Rohkautschuk hergestellte Vulkanisate zeigten nun dem Heveakautschuk ähnliche Eigenschaften.
CH. SCHWEIZER

679.5... Furanharze. A. J. NORTON, Ind. Eng. Chem. 40, 236—8 (1948). — Um als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Kunststoffen dienen zu können, sollte eine Substanz in großen Mengen und von gleichbleibender Qualität zur Verfügung stehen, sehr leicht Reaktionen verschiedener Art eingehen und ein Produkt ergeben, das zu mäßigem Preis abgegeben werden kann. Seine Verwendungsmöglichkeit wird noch erhöht, wenn es sich außerdem mit anderen Substanzen gut verträgt und eine gute

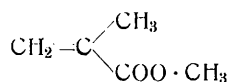
Lösungsfähigkeit aufweist. Alle diese Bedingungen werden in hervorragendem Maße von den Furanprodukten (vgl. DK 661.727) erfüllt, wodurch sich auch der große Aufschwung erklärt, die ihre Verwendung in den letzten Jahren genommen hat. Die fünf grundlegenden Reaktionen, welche zur Verarbeitung dieser Produkte auf Kunststoffe verwendet werden, sind folgende: 1. direkte Kondensationen mit den Aldehyden (z. B. Furfural-Phenol-Harze), 2. Bildung hoher Polymerer durch Ätherbindungen (z. B. Furfurylalkohol mit Dimethylolharnstoff), 3. Bildung von Methylenbrücken (z. B. Bildung von Furfurylalkoholharzen), 4. Additionspolymerisation durch die konjugierte Ringstruktur von Furanmolekülen (z. B. Endstadien der Verharzung von Furfurylalkohol in Gegenwart von Säuren), 5. chemische Modifikationen (z. B. Diaminproduktion zur Gewinnung von Polyamidharzen). Diese Vorgänge können natürlich auch miteinander kombiniert werden.

CH. SCHWEIZER

679.57... *Kontinuierliche Polymerisation in Deutschland*. R. D. DUNLOP und F. E. REESE, Ind. Eng. Chem. **40**, 654—69 (1948). — Die drei aus Styrol, Vinylacetat und Vinylchlorid erhältlichen, gewöhnlichen thermoplastischen Kunststoffe werden von der I. G. Farbenindustrie in kontinuierlicher Weise hergestellt. Die Verfahren gleichen sich, doch sind die Einzelheiten der Einrichtungen und die verwendeten Werkstoffe den betreffenden Substanzen angepaßt. Im wesentlichen hat die Apparatur die Form eines hohen, schlanken Autoklaven, in welchem die Monomeren oben ein- und die Polymeren unten abgeführt werden. Die Zunahme des spezifischen Gewichts mit dem Fortschreiten der Polymerisation dient dazu, die Poly- von den Monomeren zu trennen.

CH. SCHWEIZER

679.57... : 616.... *Über Zusammensetzung, Verarbeitung und Struktur der zur Herstellung von Prothesen am meisten gebrauchten Acrylate*. W. WILD, Schweiz. Mschr. Zahnheilkde. **57**, 11 (1947). — Gewisse Kunststoffe haben auch in der Chirurgie und Zahnheilkunde Eingang gefunden. Die heute als Werkstoffe zur Herstellung von Plattenprothesen, Brückenkörpern, Kieferprothesen, Mantelkronen, künstlichen Zähnen usw. verwendeten Kunststoffe sind mit geringer Ausnahme (z. B. Selitrol 2) Polymerisationsprodukte, vornehmlich solche aus Methacrylsäureestern. Überwiegend wird der Methacrylsäure-Methylester folgender Formel verwendet:



Das flüssige Monomere wird, wie in der allgemeinen Technik, mit bereits polymerisierten festen Teilchen zu teigartigen leicht verpreßbaren Massen vermischt. Diese werden dann durch Druck und Wärme zu starren Formkörpern verfestigt.

CH. SCHWEIZER

679.57... : 616.... *Aufbau und Eigenschaften von Dental-Kunststoffen*. M. HAEFELI, Schweiz. Mschr. Zahnheilkde. **57**, 779—817 (1947). — Es wird über eingehende physikalische und chemische Prüfungen an den im vorstehenden Referat erwähnten Polymethylmethacrylate berichtet. Die gemachten Untersuchungen dürften auch vom Standpunkt der allgemeinen Kunststofftechnik von Interesse sein. Für die Zahnheilkunde scheinen die Methylmethacrylate einen idealen und zuverlässigen Werkstoff darzustellen, vorausgesetzt, daß die daraus angefertigten Formkörper von homogener Beschaffenheit sind und das Material einen hohen Polymerisationsgrad aufweist.

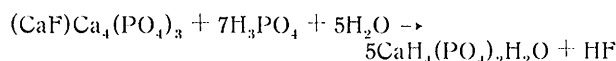
CH. SCHWEIZER

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

631.... *Die chemische Behandlung von Holz*. E. C. JAHN. Svensk Pappers Tidning **17**, 393—401 (1947). — Diese Arbeit ist als Ehrengabe auf den 60. Geburtstag von Prof. ERIK HÆGGLUND in Stockholm hin erschienen und gibt eine Übersicht auf die in diesem Gebiete gemachten Anstrengungen und Erfolge, z. B. über die Herstellung von Kunststoffen auf der Holzbasis oder von Preßplatten aus zerkleinertem Holz. In letzter Zeit sind neue Methoden von der Cellulosechemie auch auf Holz übertragen worden, wie z. B. die Querverknüpfung von Celluloseketten durch Disulfidbrücken. Dadurch wurde ein neues, fruchtbares Forschungsgebiet eröffnet, das zu Produkten mit größerer Naßfestigkeit, geringerer Quellbarkeit und Hitzebeständigkeit führt und die Chemie des Holzes erweitert und vertieft.

A. KÜNG

631.8... *Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von konzentriertem Superphosphat*. G. L. BRIDGER, H. A. WILSON und R. B. BURT, Ind. Eng. Chem. **39**, 1265—72 (1947). — Konzentriertes Superphosphat erhält man bekanntlich, wenn man anstelle von H_2SO_4 konzentrierte H_3PO_4 (gewöhnlich 78prozentige) auf das Rohphosphat einwirken läßt:



Dabei wird also kein CaSO_4 gebildet, so daß das fertige Düngemittel mehr P enthält als das gewöhnliche Superphosphat. Der Gehalt an wirksamem P_2O_5 beträgt 48—50%, also ungefähr das Dreifache des gewöhnlichen Superphosphates, weshalb das Produkt auch «dreifaches» Superphosphat genannt wird. Es gestattet eine beträchtliche Einsparung an Transportkosten und hat ferner den Vorteil, kein Wasser anzuziehen und unter den Bedingungen des Handels vollkommen stabil zu sein. Es wird nun ein Verfahren beschrieben, nach welchem Rohphosphat und H_3PO_4 kontinuierlich in einem schräg stehenden Zylinder gemischt werden. Am unteren Ende wird das Produkt von einem Transportband aufgefangen. Die wirtschaftlichen Vorteile gegenüber dem bisherigen diskontinuierlichen Verfahren sollen beträchtlich sein.

CH. SCHWEIZER

632.9... *Die Bekämpfung der Engerlinge mit Hexachlorcyclohexan-Präparaten*. E. GÜNTHER, Mitt. schweiz. entomolog. Ges. **20**, 5 (1947). — Mit Terpur-Maag (70% CS_2 , 5% Paradichlorbenzol) ist die Bekämpfung der Engerlinge im Boden stark von den Bodenverhältnissen abhängig, eine Zuwanderung neuer Engerlinge wird nicht verhindert, und trotz vorsichtiger Anwendung können bei den behandelten Pflanzen Wurzelverbrennungen auftreten. Ungefährlich für die Pflanzen ist Gesapon-Geigy (5% DDT), das aber die größeren Engerlinge weniger gut als Terpur vernichtet; dagegen hat es den Vorteil, daß es fraßlähmend wirkt. Für die Behandlung großer Flächen sind aber beide Präparate zu teuer. Nun sind von der Firma Maag (Dielsdorf-Zürich) hexachlorcyclohexanhaltige Spritz-, Gieß- und Streumittel ausgearbeitet worden, die erstmals eine wirtschaftliche und für Pflanzen unschädliche Engerlingsbekämpfung gestatten. Damit werden nicht nur alle direkt getroffenen Engerlinge rasch abgetötet, sondern auch später bei neu zugewanderten eine Fraßlähmung und schließlich die Abtötung bewirkt.

CH. SCHWEIZER

Schweizerische chemische Industrie

Die die chemische Industrie betreffenden Exportwerte der Monate April und Mai 1948 zeigen folgende Entwicklung:

Warengruppe	April 1948	Mai 1948
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	16 852	17 197
b) Chemikalien	8 547	8 323
c) Farbwaren	22 731	19 193
d) Technische Fette, Öle usw.	858	717
Total	48 788	45 340
zum Vergleich 1947	50 260	45 841

Daß die Spitze der Exportkonjunktur erreicht, wenn nicht gar überschritten ist, mag die nachstehende Gegenüberstellung der Ausfuhrwerte im 1. Quartal 1947 und im selben Zeitraum des laufenden Jahres aufzeigen — eine leichte Abwärtsentwicklung ist, gesamthaft betrachtet, unverkennbar.

Warengruppe	1. Quartal 1947	1. Quartal 1948
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	54 886	39 699
b) Chemikalien	21 064	25 293
c) Farbwaren	59 030	57 833
d) Technische Fette, Öle usw.	3 162	2 700
Total	138 142	125 525

Verhandlungen, welche im Laufe des Monats April im Haag stattfanden, führten zum Abschluß eines neuen schweizerisch-holländischen Waren- und Zahlungsabkommens. Nachdem die früheren mit Holland vereinbarten schweizerischen Ausfuhrkontingente vorwiegend im Dienst des holländischen Wiederaufbaues standen und den von Holland besonders dringend benötigten Waren, den sogenannten «essentials» (hauptsächlich Maschinen und Farbstoffe), eine gewisse Vorzugsstellung einräumten, richteten sich die Bemühungen der schweizerischen Delegation diesmal darauf, eine den schweizerischen Exportwünschen besser angepaßte Struktur der Ausfuhrkontingentsliste zu erreichen. Nach anfänglichen Schwierigkeiten ließ sich die holländische Delegation schließlich von der Notwendigkeit einer vermehrten Berücksichtigung einer Anzahl von Positionen, die bis jetzt nicht oder ungenügend dotiert waren, überzeugen. Die Erreichung des angestrebten Ziels wurde erleichtert durch eine Erhöhung der schweizerischen Ausfuhrkontingente von bisher 185 Millionen auf 220 Millionen Schweizerfranken für den Zeitraum vom 1. Juli 1948 bis 30. Juni 1949, wovon auf chemische Erzeugnisse 34,5 Millionen entfallen. Die neue Struktur der schweizerischen Ausfuhrkontingente kommt vorwiegend den Positionen «less essentials» zugute, namentlich den Textilien, sowie verschiedenen anderen Konsumgütern. Aber auch die chemische Industrie hat von der Erhöhung der Ausfuhrkontingente, wenn auch in geringerem Maße, profitiert; das hinderte allerdings nicht, daß die erreichten Kontingente, gemessen an den Begehren, vielfach enttäuscht haben.

Bekanntlich hatte Schweden im Laufe des Sommers 1947 infolge eines außerordentlich starken Rückganges des Devisenbestandes der schwedischen Reichsbank einen einschneidenden Sparplan aufgestellt. Dieser schloß rund die Hälfte der herkömmlichen schweizerischen Exportgüter von der Einfuhr in Schweden aus. Da sich unser Land einer derartigen Drosselung der Ausfuhr nicht unterziehen konnte,

würde das am 30. Juni 1947 abgelaufene schwedisch-schweizerische Kontingentsabkommen damals nicht erneuert. Seither fanden mehrmals Verhandlungen statt, welche im April dieses Jahres zum Abschluß eines neuen Abkommens über den schwedisch-schweizerischen Handels- und Zahlungsverkehr führten. Das der schweizerischen Delegation während der ganzen Dauer der Verhandlungen gesetzte Ziel, die unabwendbare Einschränkung der schweizerischen Ausfuhrkontingente so zu gestalten, daß sie möglichst alle Ausfuhrpositionen gleichmäßig trifft, konnte schließlich, nachdem Schweden anfänglich auf seinem Sparplan beharrte, in einem gewissen Ausmaß erreicht werden. Die für den Zeitraum vom 1. Mai 1948 bis 30. April 1950, also für eine Periode von zwei Jahren, neu vereinbarten schweizerischen Ausfuhrkontingente erreichen eine Gesamthöhe von 163 Millionen Franken, was gegenüber der ganz außerordentlich hohen Ausfuhr im Werte von 455 Millionen Franken der beiden Jahre 1946/47 eine sehr starke Schrumpfung bedeutet. Für die Produkte der chemischen Industrie ergibt sich gegenüber den Kontingenten für die Jahre 1946/47 ein Rückgang von 54 auf 26 Millionen Franken. Daß das Gesamtvolumen des Warenverkehrs trotz der starken Kürzungen noch beträchtlich über demjenigen der Vorkriegsjahre liegt, vermag an der Tatsache nichts zu ändern, daß die in den letzten Jahren gehegte Erwartung, Schweden werde dauernd an Stelle anderer verlorener Absatzmärkte treten, enttäuscht worden ist.

Die spanische Regierung hat am 28. April das spanisch-schweizerische Zahlungs- und Warenabkommen vom 7. Juli 1945 samt den seither abgeschlossenen Zusatzvereinbarungen auf Ende Juni 1948 gekündigt, mit der Begründung, daß die bisherige vertragliche Regelung den veränderten Umständen und Bedürfnissen des spanisch-schweizerischen Handels nicht mehr Rechnung trage. Es werden deshalb in nächster Zeit neue Verhandlungen aufgenommen werden müssen. Die schweizerische chemische Industrie und wohl die schweizerische Industrie ganz allgemein ist über diese Entwicklung der Dinge keineswegs unglücklich, vermochte doch die bestehende und nun gekündigte Regelung durchaus nicht zu befriedigen. Man muß sich aber fragen, ob eine bessere Lösung überhaupt gefunden werden kann, solange infolge des zu hohen spanischen Wechselkurses das Problem der Preisüberbrückung für die überbeurten spanischen Produkte im Mittelpunkt jeder Vereinbarung stehen muß. Man geht kaum fehl, wenn man annimmt, daß die bisherige Regelung, bestehend aus dem sogenannten «Prämiensystem» — Belastung der Exporte und Verwendung der daraus fließenden Mittel zur Verbilligung der Importe —, verbunden mit dem «Leistungssystem» — die Auszahlung der einem schweizerischen Exporteur aus einem Exportgeschäft zustehenden Forderung wird davon abhängig gemacht, daß der schweizerische Exporteur oder sein spanischer Abnehmer im Umfange der Exportforderung einen Import von spanischen Waren in die Schweiz ermöglicht hat — in irgendeiner Form wiederum wird übernommen werden müssen. Jedenfalls steht heute schon fest, daß die gegenüber 1945 auch im günstigsten Falle nicht voll zu beseitigende Schrumpfung der schweizerischen Importe aus Spanien eine Herabsetzung der bisherigen schweizerischen Ausfuhrkontingente notwendig machen wird.

Die im April in Paris abgehaltene erste internationale Konferenz der «Commission des Industries Chimiques» hat, wie zu erwarten stand, keine weltbewegenden Ergebnisse gezeitigt. Nach längeren Darlegungen der Verhältnisse

in den einzelnen vertretenen Staaten konzentrierten sich die Beratungen auf eine beschränkte Anzahl von Punkten, die einerseits die allgemeinen Arbeitsbedingungen, andererseits den Gesundheitsschutz und die Unfallverhütung in der chemischen Industrie betrafen. Es wurden darüber verschiedene Resolutionen gefaßt, welche die Billigung sämtlicher vertretenen Gruppen (Regierungen, Arbeitgeber und Arbeitnehmer) fanden und als Empfehlungen der Generalversammlung des Internationalen Arbeitsamtes unterbreitet werden sollen. Festgestellt sei, daß sich alle Beteiligten um gegenseitiges Verständnis bemühten und die Wichtigkeit des sozialen Friedens und Fortschrittes auch durch einstimmige Gutheißung der Beschlüsse an-

erkannten. Versucht man, gestützt auf die Darlegungen der Delegierten anderer Länder, die sozialen Bedingungen in der schweizerischen chemischen Industrie mit denen des Auslandes zu vergleichen, so gelangt man zu einer für die Schweiz durchaus positiven Bilanz. Zwar mögen in anderen Staaten einzelne Regelungen vorteilhafter sein als die schweizerischen. Im gesamten betrachtet aber liegen die Verhältnisse für den Arbeitnehmer in der Schweiz ganz bedeutend günstiger als in irgendwelchem anderen an der Konferenz vertretenen Land, die Vereinigten Staaten nicht ausgenommen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Erste Hälfte November 1947 (Fortsetzung)

Kl. 37 b, Nr. 251645. 12. I. 44. Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 b, Nr. 251646. 20. II. 46. Verfahren zur Herstellung eines halogenierten Naphtochinonimids. Sandoz AG., Basel.

Kl. 37 i, Nr. 251647. 13. VII. 45. Verfahren zum Verkleben von Werkstoffen, insbesondere Metallen, und nach diesem Verfahren hergestelltes Erzeugnis. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 41, n° 251648. 13. IV. 45. Procédé de fabrication d'un matériau micro-poreux, et matériau obtenu selon ce procédé. Pritchett & Gold and E. P. S. Company Limited, Dagenham Dock (Essex, Grande-Bretagne).

Kl. 41, Nr. 251649. 18. I. 46. Verfahren zum Bedrucken von Folien aus wasserunlöslichen Polymerisaten. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 41, Nr. 251650. 9. II. 46. Verfahren zur Polymerisation von Monoäthylenverbindungen. E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (Delaware). Priorität: Ver. St. v. A., 9. II. 45.

Kl. 41, Nr. 251651. 9. II. 46. Verfahren zur Polymerisation von Äthylenverbindungen. E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (Delaware). Priorität: Ver. St. v. A., 9. II. 45.

Kl. 45 b, Nr. 251654. 24. I. 45. Verfahren zur Herstellung hochwertiger Zellstoffe. Hassan Ibrahim Badwi, Gamalieh-Kairo (Ägypten).

Kl. 45 f, Nr. 251655. 19. III. 45. Verfahren zur Herstellung von gegen Wasser widerstandsfähigem Papier. Tootal Broadhurst Lee Company Limited, Manchester. Prioritäten: Großbritannien, 13. IX. 43 u. 21. VI. 44.

Cl. 67, n° 251691. 11. X. 45. Procédé pour le contrôle de gaz non combustibles, notamment de fumées, et appareil pour sa mise en œuvre. Pierre-Georges Vicard, ingénieur, Lyon. Priorité: France, 20. IX. 44.

Cl. 76, n° 251704. 8. X. 45. Procédé pour la production de magnésium et appareil pour la réalisation de ce procédé. Dominion Magnésium Limited, Toronto (Ontario). Priorité: Canada, 18. XII. 41.

Cl. 76, n° 251705. 19. X. 45. Appareil pour la production de magnésium. Dominion Magnésium Limited, Toronto (Ontario). Priorité: Canada, 30. IV. 42.

Kl. 76, Nr. 251706. 31. I. 46. Elektrisches Widerstandsmaterial aus einer verformbaren Kupferlegierung und Verfahren zu dessen Herstellung. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 4. XI. 42.

Cl. 81, n° 251716. 14. II. 46. Procédé pour la fabrication de films, feuilles ou pellicules en matière plastique, et

installation pour la mise en œuvre de ce procédé. Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris. Priorité: France, 15. II. 45.

Kl. 96 f, Nr. 251733. 19. XI. 46. Säurebeständiger Hahn. Willy Lendi, Dietikon (Zürich).

Kl. 96 g, Nr. 251734. 23. X. 45. Rüttler für Siebe und Förderanlagen. Eugen Bättschmann, Werkführer, Huttwil.

Kl. 108 c, Nr. 251750. 10. VIII. 45. Anlage zum Kühlen eines Gutes. Theodor Wilhelm, Meilen.

Kl. 116 h, Nr. 251774. 26. VII. 40. Verfahren zur Herstellung von Vitamin B₆. Merck & Co., Inc. Rahway (N. J., Ver. St. v. A.). Priorität: Ver. St. v. A., 1. IX. 39.

Kl. 116 h, Nr. 251775. 1. XII. 45. Verfahren zur Herstellung einer neuen Pyrimidinverbindung. Imperial Chemical Industries Limited, London. Prioritäten: Großbritannien, 11. VI., 2. u. 9. XI. 43, 10. I., 11. IV. u. 9. VI. 44.

Kl. 116 h, Nr. 251776. 4. IV. 46. Verfahren zur Herstellung des Dinatriumsalzes der 3-Oxy-4-methoxy-chalkon-4'-phosphorsäure. F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Großbritannien, 30. V. 45.

Zusatzpatente

Kl. 17 a, Nr. 251795 (246640). 15. II. 45. Verschluss an Gefäßen, Leitungen usw. Eugen Knecht, Zürich.

Kl. 28 c, Nr. 251796 (195312). 19. II. 41. Verfahren zur Herstellung eines Produktes, das als Zusatz zu Nahrungsmitteln, Genußmitteln, Getränken oder Futterstoffen dienen kann. F. Ernst Häberli, Mauren bei Bürglen (Thurgau).

Kl. 37 a, Nr. 251797—98 (244602). 16. V. 45. Verfahren zur Herstellung eines Polyazofarbstoffes. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 37 b, Nr. 251799—805 (244838). 8. I. 42. Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Zweite Hälfte November 1947

Kl. 3 c, Nr. 251817. 6. V. 46. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen zur Bekämpfung von Schädlingen der Art der Insekten oder Milben. N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 25. II. 44.

Kl. 6 b, Nr. 251835. 27. IV. 44. Feuerfester Zement und Verfahren zu seiner Herstellung. AGEV Aktiengesellschaft für Erfindungsverwertung, Vaduz (Liechtenstein).

Cl. 8 b, n° 251836. 3. X. 44. Procédé de fabrication d'articles en matière réfractaire. Société Française Radio-Electrique, Paris. Priorités: France, 9. à 11. IX. 43.

A. EBERT

Steifheit von Fadenmolekülen und deren Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen

VON WERNER KUHN und HANS KUHN

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

1. Qualitatives über Gestalt und Gestaltänderung der Fadenmoleküle in Lösung

Es ist bekannt, daß eine große Anzahl hochmolekularer Stoffe aus Fadenmolekülen besteht. Es sind dies Moleküle, bei denen eine große Anzahl von Atomen oder Atomgruppen linear miteinander zu einer Kette verbunden sind. Beispiele hierfür sind Kautschuk, Polystyrol, Cellulose und deren Derivate sowie viele Eiweißverbindungen. In sehr vielen Fällen ist die Gestalt, welche solche Moleküle annehmen, wenn sie in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, die sogenannte statistische Knäuelgestalt¹. Es ist dies die Gestalt eines sehr lose gebauten Knäuels, wie sie beispielsweise durch Abb. 1 veranschaulicht wird. Wir werden sehen, daß außer der Gesamtlänge des Fadens der Abstand zwischen den beiden Fadenenden, welchen wir mit h bezeichnen werden, eine wichtige Größe ist, durch welche die verschiedensten Eigenschaften des Fadens bzw. der Suspension bestimmt werden.

Man hat sich dabei vorzustellen, daß die von einem Fadenmolekül verwirklichte Knäuelgestalt und damit auch der Abstand h dauernden Veränderungen unterworfen ist; es rührt dies daher, daß ein Teil des Moleküls um eine gegebene Valenzrichtung als Achse mehr oder weniger frei gegenüber dem Rest des Moleküls drehbar ist. Durch solche nach Art der Brownschen Bewegungen erfolgende Drehungen um die über den Molekülfaden verteilten Drehachsen wird die Gestalt des Fadens geändert, und zwar, wie ersichtlich, um so rascher, je höher die Temperatur und je vollkommener die freie Drehbarkeit um die Valenzrichtungen als Achsen ist.

Da aber die Temperatur endlich und die Drehbarkeit unvollkommen ist und da sich der Faden außerdem in einem Lösungsmittel befindet, welches raschen Bewegungen der Fadenteile eine äußere Viskosität entgegensetzt, ist es naheliegend, die

Frage zu stellen, wie rasch die Konstellationsänderungen eines gegebenen Fadenmoleküls erfolgen werden. Es zeigt sich, daß solche Fragen auf Grund von Beobachtungen über die Viskosität einerseits, die Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen andererseits beantwortet werden können^{2,13}. Wir werden beispielsweise sehen, daß ein Molekül von Polystyrol vom Polymerisationsgrad 1500 in Cyclohexanon als Lösungsmittel ungefähr 10^{-4} sek benötigt, um seine Konstellation vollständig zu ändern. Diese Zeit, die wir als Makrokonstellationswechselzeit bezeichnen werden, hängt ihrerseits mit der sogenannten Formzähigkeit des Fadenmoleküls zusammen, d. h. mit dem Widerstand, den der Faden einer raschen Konstellationsänderung entgegensetzt.

Um diese Größen richtig definieren und ihre Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung verstehen zu können, ist es notwendig, über die Kennzeichnung der Fadenmoleküle und über deren Gestalt in ruhender Lösung einige bestimmte Angaben vorzuschicken.

2. Polymerisationsgrad; statistisches Fadenelement

Um die Molekülgröße eines hochpolymeren Stoffes zu kennzeichnen, gibt man gewöhnlich den Polymerisationsgrad Z an, d. h. die Anzahl von monomeren Resten, welche linear zu einem Faden verknüpft sind. Anstatt dessen gibt man oft auch das Molekulargewicht M an, wobei

$$M = M_g \cdot Z \quad (1)$$

ist, wenn M_g das Molgewicht des Grundmoleküls bedeutet. Für Kautschuk ist beispielsweise $M_g = 68$, so daß das Molgewicht für den Fall $Z = 1500$ gleich 100 000 wird. Eng verwandt mit Z ist auch die Länge L der ohne Verzerrung von Valenzwinkeln oder Atomabständen zu einer geraden Zickzackkette ausgerichteten Kette. Da sie für das hydrodynamische Verhalten in Lösung von ausschlaggebender Bedeutung ist, haben wir sie als die

¹ W. KUHN, Koll.-Z. 68, 2 (1934); Z. angew. Chem. 49, 858 (1936); vgl. auch E. GUTH und H. MARK, Mh. Chem. 65, 93 (1934). Eine Zusammenfassung siehe z. B. W. KUHN, Experientia 1, 6 (1945).

² W. KUHN und H. KUHN, Helv. Chim. Acta 28, 1533 (1945); 29, 71 (1946).

hydrodynamische Länge des Fadenmoleküls bezeichnet. Es ist offenbar

$$L = Z \cdot b \quad (2)$$

wenn b die hydrodynamische Länge des Grundmoleküls, d.h. die in der Kettenrichtung gemessene Länge des ohne Verzerrung zu einer Zickzackkette ausgerichteten Grundmoleküls ist.

Dieses Teilstück soll die Eigenschaft haben, daß es nicht möglich ist, wenn wir der Kette entlanggehen, die Fortschreitungsrichtung in einem gegebenen Teilstück (d. h. in einem gegebenen statistischen Fadenelement) auf Grund der im vorangehenden statistischen Fadenelement vorhandenen Fortschreitungsrichtung anzugeben. Die Größe der dem statistischen Fadenelement zuzuordnenden mittleren

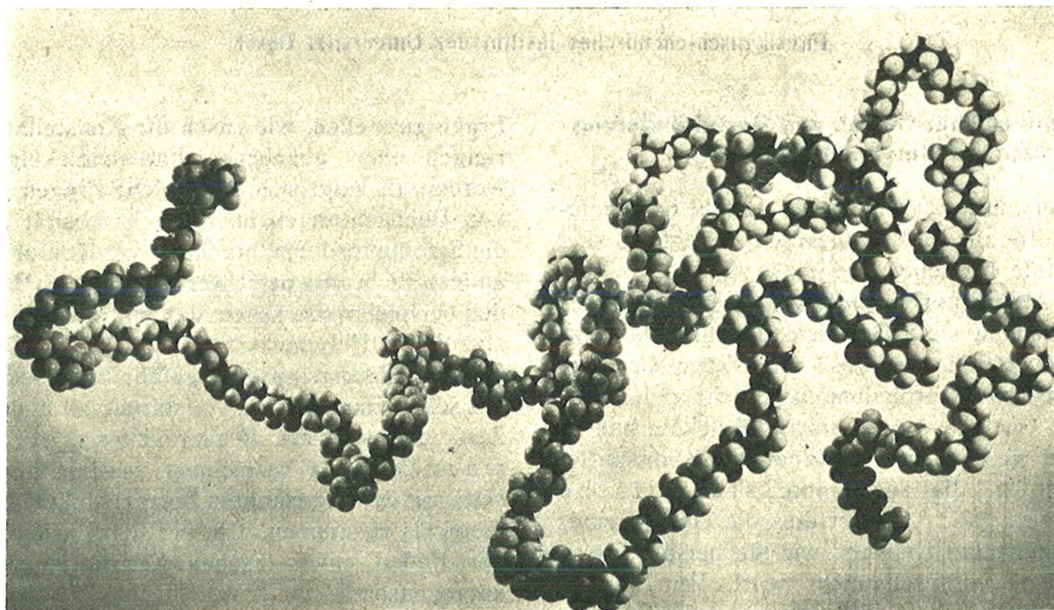


Abb. 1. Molekülgestalt in Benzinlösung oder benzolischer Lösung für einen hochmolekularen normalen Paraffinkohlenwasserstoff von der Formel $C_{500}H_{1002}$

Aus Röntgendaten ergibt sich z. B. für das Grundmolekül des Kautschuks (für Isopren) $b = 5,0 \cdot 10^{-8}$ cm, so daß für ein Molekül vom Polymerisationsgrad $Z = 1500$ die Größe $L = 7,5 \cdot 10^{-5}$ cm wird.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß außer der hydrodynamischen Länge L für das praktische Verhalten eines Moleküls der in gerader Linie gemessene Abstand h zwischen den Fadenenden von größter Bedeutung ist. Dabei kommen in einer Lösung von Fadenmolekülen nebeneinander verschiedene h -Werte vor und in einem gegebenen Fadenmolekül ist h dauernden Veränderungen unterworfen.

Wenn wir zunächst die Häufigkeit, mit der verschiedene Werte von h durchschnittlich in einer ruhenden Lösung von Fadenmolekülen vorkommen, finden wollen, ist es notwendig oder zweckmäßig, zu den bisher benützten Begriffen hinzu den Begriff des statistischen Fadenelementes einzuführen³. Es ist ein statistisches Fadenelement ein z. B. aus s monomeren Resten bestehendes Teilstück des Fadens mit einer mittleren Länge A .

Länge A hängt von der in gewissen Grenzen willkürlichen Wahl von s ab. Man kann dabei zeigen, daß für die Größe s ein Vorzugswert s_m gefunden werden kann⁴ in solcher Weise, daß der zugehörige A -Wert gleich A_m gleich

$$A_m = s_m \cdot b \quad (3)$$

wird. Da jedes statistische Vorzugselement aus s_m monomeren Resten, der ganze Faden aus Z monomeren Resten besteht, ist in solchem Falle der Gesamtfaden in

$$N_m = \frac{Z}{s_m} \quad (4)$$

statistische Vorzugselemente eingeteilt, wobei jedes Vorzugselement die Länge (3) besitzt. Bei Wahl dieser statistischen Vorzugselemente ist wegen (3), (4) und (2)

$$N_m A_m = L \quad (5)$$

Für den Fall von Kautschuk ist s_m ungefähr⁴ gleich 2,8 und $A_m = 13 \cdot 10^{-8}$ cm zu setzen. Ein Kautschukmolekül vom Polymerisationsgrad $Z = 1500$ (Mol-

³ W. KUHN, Koll.-Z. 68, 2 (1934).

⁴ W. KUHN und H. KUHN, Helv. Chim. Acta 26, 1394 (1943).

gewicht 100 000) besteht somit aus etwa $N_m = \frac{1500}{2.8} = 525$ statistischen Fadenelementen, von denen jedes eine Länge von $13 \cdot 10^{-8}$ cm besitzt.

Im allgemeinen wird A_m um so größer sein, je näher der Winkel, den zwei aufeinanderfolgende Kettenvalenzrichtungen miteinander bilden, an 180° liegt. In diesem Falle müssen wir ja um eine große Strecke der Kette entlanggehen, bevor die Richtung des Weiterschreitens von der Fortschreitungsrichtung, welche an einem bestimmten Punkte des Fadens verwirklicht war, praktisch unabhängig geworden ist. A_m ist um so größer, je sperriger das Molekül gebaut ist. Dagegen besteht kein notwendiger Zusammenhang zwischen der Größe von A_m und der weiter unten zu definierenden Formzähigkeit des Moleküls, bzw. kein Zusammenhang zwischen der Länge A_m und der Zeit, welche das Molekül benötigt, um Konstellationswechsel (durch Drehung um Valenzrichtungen als Achse) vorzunehmen.

3. Relative Häufigkeit verschiedener Abstände h in ruhender Lösung

Legen wir den Molekülanfangspunkt in den Nullpunkt eines Koordinatensystems und gehen dem Faden entlang, so müssen wir offenbar je nach Durchlaufung eines statistischen Fadenelementes der Länge A_m beispielsweise durch Würfeln feststellen, in welcher Richtung der nächste Schritt (das nächste statistische Fadenelement der Länge A_m) führen wird. Tatsächlich soll ja die Fortschreitung in jedem statistischen Fadenelement von der Fortschreitungsrichtung im vorangehenden Element unabhängig sein. Die Lage des Endpunktes, relativ zum Anfangspunkt, kann daher, da der Faden N_m statistische Fadenelemente enthält, gewissermaßen durch N_m -maliges Würfeln gefunden werden. Es kann somit, wenn N_m und A_m festgelegt sind, die Wahrscheinlichkeit $W(h)$ für das Auftreten eines Betrages h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt durch eine statistische Betrachtung ermittelt werden.

Das Ergebnis lautet^{3,4}: Es ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem beliebig herausgegriffenen Fadenmolekül der Betrag des Abstandes zwischen Anfangs- und Endpunkt zwischen h und $h + dh$ liegt, gleich

$$W(h) dh = \text{const } e^{-\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} \frac{3h}{2N_m A_m^2} dh \quad (6)$$

oder auch: Es ist die Wahrscheinlichkeit $\varrho(x, y, z)$ $dx dy dz$ dafür, daß der Fadenendpunkt in einem Volumenelement $dx dy dz$ liegt, wenn der Anfangspunkt in den Nullpunkt des Koordinatensystems gelegt ist:

$$\begin{aligned} \varrho(x, y, z) dx dy dz &= \text{const } e^{-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2N_m A_m^2}} dx dy dz \\ &= \text{const } e^{-\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} dx dy dz \quad (7) \end{aligned}$$

(6) und (7) sind Näherungen; genauere Verteilungsfunktionen können angegeben werden^{4,5}; ihre Verwendung ist aber für die weiteren Betrachtungen dieser Übersicht nicht notwendig. Die Funktion $\varrho(x, y, z)$ gemäß (7), d. h. die mittlere Verteilungsdichte, mit der die Fadenendpunkte in einem Abstände h vom Fadenanfangspunkt zu treffen sind, ist in Abb. 2 wiedergegeben. Man sieht, daß diese Verteilungsdichte für $h = 0$ am größten ist; wenn wir also Volumenelemente gleicher Größe $dx dy dz$ herausgreifen, so ist die Wahrscheinlichkeit, den Fadenendpunkt in einem bestimmten Volumenelement zu treffen, am größten, wenn jenes Volumenelement bei $h = 0$, also in der Nähe des Fadenanfangspunktes, liegt. Der Mittelwert des Quadrates des Abstandes zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt ergibt sich aus (6) oder (7) zu:

$$\overline{h^2} = N_m A_m^2 \quad (7a)$$

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß ein herausgegriffenes Fadenmolekül den Wert von h dauernd ändert. Die Verteilung Abb. 2 kann sowohl aufgefaßt werden als Angabe der relativen Dauer, während welcher ein gegebenes Molekül den Abstand h besitzt, als auch als relative Häufigkeit, mit welcher in einer Gesamtheit sehr vieler gleichartiger Fadenmoleküle ein Abstand h in einem bestimmten Zeitpunkt anzutreffen ist.

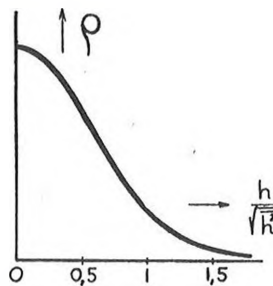


Abb. 2. Mittlere Verteilungsdichte ϱ als Funktion des Abstandes h zwischen Molekülanfangs- und -endpunkt

4. Kinetische Deutung der Verteilungsfunktion in ruhender Lösung

Bei Betrachtung einer Gesamtheit vieler Fadenmoleküle können wir demgemäß die Verteilung (6) oder (7) in folgender Weise kinetisch deuten⁴: Wir erhalten diese Verteilung in ruhender Lösung, wenn wir uns vorstellen,

⁵ Siehe insbesondere W. KUHN und F. GRÜN, Koll.-Z. 101, 248 (1942).

1. daß die Fadenendpunkte infolge Temperaturbewegung (Diffusion) eine gleichmäßige Häufigkeitsverteilung anstreben, und
2. daß eine Kraft der Größe

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{3h}{N_m A_m^2} kT \quad (8)$$

an den Fadenenden in Richtung des Vektors h wirkt, welche eine Zusammenziehung des Fadens auf kleinere (gemäß Abb. 2 wahrscheinlichere) Werte von h anstrebt.

Es zeigt sich, nebenbei bemerkt, daß die Kraft (8) nicht nur für das Verhalten der Fadenmoleküle in ruhender und in strömender Lösung von Bedeutung ist, sondern daß auch die Rückstellkraft im elastisch festen, gedehnten Kautschuk quantitativ auf diese auf Wahrscheinlichkeitsgründen beruhenden Kräfte zurückgeführt werden kann⁶. Man braucht sich, um dies qualitativ einzusehen, nur zu überlegen, daß die Vektoren h der zwischen Vulkanisierungspunkten liegenden Fadenteile beim Dehnen des Kautschuks orientiert und in ihrer Länge geändert werden.

Für die Eigenschaften der strömenden Lösung wird die Diffusionstendenz, sowie die Kraft (8), wesentlich sein, weil sie neben den in der strömenden Lösung neu hinzukommenden Kräften die Gestalt und Orientierung der Moleküle in Lösung bestimmen wird.

Es ist qualitativ einzusehen, daß das mechanische Verhalten der Lösung, insbesondere die Viskosität, von Größe und Gestalt der gelösten Moleküle sehr abhängen muß.

5. Optische Anisotropie von Fadenmolekülen in Abhängigkeit vom Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt

Da wir uns im nachfolgenden auch mit der Strömungsdoppelbrechung befassen werden, sei angedeutet, wie auch das optische Verhalten eines einzelnen Fadenmoleküls festgelegt ist, wenn der Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt gegeben ist.

Zu diesem Zwecke haben wir zuerst das einzelne statistische Fadenelement zu betrachten, d. h. den Baustein, aus welchem der Gesamtfaden zusammengesetzt ist. Das statistische Fadenelement besitzt als längliches Gebilde (Länge A_m) eine optische Anisotropie (Eigendoppelbrechung oder Stäbchendoppelbrechung oder beides); wir können dessen optische Polarisierbarkeit durch ein Rotationsellipsoid mit den Achsen α_1 in Richtung des statistischen Fadenelementes und α_2 , senkrecht dazu, beschreiben⁵ (Abb. 3). Für Kautschuk ist beispielsweise $\alpha_1 - \alpha_2 = 75 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$.

Wäre der Gesamtfaden mit seinen N_m statistischen Fadenelementen zu einer geraden Kette aus-

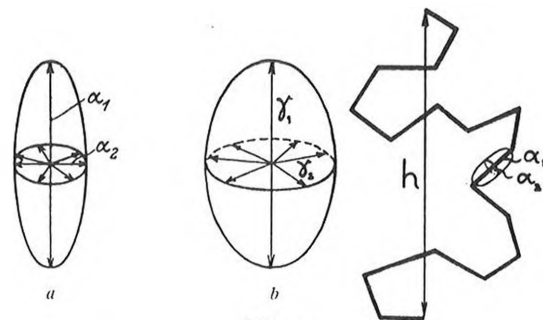


Abb. 3

a) Die optische Polarisierbarkeit eines statistischen Fadenelementes wird durch ein Rotationsellipsoid mit den Achsen α_1 und α_2 dargestellt

b) Die optische Polarisierbarkeit eines aus N_m statistischen Fadenelementen der Länge A_m bestehenden Fadenmoleküls, dessen Enden im Abstande h voneinander festgehalten werden, wird durch ein Rotationsellipsoid mit den Achsen γ_1 und γ_2 dargestellt, wobei $\gamma_1 - \gamma_2$ durch Gleichung (9) gegeben ist

gestreckt, so wäre die optische Polarisierbarkeit offenbar gleich $N_m \alpha_1$ in der Fadenrichtung und $N_m \alpha_2$ senkrecht dazu. Ist in Wirklichkeit der Abstand h zwischen den Fadenenden nicht gleich L , sondern gleich h und legen wir die Richtung des Vektors h etwa in die z -Achse, so sehen wir, daß auch dann, wenn h viel kleiner als L ist, doch eine gewisse Bevorzugung der Orientierung der statistischen Fadenelemente nach der h -Richtung vorliegen muß. Das entsprechende statistische Problem ist von W. KUHN und F. GRÜN⁵ quantitativ behandelt worden und liefert das Ergebnis, daß die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls, dessen Enden den Abstand h voneinander besitzen, wiederum durch ein Rotationsellipsoid dargestellt werden kann mit den Achsen γ_1 in Richtung des Vektors h , und γ_2 senkrecht dazu, wobei

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{h^2}{N_m A_m^2} \quad (9)$$

ist. Die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit eines Fadens, bei welchem der Betrag von h gegeben ist, kann also angegeben werden. Infolgedessen kann auch der Betrag, den ein Fadenmolekül, bei welchem der Abstand h einen vorgegebenen Betrag und eine bestimmte Orientierung besitzt, zur optischen Polarisierbarkeit des Gesamtmediums angegeben werden. Es kann infolgedessen die Brechung oder Doppelbrechung einer Suspension angegeben werden, sobald die Verteilung der Vektoren h hinsichtlich Richtung und Betrag gegeben ist.

Das ganze Problem der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität einer Fadenmolekülsuspension ist zurückgeführt auf die Fragen nach der Häufigkeit, mit welcher die verschiedenen Richtungen und Beträge der Vektoren h in der strömenden Lösung zu treffen sind.

⁶ W. KUHN, Koll.-Z. 76, 258 (1936); Z. angew. Chem. 51, 640 (1938); Kautschuk 14, 182 (1938).

6. Elastische Spannungen und deren Relaxation bei Bewegung von Körpern in viskosen Flüssigkeiten

Bevor wir jetzt den Übergang zur Formviskosität der Fadenmoleküle vornehmen, sei über den Zusammenhang der gewöhnlichen Viskosität mit der Relaxation mechanischer Spannungen in einer viskosen Flüssigkeit folgendes in Erinnerung gebracht:

Wenn wir beispielsweise einen Stab durch eine hochviskose Flüssigkeit, etwa durch zähflüssiges Glas, hindurchbewegen wollen, haben wir dauernd eine Kraft in der Bewegungsrichtung auf den Stab auszuüben. Unter Wirkung dieser Kraft entstehen mechanische Spannungen in der zähflüssigen Substanz, indem die Atomabstände unter Wirkung von Kompression oder Schubspannungen kleine Änderungen erleiden. Diese Spannungen gleichen sich indessen durch Neuordnung der Moleküle im Laufe der Zeit aus, insbesondere etwa dann, wenn die Lage des Stabes von einem gewissen Zeitpunkt an konstant gehalten wird. Die bei stetiger Bewegung des Stabes aufzuwendende Kraft entspricht einem stationären Zustande, welcher sich einstellt infolge Relaxation der Spannungen einerseits und Erzeugung neuer Spannungen infolge Weiterbewegung des Stabes andererseits⁷. Infolge dieses Wechselspiels von Relaxation und Neuerzeugung von Spannungen ist die Kraft, welche wir aufwenden müssen, um den Stab durch die Flüssigkeit zu bewegen, proportional der Geschwindigkeit, welche wir dem Stabe geben wollen. Der Proportionalitätsfaktor hängt von der Größe und geometrischen Form des Stabes ab und ist im wesentlichen selber proportional der Viskosität der Flüssigkeit.

7. Definition der Formviskosität von Fadenmolekülen

Anschließend an diese Feststellungen über die Natur der Viskosität einerseits und an die voranstehenden Betrachtungen, durch welche die Bedeutung von Richtung und Größe der Vektoren h für die Fadenmoleküle unterstrichen wurde, gehen wir jetzt zur genaueren Definition der Formviskosität von Fadenmolekülen² über.

Wir betrachten ein Fadenmolekül, dessen Enden zunächst einen Abstand h besitzen, und stellen uns vor, daß wir diesen Abstand recht rasch um einen Betrag Δh ändern. Bei der Länge h waren die Abstände zwischen benachbarten Atomen sowie die Valenzwinkel so verteilt, daß die potentielle Energie hinsichtlich dieser Abstände und Winkel (abgesehen von thermischen Schwingungen) einem Minimum

entsprach. Wenn die Änderung von h auf $h + \Delta h$ genügend rasch erfolgt, ist diese Minimumsbedingung für das auf $h + \Delta h$ gebrachte Molekül zunächst nicht mehr erfüllt; es sind dann vielmehr Atomabstände und Valenzwinkel etwas verzerrt. Entsprechend dem Auftreten einer potentiellen Energie, welche mit der plötzlichen Verzerrung Δh verbunden ist, tritt im verzerrten Faden eine von der energetischen Änderung herrührende Rückstellkraft auf, welche mit Δh proportional ist (und welche zur statistischen Rückstellkraft (8) hinzutritt). Wenn anschließend an die Verzerrung Δh der Abstand zwischen den Molekülen auf $h + \Delta h$ konstant gehalten wird, werden aber die der Verzerrung entsprechenden Änderungen von Valenzwinkeln und Atomabständen rasch verschwinden und damit auch die entsprechende potentielle Energie und die damit verbundene, durch Δh erzeugte besondere Rückstellkraft. Das Verschwinden dieser energieelastischen Spannung im Faden erfolgt (ähnlich wie das entsprechende Verschwinden der mechanischen Spannungen in einer viskosen Flüssigkeit) durch Neuordnung der Verteilung der Valenzwinkel im Molekül unter Benützung der teilweisen freien Drehbarkeit um die in der Kette vorkommenden Valenzrichtungen als Achsen. Ändern wir den Abstand h zwischen den Fadenendpunkten kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit dh/dt (Abb.4), so ergibt sich, ähnlich wie bei der Bewegung des Stabes durch eine viskose Flüssigkeit, ein stationärer Zustand; er resultiert aus einer Zunahme der energieelastischen Spannung infolge Deformation einerseits und einer Abnahme infolge Spannungsrelaxation andererseits. Die Kraft \mathfrak{R}_2 , welche notwendig ist, um den Fadenendpunkt mit der Geschwindigkeit dh/dt zu bewegen, wird infolgedessen proportional der Geschwindigkeit dh/dt , also

$$\mathfrak{R}_2 = -B \frac{dh}{dt} \quad (10)$$

Die Proportionalitätskonstante B entspricht der Viskosität im Falle der Bewegung eines Stabes durch eine viskose Flüssigkeit. B ist also ein Maß für das Widerstreben des Fadens, Formänderungen (Änderung des Abstandes h) rasch vorzunehmen. Wir kön-



Abb.4. Ein Fadenmolekül, dessen Enden mit einer Geschwindigkeit $\frac{dh}{dt}$ relativ zueinander bewegt werden, setzt dieser Änderung auf Grund der Formviskosität eine der Änderungsgeschwindigkeit $\frac{dh}{dt}$ proportionale Kraft \mathfrak{R}_2 entgegen

⁷ J. C. MAXWELL, Phil. Mag [4] 35, 134 (1867); für die Übertragung auf hochpolymere Stoffe siehe W. KUHN, Z. physik. Chem. 42 B, 1 (1939); Z. angew. Chem. 52, 289 (1939).

nen daher die Größe B als die Formviskosität des Fadenmoleküls bezeichnen. (10) ist die Kraft, welche zu (8) hinzu aufgewendet werden muß, um den Faden mit der Geschwindigkeit $\frac{dh}{dt}$ zu deformieren; der Anteil (10) wird ausschließlich dazu verwendet, um die innere Viskosität des Fadens zu überwinden. Ist der Faden in einer zähen Flüssigkeit eingebettet, so kommt zu den genannten Kräften hinzu noch ein Anteil, welcher zur Überwindung der äußeren Viskosität des Einbettungsmediums aufzuwenden ist. Alle diese Kräfte werden bei Besprechung des Verhaltens der Moleküle in strömender Lösung zu berücksichtigen sein.

8. Orientierung und Deformation der Fadenmoleküle in strömender Lösung

Wir betrachten jetzt eine zunächst ruhende Lösung, welche Fadenmoleküle in Knäuelgestalt enthält. Die Verteilung der Vektoren h hinsichtlich des Betrages von h ist durch Gleichung (6) gegeben, während die Richtungen dieser Vektoren im Raume gleichmäßig verteilt sind.

Wird eine solche Flüssigkeit in Strömung versetzt, so sehen wir sofort, daß nur das in der Lösung vorhandene Strömungsgefälle, also die Ungleichmäßigkeit der Strömung, eine Messung von Viskosität und gegebenenfalls der Strömungsdoppelbrechung ermöglichen wird, denn dadurch, daß ich den Behälter mit Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit durch das Zimmer trage, werden ja die genannten Erscheinungen einer Messung nicht zugänglich gemacht. Wir betrachten also eine Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Die Richtung der Strömung möge nach der z -Richtung der Abb. 5a erfolgen; das Geschwindigkeitsgefälle liege in der x -Richtung. Der Einfachheit halber betrachten wir die Verteilung der Vektoren h unserer Moleküle nach Größe und Richtung in der x - z -Ebene.

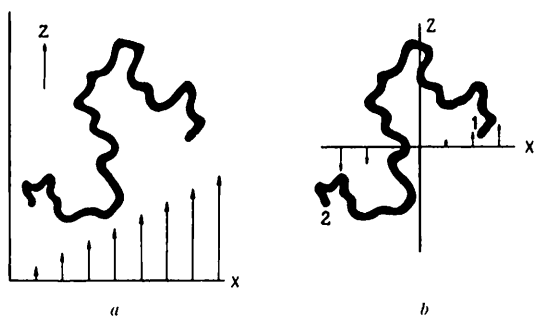


Abb. 5

a) Fadenmolekül in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Der Schwerpunkt nimmt die Geschwindigkeit der ihm umgebenden Flüssigkeitsteile an

b) Bewegung der umgebenden Flüssigkeitsteile, beobachtet von einem Koordinatensystem, welches die Translation des Fadenschwerpunktes mitmacht

Wir sehen sofort, daß ein in der Flüssigkeit suspendiertes Molekül zunächst bestrebt sein wird, die Geschwindigkeit der es umgebenden Flüssigkeit so gut als möglich anzunehmen, d. h. es wird der Schwerpunkt des Fadens die Translationsgeschwindigkeit der ihn umgebenden Flüssigkeit annehmen. Damit erfährt das Molekül als Ganzes zunächst eine gleichförmige Translation.

Für die weitere Beschreibung begeben wir uns auf ein Koordinatensystem, welches die Translation des Molekülschwerpunktes mitmacht, also ein System, in welchem der Molekülschwerpunkt ruht (Abb. 5b). Da in der Flüssigkeit ein Strömungsgefälle herrscht, sehen wir, daß Molekülteile, welche sich rechts vom Molekülschwerpunkt der Abb. 5b befinden (z. B. Endpunkt 1) von Flüssigkeit umgeben sind, welche nach oben strömt, Molekülteile links vom Koordinatennullpunkt (z. B. Endpunkt 2) von Flüssigkeitsteilen, welche sich nach unten bewegen. Es werden jetzt die dem Punkte 1 bzw. 2 des Fadens benachbarten Molekülteile wiederum bestrebt sein, so gut wie möglich die Geschwindigkeit der sie umgebenden Flüssigkeitsteile anzunehmen.

Wenn wir zunächst die Formviskosität des Moleküls sowie andere Kräfte, wie die Kraft (8), vernachlässigen, so wird das Ergebnis sein, daß sich Punkt 1 in der positiven, Punkt 2 in der negativen z -Richtung bewegen wird. Das Molekül wird sich nach einiger Zeit aus der Lage 1,2 (Abb. 6) in die Lage 1',2' (Abb. 6) begeben haben, d. h. es wird die Richtung des Vektors h geändert, die Molekülachse wird gedreht und gleichzeitig wird der Betrag des Vektors h (Abstand zwischen Molekülanfangs- und -endpunkt) geändert, im Falle von Abb. 6 vergrößert. Im Fall von Abb. 7 würde beim Übergang von der Stellung 1,2 in die Stellung 1',2', wie sie durch die Strömung hervorgebracht wird, die Größe des Vektors h verringert und seine Richtung gedreht und zwar, wie man sofort sieht, in derselben Richtung wie im Falle der Abb. 6.

Indem wir das bisher über das Verhalten des Fadenmoleküls in der strömenden Lösung Gesagte zusammenfassen, stellen wir fest:

Das Molekül macht als Ganzes die Translation der es umgebenden Flüssigkeit mit; dieser Translation überlagert sich eine stets in derselben Richtung erfolgende Rotation (Wirbelbewegung) des Vektors h , wobei diese Wirbelbewegung selbst wieder überlagert ist von einer periodisch erfolgenden Dilatation und Kompression der Länge des Vektors h .⁴ Man überlegt sich weiter, daß die Geschwindigkeit, mit der sich der Vektor h dreht, besonders rasch ist, wenn h senkrecht zur Bewegungsrichtung der Flüssigkeit

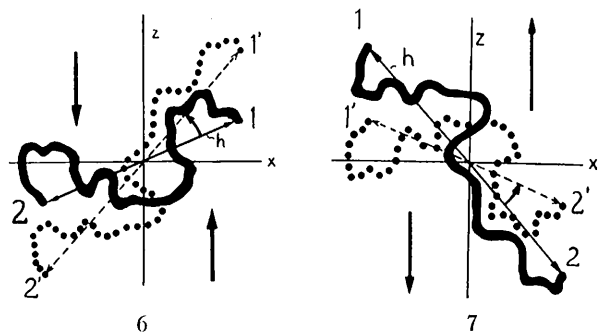


Abb. 6. Da die Fadenendpunkte die Geschwindigkeit der sie umgebenden Flüssigkeitsteile mitmachen möchten, wird das Molekül durch die Wirkung der Flüssigkeitsströmung aus der Lage 1,2 in die Lage 1',2' übergeführt. Es erfolgt gleichzeitig eine Richtungsänderung und eine Längenänderung des Vektors h (Überführung des Abstandes $1 \rightarrow 2$ in $1' \rightarrow 2'$)

Abb. 7. Bei Überführung des Moleküls aus der Lage 1,2 in die Lage 1',2' erfolgt neben einer Richtungsänderung eine Verkürzung des Vektors h

(senkrecht zur z -Richtung der Abb. 5 bis 7) steht, klein dagegen dann, wenn h nahezu parallel zu z orientiert ist. Es heißt dies, daß das Molekül in verschiedener Orientierung ungleich lange Zeit zubringt, und dies wiederum heißt, daß mit der periodischen Dilatation und Kompression des Parameters h eine Vorzugsorientierung der Molekülachse verbunden ist.

Hierzu ist zu sagen, daß diese Orientierung der Vektoren h durch die Wärmebewegung, welche eine gleichförmige Richtungsverteilung der Molekülachsen erzeugen würde, teilweise zerstört wird; ebenso wird die Längenänderung, d. h. die Kompression und Dilatation der Vektoren h , etwas geändert, nämlich erstens durch die auch in Richtung des Vektors h getätigte Wärmebewegung, zweitens durch die Kraft (8), mit welcher sich die Fadenenden aus statistischen Gründen gegenseitig anziehen, und drittens infolge der Formviskosität des Fadens, d. h. wegen des Widerstandes (10), welcher der Faden einer mit der Geschwindigkeit $\frac{dh}{dt}$ erfolgenden Längenänderung des Vektors h entgegensetzt. Es ist plausibel, daß die in der bewegten Lösung vorkommenden Änderungsgeschwindigkeiten $\frac{dh}{dt}$ um so größer sind, je größer das Geschwindigkeitsgefälle in der Lösung ist, und daß sich daher die Formviskosität namentlich im Bereiche großer Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar macht.

Man erkennt leicht, daß das in der strömenden Flüssigkeit suspendierte Fadenmolekül ohne weiteres die Richtungsänderung der Vektoren h mitmachen kann, daß es aber die Längenänderung nicht ganz in dem durch die Stellungen 1,2 und 1',2' der Abb. 6 geforderten Ausmaße verwirklicht. Dies wird durch die Kräfte (8) und (10) teilweise verhindert. Als Folge dieser nur teilweise verwirklichten Längenänderung erhalten die Moleküle (Punkte

1 und 2 der Abb. 6) in der strömenden Flüssigkeit endliche Geschwindigkeiten relativ zu den sie unmittelbar umgebenden Flüssigkeitsteilen. (Die Flüssigkeit bewegt sich ja z. B. von 1 nach 1' unbekümmert darum, ob das Molekülende dieser Bewegung im vollen Umfange folgen kann oder nur teilweise.) Die Folge dieser relativen Geschwindigkeit sind Reibungskräfte. Wir können sie dadurch erfassen, daß wir uns, was die Reibung zwischen Faden und Flüssigkeit betrifft, je ein Viertel des Gesamtfadens in den Punkten 1 und 2 des Moleküls Abb. 6 lokalisiert denken. Hat dann z. B. das Fadenende 1 relativ zu der es umgebenden Flüssigkeit eine relative Geschwindigkeit w , so ist die infolge Reibung mit der umgebenden Flüssigkeit auf das Fadenende wirkende zusätzliche Kraft \mathfrak{R}_3 gleich

$$\mathfrak{R}_3 = w \lambda \frac{l}{4} \eta_0 \quad (11)$$

Hierbei ist η_0 die Viskosität des Lösungsmittels und λ ein Zahlenfaktor, welcher je nach dem Knäuelungsgrade des Fadens etwas verschieden ausfällt.

Im Bereiche relativ kleiner Molgewichte, bei welchen die Gestalt der Fäden verhältnismäßig einfach und das Knäuel locker ist, sind die Fadenteile bei der Bewegung in der Flüssigkeit gleichmäßig von der umgebenden Flüssigkeit bespült. In diesem Falle ist ungefähr (nach einer von W. KUHN im Jahre 1932 gegebenen Abschätzung⁸):

$$\lambda = \frac{3\pi}{2} \quad (12a)$$

(niedriges Molgewicht, völlig durchspültes Knäuel)

Wenn mit steigendem Molgewicht die Zahl der im Knäuel vorhandenen Maschen zunimmt, werden größere Teile des im Knäuel eingeschlossenen Lösungsmittels immobilisiert, was eine Erniedrigung von λ gegenüber dem Werte (12a) zur Folge hat. Es führt dies, worauf von W. KUHN und H. KUHN im Jahre 1943 hingewiesen wurde^{4,9}, zu der Erwartung, daß im Bereiche größerer Molgewichte

$$\lambda = \frac{1}{a_1 + a_2 \sqrt{Z}} \quad (12b)$$

und somit für sehr große Molgewichte (Fall des undurchspülten Knäuels)

$$\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{Z}} \quad (12c)$$

(große Werte von Z , undurchspültes Knäuel)

wird.

⁸ W. KUHN, Z. physik. Chem. **161 A**, 1 (1932); Koll.-Z. **62**, 269 (1933).

⁹ Der Fall des undurchspülten Knäuels für sich (also der Fall 12c) wurde bereits im Jahre 1934 von W. KUHN quantitativ behandelt (zit. ³), allerdings ohne Betrachtung des Übergangs (12a) in (12b).

Die Bestätigung dieser Erwartung, einschließlich der Festlegung der in (12 b) vorkommenden Konstanten a_1 und a_2 , ist vor einiger Zeit von H. KUHN durch Modellversuche unter Benützung makroskopischer Modelle und unter Anwendung eines hydrodynamischen Ähnlichkeitsprinzips durchgeführt worden. Die Konstanten sind für eine reine Translation und eine Rotation des Modells etwas verschieden. Für den für das folgende wichtigen Fall der Rotation des Modells in der Flüssigkeit gilt¹⁰

$$\lambda = \frac{1}{-0,05 + 0,12 \log \frac{10^4 A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (12 d)$$

wobei A_m die Länge, d_h die Dicke der statistischen Fadenelemente bedeutet. Für das folgende genügt es zu wissen, daß λ ein für ein gegebenes Molekül konstanter Zahlenfaktor ist.

Genau so wie sich in der ruhenden Lösung unter Wirkung des Diffusionsbestrebens der Fadenenden (Anstreben einer Gleichverteilung der Abstände h nach Größe und Richtung) einerseits, der Kraft (8) andererseits die Verteilung (6) herausbildete, so bildet sich in der strömenden Lösung auf Grund des Diffusionsbestrebens der Fadenenden und der Kräfte (8), (10) und (11) eine vom Strömungsgefälle abhängige Verteilungsfunktion des Betrages und der Orientierung der Vektoren h heraus.

Die Berechnung zeigt, wie zu erwarten war, daß wir die Vektoren h in gewissen Winkelstellungen besonders häufig antreffen und daß dabei der Betrag von h in gewissen Orientierungen auseinandergezogen, in andern Orientierungen zusammengestaucht angetroffen wird (Abb. 8).

9. Strömungsdoppelbrechung und Viskosität in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle für Lösungen von Fadenmolekülen mit kleiner bzw. mit großer innerer Viskosität

Ebenso wie die Verteilungshäufigkeit können wir als Ergebnis solcher Rechnungen auch die Geschwindigkeit angeben, mit welcher sich die Vektoren h drehen oder mit der sie ihre Länge ändern. Damit wiederum ist die relative Geschwindigkeit der Fadenteile gegen die umgebende Flüssigkeit gegeben. Von jenen relativen Geschwindigkeiten hängt aber im wesentlichen die pro Sekunde in der strömenden Lösung infolge Gegenwart des Fadenmoleküls in Wärme verwandelte mechanische Energie ab und durch diese Wärmeentwicklung ist die Viskosität der Suspension bestimmt.

Die Kenntnis der Verteilungsfunktion der Vektoren

¹⁰ H. KUHN, Habilitationsschrift, Basel (1946); W. KUHN und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1233 (1947); Gl. (12 d) wurde bereits verwendet in W. KUHN und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* **28**, 1533 (1945), insbesondere S. 1573 und 1577, und *Helv. Chim. Acta* **29**, 71 (1946), insbesondere S. 85 u. 92.



Abb. 8. Verteilung der Fadenendpunkte in strömender Lösung für Moleküle mit großer innerer Viskosität. Die Anfangspunkte der sämtlichen pro Kubikzentimeter vorhandenen Fadenmoleküle denken wir uns in den Nullpunkt des Koordinatensystems gelegt; die Strömungsrichtung fällt mit der z-Achse zusammen, die Richtung des Strömungsgefälles mit der x-Achse. Moleküle, deren h -Wert groß ist, werden in der strömenden Flüssigkeit besonders gut orientiert

Aus *Helv. Chim. Acta* **28**, 1557 (1945)

ren h in der strömenden Lösung gestattet somit eine Berechnung der Viskosität.

Andererseits ist auch das optische Verhalten der Lösung, sobald die Verteilungsfunktion bekannt ist, sofort angebar. Wir haben ja gesehen, daß ein Fadenmolekül, dessen Enden den Abstand h besitzen, hinsichtlich der optischen Polarisierbarkeit als ein Rotationsellipsoid mit den Polarisierbarkeiten γ_1 und γ_2 (Gleichung 9) zu betrachten ist. Kennen wir die Häufigkeit, mit welcher die h -Werte nach Größe und Orientierung in der Lösung zu finden sind, so können wir auch sofort die Gesamtpolarisierbarkeit in vorgegebener Richtung, also den Brechungsindex der Lösung in Abhängigkeit von der Polarisations- und Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles, also die Größe und Orientierung der Doppelbrechung $n_1 - n_2$ angeben. Ein Teil der so erhaltenen Ergebnisse² ist in den Abb. 9 und 10 anschaulich gemacht.

a) Strömungsdoppelbrechung

In Abb. 9 ist die Abhängigkeit des Betrages $n_1 - n_2$ der Strömungsdoppelbrechung (Ordinate) vom Strömungsgefälle γ (Abszisse) dargestellt, und zwar im Falle von Kurve 1 für den Fall kleiner Formviskosität (B von Gleichung (10) gleich Null), in Kurve 2 für den Fall großer Formviskosität der Fadenmoleküle (für $B = \infty$).

Wir sehen, daß die Kurven 1 und 2 für kleines Strömungsgefälle (kleine Werte von γ) zusammenfallen, daß also der Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei kleinem Strömungsgefälle unabhängig

davon ist, ob die Fadenmoleküle eine große oder kleine Formviskosität besitzen.

Es gilt in diesem Bereich:

$$\left[\frac{n_1 - n_2}{7 \eta_o c} \right] = \frac{(n_o^{2-1} 2)^2}{6 n_o} \frac{4 \pi}{3} \frac{2}{5} \frac{A_m b^2}{48} \frac{N_L}{10^3 kT}$$

$$\lim_{\gamma \eta_o = 0} \times \frac{Z (\alpha_1 - \alpha_2)}{-0,05 + 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \cdot \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (12 e)$$

wobei der Nenner im letzten Faktor rechts mit dem in (12 d) beschriebenen, der teilweisen Durchspülung Rechnung tragenden Zahlenfaktor λ identisch ist. Im weiteren bedeutet n_o den Brechungsindex des Einbettungsmediums, c die Konzentration in Grundmol pro Liter, N_L die LOSCHMIDTSche Zahl, k die BOLTZMANNsche Konstante und T die absolute Temperatur.

Die Tatsache, daß der Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei kleinem Strömungsgefälle von der Formzähigkeit der Moleküle nicht abhängt, kommt formelmäßig darin zum Ausdruck, daß die Formzähigkeitskonstante B in Gleichung (12 e) nicht vorkommt. Wir haben bereits in einem voranstehenden Abschnitt darauf hingewiesen, daß wir ein derartiges Verhalten deswegen erwarten müssen, weil die von der Formviskosität herrührende, auf die Fadenenden wirkende besondere Kraft (10) nur im Falle von großem Strömungsgefälle beträchtlich werden kann, weil nur bei großem Strömungsgefälle beträchtliche Werte von $\frac{dh}{dt}$ zu erwarten sind. Moleküle großer und kleiner Formviskosität sind also zumindest auf Grund des Betrages der Strömungsdoppelbrechung bei kleinem Strömungsgefälle nicht voneinander zu unterscheiden.

Dagegen entnehmen wir der Abb. 9, daß bei großem Strömungsgefälle ein sehr deutlicher Unterschied auftritt. Für die genauen Formeln sei auf die zitierte ausführliche Arbeit verwiesen. Bei Fadenmolekülen mit kleiner innerer Viskosität nimmt der Betrag $n_1 - n_2$ der Doppelbrechung stärker als proportional mit dem Strömungsgefälle γ zu, bei Molekülen mit großer innerer Viskosität, also bei steifen Molekülen, weniger als proportional mit γ . Wir können auch dieses Verhalten auf Grund der qualitativen Beschreibung der in der Lösung sich abspielenden Vorgänge leicht verstehen.

Bei Molekülen mit kleiner innerer Viskosität kann der Übergang von der Stellung 1,2 in Abb. 6 nach der Stellung 1',2', welcher mit einer starken Vergrößerung des Vektors h verbunden ist, leicht stattfinden; ein Molekül mit großer Formviskosität dagegen wird nur die Änderung der Orientierung des Vektors h , nicht aber die Längenänderung von h mitmachen. Bei Molekülen mit großer innerer Viskosität (bei steifen

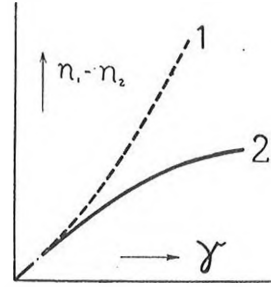


Abb. 9. Abhängigkeit des Betrages ($n_1 - n_2$) der Strömungsdoppelbrechung vom Strömungsgefälle γ

Kurve 1: Fehlende Formviskosität ($B = 0$)

Kurve 2: Große Formviskosität ($B \geq \frac{Z b \lambda \eta_o}{8}$)

Molekülen) wird also die Längenverteilung der Vektoren h , wie sie in der ruhenden Lösung verwirklicht war (Gleichung 6) ganz oder nahezu auch in der strömenden Lösung erhalten bleiben; diese Moleküle werden sich hauptsächlich drehen, ihre Länge aber im Laufe einer Umdrehung praktisch nicht und höchstens im Laufe sehr vieler Umdrehungen ein wenig verändern. (In der strömenden Lösung überwiegen im Mittel die dehrenden Kräfte ein wenig über die den Vektor h zusammenstauenden Kräfte.)

Bei einer Suspension mit Molekülen kleiner innerer Viskosität werden wir also — z. B. in der in Abb. 6 angedeuteten Orientierung 1',2' — Moleküle mit stark vergrößerten h -Werten, d. h. gemäß Gleichung (9) mit sehr großer optischer Anisotropie vorfinden, nicht aber in einer sonst gleichen Lösung mit Molekülen großer innerer Viskosität. Wir verstehen also tatsächlich: stärkeres Ansteigen des Betrages der Doppelbrechung bei Suspensionen mit Molekülen fehlender Formviskosität verglichen mit dem Anstieg bei Molekülen großer Formviskosität.

b) Viskosität

In Abb. 10 ist die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität (als Ordinate) einer Lösung von Fadenmolekülen gegebenen Molekulargewichtes in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle γ (als Abszisse) dargestellt. Auch hier entspricht Kurve 1 dem Falle kleiner, Kurve 2 dem Falle großer Steifheit der suspendierten Moleküle. Wir sehen auch hier, wie im

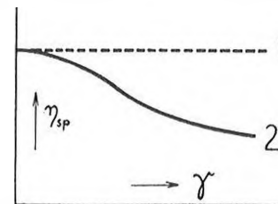


Abb. 10. Abhängigkeit der spezifischen Viskosität η_{sp} vom Strömungsgefälle γ

Kurve 1: Fehlende Formviskosität der Fadenmoleküle ($B = 0$)

Kurve 2: Große Formviskosität ($B \geq \frac{Z b \lambda \eta_o}{8}$)

Bereiche kleiner Strömungsgefälle γ die spezifische Viskosität der Lösung unabhängig davon ist, ob die Moleküle große oder kleine Formviskosität besitzen. Der in diesem Bereiche gültige Ausdruck für η_{sp}/c lautet¹⁰:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{times } \eta_0 \gamma = 0} = \frac{A_m b^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{Z}{-0,05 + 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (12f)$$

wobei wiederum der im letzten Faktor rechts im Nenner stehende Ausdruck gemäß (12 d) dem Durchspülungsgrade, der vom Polymerisationsgrad Z , der Dicke d_h und der Länge A_m der statistischen Faden-elemente abhängt (Reibungsfaktor λ gemäß 12 d), Rechnung trägt¹¹. Wir sehen, daß dieser in der Grenze von kleinem Strömungsgefälle gültige Ausdruck verschiedene, für die Knäuelabmessungen und den Durchspülungsgrad kennzeichnende Konstanten enthält, daß jedoch die Formzähigkeit in (12 f) nicht vorkommt.

Die Erklärung hierfür entspricht der Deutung, die wir für das Zusammenfallen der Kurven 1 und 2 in Abb. 9 bei kleinem Werte von γ gegeben haben.

Wir entnehmen der Abb. 10 im einzelnen, daß die spezifische Viskosität der Lösung im Falle kleiner Steifheit der Fäden vom Betrage des Strömungsgefälles γ unabhängig ist, bis hinauf zu hohen Werten von γ , daß hingegen die spezifische Viskosität im Falle großer Formviskosität, also bei steifen Fadenmolekülen, im Bereiche großer Werte des Strömungsgefälles γ absinkt. Auch diesen Unterschied verstehen wir qualitativ deswegen, weil die Moleküle

¹¹ In neuerer Zeit haben sich verschiedene Autoren, insbesondere P. DEBYE [Phys. Rev. 71, 486 (1947)] und H. C. BRINKMANN (Appl. Sci. Res. A 1, 27, 1947; Kon. Nederl. Akad. van Wetenschappen 50, Nr. 6, 1947), anscheinend in Unkenntnis dieser teilweise weit zurückliegenden Untersuchungen (vgl. die Zitate bei Besprechung von 12 d), mit dem Einfluß des Durchspülungsgrades auf die Viskosität von Fadenmoleküllösungen befaßt, wobei sich die Betrachtungen, soweit sie uns bisher zur Kenntnis gelangt sind, mit den von uns vor längerer Zeit veröffentlichten Überlegungen zu einem großen Teil decken. So wird z. B. von P. DEBYE an Stelle unseres von der Durchspülung abhängigen Widerstandsfaktors λ eine vom Durchspülungsgrad abhängige «shielding ratio» eingeführt. Die von diesen Autoren gefundenen Ergebnisse stellen entsprechend ebenfalls eine neue Formulierung unserer Ergebnisse dar, beispielsweise in der Aussage, daß η_{sp}/c im Gebiete kleiner Werte von Z proportional Z^1 , im Gebiete großer Werte von Z dagegen proportional $Z^{0,5}$ ansteigt, eine Feststellung, die ja aus (12 f) sofort herausgelesen werden kann. In gewisser Beziehung jedoch gehen unsere Ergebnisse über die von diesen Autoren gefundenen Ergebnisse hinaus, insofern nämlich, als der Widerstandsfaktor λ (gemäß 12 d) oder der Ausdruck für die spezifische Viskosität (12 f) in Funktion der tatsächlichen, am Modell angebbaren Parameter A_m , b , d_h und Z angegeben werden kann, während die von den genannten Autoren gegebenen Ausdrücke, soweit sie uns bekannt sind, frei wählbare, vorläufig nicht explizite bestimmte Konstanten (Durchspülungswiderstand) enthalten.

mit kleiner Formviskosität beim Übergang von der Stellung 1,2 nach der Stellung 1',2' in Abb. 6 stark auseinandergezogen werden, nicht aber die Moleküle mit großer Formviskosität. Je größer die in der Lösung vorkommenden h -Werte werden, desto größer werden die in jenen Stellungen auftretenden relativen Geschwindigkeiten zwischen den Enden des Fadenmoleküls und der sie umgebenden Flüssigkeit, desto größer also die Wärmeentwicklung in der Lösung und desto größer die Viskosität.

10. Vergleich mit der Erfahrung; Abhängigkeit der Formviskositätskonstante B vom Polymerisationsgrade

Beim Vergleich mit der Erfahrung zeigt sich, daß sowohl bei der Strömungsdoppelbrechung als auch bei der Viskosität von Fadenmoleküllösungen das Verhalten, wie es in den Kurven 1 und 2 der Abb. 9 und 10 beschrieben wurde, beobachtet wird¹². Man findet daher sowohl Fälle, welche eine große, als auch solche, welche eine kleine Formviskosität der Fadenmoleküle anzeigen.

In charakteristischer Weise ist es dabei so, daß diejenigen Lösungen, bei denen auf Grund der Doppelbrechung auf eine kleine Formviskosität geschlossen werden muß, ein analoges Verhalten bei der Viskosität zeigen, also in dem Sinne, daß eine Lösung, deren Doppelbrechung gemäß Kurve 1 der Abb. 9 verläuft, auch eine Viskosität zeigt, welche sich wie Kurve 1 der Abb. 10 verhält, und umgekehrt.

Es zeigt sich weiter, daß in einer polymerhomologen Reihe die niedrigen Glieder dem Falle großer, die hohen Glieder dem Falle kleiner B -Werte in Gleichung (10) entsprechen. Theoretisch kann man zeigen, daß mit steigendem Polymerisationsgrad in einer homologen Reihe eine Abnahme von B proportional mit $1/Z$ zu erwarten ist, also

$$B = \frac{\beta}{Z} \quad (13)$$

wobei β eine für eine homologe Reihe konstante Größe bedeutet.

Durch Auswertung von Fällen, bei denen die Kurven für Viskosität und Doppelbrechung irgendwo zwischen den in den Abb. 9 und 10 für die Extremfälle gezeichneten Kurven verlaufen, ist es möglich, die Werte von B (Gleichung 10) bzw. von β (Gleichung 13) zahlenmäßig zu bestimmen. So erhaltene β -Werte sind in Tab. 1, Kolonne 3, zusammengestellt.

11. Anregungsenergie q für Drehung um Achsen beschränkt freier Drehbarkeit

Wir haben in Abschnitt 7 weiter gezeigt, daß die Formviskosität des Fadens oder sein Widerstand

¹² Arbeiten von STAUDINGER und SORKIN, H. MOSIMANN, R. SIGNER und H. GROSS, A. WISSLER; genaue Literaturzitate siehe ².

gegen rasche Konstellationsänderungen mit der Unvollkommenheit der Drehbarkeit um die in der Kette vorkommenden Valenzrichtungen als Achsen zusammenhängt. Genauer gesagt: es wird die Formviskosität um so größer sein, je größer die Anregungsenergie q ist, welche angewandt werden muß, um den einen Molekülteil um eine solche Valenzrichtung als Achse gegen den andern Molekülteil aus einer Stellung minimaler potentieller Energie in eine benachbarte Stellung minimaler potentieller Energie zu drehen. Bei Äthan beträgt diese Energie q (um die eine CH_3 -Gruppe um die C—C-Bindung als Achse um 60° aus einer Lage minimaler potentieller Energie herauszudrehen) etwa 3000 cal/Mol, bei Dichloräthan etwa 6000 cal/Mol.

Da die Konstante β vom Grade der Unfreiheit der Drehbarkeit und damit von der Anregungsenergie q abhängt, ist es möglich, aus den für β (Gleichung 13) experimentell gefundenen Zahlwerten auch die Anregungsenergie q zu berechnen. Die so gefundenen Werte sind in Tab. 1, Kolonne 4, angegeben. Wir sehen, daß die Zahlwerte sämtlich größer sind als bei Äthan oder Dichloräthan, jedoch nicht sehr viel größer. Die Werte für Polystyrol z. B. können angesichts der durch die voluminöse Phenylgruppe bewirkten sterischen Behinderung der Drehbarkeit als recht plausibel angesehen werden. Der Vergleich der in der Tabelle angegebenen Zahlwerte scheint auch darauf hinzudeuten, daß q für eine gegebene Substanz noch in gewissen Grenzen vom Lösungsmittel abhängen kann. Auch dies erscheint plausibel, wenn man bedenkt, daß sich bei einer solchen Drehung die sterischen Einflüsse der an das Fadenmolekül angelagerten Lösungsmittelmoleküle mit bemerkbar machen werden.

12. Zeitbedarf freiwilliger Konstellationsänderungen des Fadenmoleküls; Diffusionskonstante des Fadenendpunktes; Makrokonstellationswechselzeit¹³

Wir haben zu Beginn der Betrachtung auf die in einer Lösung durch BROWNSche Bewegung freiwillig erfolgenden Konstellationsänderungen der Fadenmoleküle hingewiesen und gezeigt, daß die Zeit, welche das Fadenmolekül für eine solche freiwillige Änderung benötigt, von der Güte der freien Drehbarkeit abhängen wird. In der Folge haben wir dann als Konstante der Formzähigkeit die Größe B (Gleichung 10) eingeführt. Auch diese Formzähigkeitskonstante hängt, wie wir eben sahen, von der Beschränktheit der Drehbarkeit ab. Es bleibt zu zeigen, daß wir, sobald die Formzähigkeitskonstante B gegeben ist, auch die vom Molekül für eine freiwillige Konstellationsänderung benötigte Zeit angeben können.

¹³ W. KUHN und H. KUHN, Helv. Chim. Acta 29, 609, 830 (1946).

Tabelle 1

Substanz	Lösungsmittel	β	Anregungsenergie q cal/Mol	Makrokonstellationswechselzeit (θ) sek
Nitrocellulose	Butylacetat	$2,3 \cdot 10^{-4}$	11 000	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Nitrocellulose	Cyclohexanon	10^{-5}	8 500	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Methylcellulose	Wasser	$2 \cdot 10^{-6}$	7 600	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Polystyrol	Cyclohexanon	10^{-3}	11 400	$1,6 \cdot 10^{-4}$

Zu diesem Zwecke erinnern wir daran, daß zwischen der Beweglichkeit μ eines Teilchens, d. h. zwischen der Geschwindigkeit, die das Teilchen unter Wirkung der Kraft 1 Dyn annimmt, und der Diffusionskonstante D des Teilchens die allgemeine Beziehung besteht:

$$D = \mu k T \quad (14)$$

Der Beweis dafür besteht (nach EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI) in der folgenden Bemerkung:

Wir bringen eine Anzahl Teilchen in ein etwa in der z -Richtung wirkendes Potentialfeld, so daß die potentielle Energie eines einzelnen an der Stelle z befindlichen Teilchens gleich $U = U(z)$ ist. Die Anzahl n von Teilchen, welche sich pro Kubikzentimeter in einem an der Stelle z herausgegriffenen Volumenelement befinden, ist dann auf Grund des MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzips gleich

$$n = n_0 e^{-\frac{U(z)}{kT}} \quad (14a)$$

und

$$\frac{dn}{dz} = -n_0 e^{-\frac{U(z)}{kT}} \frac{\delta U}{\delta z} \cdot \frac{1}{kT} = -n \frac{1}{kT} \frac{\delta U}{\delta z} \quad (14b)$$

Nun ist $-\frac{\delta U}{\delta z}$ die Kraft, welche auf das einzelne Teilchen zufolge des Vorhandenseins des Potentialfeldes wirkt. Ist μ die Beweglichkeit des Teilchens, so treten pro Sekunde unter Wirkung der Kraft $-\frac{\delta U}{\delta z}$ genau $-\frac{\delta U}{\delta z} \cdot \mu \cdot n$ Teilchen in der positiven z -Richtung durch einen bei z gelegten Einheitsquerschnitt.

Ist andererseits D die Diffusionskonstante der Teilchen und $\frac{dn}{dz}$ das an der Stelle z vorhandene Konzentrationsgefälle, so ist die Anzahl von Teilchen, die infolge Diffusion pro Sekunde durch einen bei z gelegten Einheitsquerschnitt in der positiven z -Richtung hindurchtreten, gleich $-D \frac{dn}{dz}$. Im stationären Zustande muß die Summe der beiden Anteile, also

$$-\frac{\delta U}{\delta z} \mu n - D \frac{dn}{dz} = 0 \quad (14c)$$

sein. Dies gibt, unter Berücksichtigung von (14b) sofort die Beziehung (14).

Der skizzierte Beweis ist unabhängig davon, um welche Art von Teilchen es sich handelt. Nun ist nach (10) die Beweglichkeit des Fadenendpunktes, d. h. die Geschwindigkeit $\frac{dh}{dt}$, welche wir beobachten, wenn wir auf die Fadenendpunkte in Richtung des Vektors h die Kraft 1 Dyn wirken lassen, gleich

$$\mu = 1/B$$

Infolge von (14) können wir daher dem Fadenendpunkt für die freiwillige Bewegung in Richtung h die Diffusionskonstante

$$D = \frac{kT}{B} \quad (15)$$

zuordnen. Kennen wir aber die Diffusionskonstante eines Teilchens oder Punktes, so können wir auch das in einer Zeit t zu erwartende Verschiebungsquadrat des Teilchens oder Punktes sofort angeben. Es ist nämlich das mittlere Verschiebungsquadrat, in unserem Falle das Quadrat der durch freiwillige Diffusion des Fadenendpunktes in Richtung des Vektors h zurückgelegten Strecke Δh , gleich

$$(\Delta h)^2 = 2D \cdot t$$

oder, unter Berücksichtigung von (15) und (13)

$$(\Delta h)^2 = \frac{2kT}{\beta} Z \cdot t \quad (16)$$

Setzen wir jetzt in (16) für die verlangte Verschiebung Δh die Größe $2\sqrt{h^2}$ aus (7a) ein, so ist offenbar die zugehörige, aus (16) zu berechnende Zeit, welche wir mit Θ bezeichnen wollen, diejenige Zeit, welche das Fadenmolekül im Mittel benötigt, um in der Lösung freiwillig durch BROWNSCHE Bewegung unter Benützung der unvollkommenen Drehbarkeiten den Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt zu verdoppeln oder auf die Hälfte zu reduzieren. Wir können diese Zeit als die Makrokonstellationswechselzeit der Fadenmoleküle in Lösung bezeichnen. Es ist dies die Zeit, innerhalb welcher sich die Konstellation des Fadenmoleküls freiwillig und «vollständig» ändert.

Für Θ erhalten wir in der beschriebenen Weise unter Berücksichtigung der Gleichungen (3) und (4) sofort die Beziehung

$$\Theta = 2A_m b \frac{\beta}{kT} \quad (17)$$

d. h. es wird die Makrokonstellationswechselzeit Θ unabhängig vom Polymerisationsgrade. Die Beziehung ist deswegen plausibel, weil mit steigendem Polymerisationsgrade zwar die Größe des Weges $2\sqrt{h^2}$ nach (7a), den der Fadenendpunkt zwecks vollständiger Änderung der Konstellation des Moleküls zurückzulegen hat, vergrößert wird, wobei aber mit steigen-

dem Polymerisationsgrade auch die Anzahl von Drehachsen, durch deren Betätigung diese Verschiebung des Endpunktes erzeugt werden kann, zunimmt. Es sei hierzu noch bemerkt, daß diese Unabhängigkeit der Makrokonstellationswechselzeit Θ vom Polymerisationsgrade Z nur so lange gilt, als für die Kraft, welche notwendig ist, um die Fadenendpunkte relativ zueinander mit der Geschwindigkeit $\frac{dh}{dt}$ zu bewegen, die Beziehung (10) gilt. Wir haben schon darauf aufmerksam gemacht, daß diese Kraft, wenn sich das Fadenmolekül in einem hochviskosen Suspensionsmittel befindet, um einen additiven Betrag, welcher dem äußeren Widerstand des Einbettungsmediums Rechnung trägt, zu vergrößern ist.

13. Berücksichtigung des viskosen Widerstandes des Einbettungsmediums

Bei Berücksichtigung des Widerstandes des Einbettungsmediums wird die Makrokonstellationswechselzeit anstatt (17) gleich

$$\Theta = 2A_m b \frac{\beta}{kT} + L^2 \lambda \eta_0 A_m \frac{1}{4kT} \quad (18)$$

wobei L die hydrodynamische Länge des Fadens, b die des monomeren Restes, A_m die Länge des statistischen Vorzugselementes, η_0 die Viskosität des Einbettungsmediums und λ den in Gleichung (12d) angegebenen Widerstandsfaktor bedeutet. Es zeigt sich indessen, daß das hinzukommende, mit Z^2 (bzw. mit L^2) proportionale Glied in Lösungsmitteln wie Cyclohexanon oder Aceton und für Substanzen wie Polystyrol oder Nitrocellulose bis zu Werten des Polymerisationsgrades Z von einigen Tausend gegenüber dem ersten Glied in (18) vernachlässigbar ist. In diesen Grenzen ist also die Makrokonstellationswechselzeit der genannten Stoffe vom Polymerisationsgrade unabhängig. Die Zahlenwerte sind in Tab. 1, Kolonne 5, eingetragen. Wir sehen, daß diese Makrokonstellationswechselzeit trotz der erheblichen Werte der für die Konstellationswechsel benötigten Anregungsenergie q (Tab. 1, Kolonne 4) sehr kurz, von der Größenordnung von 10^{-4} Sekunden, ist.

Es ist immerhin bemerkenswert, daß die Makrokonstellationswechselzeit Θ wenn auch kleine, so doch durchaus endliche Beträge besitzt und daß sie gemäß (18) für sehr große Werte des Polymerisationsgrades beinahe proportional mit Z^2 (bzw. L^2) ansteigen wird. Große Deformationen, welche in einer Zeit, welche kürzer als Θ ist, erfolgen, können so behandelt werden, als ob das Molekül in der genannten Zeit keine Formänderung durch BROWNSCHE Bewegung seiner Teile erfahren würde. Hingegen wird die zufällige Gestaltänderung des Moleküls bei allen Vorgängen, deren Dauer größer als Θ ist, wesentlich sein.

14. Spannungsrelaxationszeit τ

Abschließend sei noch auf eine andere Größe, welche mit der Beschränktheit der Drehbarkeit ebenfalls zusammenhängt, hingewiesen. Es ist dies die Spannungsrelaxationszeit, welche wir mit τ bezeichnen wollen. Die Frage nach der Spannungsrelaxationszeit ergibt sich aus der anlässlich der Definition der Formviskositätskonstante B gemachten Feststellung, daß bei rascher Änderung des Abstandes der Moleküle von h auf $h + \Delta h$ Änderungen von Atomabständen und Winkeln und damit energieelastische Spannungen im Faden erzeugt werden, daß aber diese Spannungen durch Neuordnung der Abstände und der Winkelverteilung (BROWNSCHE Bewegung) im Laufe der Zeit ausgeglichen werden. Unter der Spannungsrelaxationszeit τ verstehen wir die Zeit, innerhalb deren eine solche im Faden erzeugte energieelastische Spannung auf den e^{ten} Teil des Anfangswertes absinkt. Eine theoretische Betrachtung, auf die nur kurz hingewiesen sei, zeigt, daß die Spannungsrelaxationszeit τ mit der Makrokonstellationswechselzeit zwar verwandt, aber keineswegs identisch ist. Für den einfachen Fall, wie er etwa in einem Paraffinkohlenwasserstoff vorliegt, wäre

$$\tau = \frac{\pi^2 kT \cdot Z}{864 q} \theta \quad (19)$$

wobei k die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur, Z der Polymerisationsgrad, q die Anregungsenergie für einen Konstellationswechsel durch Rotation um eine Achse beschränkt freier Drehbarkeit ist. Für Polymerisationsgrade in der Gegend von $Z = 10^3$ ist τ von θ nicht sehr verschieden; es gilt also für die Größenordnung von τ dasselbe, was aus Tab. 1 für θ zu entnehmen ist.

Bei mechanischen Beanspruchungen des Fadenmoleküls, deren Dauer größer als τ ist, ist das Fadenmolekül als völlig weich zu betrachten; es steht ihm in solchem Falle genügend Zeit zur Verfügung, um die durch die Deformation zunächst entstehenden Spannungen durch Neuordnung der Valenzwinkelverteilung auszugleichen; bei mechanischen Beanspruchungen, deren Dauer dagegen wesentlich kür-

zer als τ ist, bleibt für eine Beseitigung der entstandenen energieelastischen Spannungen durch Ausnützung der beschränkt freien Drehbarkeiten ungenügend Zeit. Solchen Beanspruchungen gegenüber ist das Molekül als energieelastisch starr und entsprechend als spröde zu betrachten.

Das Molekül wird also durch die Wirkung einer solchen kurz dauernden Kraft zerrissen oder zerbrochen, ohne daß es vorgängig des Zerreißen zu einer wesentlichen Änderung der statistischen Knäuelgestalt kommen würde. Es ist wahrscheinlich, daß die Möglichkeit eines Zerreißen von Fadenmolekülen durch Ultraschall sowie durch großes Strömungsgefälle in einer die Fadenmoleküle enthaltenden Lösung mit dieser bei kurzzeitiger Beanspruchung zu erwartenden Sprödigkeit der Fadenmoleküle zusammenhängt.

Ebenso sei darauf hingewiesen, daß von J. FERRY¹⁴ vor einiger Zeit an Polystyrollösungen in Toluol die Abhängigkeit des Schubmoduls von der Frequenz untersucht wurde mit dem Ergebnis, daß ein starker Anstieg des Schubmoduls eintritt, wenn die Schwingungsdauer unter 10^{-4} sek erniedrigt wird. Es stimmt dies überein mit der gemäß Tab. 1 aus Strömungsdoppelbrechung und Viskosität ermittelten Makrokonstellationswechselzeit θ .

Die Spannungsrelaxationszeit τ wird voraussichtlich auch für das Verhalten des Kautschuks und ähnlicher Stoffe im Falle kurz dauernder Beanspruchung von großer Bedeutung sein; nach dem Gesagten muß bei kurz dauernder bzw. hochfrequenter Beanspruchung des Kautschuks neben die Wahrscheinlichkeitselastizität ein zeitabhängiger energetischer Spannungsanteil hinzutreten, entsprechend der unvollkommen werden den Relaxation der bei rascher Dehnung zunächst entstehenden energieelastischen Beanspruchung von Atomabständen und Valenzwinkeln.

Es ist also zu vermuten, daß die Definition und Feststellung einer Formviskosität der Fadenmoleküle sowohl für das Verhalten der Lösungen als auch für die Eigenschaften des hochelastisch festen Zustandes von Interesse sein wird.

¹⁴ J. FERRY, Ann. N. Y. Acad. Sci. 44, 313 (1943).

Das schweizerische Patentgesetz und dessen Revision vom Standpunkt der chemischen Industrie¹

Von Dr. GUILLAUME DE MONTMOLLIN, Basel

Die Schweiz ist ein hochindustrialisiertes Land; ihre Industrie ist eine Exportindustrie, die sich nur durch die hervorragende Schulung ihrer Arbeitskräfte oder dank weitgehender Spezialkenntnisse behaupten kann. Obschon solche Zustände dazu prädestiniert erscheinen, den gewerblichen Rechtsschutz zu fordern, war die Schweiz eines der letzten Länder Europas, das den gewerblichen Rechtsschutz in seine Gesetzgebung einführte. Dieser Widerspruch erklärt sich ohne weiteres, wenn man an die eigenartige geschichtliche Entwicklung der Schweiz, an die Institution des Referendums und an das zähe Festhalten der einzelnen Kantone an ihrer Autonomie denkt. Kurz, das Schweizervolk zeigte sich dem gewerblichen Rechtsschutz gegenüber äußerst mißtrauisch und verwarf zweimal hintereinander — 1866 und 1882 — Gesetzesvorlagen, die zum Ziele hatten, in der Schweiz Erfindungen durch Patente zu schützen. Der Bundesrat ließ sich aber durch diese Opposition nicht entmutigen; im Gegenteil, er beteiligte sich eingehend und sogar maßgeblich an den Arbeiten, die zu der Internationalen Konvention von Paris vom 22. März 1883 — der Pariser Verbandsübereinkunft — führten². Auch trat die Schweiz, obschon sie keinen Patentschutz kannte, der Pariser Verbandsübereinkunft bei, und als Sitz des Verwaltungsorganes der Übereinkunft — des Internationalen Amtes für gewerblichen Rechtsschutz — wurde Bern bestimmt. Dies war eine paradoxe Situation, und alle beteiligten Kreise atmeten auf, als endlich — am 10. Juli 1887 — eine Revision der Bundesverfassung angenommen wurde, die erlaubte, in der Schweiz ein Patentgesetz einzuführen. Dieses Gesetz wurde dann — am 29. Juli 1888 — in Kraft gesetzt. Dieses Gesetz war allerdings eingeschränkt auf den Schutz solcher Erfindungen, die durch Modelle darstellbar sind, so daß es die chemischen Erfindungen nicht umfaßte.

Die Ursache dieser heute unbegreiflich erscheinenden Ausnahme ist in Vorkommnissen zu suchen, die

sich etwa zwanzig Jahre früher in Frankreich abspielten, und deren Folgen für die chemische Industrie dieses Landes außerordentlich nachteilig waren.

Der erste künstliche Teerfarbstoff, der industrielle Bedeutung erlangte, war bekanntlich das Mauvein, das im Jahre 1856 von PERKIN in England gefunden wurde. Kurz darauf wurde das Fuchsin von VERGUIN in Lyon erfunden. Die Erfindung von VERGUIN war von kapitaler Bedeutung, denn sie zeigte, daß die Erfindung von PERKIN nicht eine einzelne Tatsache war — ein Kuriosum des Laboratoriums —, sondern der Schlüssel zu einer neuen Industrie. Man stürzte sich förmlich auf das neue Arbeitsfeld, und Schlag auf Schlag wurden aufsehenerregende Erfindungen gemacht. Es wurden Farbstofffabriken gegründet, und es schien, daß Frankreich dazu berufen sei, die Stätte einer neuen, verheißungsvollen Industrie, der Farbstoffindustrie, zu werden. Insbesondere wurden neue Verfahren zur Herstellung des Fuchsins erfunden, die denjenigen von VERGUIN wesentlich überlegen waren, und aus dem violett-roten Fuchsin wurden neue violette und blaue Farbstoffe hergestellt, die von einer nie dagewesenen Schönheit und Ausgiebigkeit waren. Nun existierte in Frankreich seit 1844 das französische Patentgesetz, das VERGUIN erlaubt hatte, seine Erfindung des Fuchsins durch ein Patent zu schützen — das französische Patent Nr. 35297. Dieses Patent wurde an eine Lyoner Firma — *Gebrüder Renard* — verkauft. Die Firma *Renard Frères* übernahm dann die Fabrikation des neuen Farbstoffes, der also unter dem Namen Fuchsin in den Handel gebracht wurde. Heute ist es noch ein ungelöstes Problem, ob das Fuchsin auf Grund des Namens der *Gebrüder Renard* — Renard heißt auf deutsch bekanntlich Fuchs — oder auf Grund der Blume «Fuchsia» diesen Namen erhielt. Hingegen ist es unbestritten, daß die *Gebrüder Renard* mit fuchsartiger Schlaueit rücksichtslos die Monopolstellung, die ihr Patent ihnen verlieh, ausnützten und es schließlich so weit brachten, daß die blühende französische Farbstoffindustrie sich expatriieren mußte und die Grundlage der deutschen und schweizerischen Farbstoffindustrie bildete.

Entscheidend für den «Erfolg» der *Gebrüder Renard* war der Umstand, daß die französischen Gerichte feststellten, daß das Fuchsin-Patent nicht nur das darin beschriebene Herstellungsverfahren schützte, sondern auch das Produkt selbst — das Fuchsin —, was dem Inhaber des Patentbesitzes die absolute Monopolstellung verlieh, auch wenn das Fuchsin

¹ Nach einem Vortrag, gehalten am 24. Juni 1947 vor den Studenten des Chemischen Instituts der Universität Basel.

² Patente sind territorial begrenzt, d. h. die Monopolstellung, die dem Inhaber eines schweizerischen oder französischen Patentbesitzes zukommt, ist auf die Schweiz bzw. Frankreich limitiert. Sobald Erfindungen eine allgemeine Tragweite haben, sind die Erfinder somit gezwungen, ihre Erfindungen nicht nur im Ursprungsland, sondern gleichzeitig auch in den verschiedensten Ländern zu schützen. Um die Erzielung eines wirksamen Schutzes zu erleichtern, wurde zugunsten der Erfinder die Pariser Verbandsübereinkunft vom 22. März 1883 zum Schutze des gewerblichen Eigentums gegründet.

nur als Zwischenprodukt bei den Verfahren auftrat. Besonders tragisch ist auch der Umstand, daß das französische Fuchsinpatent für unsere heutigen Begriffe eigentlich nichtig war, denn im Laufe des Nichtigkeitsprozesses, den die Konkurrenten gegen das Patent anstrebten, wurde bewiesen, daß das Fuchsin in der Literatur vorbeschrieben war.

Es ist hier nicht der Ort, darüber zu diskutieren, ob die Entscheidung der höchsten französischen Gerichte ein Fehlurteil war oder nicht. Hingegen wurde es zu einer unbestreitbaren Tatsache, daß das Vorhandensein des französischen Patentgesetzes die Entwicklung der französischen Farbstoffindustrie im Keime erstickte, und daß hingegen in zwei Ländern, in welchen der Patentschutz damals noch nicht existierte -- in der Schweiz und insbesondere in Deutschland -- die Farbstoffindustrie einen großartigen Aufstieg erlebte. Auch die Erfahrungen, die später die schweizerischen Industriellen in Deutschland machen mußten, als in diesem Lande ein Patentgesetz, das die chemischen Verfahren schützte, eingeführt wurde -- 1877 --, waren nicht gerade ermutigend. Auf Grund gewisser Vorkommnisse konnte man nämlich befürchten, daß das deutsche System sich zum Werkzeug der Fabrikspionage entwickeln würde.

So widersetzte sich mit stichhaltiger Begründung und ohne Ausnahme die gesamte schweizerische chemische Industrie der Einführung des gewerblichen Rechtsschutzes auf dem Gebiete der Chemie.

Die deutsche chemische Industrie kritisierte, wie zu erwarten war, das schweizerische Patentgesetz von 1887 sehr scharf. Viele wichtige Exportländer besaßen damals keinen Patentschutz. Wenn also die deutsche Industrie in Deutschland, Frankreich, England und den USA eine Erfindung schützte, so konnte letztere ruhig von der schweizerischen chemischen Industrie aufgenommen werden, und durch die in der Schweiz fabrizierte Ware wurde die deutsche Industrie in allen Ländern konkurrenziert, wo sie keinen Patentschutz besaß. Es ist begreiflich, daß diese Verhältnisse zu einer gewissen Mißstimmung Anlaß gaben. Hierzu kam noch, daß die schweizerische chemische Industrie, auch wenn sie vieles nachahmte, auch selbst eifrig forschte und zu sehr schönen Ergebnissen gelangte; sie verfehlte dann auch nicht, diese überall, wo es möglich war, insbesondere aber in Deutschland, durch Patente zu schützen. Eine solche Bevorzugung der schweizerischen Erfinder war zweifellos mit den Grundsätzen der Pariser Verbandsübereinkunft unvereinbar; eine peinliche Situation, besonders wenn man bedenkt, daß die Schweiz der Verbandsübereinkunft, deren Sitz ausgerechnet in Bern war, seit ihrer Gründung angehörte.

Eine Anzahl schweizerischer Industrieller verschloß sich diesen Tatsachen nicht, und als im Jahre 1891 auf Grund der in Deutschland gemachten Erfahrungen eine Revision des deutschen Patent-

gesetzes erfolgte, wurde innerhalb der schweizerischen chemischen Industrie die Einführung des Patentschutzes der chemischen Erfindungen zur Diskussion gestellt und eingehend geprüft. Dabei ist interessant festzustellen, daß die Einstimmigkeit, die in den Jahren 1887 und 1888 bestand, verschwunden war, und daß eines der wichtigsten schweizerischen chemischen Unternehmen -- die Firma *Geigy* -- nunmehr für den Schutz der chemischen Erfindungen eintrat, während die übrigen Industrien noch immer entweder dagegen waren, oder sich nicht dazu entschließen konnten, eine klare Stellung zu beziehen. Anlässlich dieser Auseinandersetzungen lernte man den Standpunkt der schweizerischen Textilindustriellen kennen. Diese, bzw. ihre große Mehrheit, erklärten, daß, wenn der Schutz der chemischen Erfindungen in der Schweiz eingeführt würde, eine Exemption zu ihren Gunsten für die Aufrechterhaltung ihrer Industrie eine absolute Bedingung sei. Diese Diskussionen, so interessant sie auch waren, blieben eine interne Angelegenheit und die Frage des Schutzes der chemischen Erfindungen gelangte nicht zur öffentlichen Diskussion. Immerhin fühlte man, daß etwas geschehen müsse.

Die begründeten Proteste des Auslandes häuften sich und wurden immer lauter, und anlässlich einer Erneuerung eines Handelsvertrages zwischen der Schweiz und Deutschland im Jahre 1904 erklärte Deutschland klipp und klar, daß die Erneuerung nur dann in Frage kommen könne, wenn die Schweiz sich verpflichte, bis zum 31. Dezember 1907 den Schutz der chemischen Erfindungen in ihr Patentgesetz aufzunehmen. In einer Reihe von Sitzungen, deren Protokolle zum Teil noch vorhanden sind, mußte nun studiert werden, wie man der deutschen Forderung mit einem Minimum von Nachteilen für die Schweiz nachkommen könne. Man ließ sich damals von zwei Hauptgedanken leiten; erstens: wie kann die Gefahr der Abhängigkeit³ auf ein Minimum zurückgedrängt werden; zweitens: wie kann man die Patentschrift derart gestalten, daß man daraus ohne weiteres ersieht, was die wertvollsten, unter Schutz gestellten Produkte sind?

Die normale Lösung zur Verminderung der Gefahr der Abhängigkeit war eigentlich bereits vorhanden. In Deutschland hatte man aus den Vorkommnissen in Frankreich die richtige Lehre gezogen; das Deut-

³ Zum Begriff der Abhängigkeit: Ein rechtsgültiges Patent auf eine Erfindung ist keine Antwort auf die Frage der Abhängigkeit, d. h. ob diese Erfindung ohne Verletzung älterer Patentrechte benützt werden kann. Die Abhängigkeitsfragen gehören zu den heikelsten Problemen, die die Fachleute des Patentrechtes zu lösen haben. Es wurde also befürchtet, daß von Deutschland aus in großen Mengen Patente in der Schweiz angemeldet würden, und daß die sich daraus ableitenden Rechte sich zu gefährlichen Hindernissen für die Entwicklung der schweizerischen Industrie gestalten würden.

sche Patentgesetz von 1877 kannte bei chemischen Erfindungen nur den Schutz eines Verfahrens zur Herstellung eines chemischen Stoffes, gleichgültig, ob dieser chemische Stoff an sich neu war oder nicht. Hätte das französische Patentgesetz eine solche Bestimmung enthalten, so wäre das Erwürgen der entstehenden Industrie nicht möglich gewesen, und die blühende Entwicklung der deutschen chemischen Industrie zeigte, daß die deutsche Bestimmung die richtige war. Die schweizerische chemische Industrie war aber durch eine solche Bestimmung nicht beruhigt, sie wollte noch mehr. Sie wollte den Schutz lediglich auf die tatsächlich gemachte Erfindung einschränken und verhindern, daß die so zustande kommenden Patente für Herstellungsverfahren einen zu weiten Umfang erhielten. Ein solches Postulat war mit einem einigermaßen wirksamen Schutz der chemischen Erfindungen nicht ohne weiteres vereinbar und seine Konkretisierung zu einem brauchbaren Gesetzestext verursachte manches Kopfzerbrechen. Dazu kam, daß das neue Gesetz mit größter Hast vorbereitet werden mußte, da der Bundesrat sich gegenüber Deutschland verpflichtet hatte, das Gesetz vor dem 31. Dezember 1907 in Kraft treten zu lassen. Ein Bild der Überstürzung und der damit verbundenen Verwirrung geben die Berichte betreffend die Diskussion der Vorschläge der chemischen Industrie vor den Kammern, und man muß staunen, wenn man die unüberlegten Vorschläge nachliest, die in den Kammern nicht nur zur Diskussion kamen, sondern auch regelrecht angenommen wurden und nachher zurückgezogen werden mußten. Schließlich führten die Postulate der chemischen Industrie zum Artikel 2, Ziffer 2, und zum Artikel 6, Absatz 2, des heutigen Gesetzes, und diejenigen der Textilindustriellen zum sogenannten Textilparagrafen: Artikel 2, Ziffer 4. Auch erreichten die Apothekerverbände den Artikel 10; die normale Dauer der Hauptpatente beträgt fünfzehn Jahre, diejenige der chemischen Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln ist auf zehn Jahre beschränkt.

Während die Bestimmung des Artikels 2, Ziffer 2:

«Von der Patentierung sind ausgeschlossen:

.....

2. Erfindungen von chemischen Stoffen, sowie Erfindungen von Verfahren zur Herstellung solcher chemischer Stoffe, welche hauptsächlich zur Ernährung von Menschen oder Tieren bestimmt sind;»

die dem deutschen Patentgesetz entnommen wurde, zu keinen Bemerkungen Anlaß gibt, sind die Bestimmungen des Artikels 6, Absatz 2, des Artikels 2, Ziffer 4, und des Artikels 10 solche, die nur in der schweizerischen Patentgesetzgebung zu finden sind. Diejenige Bestimmung, die die Chemiker am meisten interessiert, ist diejenige des Artikels 6, Absatz 2; es lohnt sich, dieser Bestimmung einige Zeilen zu widmen.

Artikel 6 bezieht sich auf die Einheitlichkeit der Erfindungen; Absatz 2 desselben lautet:

«Insbesondere dürfen Patente für Erfindungen von Verfahren zur Herstellung chemischer Stoffe je nur ein Verfahren zum Gegenstand haben, das unter Verwendung ganz bestimmter Ausgangsstoffe zu einem einzigen Endstoff führt.»

Es handelt sich hier um eine äußerst drakonische Bestimmung. Obschon diese Bestimmung durch diejenige des Artikels 14, auf welche etwas weiter unten hingewiesen wird, gemildert wurde, ist es kaum denkbar, daß man bei deren Aufstellung und Annahme sich über deren Konsequenzen im klaren war. Die Milderung im Artikel 14, der sich auf Zusatzpatente bezieht, lautet wie folgt:

«Ebenso kann der Inhaber eines Hauptpatentes für die Herstellung eines chemischen Stoffes ein Zusatzpatent für eine Erfindung erhalten, nach welcher im Verfahren des Hauptpatentes die Ausgangsstoffe durch Äquivalente ersetzt sind, sofern der Endstoff des zweiten Verfahrens in seiner Verwendbarkeit dem Endstoff des ersten ähnlich ist.»

Wie wirken sich nun diese Bestimmungen aus?

Betrachten wir zunächst einen sehr einfach gelagerten Fall, wie die Erfindung des DRP 307 164, die in Deutschland mit einem einzigen Patent mit folgendem Patentanspruch geschützt wurde:

«Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen, darin bestehend, daß man o-Oxydiazooarylsulfonsäuren mit 5,8-Dichlor-1-oxynaphtalin kuppelt.»

Dieser Patentanspruch ist in der Patentschrift durch drei Beispiele belegt: die Farbstoffe aus 2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, 4-Chlor-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure und 6-Nitro-2-diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure.

In der Schweiz ist nun ein solches Patent auf Grund des Artikels 6, Absatz 2, unmöglich. Man muß sich auf ein Patent einschränken, das irgendeinen der drei Farbstoffe schützt, z. B. ein Patent mit folgendem Patentanspruch:

«Verfahren zur Herstellung eines o-Oxyazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Diazo-2-oxybenzol-4-sulfonsäure mit 5,8-Dichlor-1-oxynaphtalin kuppelt.»

Auf Grund des Artikels 14, Absatz 2, kann man dann Zusätze zu diesem Hauptpatent, z. B. zwei Zusätze mit folgenden Ansprüchen, entnehmen:

Erstes Zusatzpatent:

«Verfahren zur Herstellung eines o-Oxyazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Chlor-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure mit 5,8-Dichlor-1-oxynaphtalin kuppelt.»

Zweites Zusatzpatent:

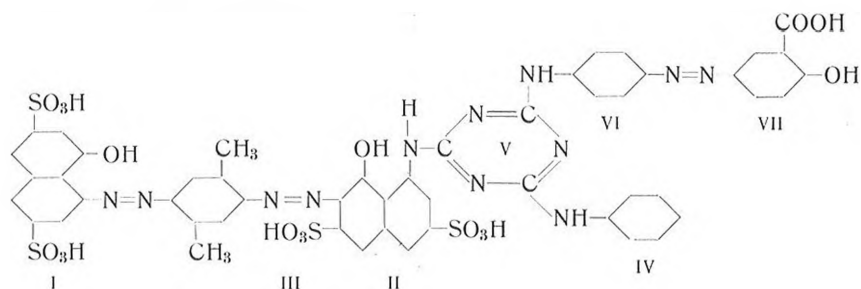
«Verfahren zur Herstellung eines o-Oxyazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man 6-Nitro-2-diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure mit 5,8-Dichloroxynaphtalin kuppelt.»

Mit diesen drei Patenten, die den Beispielen des DRP 307 164 entsprechen, hat man aber bei weitem noch nicht den allgemeinen Schutz dieses DRP er-

zielt; um zu einem einigermaßen entsprechenden Schutz zu gelangen, ist man noch gezwungen, eine Reihe von weiteren Zusätzen einzureichen, z. B. solche, die die Farbstoffe aus 6-Chlor-2-diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, aus 4-Nitro-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, aus Aminokresolsulfonsäure, aus Dichloraminophenolsulfonsäure, aus Oxydiazosulfonsäure der Naphthalinreihe usw. schützen würde.

Man sieht also, daß bereits bei dem denkbar einfach gelagerten Fall des DRP 307 164 eine bedenklich große Zahl von Patenten in der Schweiz erforderlich ist, um einen einigermaßen wirksamen Schutz zu erreichen.

Ganz anders sind die Verhältnisse aber, sobald eine Erfindung von größerer Kompliziertheit vorliegt. Ich möchte hier als extremen Fall den Fall einer Erfindung der *Ciba* anführen: die Erfindung der Azofarbstoffe, die einen Triazinring enthalten, und die in Deutschland durch ein einziges Patent — das DRP 436 179 — geschützt werden konnte. Durch dieses einzige Patent wurden also der *Ciba* eine Reihe ihrer wichtigsten Polyazofarbstoffe geschützt. Man könnte nun glauben, daß man in der Schweiz dadurch einen wirksamen Schutz erhalten kann, daß man für jeden dieser Farbstoffe ein Patent einreicht. Damit ist aber gar nicht geholfen. Betrachtet man z. B. einen komplizierten Farbstoff, etwa ein Produkt der folgenden Konstitution:



und ist man sich gegenwärtig, daß ein solches Produkt nur durch sein Herstellungsverfahren schützenswert ist, so ist die Sachlage doch sehr kompliziert. Es ist einleuchtend, daß ein derart kompliziertes Produkt durch verschiedene Verfahren hergestellt werden kann, und schon die Aufgabe, die Anzahl dieser Patente auf ein Minimum zu reduzieren, ist nicht sehr einfach. Viel schlimmer ist aber die Tatsache, daß in einem solchen Farbstoff die mit den römischen Zahlen I—VII bezeichneten Elemente der Formel durch Äquivalente ersetzt werden können. Es entstehen dadurch lauter neue Farbstoffe, die ungefähr die Eigenschaften des Farbstoffes obiger Formel haben. Ein wirksamer Schutz des Farbstoffes dieser Formel verlangt aber den Schutz aller dieser Farbstoffe, für welche mindestens ein Patent erforderlich ist. Nun enthält der Farbstoff der Formel

an der Stelle I einen Rest einer 1,8-Aminonaphtholsulfonsäure. Es gibt mindestens vier leicht zugängliche 1,8-Aminonaphtholsulfonsäuren, die hier in dieser Kombination verwendet werden. Dies ergibt bereits vier Schweizerpatente. An der Stelle II ist ebenfalls der Rest einer 1,8-Aminonaphtholsulfonsäure enthalten. Dadurch haben wir bereits sechzehn Möglichkeiten, also sechzehn Patente. Des fernern haben wir an der Stelle III eine Mittelkomponente, das Xylidin. Das Xylidin kann durch eine ganze Reihe von sogenannten Mittelkomponenten ersetzt werden: das *m*-Toluidin, das Kresidin, das Äthylkresidin, den Aminohydrochinondimethyläther, Verbindungen der Naphthalinreihe wie 1-Aminonaphthalin, 1-Amino-2-methoxynaphthalin usw. Kurz, es sind, um eine ganz kleine Zahl zu nennen, mindestens zehn Verbindungen, die hier als Mittelkomponenten in Betracht kommen. Die Folge davon ist, daß man in den sechzehn Kombinationen die Mittelkomponenten mindestens zehnmal wechseln kann, so daß wir bereits hundertsechzig Patente haben.

Des fernern haben wir an der Stelle IV den Anilinrest. Das Anilin kann durch Ammoniak, durch Monomethylamin, durch Diäthylamin, durch Monoäthanolamin, durch *α*-Naphthylamin, durch *p*-Aminosalicylsäure usw. ersetzt werden, also fast durch beliebige primäre und sekundäre Amine, von welchen man wohl ohne weiteres fünfzig aufzählen könnte. Somit

sind die hundertsechzig bereits erwähnten Möglichkeiten in fünfzig neuen Ausführungsformen durchführbar. Dies ergibt achttausend Möglichkeiten. Wir sind aber noch gar nicht am Ende der Überlegungen, denn an den Stellen V, VI und VII haben wir noch Möglichkeiten, Änderungen vorzunehmen, so daß wir ohne weiteres auf eine Anzahl von Patenten kommen, die mehrere Hunderttausend betragen würde (bis zum 1. Januar 1948 sind insgesamt etwa 250 000 Schweizerpatente erteilt worden).

Es stellte sich somit sehr rasch heraus, daß Artikel 6, Absatz 2, die Patentierung bei einfach gelagerten Fällen sehr erschwerte und daß, sobald die Sachlage nicht ganz einfach war, der Schutz unmöglich wurde.

Ist dies der Zweck, den die Urheber des Artikels 6, Absatz 2, erstrebten, als sie diese Bestimmungen er-

funden haben? An Hand der Akten habe ich diesen Eindruck nicht. Ich glaube vielmehr, daß in der Hast sie die Tragweite ihres Vorschlages nicht erkannten, und daß sie unwillkürlich weit über das ihnen vorschwebende Ziel hinausgeschossen haben. Ich habe mir auch erzählen lassen, daß sie nachträglich über die Folgen ihres Vorschlages nicht wenig überrascht waren. Ändern ließ sich aber nicht viel; immerhin gelang es, für bestimmte Fälle den Begriff des «Arbeitsverfahrens» einzuführen. Arbeitsverfahren sind solche Verfahren, bei denen das Neue nicht in einer Abänderung der chemischen Reaktionsvorgänge, sondern in einer Abänderung der Bedingungen besteht, unter denen sich die Reaktionsvorgänge abspielen. Solche Verfahren, z. B. die Anwendung eines bestimmten Katalysators bei der Reduktion einer Nitrogruppe zu einer Aminogruppe, sollen nicht unter den Absatz 2 des Artikels 6 fallen; allgemeine Patentansprüche sind zulässig.

Ist aber durch die Einführung des Artikels 6, Absatz 2, das, was bezweckt wurde: Erschwerung der Abhängigkeit und leichtere Ermittlung der Konstitution der durch die Patente geschützten Handelsprodukte, erzielt worden?

Zur ersten Frage ist zu sagen, daß man dies nicht weiß, weil aus Gründen, die ich später anführen werde, die Gerichte bis heute nie die Gelegenheit hatten, sich über einen solchen Fall auszusprechen. Es liegen zwei Theorien vor: die erste, die wahrscheinlich die richtigere ist, besagt, daß die Gerichte dem Artikel 6, Absatz 2, eine streng limitative Auslegung geben und sich weigern werden, auf Grund der Äquivalenz den Schutzbereich eines Patentbesitzes zu erweitern. Um also zu exemplifizieren, verlangt in der Schweiz der Schutz der Erfindung des DRP 307 164 soviel schweizerische Patente als Diazotierungs-komponenten möglich sind. Hat man also sieben Patente eingereicht, die die Farbstoffe aus 1-Diazo-2-oxybenzol-4-sulfonsäure, 6-Nitro-2-diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, 4-Nitro-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, 4-Methyl-2-diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, 4-Chlor-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, 4-Brom-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, 6-Brom-2-diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure schützen, so wäre der Farbstoff aus 6-Chlor-2-diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure absolut frei. Diese Theorie macht den Schutz für chemische Erfindungen weitgehend illusorisch und stempelt den Artikel 6, Absatz 2, zu einer der Schweiz unwürdigen Komödie. Die andere, allerdings weniger wahrscheinliche Theorie befürwortet die Erweiterung des Schutzes auf Grund der Analogie; im vorliegenden Falle sollte man den Farbstoff aus der 6-Chlor-2-diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure als geschützt betrachten.

Was das zweite Ziel des Artikels 6, Absatz 2, anbelangt — Aufklärung der Konstitution der patentierten Handelsprodukte —, so hat hier der Artikel 6,

Absatz 2, versagt. Man braucht nur neben einem Hauptpatent eine genügende Anzahl von Zusatzpatenten zu entnehmen und die wertvollsten Produkte nicht gerade zum Gegenstand des Hauptpatentes zu machen, um die Sache genau so zu verschleiern, wie in Deutschland oder einem anderen Lande mit generellen Ansprüchen.

Die zweite Eigentümlichkeit des schweizerischen Patentgesetzes ist der Textilparagraph — Artikel 2, Ziffer 4 —, der wie folgt lautet (von der Patentierung ausgeschlossen sind):

«Erfindungen von Erzeugnissen, welche durch Anwendung nicht rein mechanischer Verfahren zur Veredlung von rohen oder verarbeiteten Textilfasern jeder Art erhalten werden, sowie von derartigen Veredlungsverfahren, soweit als diese Erfindungen für die Textilindustrie in Betracht kommen.»

Wie ich anlässlich der Besprechung der Verhandlungen, die in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts stattgefunden haben, erwähnte, hatte sich die Textilindustrie sehr früh in sehr entschiedener Weise gegen die Einführung des Patentschutzes auf ihrem Gebiete gewehrt.

Dieses Verhalten war insoweit verständlich, als diese Industrie schwere Krisen durchmachte. Des fernern sind die Folgen des Verfahrensschutzes in der Textilindustrie andere als in der synthetischen chemischen Industrie; Färbe- und Druckverfahren wirken sich z. B. in der Tat wie der Stoffschutz aus, was die Textilindustrie natürlich wesentlich mehr hemmt.

Die Auswirkungen des Textilparagraphen sind nun sehr bedauerlich. Sie führten z. B. zu einer berückichtigten Entscheidung des Bundesgerichtes, aus welcher man mit Staunen lernte, daß Stroh ein Textilmaterial ist, und daß die Ausschlußbestimmungen auch die Herstellung der zur Durchführung des Verfahrens erforderlichen Ingredienzen mitumfassen; also sind vielleicht alle Farbstoffpatente wertlos. Das Bundesgericht hatte indessen seitdem keine Gelegenheit, seine Praxis zu bestätigen oder zu widerrufen; es ist ferner notorisch, daß das Eidgenössische Amt für geistiges Eigentum diese Entscheidung bei der Erteilung von Patenten als nicht maßgebend betrachtet, so daß sie bis heute keine Folgen gehabt hat.

Vor allem ist es aber anstößig, wenn die Schweizer ihre Textilerfindungen in dem Auslande schützen können, während die Ausländer in der Schweiz ihre entsprechenden Erfindungen nicht schützen können. Diese mangelnde Gegenseitigkeit hat sich auch in der Weise ausgewirkt, daß schweizerische Industrielle sich dazu entschließen mußten, wertvolle Erfindungen in Deutschland ausüben zu lassen, um ihrer deutschen Patente nicht verlustig zu gehen, was eine sehr bedauerliche Expatriierung der schweizerischen Industrie bedeutete.

Die letzte Eigenartigkeit des heutigen Patent-

gesetzes, auf welche noch hinzuweisen ist, ist die verkürzte Patentdauer der pharmazeutischen Patente. Man hoffte dadurch eine Erhöhung der Preise für Heilmittel zu verhüten, übersah aber dabei, daß die Marke, unter welcher ein Heilmittel verkauft wird, und nicht ein allfälliges Herstellungspatent die Hauptrolle bei der Gestaltung des Preises einer pharmazeutischen Spezialität spielt.

Man kann sich lebhaft vorstellen, daß das schweizerische Patentgesetz von 1907 in Deutschland eine große Enttäuschung verursachte. Dem Buchstaben nach hätte die Schweiz durch die Einführung des Patentschutzes das bei den Verhandlungen über den Handelsvertrag von 1904 gegebene Wort gehalten; es hatte aber den Anschein, als ob die schweizerischen Diplomaten und Gesetzgeber Deutschland zum Narren gehalten hätten, und daß nach wie vor die schweizerische chemische Industrie die deutschen Erfindungen mehr oder weniger rücksichtslos ausbeuten würde. Es war also nicht nur eine Enttäuschung, sondern ein wahrer Sturm der Entrüstung, der ausgelöst wurde. Die Kritiken gingen nicht nur von Deutschland aus, sondern auch in anderen Ländern wurde das neue Gesetz stark bemängelt. Es wurde ferner darauf hingewiesen, daß das neue Gesetz nicht den Schutz des Erfinders gegen den Nachahmer, sondern den Schutz des Nachahmers gegen den Erfinder bedeute. Ganz allgemein wurde der Vorwurf erhoben, es seien in das schweizerische Gesetz grundsätzliche Bestimmungen aufgenommen worden auf Grund von Erwägungen, die der Moral, dem Recht und der Wissenschaft fremd und nur wirtschaftlicher Natur seien, Erwägungen, die einem Niveau entsprechen, das weit unterhalb demjenigen liege, das bei einem Patentgesetz gelten muß.

Auch heute noch bestehen alle diese Kritiken; doch haben diese, und dies muß ich mit besonderer Genugtuung feststellen, ihre Bitterkeit verloren. Die ausländische Konkurrenz mußte nämlich zu ihrer Überraschung feststellen, daß der theoretisch ganz unzulängliche Schutz sich in der Praxis doch als wirksam entfaltete, und daß die Bestimmung des Artikels 6, Absatz 2, nie dazu benutzt wurde, um eine von der ausländischen Konkurrenz in der Schweiz geschützte Erfindung zu umgehen.

Wie kam dieses Wunder zustande? Ganz einfach dadurch, daß die Urheber des Artikels 6, Absatz 2, übervorsichtig gewesen waren und die schweizerische chemische Industrie auf solche Exemptionen nicht angewiesen war. Die schweizerische chemische Industrie hatte sich mit der Zeit derart entwickelt, daß sie in der Lage war, ihre Tätigkeit entweder auf patentfreien Gebieten oder auf durch ihre eigenen Arbeiten neu erschlossenen Arbeitsfeldern zu entfalten. Ich brauche z. B. nur auf die zwischen 1900 und 1910 in der Schweiz aufgefundenen Farbstoffe hinzuweisen, z. B. auf die Eriochromcyanine und Erio-

chromschwarze der Firma *Geigy*, die Cibafarbstoffe der *Ciba*.

Abgesehen davon hatte die deutsche chemische Industrie ihre Erfindungen immer sorgfältiger und umfassender im Auslande patentiert, so daß die schweizerische chemische Industrie, die — wie ich bereits zu Beginn dieses Aufsatzes erwähnte — vor allem eine Exportindustrie ist, nur wenig Interesse daran hatte, deutsche Erfindungen in der Schweiz nachzuahmen, wenn nur die Schweiz und einige wenige unwichtige Exportländer als Absatzgebiete in Betracht kamen.

Somit stellte sich sozusagen gleichzeitig mit dem Inkrafttreten des Gesetzes die Frage seiner Revision. Aber das Sprichwort: «Nur das Provisorium dauert» sollte sich auch hier bewahrheiten.

Anno 1914 brach der erste Weltkrieg aus, was die in Aussicht genommene Revision des schweizerischen Patentgesetzes um einige Jahre verzögerte. Als dann im Jahre 1925 die Schweizergruppe der Internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz gegründet wurde, war eine ihrer ersten Sorgen die Revision des schweizerischen Patentgesetzes, die unter anderem die Streichung des Textilparagraphen und eventuell des Artikels 6, Absatz 2, umfassen sollte.

In der Textilindustrie machten sich sofort starke Widerstände bemerkbar, auf welche ich in kurzem zurückkommen werde. In der chemischen Industrie war eine bedeutende Minderheit vorhanden, die für die vorbehaltlose Streichung des Artikels 6, Absatz 2, war. Die Mehrheit hatte Bedenken, so daß auf die vorbehaltlose Streichung verzichtet wurde. Man einigte sich indessen darüber, daß Artikel 6, Absatz 2, durch eine neue Bestimmung ersetzt werden sollte, die erlaubt, alles das, was man sich bis anhin mit einem Hauptpatent und einer Reihe von Zusatzpatenten zu schützen versuchte, nunmehr mit einem einzigen Patent zu schützen.

Ein erster Versuch, eine Revision anlässlich der Anpassung des schweizerischen Patentgesetzes an die Haager Konvention (im Jahre 1929) durchzubringen, scheiterte; die diesbezüglichen Arbeiten wurden aber nicht aufgegeben. Es fanden außerordentlich schwierige Verhandlungen statt. Der Kernpunkt der Schwierigkeiten lag darin, daß die ganze Revision des schweizerischen Patentgesetzes unter der Voraussetzung erfolgte, daß keine Prüfung auf Neuheit stattfinden solle.

Wenn nun die Schweiz keine amtliche Prüfung auf Neuheit kennt und das Eidgenössische Amt für geistiges Eigentum keine Mittel zur Verfügung hat, um der Phantasie von Erfindern gewisse Schranken zu setzen, so ist es für den Anmelder allzuleicht, an Hand von künstlich aufgestellten Oberbegriffen oder durch Formulierung von Ansprüchen, die Probleme beanspruchen statt Probleme zu lösen, Patente zu

erhalten, die weit über die tatsächlich gemachte Erfindung hinausgehen, und die Anmelder werden erfahrungsgemäß solchen Versuchungen nicht widerstehen. Für unsere Industrie ist die Gefahr nicht von der Hand zu weisen, daß sie dann einen mehr oder weniger großen Teil ihrer Tätigkeit für die Durchfechtung schwieriger Patentprozesse opfern muß, anstatt diese Zeit für ihre Forschungen verwenden zu können.

Indessen war das Aufstellen einer alle Beteiligten zufriedenstellenden Neuformulierung des Artikels 6, Absatz 2, keine leichte Arbeit, insbesondere deshalb nicht, weil von vielleicht übervorsichtiger Seite vorgeschlagen wurde, daß die einschränkende Maßnahme im Artikel 6 von Sicherheitsbestimmungen im Artikel 16, der sich mit der Nichtigkeit der Patente befaßt — und im Artikel 5, der die Formulierung der Patentansprüche betrifft, — begleitet sein sollte. Es gelang indessen nicht, auf dieser Grundlage eine einigermaßen brauchbare Formulierung zu finden. Erst als auf die Sicherheitsmaßnahmen verzichtet wurde, kam eine grundsätzliche Einigung zustande, und zwar — und dies möchte ich hier ganz besonders unterstreichen — mit Hilfe des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum, das sich mit großem Interesse und Verständnis an den Arbeiten der chemischen Industrie beteiligte. Infolge der Umarbeitung der Systematik des Gesetzes befindet sich die neue Bestimmung des Artikels 6, Absatz 2, des heutigen Gesetzes nicht mehr dort, sondern laut erstem Vorentwurf im Artikel 52, der wie folgt lautet:

«Der Patentanspruch für ein Verfahren zur Herstellung von chemischen Stoffen darf nur ein bezüglich des chemischen Vorganges bestimmtes Verfahren definieren, allenfalls in Anwendung auf Gruppen von Stoffen, deren Glieder für den chemischen Vorgang des Verfahrens äquivalent sind.»

Es wird also nach dem neuen Gesetz möglich sein, eine chemische Erfindung in der Schweiz normal zu schützen.

Entsprechend dem Wunsche der chemischen Industrie wurde auch im Vorentwurf der Textilparagraph abgeschafft. In den Kreisen der Textilindustriellen ist leider eine starke Bewegung vorhanden, die noch immer die Aufrechterhaltung des Textilparagraphen fordert, es sei denn, daß die Prüfung auf Neuheit der Patentanmeldungen eingeführt wird. Diesen Punkt werde ich am Schlusse meiner Ausführungen noch kurz streifen.

Das dritte Hauptpostulat der chemischen Industrie — die Abschaffung der kurzen Patentdauer der pharmazeutischen Patente, wird voraussichtlich angenommen werden; künftig soll die Patentdauer achtzehn Jahre betragen, vom Datum der Einreichung an gerechnet.

Des fernern bemüht sich die chemische Industrie

um die Aufnahme einer Bestimmung in das neue Patentgesetz, wonach es nunmehr möglich sein sollte, physikalische Verfahren, die zur Herstellung von Arznei- oder Nahrungsmitteln führen, wie Extraktions- oder Destillationsverfahren, unter Schutz zu stellen. Indessen sollen die Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln oder Nahrungsmitteln, die lediglich durch Mischen erhalten werden, nicht schützbar sein. Hierdurch wird insbesondere bezweckt, daß die Apotheker bei der Ausübung ihres normalen Berufes und die Ärzte bei der Ausstellung von Rezepten durch Patente nicht gestört werden.

Soviel über die wichtigsten Bestimmungen, die die chemische Industrie berühren und die anlässlich der heute stattfindenden Revision in das neue Patentgesetz aufgenommen werden sollen.

Das beste Patent ist aber nutzlos, wenn in Streitfällen kein sachkundiges Gericht für eine konsequente Rechtsprechung vorhanden ist. Nun obliegt gemäß Artikel 64 der Bundesverfassung und Artikel 49 des heutigen Patentgesetzes die Rechtsprechung den Kantonen, mit Berufung an das Bundesgericht. Bis vor kurzem war für die Feststellung des Tatbestandes das Bundesgericht an die Feststellungen der kantonalen Gerichte gebunden. Es ist einleuchtend, daß bei so schwierigen Aufgaben, wie Entscheidungen in Patentprozessen, wo die Verquickung technischer und juristischer Fragen eingehende Spezialkenntnisse erfordert, die kantonalen Gerichtshöfe meistens nicht die geeigneten Instanzen sind. Diese Mängel wurden ganz allgemein anerkannt; sie führten zur Einführung des neuen Artikels 67 des Bundesgesetzes über die Organisation der Bundesrechtspflege, der dem Bundesgericht erlaubt, bei Patentprozessen Experten anzuhören. Diese Maßnahme, die eine ganz milde Erweiterung der Kompetenzen des Bundesgerichtes bedeutet — das Bundesgericht überprüft nur Rechtsfragen, die Tatfragen müssen endgültig durch die kantonalen Gerichte geklärt und entschieden werden —, hatte vor den Räten — insbesondere vor dem Ständerat — größte Mühe, sich durchzusetzen, denn bereits darin erblickte man einen Einbruch in die Kompetenzen der Kantone. Und dennoch wird voraussichtlich diese Maßnahme an den heutigen Mißständen nichts oder kaum etwas ändern, solange die erste Instanz die kantonalen Gerichte bilden. Deshalb sehnen sich nach wie vor die Industrie, die Anwaltschaft und sogar die kantonalen Gerichte — in den meisten Kantonen sind zugestandenermaßen Patentprozesse der Alpdruck der Richter — nach einem Patentgerichtshof.

Der gesamte Fragenkomplex ist indessen heute noch derart unklar, daß, um die Revision des Patentgesetzes nicht zu verzögern, die Frage des Patentgerichtshofes von der Revision des Patentgesetzes getrennt und als davon unabhängiges, aber dringliches Postulat behandelt werden muß.

Anlässlich meiner Ausführungen über die Besprechungen, die innerhalb der chemischen Industrie stattfanden, um zu versuchen, den Artikel 6, Absatz 2, weniger drakonisch zu gestalten, führte ich aus, daß der Kernpunkt der Schwierigkeiten darin lag, daß in der Schweiz keine Prüfung auf Neuheit stattfinden sollte. «Il y a des juges à Berlin», sagten die französischen Philosophen des Endes des 18. Jahrhunderts. Es existiert das Deutsche Reichspatentamt in Berlin, konnten die Chemiker der zwei letzten Dezennien des 19. Jahrhunderts und der vier ersten Dezennien des 20. Jahrhunderts sagen. Die musterhafte Vorprüfung der in Deutschland eingereichten Anmeldungen ließen die Einrichtung des komplizierten Apparates der Neuheitsprüfung als einen vollständig überflüssigen Luxus erscheinen. Nun ist das Deutsche Reichspatentamt praktisch von der Bildfläche verschwunden, und niemand weiß, ob gegebenenfalls und wann es seine Tätigkeit bezüglich der Prüfung auf Neuheit wiederaufnehmen wird. Angesichts dieser recht bedenklichen Verhältnisse wurde in letzter Zeit seitens der schweizerischen Industrie sehr ernsthaft geprüft, ob man sich nicht doch dazu entschließen will, die Prüfung auf Neuheit der schweizerischen Patentanmeldungen einzuführen. Bezeichnend für den Ernst der Lage ist die Tatsache, daß Länder, die bis anhin Vorkämpfer eines Patentsystems ohne Vorprüfung waren — Frankreich und Belgien —, ein Abkommen mit Luxemburg und Holland unterzeichnet haben, das die Gründung eines Internationalen Patentamtes, richtiger gesagt: einer internationalen Prüfungsstelle für Patente auf Neu-

heit, vorsieht. Die Möglichkeit des Beitrittes der Schweiz zu diesem Abkommen, wodurch die Aufgaben des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum in Bern im Falle der Einführung der Vorprüfung sehr erleichtert würden, wird zurzeit studiert. Wie es auch sei, so ist das Eidgenössische Amt für geistiges Eigentum auf Grund der Voten der Vertreter der interessierten Kreise im Laufe der Sitzungen der Expertenkommission, die über den ersten Vorentwurf beraten hat, dem Wunsche der Industrie nachgekommen und hat in seinem zweiten Vorentwurf die Einführung der Neuheitsprüfung vorgesehen. Diese Ergänzung unseres Patentgesetzes wird aber schwerwiegende Konsequenzen bezüglich Vermehrung des Personals, Beschaffung der Literatur und Erstellung der erforderlichen Gebäulichkeiten haben. Welchen Empfang das Eidgenössische Justiz- und Polizeidepartement, das Finanzdepartement und die Kammern dem neuen Vorschlage bereiten werden, ist ungewiß. Es erscheint deshalb verfrüht, schon heute eine diesbezügliche Prognose zu stellen. Sicher ist aber, daß, wenn wir die Prüfung auf Neuheit einführen können, die Behandlung vieler Fragen des Patentrechtes, die bekanntlich meistens dornenvolle Angelegenheiten darstellen, eine äußerst willkommene Vereinfachung erfahren wird⁴.

⁴ Über die Einführung der Patentierung der chemischen Erfindungen gibt das Werk «Die Entwicklung und volkswirtschaftliche Bedeutung der schweizerischen Teerfarbenindustrie» von alt Nationalrat NICOLAS JACQUET, Helbing & Lichtenbalm, Basel 1922, genauen Aufschluß. Dieses Werk lag auch als Hauptquelle dem vorliegenden Aufsatz zugrunde.

Chronique Chronik Cronaca

Organisationen

Kommission für Volksernährung. Der Bundesrat hat beschlossen, eine konsultative eidgenössische Kommission für Volksernährung, Lebensmittelgesetzgebung und Lebensmittelkontrolle beim eidgenössischen Departement des Innern (Gesundheitsamt) zu schaffen. Der Kommission werden Vertreter der Wissenschaft, der Lebensmittelproduktion, des Lebensmittelhandels, der Konsumenten und der interessierten eidgenössischen Amtsstellen angehören.

Schweizerische Vereinigung für rationelle Ernährung. In Zürich konstituierte sich eine Gruppe von Fachleuten aus Wissenschaft, landwirtschaftlicher und industrieller Produktion und Handel, von Vertretern der zuständigen eidgenössischen Behörden und der Konsumenten als Kommission zur Gründung einer schweizerischen Vereinigung für rationelle Ernährung. Als Verbindungsglied sieht sie die Schaffung einer Schweizerischen Zentrale für Ernährungskunde und Diätetik vor, mit deren Vorbereitung Dr. med. A. JUNG, Privatdozent an der Universität Bern, beauftragt wurde.

Ein internationales Archiv reiner Substanzen

Im Auftrage der Unesco hat das *Bureau International des Etalons Physico-Chimiques* in Brüssel es unternommen, eine Sammlung von reinen Substanzen aller Art anzulegen, von welchen kleine Proben nach Bedarf an Institute und private Laboratorien zu Identifizierungszwecken oder Forschungszwecken abgegeben werden sollen. Die Hersteller solcher Substanzen werden gebeten, die Proben an Prof. Dr. J. TIMMERMANS, Université libre, 50, Avenue Franklin-Roosevelt, Brüssel, zu senden. Diejenigen, welche es aus irgendeinem Grunde vorziehen, ihre Präparate selbst zu verwahren, möchten aber Zusammensetzung und Konstanten ihrer Substanzen der obigen Stelle melden zwecks Anlage eines Zettelkastens, aus welchem zu ersehen ist, wo die betreffende Substanz eventuell zu finden wäre. Der Aufruf richtet sich auch an technische Laboratorien und Fabrikbetriebe, welche seltenere Substanzen für ihren Eigenbedarf herstellen. Dagegen interessiert sich das Institut nicht für Produkte, welche regulär im Handel erhältlich sind.

Sektion Schweiz des Internationalen Vereins der Chemiker-Koloristen

Sitzung vom 3. April 1948 in Zürich

H. STAUDINGER (Freiburg im Br.), *Über den Bau von natürlichen und künstlichen Fasern*

Bereits in den sechziger bis neunziger Jahren des verflochtenen Jahrhunderts beschäftigte sich der Botaniker C. NAEGELI mit Stärkekörnern und Fasern, beobachtete die auf kristalline Struktur hindeutende Doppelbrechung und die Bildung kolloider Lösungen, und legte so den Grund zu der Micellartheorie, welche in neuerer Zeit von FREY-WYSSLING (Zürich) ausgebaut wurde.

Zur Zeit NAEGELIS kannte man die prinzipiellen Unterschiede im Verhalten hochmolekularer Körper und niedermolekularer Körper noch nicht und rechnete auch nicht mit der Möglichkeit, daß es Moleküle mit einem Molekulargewicht von ca. 100 000 geben könne.

Bei niedermolekularen Körpern läßt sich die Struktur in allen Einzelheiten aufklären und man kann auch damit rechnen, daß synthetisch hergestellte Produkte ihren natürlichen Vorbildern in jeder Beziehung entsprechen. Bei makromolekularen Naturstoffen müssen wir uns mit schematischen Formeln begnügen, die zahlreiche Variationsmöglichkeiten offen lassen, und können kaum darauf hoffen, ein genau entsprechendes synthetisches Produkt zu erhalten. Außerdem machen sich bei gewachsenen Fasern Einflüsse der Struktur bemerkbar, welche künstlich zu erzeugen wir nicht in der Lage sind.

So haben wir bei den Polysacchariden (Cellulose) eine schematische Formel, welche nicht alle Einzelheiten wiedergibt, und keine Möglichkeit der Synthese. Und auch bei den mehr oder weniger abgebauten umgelösten Fasern haben wir es durchaus nicht mit wohldefinierten Substanzen zu tun.

Günstiger für das Studium sind vollsynthetische Produkte. So geben die bereits 1926 von R. SIGNER studierten Polyoxymethylene von einem bestimmten Polymerisationsgrad ab Fasern. Es waren dies überhaupt die ersten vollsynthetischen Fasern. Leider sind sie außerordentlich spröde und somit unbrauchbar. Die Bildung genügend langer Fadenmoleküle reicht also für sich allein nicht aus, um brauchbare Fasern zu erhalten. Es muß auch in der Querichtung ein Zusammenhalt bestehen.

Sind wie bei den Polyamidfasern stark polare Gruppen in ausreichender Anzahl vorhanden, so erfolgt die Querverbindung durch Nebenvalenzen. Es ist dies der günstigste Fall. Die Fasern sind streckbar und außerordentlich fest.

Sehr im Gegensatz hierzu geben Hauptvalenzbindungen zwischen den Ketten, wie sie bei der Behandlung von Cellulose mit Formaldehyd entstehen, brüchige Fäden.

Zur schnellen Prüfung der Fasereigenschaften verwendet der Vortragende neben der bekannten Reißprobe die Knickbruchfestigkeit. Einzelfasern werden in einen Apparat eingespannt und bis zum Bruch über eine Kante geknickt. Die erhaltenen Unterschiede sind außerordentlich drastisch, wie die folgenden Beispiele zeigen:

	Zahl der Knickungen
Baumwolle	10 000 bis 20 000
Kunstseide und Zellwolle	300 bis höchstens 1000
Wolle	30 000 bis 40 000
Lanital	200 bis 500
Nylon	20 000 bis 100 000
PC-Faser	einige 1000

Leider gibt die Methode keine absoluten Werte. Die mit verschiedenen Apparaten erhaltenen Werte sind nicht vergleichbar und selbst die mit dem gleichen Apparat erhaltenen Werte nicht, wenn man genötigt war, die wirksame Kante zu erneuern. Der Apparat hat sich aus diesem Grunde in der Materialprüfung nicht eingeführt; aber zur schnellen Beurteilung von faserbildenden Produkten leistet er gute Dienste.

Außer dem Kondensationsgrad bzw. der Kettenlänge kommt es auch darauf an, ob die Ketten gerade oder verzweigt sind. Bei geraden Ketten stimmt das auf chemischem Wege ermittelte Endgruppenmolekulargewicht mit dem physikalisch (durch osmotische oder viskosimetrische Messungen) ermittelten Molekulargewicht überein. Bei verzweigten Ketten ergeben sich Abweichungen. Wichtig ist ferner Art und Anzahl der polaren Gruppen.

In der Gruppe der Polyvinylfasern sind die Konstitutionen der fadenbildenden Moleküle noch nicht genau bekannt. Das Viskositätsgesetz stimmt in dieser Reihe nicht, ein Beweis, daß wir es nicht mit unverzweigten gestreckten Molekülen zu tun haben. Möglicherweise sind meanderartige Krümmungen oder aber Ringschlüsse vorhanden.

Bei den Zellulosefasern besteht ein strukturbedingter Unterschied zwischen nativen und umgelösten Fasern. So sind die Mizellen und Moleküle der Baumwolle in Schraubengängen angeordnet. Dies ergibt eine erhöhte Festigkeit und verminderte Quellbarkeit. Demgegenüber spielen die Unterschiede in der Kettenlänge eine untergeordnete Rolle. Stellt man aus einer schwer verspinnbaren, wenig abgebauten Viscose Kunstseide her, so wird dadurch die Festigkeit und Quellbeständigkeit nicht wesentlich besser. Wie HUSEMANN und SCHULZ nachgewiesen haben, ist im Baumwollmolekül nach rund 500 Glycoseresten eine andere Gruppe, wohl Glycuronsäure, eingebaut. Diese ist oxydationsempfindlicher als die Glycosereste. Durch Oxydationsmittel können auch Glycosereste angegriffen werden und so weitere Fehlstellen entstehen, ohne daß zunächst eine Verkürzung der Fadenmoleküle eintritt. Bei einer alkalischen Behandlung aber tritt eine weitere Spaltung ein, welche die Fasereigenschaften wesentlich verschlechtert. Die auf diese Weise entstehenden Querrisse lassen sich durch Quellung mikroskopisch sichtbar machen.

Bei nativer Cellulose liegen die leichter oxydierbaren Gruppen in einem Langperiodengitter. Dies ist die Ursache, daß Baumwolle bei Schädigung durch Oxydationsmittel schließlich in Bruchstücke zerfällt, deren überwiegende Mehrheit nahe an 2 μ lang sind. Bei regenerierter Cellulose tritt dies nicht ein, hier sind die Fehlstellen gegeneinander verschoben.

Verdrängt man in gequollener mercerisierter Baumwolle das Wasser zunächst durch ein wasserfreies hydrophiles Lösungsmittel, und dieses sodann durch eine nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeit wie Tetrachlorkohlenstoff, so wird letztere, obwohl eine chemische Bindung ausgeschlossen ist, so fest gehalten, daß sie auch durch mehrtägiges Trocknen im Hochvakuum bei 80° C nicht zu entfernen ist. Die so fixierten Lösungsmittelmengen sind beträchtlich, z. B. 7–8% Tetrachlorkohlenstoff oder Cyclohexan. STAUDINGER bezeichnet diesen Vorgang als «Inklusion» und nimmt an, daß die Moleküle der niedermolekularen Lösungsmittel rein mechanisch zwischen den Faser-molekülen eingeklemmt werden. Es wurden auch Versuche gemacht, andere Substanzen, u. a. Farbstoffe, in ähnlicher Weise in Fasermaterial zu inkludieren. E. HERZOG

Die chemische Industrie der USA im Jahre 1947

Wie alljährlich, so wird auch diesmal wieder in der ersten Nummer des neuen Jahres von «Industrial and Engineering News» über die Entwicklung der chemischen Industrie der USA im verflochtenen Jahr berichtet.

In diesem zweiten vollen Nachkriegsjahr erreichte die Produktion an Chemikalien und verwandten Substanzen einen noch nie dagewesenen Höhepunkt, indem der Produktionsindex seit 1939 von etwa 120 auf etwas über 400 gestiegen ist. Daraus scheint auf einen großen Bedarf der verarbeitenden chemischen und anderen Industrien geschlossen werden zu können.

Diese Höchstproduktion wurde erreicht, trotzdem die Zufuhr an Rohmaterialien, die Lieferung von Behältern und anderem Packmaterial sowie das zur Verfügung gestellte Rollmaterial ungenügend waren. Hemmend wirkte auch, daß die Erweiterung von Betrieben wegen ungenügenden Werkstoffmengen und zu hohen Installationskosten beeinträchtigt war.

Fördernd wirkte dagegen die Modernisierung von Fabriken und Verfahren sowie die Politik der Preissenkung und Produktionserhöhung. Dabei dürfte eine noch nie dagewesene Belebung der chemischen Forschung (vgl. *Chimia* 2, 36—8, 1948) sowie die technische Ausarbeitung neuer chemischer Verfahren und Produkte maßgebend beteiligt gewesen sein. Dort, wo Preiserhöhungen unvermeidlich waren, konnten sie aber im allgemeinen unter den durchschnittlichen Erhöhungen für Produkte anderer Industrien gehalten werden.

Während nach dem ersten Weltkrieg die erzeugten Mengen von aromatischen Chemikalien etwa das Doppelte der aliphatischen betrug, hat sich jetzt dieses Verhältnis gerade umgekehrt. Auch zeichnet sich die jetzige Nachkriegszeit durch ein Überhandnehmen von Petroleum und Erdgasen als Ausgangsmaterialien aus (vgl. *Chimia* 1, 239—46, 1947). Die Grenze zwischen Steinkohlenteer- und Erdölindustrie beginnt sich aber zu verwischen, da man heute in vielen Fällen in der Lage ist, ein Produkt der einen Klasse aus einem Ausgangsmaterial der andern zu erhalten.

Die schon vor dem ersten Weltkrieg stark entwickelte anorganische Industrie hat sich auch weiterhin ausgedehnt. Während die erzeugte Menge etwa das Vierfache der von organischen Chemikalien beträgt, entspricht der Wert der anorganischen Produkte nur etwa der Hälfte desjenigen der organischen.

Die USA ist heute nicht nur der größte Erzeuger und Verbraucher von Chemikalien geworden, sondern stellt auch im Begriff, der größte Versorger des Weltmarktes für diese Produkte zu werden. Abnehmer hat sie sozusagen in allen Teilen der Welt gefunden. In den ersten neun Monaten des Jahres 1947 wurden für 661 Millionen Dollar chemische Produkte ausgeführt, im Gegensatz zu 574 Millionen im ganzen Vorjahr oder mehr als viermal so viel wie 1938. Der Absatz verteilte sich wie folgt:

Europa	29 %
Nordamerika	26 %
Südamerika	19 %
Asien	19 %
Afrika	4 %
Südseegebiet	3 %

Damit steht also Europa an erster Stelle. Es erhielt in den ersten neun Monaten des Jahres 1947 für 193 Millionen Dollar Chemikalien und verwandte Produkte gegenüber 56 Mil-

lionen im Jahre 1938. Diese Ausfuhr nach Europa besteht hauptsächlich aus:

	Millionen Dollar
Industriechemikalien	38
Chemische Spezialitäten	34
Kohlenteerprodukte	33
Medizinische und pharmazeutische Produkte	23
Anstrichmittel	21

Als Empfänger stand Großbritannien mit 50 Millionen Dollar an der Spitze, trotzdem es selbst der größte europäische Exporteur an Chemikalien ist. Dann folgten Frankreich mit 32 und Schweden mit 21 Millionen Dollar. Diese drei Länder nahmen mehr als die Hälfte dieses Exportes auf. Den größten Abnehmer von amerikanischen Chemikalien stellte aber von allen Ländern Kanada dar mit 89 Millionen Dollar in den ersten neun Monaten des Jahres 1947. Während in Asien 1946 China an erster Stelle gestanden hatte, wurde 1947 Indien der beste Abnehmer. Nach Kanada, Großbritannien und Indien steht Brasilien an vierter Stelle, ihm folgt Argentinien.

Eingeführt hat die USA in den ersten neun Monaten des Jahres 1947 für 200 Millionen Dollar chemische und verwandte Produkte, was vermuten läßt, daß im Gesamtjahr 1947 der Import etwa 10 % höher sein dürfte als im Vorjahr oder mehr als das Zweieinhalbfache von 1938 betragen wird. Die hauptsächlichsten Einfuhrprodukte waren:

	Millionen Dollar
Ätherische Öle und Öle für Anstrichmittel, sowie Wachse	90
Natürlicher Gummi, Harze und Balsame	35
Düngemittel und Düngemittelrohstoffe	32
Industriechemikalien	31
Drogen	24

Von den Ölen und Wachsen entfiel auf China ein Wert von 29 Millionen Dollar (hauptsächlich für Tungöl), Argentinien 32 und Brasilien 14 Millionen Dollar (aus Brasilien hauptsächlich Karnauba- und Ouricurywachs). Für die Belieferung mit Plantagengummi, Harzen und Balsamen stand Indien mit 15 Millionen Dollar an erster und Mexiko mit 8 Millionen Dollar an zweiter Stelle. Düngemittel wurden aus Kanada für 17 Millionen Dollar und aus Chile für 12 Millionen eingeführt. Von den Industriechemikalien entfiel ein Anteil von 15 Millionen Dollar auf Kuba, der zum größten Teil aus Alkohollieferungen bestand. Die hauptsächlichsten Lieferanten für Drogen waren Argentinien, Kanada, Peru, Britisch-Ostafrika, die Türkei und Indien.

Die Einfuhr war wie folgt verteilt:

	Millionen Dollar
Südamerika	88
Nordamerika	65
Asien	62
Europa	27
Afrika	9
Südseegebiet	1

Damit ist also Südamerika an die erste Stelle gerückt, welche vor dem Krieg Europa inne hatte.

Wenn nicht alle Anzeichen trügen, so dürfte der gegenwärtig in der amerikanischen chemischen Industrie herrschende Auftrieb auch im Jahre 1948 andauern, bedingt durch den ständig wachsenden Inlandbedarf und den Bedarf, den das europäische Aufbauprogramm erfordert. Dies dürfte auch zu neuen Betriebserweiterungen führen.

CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte November 1947 (Fortsetzung)

Cl. 11 a, n° 251841. 12. II. 46. Procédé pour la fabrication de fibres, par étirage d'une matière thermoplastique. Société anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris. Priorité : France, 12. II. 45.

Cl. 11 b, n° 251842. 27. III. 46. Verre optique. «Kodak» (S.A.), Lausanne. Priorité : E.-U. d'Am., 27. III. 45.

Kl. 11 b, Nr. 251843. 22. VIII. 46. Verfahren zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit einer auf einer Glasoberfläche aufgebracht dicken Aluminiumschicht. Gesellschaft zur Förderung der Forschung an der ETH, Zürich.

Cl. 17 b, n° 251856. 16. I. 46. Machine à laver des récipients à goulot, notamment des bouteilles. René Détrez, Nogent sur Marne (Seine). Priorité : France, 2. II. 45.

Cl. 33 d, n° 251872. 11. III. 46. Procédé et installation pour la pasteurisation ou la stérilisation de liquides. Robert Guex, Yverdon.

Kl. 36 d, Nr. 251873. 27. IX. 46. Sortiervorrichtung für in einer Flüssigkeit aufgeschwemmte Stoffe. Aktiengesellschaft der Maschinenfabrik von Theodor Bell & Cie., Kriens.

Kl. 36 e, Nr. 251874. 19. IX. 46. Röhreinrichtung. Walter Stössel, Weesen.

Kl. 36 o, Nr. 251875. 29. VI. 43. Verfahren zur Herstellung von Cellulosemischestern. Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken GmbH., Weil am Rhein. Priorität: Deutsches Reich, 15. VII. 42.

Cl. 36 o, n° 251876. 5. XI. 45. Procédé pour la pyrolyse de matières organiques après attaque, en présence d'eau, par une base alcalinoterreuse et un carbonate alcalin. Société Pyrénéenne de Carburants et Solvants, Paris. Priorité : France, 19. I. 45.

Kl. 36 o, Nr. 251877. 6. IV. 46. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern. Friedrich Schmocker, Ing.-Chemiker, Trimbach (Solothurn).

Kl. 37 a, Nr. 251878. 3. XII. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Azofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 5. XII. 45.

Kl. 37 a, Nr. 251879. 3. XII. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Azofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 5. XII. 45.

Kl. 37 e, Nr. 251880. 13. X. 44. Verfahren zur Herstellung eines indigoiden Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 37 g, n° 251881. 5. II. 46. Procédé pour la préparation d'émulsions d'huiles dans un liquide aqueux en présence d'un émulsifiant. L'Impregnation (S. à r. l.), Clichy (Seine, France).

Kl. 37 g, Nr. 251882. 18. IV. 46. Reinigungsmittel. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 41, Nr. 251883. 29. VI. 43. Verfahren zur Überführung von mindestens einen thermoplastischen Stoff enthaltenden Substanzen in feinzerteilte, zum Pressen geeignete Erzeugnisse. Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken GmbH., Weil am Rhein. Priorität: Deutsches Reich, 21. VII. 42.

Kl. 48 b, n° 251884. 23. V. 46. Procédé de fabrication d'un cliché en matière plastique organique. Erica-Claire Richter, Genève.

Kl. 48 b, Nr. 251885. 18. IX. 46. Verfahren zur Nachbehandlung von geprägten Kunststoffmatrizen. Semperit Gummwerke Aktiengesellschaft, Wien.

Cl. 49 b, n° 251893. 15. V. 46. Procédé de fabrication d'une émulsion aux halogénures d'argent de haute sensibilité et à développement. Kodak S.A., Lausanne. Priorité : E.-U. d'Am., 2. II. 39.

Cl. 61, n° 251914. 14. XI. 45. Pyromètre optique présentant au moins un filament incandescent. Quartz & Silice, Paris. Priorités : France, 7. VI. 44 et 24. III. 45.

Kl. 75 b, Nr. 251935. 15. XI. 44. Dauerstandfester und warmfester Stahl mit Stickstoffgehalt und Verfahren zu seiner Herstellung. Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft, Wien. Priorität: Deutsches Reich, 27. XI. 43.

Kl. 75 b, Nr. 251936. 15. XI. 44. Verfahren zur Herstellung warm- und dauerstandfester Stähle durch Windfrischen. Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft, Wien. Priorität: Deutsches Reich, 22. V. 44.

Kl. 75 b, Nr. 251937. 19. XII. 46. Bei Temperaturen über 400° C beanspruchter Konstruktionsteil. Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft, Wien. Priorität: Deutsches Reich, 24. VII. 44.

Kl. 75 b, Nr. 251938. 9. I. 46. Verfahren zur Herstellung von Metallen und deren Legierungen in einem Hochfrequenz-Induktionsofen und zur Ausführung dieses Verfahrens geeigneter Hochfrequenz-Induktionsofen. A/S Smeltmetoden, Oslo (Norwegen). Priorität: Schweden, 13. I. 45.

Cl. 76, n° 251939. 19. X. 45. Appareil pour l'extraction, à l'aide de la chaleur, de métaux volatils. Dominion Magnésium Limited, Toronto (Ontario). Priorité : Canada, 20. V. 42.

Cl. 76, n° 251940. 24. X. 45. Procédé et appareil pour la production du magnésium. Dominion Magnésium Limited, Toronto (Ontario). Priorité : Canada, 7. VIII. 43.

Cl. 78 c, n° 251941. 22. X. 45. Procédé de fabrication d'un agglomérant destiné notamment à l'agglomération des sables à noyaux de fonderie. L'Impregnation S. à r. l., Clichy (Seine, France). Priorité : France, 9. V. 41.

Kl. 81, Nr. 251955. 4. V. 46. Verfahren zur Beseitigung von inneren Spannungen in mindestens zum Teil aus thermoplastischen Harzen bestehenden Gegenständen. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 4. II. 44.

Kl. 88, Nr. 251961. 13. IX. 46. Farb- und Email-Einbrennofen mit Infrarotstrahlungsquellen. Ford Motor Company Limited, London. Priorität: Ver. St. v. A., 20. IX. 45.

Cl. 114 f, n° 252013. 28. XII. 45. Brûleur à gaz à plusieurs flammes. De La Rue Gas Development Limited, Londres. Priorité : Grande-Bretagne, 29. XII. 44.

Kl. 114 f, Nr. 252014. 26. VI. 46. Brennerkopf für flüssige Brennstoffe. AG. für Ölfeuerungen, Zürich.

Kl. 116 h, Nr. 252020. 5. III. 42. Verfahren zur Herstellung eines p-Aminobenzolsulfonamido-pyrimidins. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 117 a, n° 252026. 12. I. 46. Extincteur d'incendie. Georges Beaumont, Paris. Priorité : France, 14. X. 41.

A. EBERT

Die Entwicklung der Industrie der Acetylenpolymeren

Von Dr. LUIGI PIATTI, Winterthur

Father J. A. NIEUWLAND, der aus Belgien stammende amerikanische Chemiker, hätte in diesem Jahr — er starb 1936 — seinen siebzigsten Geburtstag begangen. In den Vereinigten Staaten wurde aus diesem Grunde verschiedentlich seiner Arbeiten gedacht¹, die — außer dem Kriegsprodukt im ersten Weltkrieg, dem Isopren-Kautschuk² — zu der ersten industriellen Fabrikation von synthetischem Kautschuk führten. Denn dieses Produkt, das Chloropren, kam mehrere Jahre vor Buna, Thiokol und den anderen bekannten Erzeugnissen der Industrie des synthetischen Kautschuks auf den Markt. In der europäischen Fachliteratur fanden jedoch die Arbeiten NIEUWLANDS nur nebensächliche Erwähnung³.

NIEUWLAND stellte im Jahre 1906 fest⁴, daß beim Durchleiten von Acetylen durch eine wässrige Lösung von Chlorverbindungen des Kupfers und von Alkalichloriden eine Reaktion auftritt. Diese Reaktion war aber nicht heftig; es bildete sich auch kein festes oder flüssiges Reaktionsprodukt. Es trat aber ein Geruch auf, der völlig neuartig war und zu der Annahme führte, daß auf diesem Wege ein neues Gas entstehe.

Vierzehn Jahre vergingen, während welchen NIEUWLAND mit vielfachen Unterbrechungen an dieser neuen Reaktion arbeitete. Endlich, im Jahre 1920, fand er, daß sich beim Durchleiten von Acetylen durch eine salzsaure wässrige Lösung von Kupfer(I)-chlorid und Ammonchlorid ein Öl bildet. Im Jahre 1921 zeigte sich dann, daß dieses Öl Divinylacetylen, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, ist.

Dieses Divinylacetylen polymerisiert bei längerem Stehen, insbesondere, wenn es unter Ausschluß von Sauerstoff erhitzt wird. NIEUWLAND versuchte daher vorerst, diese Verbindung in ein kautschukähnliches Erzeugnis umzuwandeln. Er behandelte sie dazu mit Schwefelkohlenstoff und erhielt dabei ein elastisches Produkt, das wohl in mancher Beziehung kautschukähnliche Eigenschaften aufwies, das aber für eine praktische Verwendung zu plastisch war und über-

dies nach einiger Zeit seine Elastizität vollständig verlor.

Gelegentlich eines Vortrages, den NIEUWLAND im Jahre 1925 in Rochester (N.Y., USA) hielt, wurde die *E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Inc.*, Wilmington (Del., USA), auf die bisherigen bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse aufmerksam. Es wurde nun in der Folgezeit die Weiterarbeit an diesen neuen Acetylenpolymeren von Chemikern der genannten Firma aufgenommen.

In dieser Zeit wurde nämlich das «STEVENSON Restriction Scheme» angewendet, das die Welterzeugung von Naturkautschuk beschränkte und damit seine Preise beträchtlich erhöhte. Die Welterzeugung von Naturkautschuk betrug im Jahre 1924 rund eine Million Tonnen jährlich und nach der «Restriction» etwa 17 % weniger⁵. Der Kautschukpreis stieg dadurch so, daß er die wirtschaftliche Erzeugung von Kunsikautschuk möglich erscheinen ließ. Diese Tatsache ermutigte die Firma *Du Pont*, die Arbeiten NIEUWLANDS in großzügigem Maßstabe fortzusetzen⁶.

Dabei wurde zunächst festgestellt, daß bei der Einwirkung einer salzsauren wässrigen Lösung von Kupfer(I)-chlorid und Ammonchlorid auf Acetylen neben Divinylacetylen auch Monovinylacetylen, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$, entsteht. Es wurde ferner gefunden, daß dieses Monovinylacetylen bei der Behandlung mit einer ähnlichen Lösung, wie sie zum Polymerisieren von Acetylen verwendet wird, Chlorwasserstoff anlagert und dabei $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ das Chlor-2-butadien-1,3, bildet, das den Namen Chloropren erhielt. Dieses Chloropren hat die Fähigkeit zu polymerisieren und bildet dabei ein kautschukähnliches Produkt, das aber dem Naturkautschuk in vieler Beziehung überlegen ist.

Mit diesen Ergebnissen der Forschungsarbeiten war der Weg zu einer neuen Industrie freigeworden.

Im allgemeinen vergehen fünf Jahre, bis eine im Laboratorium ausgearbeitete Arbeitsweise zu einem großtechnischen Verfahren entwickelt wird; so kam auch im Jahre 1931 die erwähnte Firma mit dem Polychloropren, dem Dupren, auf den Markt. In der UdSSR wurde dann auf gleicher Basis ein Ver-

¹ Chem. Eng. News 26, 242 (1948).

² Vgl. F. HOFMANN, DRP 250 690 (12. 8. 09).

³ R. HOUWINK, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1939; Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren, Berlin 1937.

⁴ Amer. J. Sci. 153, 262 (1935).

⁵ J. Amer. Chem. Soc. 55, 277 (1936); Chem. & Ind. 1936, 161.

⁶ H. BARRON, Chem. Age 37, 227 (1937).

fahren entwickelt und auf diese Weise Sowprene erzeugt⁷. Die *Imperial Chemical Industries Ltd.*, London, brachte ein gleiches Erzeugnis unter dem Namen Neopren auf den Markt.

Monovinylacetylen wurde bereits im Jahre 1913 von WILLSTÄTTER und WIRTH⁸ laboratoriumsmäßig dargestellt, wobei sie Tetramethyldiaminobuten durch Einwirkung von Dimethylamin in Benzol auf das Dibromid des Butadiens gewannen und diese Ammoniumbase durch Destillation im Vakuum zersetzten. Eine industrielle Synthese war natürlich danach nicht möglich.

Monovinylacetylen — oder einfach Vinylacetylen genannt — ist unterhalb des bei 5,5° C (760 mm) liegenden Siedepunktes eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit der Dichte $D_4 = 0,701$ ^{8, 9}, die eine heftig explosive Silberverbindung bildet und die die Eigenschaft hat, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, zu polymerisieren und dabei trocknende Öle und Harze zu bilden. Bezüglich der übrigen Eigenschaften dieser Verbindung sei auf die zitierten Arbeiten verwiesen^{9, 10, 11}.

Die erste Beschreibung der Arbeitsweise zur technischen Darstellung von Acetylenpolymeren stammt von J. A. NIEUWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING und A. S. CARTER⁹, wobei es sich zunächst um ein diskontinuierliches Verfahren handelte. Durch Einleiten von Acetylen in eine wäßrige Lösung von Kupfer(I)-chlorid und Ammonchlorid erreicht man ein allmähliches Polymerisieren, zuerst zu Monovinylacetylen, das sich dann mit Acetylen zum Divinylacetylen oder mit einem zweiten Molekül Vinylacetylen zu Vinylbutadienylacetylen, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{C}\equiv\text{CH}$, verbindet. In kleineren Mengen bildet sich auch Acetylenhexatrien, $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{C}\equiv\text{CH}$, und Acetylenyldivinyl, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH})-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Nach den genannten Forschern entstehen primär Additionsprodukte aus Acetylen und Kupfer(I)-chlorid, und es reagiert dann ein normales Molekül mit einem aktivierten.

A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI und Mitarbeiter¹² glauben dagegen an eine Ionisie-

rung des Acetylens bei der Komplexbildung mit $\text{Cu}_2\text{Cl}_2-\text{NH}_4\text{Cl}$ ¹³.

Die diskontinuierliche Arbeitsweise für das Polymerisieren des Acetylens zu Mono- bzw. Divinylacetylen findet sich auch in der ersten diesbezüglichen Patentschrift der Firma *Du Pont*¹⁴. Danach wird Acetylen in ein Gemisch von 100 Teilen Wasser, 945 Teilen Ammonchlorid, 2850 Teilen Kupfer(I)-chlorid und 100 Teilen Kupferpulver geleitet und die Temperatur, die auf etwa 50° C steigen würde, durch Kühlung auf 25° C gehalten. Wird die Reaktion langsamer, so bricht man das Einleiten von Acetylen ab und destilliert die gebildeten Kohlenwasserstoffe ab. Als zweckmäßig wurde ferner ein Säurezusatz angegeben¹⁵ sowie der Ersatz des Ammonchlorids durch andere Ammoniumsalze bzw. durch entsprechende Verbindungen des Pyridins, Chinolins usw.

Es zeigte sich aber bald, daß ein solches diskontinuierliches Arbeiten — das ja für ein technisches Verfahren stets unerwünscht ist — direkt schädlich ist, wenn man Monovinylacetylen als Hauptprodukt erhalten will. Anfangs bestand wohl die Absicht, Divinylacetylen für sich zu polymerisieren und auf diese Weise kautschukähnliche Erzeugnisse herzustellen. Als aber später das Chloropren, der Weg zu seiner Darstellung und die vielfachen Anwendungsmöglichkeiten gefunden waren, die das aus diesem Chloropren erhaltene Polymerisationsprodukt besitzt, war man naturgemäß bestrebt, die Polymerisation des Acetylens so zu leiten, daß möglichst viel Monovinylacetylen und möglichst wenig Divinylacetylen entsteht.

Es erwies sich dabei als zweckmäßig, das Acetylen mit dem Katalysator nur kurze Zeit in Berührung zu lassen.

Nach den ersten diesbezüglichen Patenten von *Du Pont*¹⁰ soll die Berührungszeit des Acetylens mit dem Katalysator 10 bis 15 Sekunden betragen. Man erhält dann 80 bis 100 % Monovinylacetylen, 20 bis 0 % Divinylacetylen und keine nennenswerten Mengen höherer Polymerer.

A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH und J. M. DOLGOPOLSKI¹⁶ gaben dazu an, daß das Verhältnis Monovinylacetylen zu Divinylacetylen in umgekehrter Beziehung zur Dauer des Kontaktes steht, daß jedoch bei einer Bildung von 90 % Monovinylacetylen die Umsetzung des Acetylens nur 4 bis 5 % beträgt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit steigert die Umwandlung des Acetylens auf 40 % und mehr, ver-

⁷ N. S. KOSLOFF, *Ssozialisticheskaja Rekonstrukzija i Nauka* 1935, No. 3, 40.

⁸ WILLSTÄTTER und WIRTH, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 46, 535 (1913).

⁹ J. A. NIEUWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING und A. S. CARTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 53, 4197 (1931).

¹⁰ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* Franz. Zusatzpat. 43 351 (9. 6. 32), Zusatzpat. zum Franz. Pat. 733 663; Brit. Pat. 401 678 (11. 5. 32).

¹¹ M. A. LURJE, M. N. MARUSHKIN, M. M. AFANASSJEV und A. J. PIMENOFF, *Ssintetscheski Kautschuk* 3, No. 6, 13, 19 (1934).

¹² A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI und Mitarbeiter, *Bull. Acad. Sci. URSS (Iswestija Akademii Nauk SSSR)* 7, 1935, 189.

¹³ Vgl. dazu CHAVASTELON, *C. R. Acad. Sci.* 125, 245.

¹⁴ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* (J. A. NIEUWLAND), USA-Pat. 1811 959 (13. 9. 28).

¹⁵ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* Holl. Pat. 53 416 (27. 6. 31).

¹⁶ A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH und J. M. DOLGOPOLSKI, *Bull. Acad. Sci. URSS (Iswestija Akademii Nauk SSSR)* 1934, 141.

ändert jedoch das Verhältnis Mono- zu Divinylacetylen auf 75 zu 25 %. Auf Grund theoretischer Überlegungen und von Laboratoriumsversuchen kam L. G. ZJURICH¹⁷ zu dem Ergebnis, daß die zweckmäßigste Vorrichtung für die Durchführung dieser Arbeitsweise ein liegender Apparat mit Rührwerk sei.

Als Katalysator wurden weiter die bei Raumtemperatur festen, bei den später zwischen 45 und 100 ° C gehaltenen Arbeitstemperaturen jedoch flüssigen Gemische aus Kupfer(I)-chlorid, Ammonchlorid, Kupferpulver, Salzsäure und Wasser verwendet^{18, 19, 20}. Der Zusatz von Halogensalzen, insbesondere Ammonchlorid, verfolgt hauptsächlich den Zweck, die Löslichkeit des Kupfer(I)-salzes zu erhöhen, während das metallische Kupfer die Einwertigkeitsstufe der Lösung aufrechterhält. Die Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes ist wichtig, und es muß daher auch für Ersatz der vom Gasstrom mitgeführten Säuredämpfe gesorgt werden.

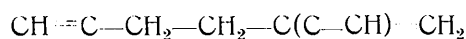
Es wurde ferner empfohlen, der Katalysatorflüssigkeit Dispersionsstabilisatoren²¹ zuzufügen, bzw. das Wasser durch hochsiedende inerte Flüssigkeiten, wie z. B. einen mehrwertigen Alkohol²², zu ersetzen, oder den Kupfer(I)-chloridkatalysator nicht in Form einer Flüssigkeit zu verwenden, sondern ihn vielmehr auf einen geeigneten Träger, wie Aktivkohle, Bimsstein, Silikagel, aufzubringen²³. In Gegensatz zu allen übrigen Vorschlägen steht ein Katalysatormischung, das frei von Stickstoffbasen ist und dafür das Salz eines Alkali-, Erdkali- oder Erdmetalles enthält²⁴. Die sich im Gemisch allmählich ansammelnden Harze, die durch Polymerisation der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe entstehen, werden zweckmäßig durch kontinuierliche Behandlung des Katalysators mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt¹².

Völlig andere Verfahren zur Darstellung von Vinylacetylen schlug z. B. die *Ammonia Casale S.A.* vor²⁵, wonach bei einer Temperatur zwischen 300 und 800 ° C und einem schwachen Überdruck Metallkatalysatoren (Gold, Silber oder deren Le-

gierungen mit anderen Metallen, bzw. Oxyde des Titans, Urans oder Zirkons) verwendet werden sollen; ferner G. MIGNONAC²⁶, der zur Darstellung von Vinylacetylen mit guter Ausbeute empfiehlt, Acetylen mit einer solchen Geschwindigkeit durch ein erhitztes Rohr zu leiten, daß die Aufenthaltsdauer in der Heizzone weniger als 0,1 sek beträgt.

Die Abtrennung der Acetylenpolymeren, insbesondere des bei 5,5 ° C siedenden Vinylacetylen aus dem im Kreislauf strömenden unveränderten Acetylen, erfolgt zweckmäßig durch Tiefkühlung des Gases (— 60 bis — 80 ° C), durch Kompression oder durch Absorption in geeigneten Waschflüssigkeiten¹⁰.

Bevor die Möglichkeit der Weiterverarbeitung des Vinylacetylen auf Chloropren aufgefunden worden war — auf die wir weiter unten zu sprechen kommen —, versuchte man vorerst, das flüssige Vinylacetylen durch Polymerisation in technisch verwertbare Erzeugnisse, wie trocknende Öle und Harze, überzuführen^{9, 27}. Dies soll zweckmäßig unter Druck und in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren, wie Benzoylperoxyd oder Manganperoxyd, bzw. von organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, geschehen. Das Reaktionsprodukt entspricht der Formel



Zur Vermeidung von Explosionen, die bei der Aufnahme von Sauerstoff eintreten können, setzt man dem Vinylacetylen vor dem Polymerisieren Phenole, Amine oder Aldehydamine zu und arbeitet unter Luftausschluß. Die erhaltenen Öle enthalten im Molekül wenigstens 12 Kohlenstoffatome und haben ein Molekulargewicht von mindestens 156. Sie können z. B. auf Preßmassen verarbeitet werden²⁸. Auch die Herstellung von Mischpolymerisaten mit Cellulosederivaten, Styrol usw. ist möglich²⁹. Zweckmäßig ist auch das Polymerisieren in wässriger Emulsion³⁰. Ein Mischpolymerisat aus Vinylacetylen und vegetabilischen Ölen gibt Anstrich- und Imprägniermittel³¹. Die Polymerisationsbedingungen von Vinylacetylen wurden eingehend von H. B. Dykstra³² untersucht.

¹⁷ L. G. ZJURICH, *Kautschuk i Resina* **10**, No. 3, 3 (1937).

¹⁸ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* (A. M. COLLINS), USA-Pat. 1950 435 (7. 5. 31).

¹⁹ *Carbide and Carbon Chemicals Corp.* (PERKINS und TOUSSAINT), USA-Pat. 1971 656 (30. 1. 32).

²⁰ S. S. ARUTJUNJAN, Russ. Pat. 44 924 (26. 10. 34).

²¹ *IG. Farbenindustrie AG.*, Franz. Pat. 797 642 (13. 11. 35; dtsh. Priorität 14. 11. 34).

²² *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* (F. B. DOWNING, A. S. CARTER und D. HUTTON), USA-Pat. 1 926 039 (16. 2. 32).

²³ *IG. Farbenindustrie AG.*, Franz. Pat. 798 309 (26. 11. 35; dtsh. Priorität 30. 11. 34).

²⁴ *IG. Farbenindustrie AG.*, Franz. Pat. 792 642 (18. 7. 35; dtsh. Priorität 27. 7. 34); Brit. Pat. 438 548 (21. 9. 34).

²⁵ *Ammonia Casale S.A.*, Franz. Pat. 797 935 (18. 11. 35).

²⁶ G. MIGNONAC, Franz. Pat. 805 621 (12. 8. 35).

²⁷ J. A. NIEUWLAND (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 812 541 (4. 1. 29).

²⁸ J. A. NIEUWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING, A. M. COLLINS und H. H. REYNOLDS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), Brit. Pat. 384 655 (27. 5. 31); Franz. Pat. 733 681 (22. 6. 31); Austral. Pat. 3296/1931 (31. 7. 31).

²⁹ W. F. LAWSON und J. A. ARVIN (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 2 077 485 (14. 10. 32).

³⁰ W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING und D. H. POWERS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 903 500 (12. 8. 27); Brit. Pat. 389 109 (30. 5. 31).

³¹ *IG. Farbenindustrie AG.*, Franz. Pat. 749 156 und 749 157 (17. 4. 33; dtsh. Priorität 21. 4. 32).

³² H. B. DYKSTRA, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1625 (1934).

Vinylacetylen kann aber nicht nur polymerisiert werden, es ist vielmehr auch verhältnismäßig einfach in andere Verbindungen überzuführen. So gelangt man z. B. durch Anlagerung von Wasser zu Methylvinylketon, $\text{CH}_3\text{---CO---CH=CH}_2$ ($K_{100} = 62 - 68^\circ \text{C}$)^{33, 34, 35}. Auch Additionsprodukte mit Alkoholen sind möglich^{36, 37}. Ebenso kann Vinylacetylen in die leicht polymerisierbaren Butadienylester übergeführt werden^{38, 39}, bzw. in Verbindungen mit aliphatischen Carbonsäuren⁴⁰. Andere Reaktionsprodukte, die unter Verwendung von Vinylacetylen als Grundlage hergestellt werden können, sind Diacetyl⁴¹, Methylphenylpyrazolin⁴², β -Dichlorbutadien⁴³, Styrol und Formopren¹² sowie die als Kunststoffe verwendbaren Carbinole^{44, 45}.

Das sich mit dem Monovinylacetylen gleichzeitig bildende Divinylacetylen ist eine hellgelbe Flüssigkeit mit dem Siedepunkt $K_{760} = 83,5^\circ \text{C}$ und der Dichte $D_{20} = 0,7857$. Diese Verbindung ist deshalb schwierig zu handhaben, weil sie an der Luft Sauerstoff aufnimmt und dabei zu festen, explosiblen Harzen polymerisiert. Die Polymerisation innerhalb einer Atmosphäre inerte Gase führt jedoch zu trocknenden Ölen bzw. festen Harzen, die völlig ungefährlich sind. Divinylacetylen polymerisiert rascher als Monovinylacetylen, aber langsamer als Acetylendivinyl. Unter Ausschluß von Luft und in Gegenwart von Stabilisatoren, wie Phenole oder Amine, kann die Polymerisation geregelt werden⁴⁶.

Diese Polymerisationsfähigkeit kann technisch zur Herstellung latexähnlicher Flüssigkeiten ausgenutzt werden³⁰, wobei man den Emulsionen

³³ A. S. CARTER (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 896 161 (11. 11. 30).

³⁴ R. F. CONAWAY (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 967 225 (26. 8. 32).

³⁵ N. KOSLOFF und N. P. KRETSCHKO, Russ. Pat. 42 073 (15. 8. 34).

³⁶ R. A. JACOBSON, H. B. DYKSTRA und W. H. CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1169 (1934).

³⁷ D. B. KILIAN, G. F. HENNION und J. A. NIEUWLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1786 (1934).

³⁸ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, USA-Pat. 1 963 108.

³⁹ J. H. WERNITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 204 (1935).

⁴⁰ *IG. Farbenindustrie AG.* (O. NICODEMUS und W. WEIBEZAHN), DRP 509 237 (10. 4. 32).

⁴¹ *IG. Farbenindustrie AG.* (E. EBERHARDT), DRP 615 637 (9. 8. 33); Franz. Pat. 776 584 (31. 7. 34); Brit. Pat. 421 676 (5. 10. 33).

⁴² G. MIGNONAC, Franz. Pat. 805 621 (12. 8. 35).

⁴³ A. L. KLEBANSKI, A. S. WOLKENSTEIN und A. P. ORLOWA, *Chimitscheski Shurnal Sser. A, Shurnal obschtschei Chimii* **5**, 67, 1255 (1935).

⁴⁴ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, Franz. Pat. 753 465 (28. 2. 33).

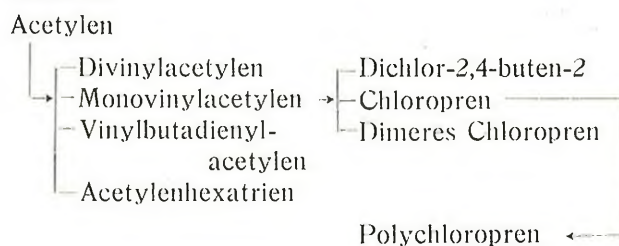
⁴⁵ W. H. CAROTHERS und G. J. BERCHET, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 1097 (1933).

⁴⁶ W. S. CALCOTT und F. B. DOWNING (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 924 979 (26. 6. 28).

natürliche Harze zusetzt⁴⁷. Auch für Überzüge, Firnisse und Lacke können die Polymerisate dienen.

Die Bildung eines solchen Öles aus Divinylacetylen beim Erhitzen unter Luftausschluß ist eine typische thermische Polymerisation, deren Geschwindigkeit durch Oxydantien und Antioxydantien nur wenig beeinflusst wird. Dieses Öl trocknet dann zu harten, chemisch widerstandsfähigen Filmen aus⁴⁸. Die flüssigen Polymerisate haben die charakteristischen Eigenschaften trocknender Öle und wurden daher als «Synthetic Drying Oils» («S-D-O») gebraucht. Solche Öle trocknen weniger durch Sauerstoffaufnahme als durch Polymerisation. Durch Zusatz von Pigmenten erhält man Anstrichmittel. Damit aufgebrauchte Anstrichfilme widerstehen Temperaturen von über 200°C sowie der Einwirkung von Säuren, Alkalien und vieler korrodierender Dämpfe^{49, 50, 51}. Derartige Öle können z. B. auch zur Herstellung von unter Druck und Hitze geformten Massen⁵² oder zum Imprägnieren der Elektroden für die Chloralkalielektrolyse⁵³ dienen. Durch Behandeln von Divinylacetylen bzw. dessen Polymerisationsprodukte mit Chlor, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren, erhält man Additions- bzw. Substitutionsprodukte, die 20 bis 75 % Chlor enthalten. Diese Erzeugnisse können als Anstrichmittel, insbesondere zum Auskleiden von Gefäßen für chemische Reaktionen, bzw. zum Herstellen von Preßmassen verwendet werden⁵⁴.

Technisch weitaus am wichtigsten ist von den unter Verwendung von Acetylenpolymeren hergestellten Verbindungen jedoch das Chloropren, das als Polymerisat einen Kunstkautschuk gibt. Wir haben demnach bei diesen Verbindungen folgendes Schema:



⁴⁷ W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING und D. H. POWERS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*) USA-Pat. 1 829 502 (12. 8. 27).

⁴⁸ M. E. CUPERY und W. H. CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1167 (1934).

⁴⁹ O. M. HAYDEN, *Ind. Eng. Chem.* **24**, 563 (1932).

⁵⁰ A. M. COLLINS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 1 812 544 (7. 8. 29).

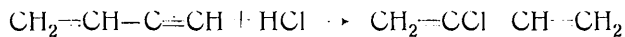
⁵¹ *IG. Farbenindustrie AG.*, siehe ³¹.

⁵² W. S. CALCOTT und H. H. REYNOLDS (übertragen an *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*), USA-Pat. 2 034 895 (2. 3. 29).

⁵³ G. A. WOLIN und J. J. MOROSOFF, Russ. Pat. 42 049 (2. 10. 34).

⁵⁴ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, Brit. Pat. 389 122 (4. 6. 31).

Dieses Chloropren, das β -Monochlorbutadien, bzw. Chlor-2-butadien-1,3, entsteht aus Monovinylacetylen durch Anlagerung von Chlorwasserstoff:



Chloropren ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch, die bei 59,4° C siedet und eine Dichte $D_{20} = 0,9583$ hat; es ist nicht brennbar. Chloropren hat die Eigenschaft, leicht zu polymerisieren, und zwar verläuft die Polymerisation etwa 700- bis 1000mal so rasch wie diejenige des Butadiens⁵⁵. Schon nach vier bis fünf Tagen verwandelt sich die Flüssigkeit beim ruhigen Stehen in eine kautschukähnliche Masse.

Chloropren wurde erstmals von Chemikern der Firma *E. I. Du Pont de Nemours* dargestellt und zwar von W. H. CAROTHERS, J. WILLIAMS, A. M. COLLINS und J. E. KIRBY⁵⁶. In der ersten diesbezüglichen Patentschrift⁵⁷ wird ein Verfahren zur Herstellung von Butadienderivaten beschrieben, nach welchem man auf Monovinylacetylen Halogenwasserstoffsäuren einwirken läßt. Man erhält dabei Verbindungen von der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{CH}=\text{CH}_2$, in welcher X ein Halogenatom darstellt. Die erhaltenen Produkte, 2-Halogen-butadien-1,3, werden Fluoropren, Chloropren, Bromopren und Jodopren benannt. Diese Reaktion kann in Gegenwart von Katalysatoren, wie die Chloride von Hg, Mg, Ca, Au, Cu, NH_4 , des Pyridins, und Methylammoniumchlorid durchgeführt werden. Als Nebenprodukt erhält man Halogenverbindungen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$, z. B. das Chlor-4-butadien-1,2, und ferner Dihalogenderivate, wie Dichlor-2,4-butadien-1,2.

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Monovinylacetylen zur Darstellung von Chloropren erfolgt derart, daß man z. B. 50 Teile Vinylacetylen, 200 Teile Salzsäure ($D = 1,19$), 25 Teile Kupfer(I)-chlorid, 10 Teile Ammonchlorid und metallisches Kupfer unter Kühlung mehrere Stunden rührt oder schüttelt. Das Reaktionsprodukt wird dann fraktioniert und ergibt eine zwischen 53 und 75° C siedende Hauptfraktion, die fast reines Chlor-2-butadien-1,3 ist.

Die Bildung von Chloropren geht dabei so vor sich, daß primär durch Addition von Chlorwasserstoff an Vinylacetylen 4-Chlor-butadien-1,2, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (ein Öl, das bei 87,7° C siedet und ein spezifisches Gewicht von 0,9891 hat), entsteht und daß diese Verbindung sich dann zum Chlor-2-butadien-1,3

umlagert⁵⁸. Unter energischen Bedingungen addiert Chloropren nochmals HCl und geht in 2,4-Dichlorbuten-2, $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, über.

Zwei verschiedenen russischen Forschergruppen gelang es gleichfalls, ein großtechnisches Verfahren zur Erzeugung von Chloropren auszuarbeiten, das auf ähnlichen Grundlagen wie das amerikanische beruht⁷.

Zur Steigerung der Ausbeute kann das Reaktionsgemisch mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Toluol, verdünnt werden^{59, 60}.

Chloropren kann kontinuierlich direkt aus Acetylen erhalten werden, wenn man dieses Gas bei etwa 60° C und unter kräftigem Rühren durch ein Gemisch aus 200 Teilen Kupfer(I)-chlorid, 100 Teilen Ammonchlorid, 250 Teilen 14prozentiger Salzsäure und 10 Teilen Kupferdraht leitet. Durch Abkühlen auf -20° C kondensiert aus dem Gas ein Gemisch aus Chloropren, Monovinyl- und Divinylacetylen und etwa Acetaldehyd, das dann fraktioniert wird. Die dampf- bzw. gasförmig gebliebenen Anteile gehen wieder in den Kreislauf zurück¹⁸. Ebenso können Vinylacetylen enthaltende Gase mit der entsprechenden Menge Chlorwasserstoff in Gegenwart von Metallen oder Halogenmetallverbindungen über Aktivkohle geleitet werden⁶¹. Auch kann ein Gemisch aus Acetylen, Monovinylacetylen und Chlorwasserstoff kontinuierlich durch eine wäßrige Lösung von Kupfer(I)-chlorid und Salzsäure geleitet und das gleichzeitig mit dem Chloropren gebildete Divinylacetylen aus dem Gasgemisch entfernt werden⁶². Diese Addition von Chlorwasserstoff an Monovinylacetylen in der Gasphase ist lebhaft und ergibt eine Ausbeute an Chloropren von etwa 80 %¹².

Die in einer Menge von etwa 15 % anfallenden Nebenprodukte, wie Halogenverbindungen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, bzw. Dihalogenderivate, können gleichfalls technisch verwertet werden⁶³.

Das erhaltene Chloropren kann durch geeignete Maßnahmen, wie die Emulsionspolymerisation, zu einem Kunstkautschuk polymerisiert werden.

Dieses Polymerisat erwies sich von allen den Verbindungen, die durch Polymerisieren von Acetylen erhalten werden können, als die weitaus wichtigste. Der Chloroprenkautschuk ist dem Naturkautschuk in vieler Beziehung überlegen, so

⁵⁸ W. H. CAROTHERS, G. J. BERCHET und A. M. COLLINS, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4066 (1932).

⁵⁹ Carbide and Carbon Chemicals Corp., USA - Pat. 2 027 550.

⁶⁰ N. S. KOSLOFF und E. GIMPELEWITSCH, Ssintetscheski Kautschuk **4**, Nr. 4, 31 (1935).

⁶¹ IG. Farbenindustrie AG., Franz. Pat. 805 238 (23. 4. 36; dtsh. Priorität 27. 4. 35).

⁶² A. L. KLEBANSKI und TRENNE, Russ. Pat. 46 916.

⁶³ A. L. KLEBANSKI und K. K. TSCHEWYTSCHALOWA, Ssintetscheski Kautschuk **4**, Nr. 6, 16 (1935).

⁵⁵ W. H. CAROTHERS und G. J. BERCHET, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2004, 2807 (1933).

⁵⁶ W. H. CAROTHERS, J. WILLIAMS, A. M. COLLINS und J. E. KIRBY, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931).

⁵⁷ W. H. CAROTHERS und A. M. COLLINS (übertragen an E. I. Du Pont de Nemours & Co.), USA-Pat. 1 950 431 (21. 10. 30).

dadurch, daß er von Lösungsmitteln nicht angegriffen wird; er ist daher benzin- und ölfest. Bei höherer Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung als vulkanisierter Naturkautschuk wird der Chloroprenkautschuk durch Hitze nicht depolymerisiert wie das Naturprodukt; bemerkenswert ist auch seine Abriebfestigkeit und seine Widerstandsfestigkeit gegenüber chemischen Einwirkungen. Von allen Kautschukarten hat er die höchste Lichtbeständigkeit.

Die Weiterentwicklung dieses Produktes und seiner Fabrikation führte daher dazu, daß Chloroprenkautschuk während des zweiten Weltkrieges im Rahmen des Programmes der Regierung der Ver-

einigten Staaten zur Erzeugung von Kunstkautschuk als «GR-M» (= Government Rubber Reserve Mono-vinylacetylen) in einer Menge von etwa 70 000 Tonnen pro Jahr hergestellt wurde. Er fand z. B. Verwendung für Sperrballons wegen seiner Flammensicherheit, von Kabeln und Ölschläuchen wegen seiner Ölbeständigkeit, von Rettungsgürteln und Gummiflößen wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung der Tropensonne, von Gasmasken wegen seiner Unempfindlichkeit gegenüber Chemikalien, usw.

Nun findet der Chloroprenkautschuk als Neoprene vielfach Anwendung für friedliche Zwecke.

Considérations fondamentales sur la technologie des hauts polymères¹

Par H. MARK

Directeur de l'Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, New-York

On sait que les matériaux macromoléculaires sont doués de propriétés mécaniques très diverses; quelques-uns constituent des fibres dont les points d'amollissement sont très élevés (280° C et plus), les ténacités considérables (6–8 g. par denier) et les modules d'élasticité très grands ($5 \cdot 10^{11}$ dynes par cm^2). D'autres présentent les propriétés caractéristiques des caoutchoucs, souplesse et nervosité, points de fragilité très bas (–10° C et moins), modules d'élasticité très petits (10^6 dynes par cm^2), et grands allongements réversibles (1000 % et plus). De nouveaux autres hauts polymères se comportent comme des verres organiques. Ils sont rigides, durs et absolument transparents. Leurs propriétés mécaniques sont intermédiaires entre celles des fibres et celles des caoutchoucs.

On a cru d'abord que ces trois groupes de hauts polymères, les fibres, les plastiques et les caoutchoucs, étaient essentiellement différents les uns des autres et qu'à leurs propriétés caractéristiques correspondaient des différences fondamentales de leurs structures. On a parlé de chimistes de la cellulose, du caoutchouc, des plastiques, considérant que ces trois types de chimistes s'occupent de matières qui sont en principe différentes. Le développement récent de la physico-chimie des systèmes macromoléculaires semble indiquer cependant que la différence entre ces matières n'est pas fondamentale, mais une question du degré de développement de certains détails de la structure moléculaire. En effet, du point de vue fondamental, il semble que ces trois catégories de substances, formant le grand groupe des systèmes macro-

moléculaires, se ressemblent beaucoup; les propriétés spécifiques fibreuses, plastiques ou gommoïdales² sont plutôt une question de différences secondaires dans la structure des macromolécules et dans leur arrangement dans l'échantillon.

Dans cet aperçu, nous énumérerons les qualités communes des fibres, plastiques et caoutchoucs, puis nous discuterons le principe par lequel ces trois catégories diffèrent les unes des autres.

Une première condition nécessaire pour obtenir une substance qui puisse produire des fibres, des plastiques ou des caoutchoucs de bonne qualité est un poids moléculaire très élevé. On n'est encore jamais arrivé à obtenir des propriétés mécaniques intéressantes dans le cas de matériaux non hautement polymérisés. Ainsi, le coton et la ramie ont un degré de polymérisation de l'ordre de 10 000, la rayonne de 500 à 1000, le nylon de 200 à 300, le polyéthylène vers 600, le polystyrolène vers 1200, etc.

Une seconde condition générale paraît être que les macromolécules possèdent de longues chaînes douées d'une certaine flexibilité interne. Un grand nombre de méthodes synthétiques permettent d'arriver à de telles chaînes. On peut aussi préparer des macromolécules formant un réseau tridimensionnel de petites mailles, mais les matériaux ainsi obtenus ne fournissent que des matières insolubles, infusibles, dures et rigides. On peut donc affirmer que la production de macromolécules en chaînes très

¹ Conférence faite le 14 mai devant l'Association des Chimistes de Genève.

² Le terme «gommoïdal», au lieu de «caoutchouteux» ou «caoutchoutique», a été proposé par K. H. MEYER (Experientia 2, 120, 1946).

longues et flexibles est la condition nécessaire pour obtenir des fibres, des plastiques et des caoutchoucs de bonne qualité.

La cause de la diversité entre les trois catégories des matières précitées est à rechercher dans le détail de la structure des chaînes individuelles, en particulier dans l'existence éventuelle de groupes polaires, responsables d'une attraction latérale entre celles-ci; de même, le volume, la forme et la répartition des substituants sur les chaînes principales ont une influence marquée sur les propriétés mécaniques. Le principe fondamental paraît être la facilité plus ou moins grande des macromolécules à cristalliser. On remarque que toujours, des chaînes de structure simple, qui s'arrangent aisément en un réseau cristallin, et qui contiennent un grand nombre de groupes polaires régulièrement distribués dans leur longueur, forment des polymères excellents pour la production de fibres. Lors du filage ou de l'étirage, de tels matériaux forment un grand nombre de petits cristaux, bien établis et bien orientés, qui ont des points de fusion élevés et donnent aux échantillons la rigidité et la ténacité nécessaires pour une bonne fibre.

La soie naturelle, par exemple, qui possède une structure relativement simple, comprend un grand nombre de groupes ---CONH--- qui peuvent créer des ponts latéraux d'hydrogène. La cellulose est formée de chaînes très régulières, possédant des groupes hydroxyles susceptibles d'établir des ponts d'hydrogène entre les chaînes voisines. Les nylons formés de chaînes simples, qui contiennent également des groupes ---CONH--- et qui s'arrangent aisément en un réseau cristallin, le térylène dont les fonctions carbonyles, polaires, alternent avec des restes phényles d'une grande polarisabilité (une telle alternance crée une forte attraction latérale entre les chaînes) sont autant d'exemples des influences mentionnées.

D'autre part, en absence de groupes exigeant une attraction latérale entre les chaînes individuelles, et si ces chaînes sont d'une structure irrégulière et ne s'arrangent que difficilement en réseaux cristallins, le matériau est doué des propriétés typiques des caoutchoucs. Dans l'état étiré, les chaînes, parallèles et orientées, et même si leur structure le permet arrangées en un réseau tridimensionnel, ne sont pas liées entre elles par des forces latérales suffisamment fortes pour maintenir cette structure régulière sans l'action de la force de traction. Aussitôt que celle-ci est relâchée, l'orientation des chaînes ne peut être maintenue par les faibles forces d'attraction intermoléculaires: les macromolécules retournent donc à l'état de plus grande probabilité, l'échantillon subit une contraction qui est caractérisée par une

augmentation considérable de l'entropie, alors que l'énergie interne du système ne varie pas notablement.

Les polymères fibreux ont donc une grande tendance à la cristallisation permanente et forment ainsi des fibres résistantes et rigides. Les polymères gommoidaux ont une grande tendance à affecter l'état désorganisé et constituent des caoutchoucs souples, extensibles et nerveux. Finalement les polymères plastiques, intermédiaires entre les précédents, ont un certain nombre de groupes polaires qui favorisent l'attraction moléculaire réciproque, mais leur action n'est pas assez forte (en particulier les groupes ne sont pas assez régulièrement distribués) pour provoquer une cristallisation parfaite; cette action est toutefois suffisante pour produire une grande viscosité interne qui ralentit tous les mouvements à la température ordinaire; cette viscosité diminue considérablement aux températures élevées. On a donc les propriétés typiques des plastiques.

En résumé, une forte attraction intermoléculaire favorise la formation des polymères fibreux, alors qu'à des forces intermoléculaires modérées correspond l'état plastique, et que des forces très petites et des chaînes très irrégulières sont caractéristiques des polymères gommoidaux.

Il ressort de ces considérations préliminaires et superficielles que c'est l'interaction moléculaire plutôt que la structure chimique des molécules elles-mêmes, et l'agencement des molécules dans un échantillon donné, qui règlent les propriétés mécaniques et thermiques.

Du point de vue de la configuration des macromolécules et de leur mobilité, on distinguera les états suivants:

- 1° **État solide cristallisé.** Caractéristique: Chaque monomère ou chaque segment de chaîne est situé dans une position permanente d'équilibre, et ces positions d'équilibre sont arrangées en un réseau tridimensionnel, bien organisé. Cet état peut être réalisé avec beaucoup de polymères, par orientation répétée et refroidissement à température suffisamment basse.
- 2° **État solide amorphe (vitreux).** Nombre de polymères et de copolymères (polystyrènes, JR-S, Vinylite) ne sont pas formés de chaînes assez régulières pour que celles-ci puissent former un réseau cristallin bien organisé. Par refroidissement de tels polymères fondus, chaque segment de chaîne se situe bien dans une position d'équilibre permanente; toutefois ces positions ne sont plus distribuées qu'irrégulièrement. On obtient un verre qui est dans un état désorganisé. Les

polymères qui se trouvent sous cette forme sont durs et rigides, quelquefois même fragiles, comme les solides cristallisés.

3° *État gommeïdal*. Caractéristique : conditions telles que les segments individuels des macromolécules peuvent se déplacer sans difficulté, avec grande vitesse, tandis que les chaînes elles-mêmes ne sont pas encore libres de glisser les unes sur les autres. Cet état est intermédiaire entre le solide (cristallisé ou amorphe) où il n'y a pas de déplacement du tout, et le liquide où tous les déplacements sont réalisables. Il est caractérisé par le fait que les déplacements locaux de parties de molécules sont possibles, mais non les déplacements des molécules tout entières. On peut dire qu'un caoutchouc est un liquide à petite viscosité locale et à grande viscosité générale, ou un liquide avec un système de points fixes. L'état gommeïdal est un compromis structural situé entre l'état solide et l'état liquide. Il n'est réalisable qu'avec des matériaux à macromolécules en longues chaînes flexibles, car seul ce type permet la combinaison de la mobilité locale et de la rigidité générale.

4° *État liquide*. A une température suffisamment élevée, tous les mouvements moléculaires (locaux et généraux) sont activés. L'état liquide est réalisé lorsque le déplacement rapide non seulement des segments de chaînes, mais des chaînes entières se produit. Les matériaux macromoléculaires fondus sont des liquides très visqueux qui n'obéissent pas aux lois simples des liquides normaux.

Tous les matériaux formés de longues chaînes flexibles sont susceptibles de se présenter, à l'état d'équilibre, dans les trois états, solide, gommeïdal et liquide. Un polymère donné est entièrement dans l'état solide si sa température est suffisamment basse, entièrement dans l'état liquide si elle est suffisamment élevée, et entièrement dans l'état gommeïdal dans le domaine des températures intermédiaires. Mais les matériaux pratiques et commerciaux, les fibres, les pellicules, les articles moulés, etc., ne sont jamais dans l'état d'équilibre. Ils représentent toujours un mélange

de divers états, mélange qui fut établi à des températures élevées et qui a été gelé dans l'échantillon au cours des processus de manufacture. Les propriétés mécaniques et thermiques dépendent évidemment des proportions suivant lesquelles les trois états, solide, gommeïdal et liquide, sont représentés dans l'échantillon.

Si dans une fibre, nous consolidons, par exemple par refroidissement, une proportion élevée de l'état cristallisé, cette fibre sera résistante et rigide. Si nous fixons au contraire une grande quantité de l'état gommeïdal, la fibre sera très élastique; et si nous incorporons une forte proportion de l'état liquide, le matériau sera pliable et pourra subir de grandes déformations permanentes.

Nous pouvons donc modifier à notre gré les qualités mécaniques d'un matériau, en ajustant les proportions appropriées des trois états dans lesquels un système macromoléculaire peut exister.

Dans les opérations telles que le filage, le moulage, l'étirage, l'extrusion, on ne donne pas seulement au matériau la forme désirée, mais on établit aussi les proportions désirées des trois états, et on obtient ainsi les propriétés mécaniques voulues.

C'est une situation semblable à celle de la métallurgie, où l'on opère également presque toujours sur des mélanges de phases hors d'équilibre, établis à températures élevées, dont l'état est figé par la trempe. On sait que pour les métaux comme pour les polymères, les propriétés mécaniques, thermiques et même chimiques, dépendent fortement de la composition du mélange des diverses phases dans lesquelles les composants du système existent.

Dans la métallurgie organique des matériaux macromoléculaires, qui est actuellement développée théoriquement et pratiquement, on a sur la métallurgie des métaux l'avantage de disposer de trois états de la matière au lieu de deux. La présence des longues chaînes flexibles nous permet de créer l'état gommeïdal, et d'incorporer aux matériaux l'élasticité réversible à longs allongements, caractéristique du caoutchouc.

On a établi ainsi une théorie et une technologie des phases ou des états macromoléculaires, qui donnent non seulement l'explication des faits déjà connus, mais nous amèneront, comme la métallurgie des métaux l'a fait, à la création de nombreux matériaux nouveaux à propriétés intéressantes et précieuses.

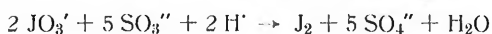
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 28. April 1948

J. EGGERT, *Über den LANDOLT-Effekt (eine kinetische Studie mit Versuchen)*

Der Vortragende begann seine Ausführungen mit einem Versuch, der den LANDOLT-Effekt in seiner einfachsten Form zeigt, wie er von LANDOLT, der früher in Zürich wirkte, 1886 entdeckt wurde. Seit 1917 hat sich der Vortragende mit der quantitativen Aufklärung dieser seltsamen Reaktion gemeinsam mit einer Reihe von Schülern befaßt, wofür er zunächst einen kürzeren Überblick gab. Der LANDOLT-Effekt besteht in einer überraschenden Verzögerung der Jodabscheidung bei Reaktionen zwischen Jodaten und Sulfiten in sehr verdünnter saurer Lösung:



Dieser Gesamtvorgang spaltet sich in drei Teilprozesse auf:

1. $\text{JO}_3' + 3 \text{SO}_3'' \rightarrow \text{J}' + 3 \text{SO}_4''$
2. $\text{JO}_3' + 5 \text{J}' + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{J}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
3. $3 \text{J}_2 + 3 \text{SO}_3'' + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{J}' + 6 \text{H}^+ + 3 \text{SO}_4''$

Von diesen ist die erste als «Anstoßreaktion» zu deuten, die zweite ist die von DUSHMAN sehr genau untersuchte $\text{JO}_3' - \text{J}'$ -Reaktion. Beide laufen relativ langsam. Die dritte Reaktion erfolgt praktisch sofort. Durch Anwendung der klassischen Ansätze der chemischen Kinetik auf das genannte Simultanschema gelangte EGGERT zu folgender einfachen Formel für die Reaktionszeit:

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1};$$

hierin bedeuten k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Vorgänge 1 und 2 unter der Annahme, daß jene Reaktionen von erster Ordnung sind. Die Reaktionszeit ist, wie der Vortragende durch eindrucksvolle Versuche zeigte, in der Tat in erster Annäherung von der Konzentration des Reduktionsmittels unabhängig, während sie der JO_3' -Konzentration (stets im Überschuß) umgekehrt proportional ist, da diese Größe in beiden Konstanten k_1 und k_2 linear enthalten ist.

In zweiter Näherung zeigt, mit entsprechender Verfeinerung der Formeln, die DUSHMAN-Reaktion ihre quadratische Abhängigkeit von $[\text{J}]^2$.

Beim weiteren Studium des LANDOLT-Effektes wurde SO_3'' durch andere Reduktionsmittel ersetzt, wobei sich ergab, daß sich die Reduktionsmittel in bestimmte Gruppen einteilen lassen. Einmal gibt es eine Anzahl von reinen Analogiefällen für SO_3'' . Hierzu zählen S_2O_3 und Sn'' . Dann gibt es Reduktionsmittel, bei welchen die Geschwindigkeit des Vorganges 3, welcher zum Auftreten des LANDOLT-Effektes immer schneller sein muß als 1 und 2, während der Reduktion erlahmt. Für AsO_3'' zeigte dies der Vortragende an einem System besonderer Zusammensetzung, bei welchem die Jodabscheidung bei Stärkezusatz zunächst durch kräftige Blaufärbung sichtbar wird, dann aber nach etlichen Sekunden wieder verschwindet, weil bei dieser Mischung weniger JO_3' anwesend war, so daß zum Schluß die Reaktion 3 kinetisch wieder die Oberhand gewinnen konnte. Eine dritte Gruppe von Reaktionen umfaßt Reduktionsmittel, bei welchen im Anfang die zweite (DUSHMAN-) Reaktion kinetisch im Vordergrund steht. In diesem Fall tritt zunächst keine Blaufärbung der Stärke ein, trotzdem Jod frei wird. Zur Blaufärbung der Stärke

ist nämlich eine bestimmte, freilich nur geringe J' -Konzentration erforderlich. Erst wenn diese erreicht wird, tritt die Blaufärbung der Stärke ein. In diese Gruppe gehören alle bis jetzt untersuchten photographischen Entwickler. Der Vortragende hält es für möglich, wenigstens in bestimmten Fällen eine kinetische Analyse photographischer Entwicklerlösungen durchzuführen.

Er hat zu diesem Zwecke eine größere Anzahl von Mischungen dieser Stoffe systematisch untersucht, wobei sich überraschende Resultate ergaben. Am überraschendsten ist die Wirkung von $\text{S}_2\text{O}_3''$ auf das klassische LANDOLT-System. Es ließ sich nämlich nachweisen, daß schon Konzentrationen von 10^{-9} $\text{S}_2\text{O}_3''$ einen beschleunigenden Effekt verursachen. Es ist dies wohl die schärfste bisher bekannte Reaktion für diese Substanz. Sehr eigenartig wirken auch kleine Zusätze von SO_3'' auf Hydrochinon, Metol oder Glycin. Hier beobachtet man eine rasch auftretende Blaufärbung, die vorübergehend wieder verschwindet, um dann endgültig zu verbleiben; alle diese Fälle sind in ihrem inneren Mechanismus weitgehend aufgeklärt und wurden durch zahlreiche Versuche illustriert.

E. HERZOG

**Physikalische Gesellschaft Zürich
Studentenschaft der ETH und der Universität Zürich**

Sitzung vom 30. April 1948

O. HAHN (Göttingen), *Von den natürlichen Umwandlungen des Urans zu seiner künstlichen Zerspaltung*

Zur Einleitung erinnerte der Vortragende daran, daß es genau fünfzig Jahre her ist, seit das Ehepaar CURIE das Radium und das Polonium und damit die ersten Kernspaltungen fand, ohne sich damals über die Natur des Vorganges im klaren zu sein.

Heute wissen wir, daß die Atomkerne aus Protonen und Neutronen zusammengesetzt sind. Die Zahl der Protonen bestimmt die Kernladung und somit die Ordnungszahl und sämtliche chemischen Eigenschaften der Elemente. Die Zahl der Neutronen ist für das chemische Verhalten gleichgültig und beeinflusst lediglich das Atomgewicht. Isotope unterscheiden sich durch die Zahl der Neutronen.

1919 gelang RUTHERFORD die erste künstliche Kernumwandlung. Er bombardierte Stickstoff mit α -Teilchen und erhielt Sauerstoff neben Protonenstrahlen, allerdings in unvorstellbar geringen Mengen. Diese Art der Kernumwandlung ist nur bei Elementen niedriger Ordnungszahl möglich. Bei schwereren Elementen ist die elektrostatische Abstoßung zwischen Kern und α -Teilchen zu groß, um eine genügende Annäherung oder gar ein Eindringen des α -Teilchens in den Kern zu gestatten.

1932 wurde durch CHADWICK das Neutron gefunden, und zwar bei der Einwirkung von α -Strahlen auf Beryllium. Dieses war zunächst die einzige zugängliche Neutronenquelle. HAHN benutzte auch später für seine Versuche ausschließlich Glasröhrchen, in welche eine Mischung von Beryllium und Radium eingeschmolzen war. Dies zwang ihn zum Arbeiten mit äußerst geringen Substanzmengen.

In den Jahren 1935 bis 1938 studierten HAHN und LISE MEITNER am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem die Einwirkung von Neutronen auf Uran, bei welcher schon früher FERMI «Transurane» gefunden zu haben glaubte. Sie erhielten eine Reihe radioaktiver Substanzen und glaubten zunächst, die Transurane 93, 94, 95 und 96 vor sich

zu haben. Als sich das nicht bestätigte, deuteten sie die Produkte als Radiumisotope (Ordnungszahl 88). Da man damals glaubte, eine Kernreaktion könne die Kernladung nur um eine oder bestenfalls zwei Einheiten vergrößern oder verkleinern, war man gezwungen, hierfür eine hypothetische Zwischenreaktion anzunehmen. Diese Ansicht wurde damals allgemein anerkannt, nur den Autoren «war es nicht recht wohl dabei». Im Gegensatz zu allen bekannten natürlichen Radiumisotopen ließen sich nämlich diese künstlichen «Radiumisotopen» chemisch nicht von Barium trennen. Nach mehrmonatigen mühsamen Arbeiten kamen HAHN und STRASSMANN zu dem Schluß, daß es sich überhaupt nicht um Radiumisotope handle, sondern um radioaktive Bariumisotope.

Diese kühne Deduktion, die eine gänzlich neue Kernreaktionsmöglichkeit enthielt, erregte in der gesamten Fachwelt ungeheures Aufsehen. Sie konnte jedoch bereits nach wenigen Wochen von verschiedenen Seiten bestätigt werden, zuerst von der inzwischen nach Stockholm geflüchteten LISE MEITNER und ihrem Neffen FRISCH.

Überdies gelang es HAHN und seinen Mitarbeitern, als zweites Bruchstück der Uranspaltung das Edelgas Krypton nachzuweisen. Noch vor 1944 identifizierte HAHN mit nur drei bis vier Mitarbeitern und auf die einfachen Hilfsmittel seines Laboratoriums angewiesen gegen hundert der verschiedenen Bruchstücke, die bei der Uranspaltung entstehen können. Nur die langlebigsten mußten ihm beim Arbeiten in bescheidenem Maßstabe entgehen, da sich diese nicht durch Strahlungen verraten. Im übrigen stimmen HAHNS Resultate mit den in Amerika während des Krieges gemachten, aber erst nach dem Kriege veröffentlichten Ergebnissen überein.

Zum Thema Atombombe führte der Vortragende aus, daß man in Deutschland bei Kriegsausbruch alle theoretischen Unterlagen hatte, daß es aber materiell ausgeschlossen war, während des Krieges eine so riesige Urananreicherungsanlage zu schaffen, wie das in Amerika geschehen ist.

Als Hauptergebnis der Untersuchungen über die Uranspaltung betrachtet HAHN übrigens nicht die Uranbombe, sondern die radioaktiven Nebenprodukte der verschiedensten Lebensdauer, welche nun zu medizinischen und biologischen Zwecken in unbeschränkten Mengen zur Verfügung stehen.

E. HERZOG

Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse

Tagung vom 10. Mai 1948 in der Klus (Balsthal)

CH. BURKHARDT, *Die Entwicklung der spektralanalytischen Methoden im Werk Klus*

F. RÖHNER, *Die Stabilität von Funkenerzeugern*

W. MARTI, *Heutiger Stand und Arbeitstechnik in der Spektralanalyse bei Gebrüder Sulzer AG.* F. DÄTWYLER

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 13. Mai 1948

K. CLUSIUS, *Anreicherung der Isotope ^{15}N und ^{34}S mit dem chemischen Austauschverfahren.* Der Vortrag erscheint in der *Chimia*. H. MOHLER

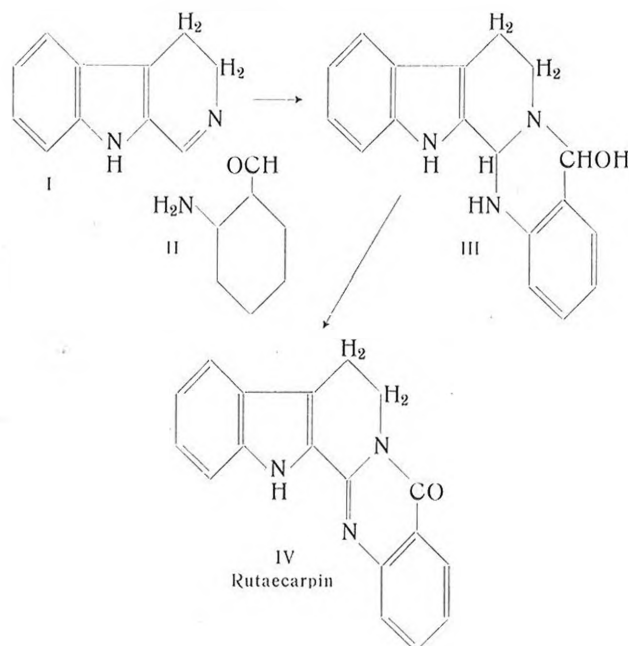
Chemische Gesellschaft Zürich Basler Chemische Gesellschaft

Sitzungen vom 25. bzw. 27. Mai 1948

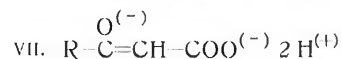
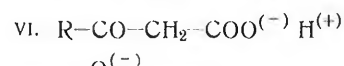
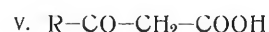
C. SCHÖPF (Darmstadt), *Neuere Alkaloidsynthesen unter zellmöglichen Bedingungen*

Unter zellmöglichen oder physiologischen Bedingungen versteht der Vortragende Bedingungen, wie sie in der lebenden Pflanzenzelle herrschen, also relativ verdünnte wäßrige Lösungen, Temperatur von ca. 25° C und ganz besonders pH-Werte um 7. Die Versuche wurden im allgemeinen zwischen pH 3 und pH 11 durchgeführt. Bringt man zellmögliche Ausgangsmaterialien unter diesen Bedingungen zusammen, so entstehen oft Naturstoffe, wie Pseudopelletierin, Lobeanin, oder Vorstufen zu solchen, wie Tropinon, welches durch eine einfache, ebenfalls zellmögliche Umwandlung in Rutaecarpin übergeht. So nahe es nun liegt, anzunehmen, daß diese Produkte auch in der Pflanze auf dem vorgezeichneten Wege entstehen, weist der Vortragende ausdrücklich darauf hin, daß dieses noch in keinem einzigen Falle streng bewiesen ist.

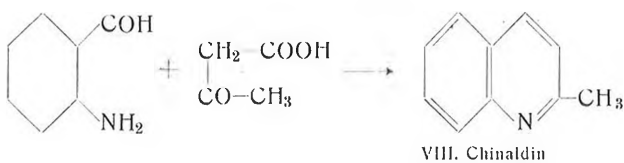
Im einzelnen schildert der Vortragende die Aldehydamoniakbildung zwischen $-\text{CH} : \text{O}$ - bzw. $-\text{CH} : \text{N}$ -Gruppen und an N gebundenen Wasserstoffatomen. Das Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite der Synthese, wenn durch die Aldehydamoniakbildung ein 5- oder 6-Ring entsteht. Beispiel: Dihydrocarbolin (I) + o-Aminobenzaldehyd (II) \rightarrow Vorstufe des Rutaecarpins (III), die durch Wegnahme von 4 H-Atomen, auch unter physiologischen Bedingungen, in Rutaecarpin (IV) übergeht.



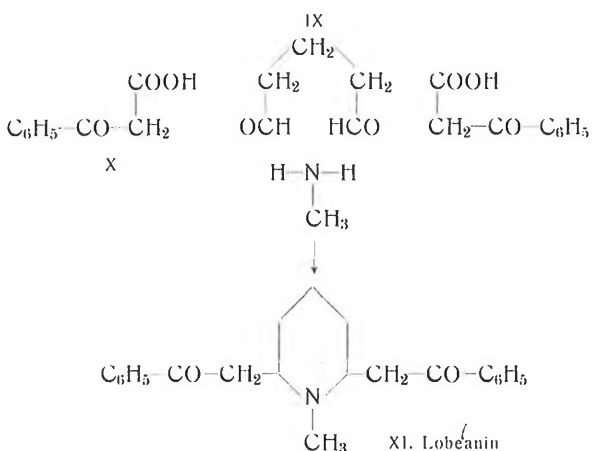
Die Aldolkondensation zwischen Aldehyden und β -Ketosäuren wurde in zahlreichen Fällen studiert, da sie wegen des verschiedenen Dissoziationszustandes der β -Ketosäuren je nach dem pH-Bereich verschieden verläuft: Bei pH = 1 (undissoziierte β -Ketosäure V) keine Kondensation; bei pH 3–11 (nur am COOH dissoziierte β -Ketosäure VI) Aldolkondensation mit gekoppelter CO_2 -Abspaltung; bei pH = 13 (Enolat VII) Kondensation unter quantitativer Erhaltung der Carboxylgruppe. Ketone reagieren nicht; Chinon und Toluchinon werden bei Gegenwart von β -Ketosäuren bei pH 5 vorzugsweise polymerisiert.



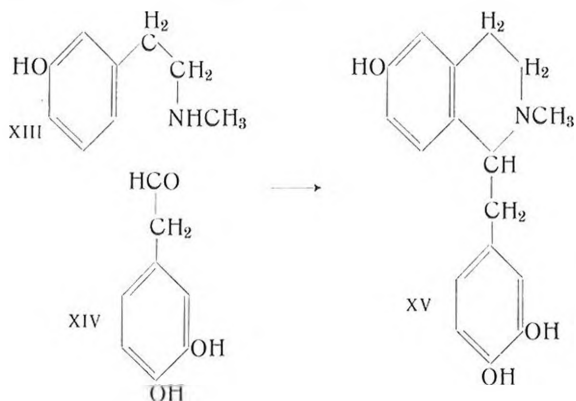
Eine Kombination dieser beiden Reaktionen liegt z. B. bei der Synthese des in der Angosturarinde vorkommenden Chinaldins (VIII) aus *o*-Aminobenzaldehyd und Acetessigsäure vor. Dagegen reagieren Formyllessigsäure nach Versuchen von R. SEIWERTH mit *o*-Aminobenzaldehyd nicht zu Chinolin. Letzteres dürfte in der Angosturarinde daher auf einem anderen Wege, vielleicht über das Dihydrokynurenin, entstehen.



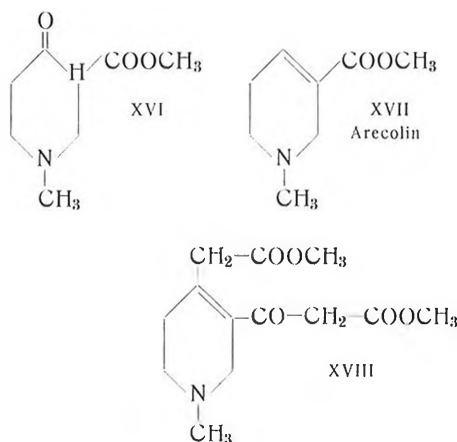
Die Kondensation von Aldehydammoniak mit β -Ketosäuren verläuft in der gleichen Weise wie die der Aldehyde. Ein Beispiel von vielen ist die Synthese des Lobelanins (XI) aus Glutarialdehyd (IX), Methylamin und 2 Mol Benzoylessigsäure (X). Die in *Lobelia inflata* in großer Menge aufgefundene β -Phenyl- β -milchsäure $C_6H_5-CH(OH)-CH_2-COOH$ kann als Reduktionsprodukt der Benzoylessigsäure aufgefaßt werden.



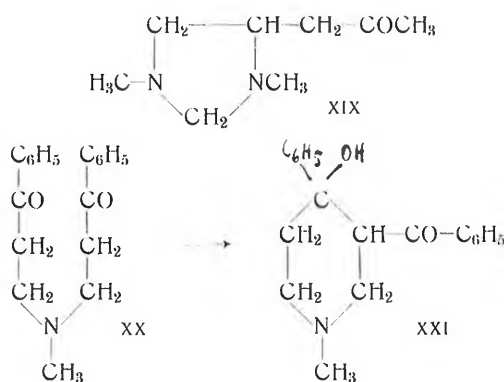
Die Kondensation von β -(Oxyphenyl)-äthylaminen mit mindestens einem OH in 3-Stellung (XIII) und Aldehyden zu Tetrahydroisochinolin z. B. (XV). Die Reaktion verläuft um so rascher, je mehr man sich der alkalischen Seite des physiologischen pH-Bereichs nähert, offenbar weil die Dissoziation am phenolischen Hydroxyl des Oxyphenyl-äthylamins die Voraussetzung für die Kondensation ist. Sie verläuft nach Versuchen von G. SERTZ auch glatt mit dem äußerst empfindlichen 3,4-Dioxy-phenylacetaldehyd (XIV).



Zusammen mit R. DUNTZE, E. SCHOELLER und H. SPÄTHER studierte der Vortragende Synthesen mit Formaldehyd unter physiologischen Bedingungen. Ausgangspunkt war die Frage, ob der 1-Methyl-piperidon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (XVI), aus dem durch Reduktion und Wasserabspaltung Arecolin (XVII) hervorgehen könnte, aus Acetondicarbonsäure-monomethylester, Methylamin und Formaldehyd unter physiologischen Bedingungen entsteht. Diese Synthese wäre analog der des durch Reduktion und Benzoylierung in Cocain überführbaren Tropinon-carbonsäuremethylesters, die mit Succindialdehyd als Ausgangsmaterial glatt gelingt.



Eingehende Versuche zeigten, daß die Verbindung XVI nicht entsteht. Neben vielen Schmieren entsteht vielmehr bei einem molekularen Verhältnis von β -Ketosäure : Formaldehyd : Methylamin von etwa 1 : 1 : 16 % einer Verbindung XVIII, die durch doppelte MANNICH-Kondensation und anschließende innere Aldolkondensation entsteht. Bei Formaldehydüberschuß (Verhältnis der Komponenten etwa 1 : 4 : 2) entstehen 24 % der Theorie einer Base, für die die Konstitution XIX eines *N,N'*-Dimethyl-tetrahydroimidazolyl-essigsäure-methylesters bewiesen werden konnte.



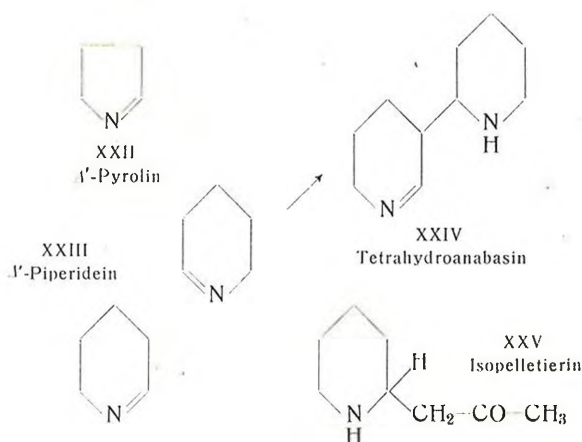
Da diese Reaktion analogelos ist, wurde weiter die Kondensation von Benzoylessigsäure mit Formaldehyd und Methylamin unter physiologischen Bedingungen untersucht, die außerordentlich rasch verläuft. Es bildet sich dabei zunächst durch eine doppelte MANNICH-Kondensation die Verbindung XX, die unter physiologischen Bedingungen weiter in das Produkt einer inneren Aldolkondensation XXI übergeht. Beide Verbindungen waren als Chlorhydrate unter nicht physiologischen Bedingungen bereits erhalten

worden. Bei der Synthese unter physiologischen Bedingungen scheidet sich aus der Lösung nach 20 Minuten zu 74 % der Theorie als Molekülverbindung vom scharfen Schmelzpunkt 155° ein Gemisch der Chlorhydrate von XX und XXI im Verhältnis 3 : 1 aus. Nach drei Tagen hat es sich durch weitere innere Aldolkondensation und Hydrolyse in 88 % freie Basen XXI umgewandelt, die das Endprodukt der Reaktion darstellt.

Auch bei dieser Kondensation entsteht, wenn man einen Überschuß an Formaldehyd anwendet, neben XXI ein anderes Reaktionsprodukt, das sauerstofffrei ist, aber kein Analogon der Substanz XIX zu sein scheint.

Die Kondensationen mit Formaldehyd geben keinen positiven Beitrag zur Frage der Biogenese des Arecolins. Sie zeigen aber, daß eine Aldolkondensation zwischen einer Ketogruppe und einer reaktionsfähigen CH_2 -Gruppe, die unter physiologischen Bedingungen zwischen isolierten Molekülen nicht beobachtet wird, dann auch unter physiologischen Bedingungen eintritt, wenn diese Gruppen in räumlich günstiger Stellung im gleichen Molekül sich befinden.

Denkt man sich Ornithin und Lysin an der α -Aminosäure-Gruppierung zum Aldehyd abgebaut, so können diese Aldehyde in innere SCHIFFSche Basen, das Δ^1 -Pyrrolin (XXII) bzw. Δ^1 -Piperidein (XXIII), übergehen. Von diesen Substanzen lassen sich Alkaloide, wie Isopelletierin (XXV), Hygrin, Anabasin und Nicotin u. a. m. ableiten.

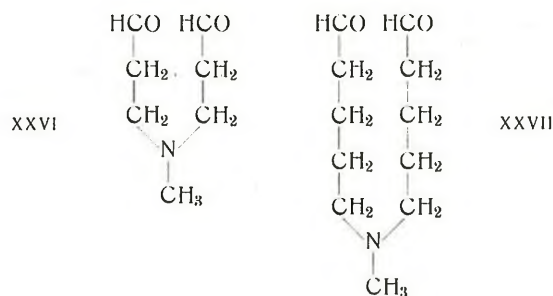


Zunächst mußte aber die Chemie des unzureichend beschriebenen Δ^1 -Piperideins und des noch nicht exakt beschriebenen Δ^1 -Pyrrolins geklärt werden. Das geschah zusammen mit A. KOMZAK, F. BRAUN, E. JACOBI und FR. BOSSERT.

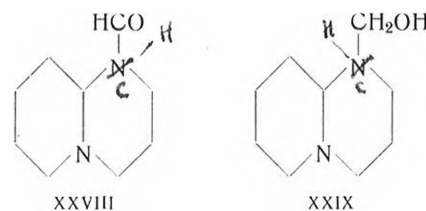
Von den Reaktionen des Δ^1 -Piperideins ist von besonderem Interesse seine Kondensation zu Tetrahydroanabasin (XXIV), die einen neuen Typ einer Aldolkondensation zwischen einer $\text{CH} : \text{N}$ -Doppelbindung und einer reaktionsfähigen CH_2 -Gruppe darstellt. Diese Kondensation, die durch die momentan verlaufende Umsetzung von XXIII und XXIV mit *o*-Aminobenzaldehyd, Fällung der Pikrate und deren Trennung quantitativ verfolgt werden kann, vollzieht sich nur im physiologischen *pH*-Bereich und liefert bis zu 88 % der Theorie XXIV. Die Reaktion, die in ihrer Geschwindigkeit sehr stark *pH*-abhängig ist, führt vom zellmöglichen Δ^1 -Piperidein zu Tetrahydroanabasin, das durch Verlust von 4 H-Atomen in der Zelle in Anabasin übergehen könnte. Chemisch läßt sich dieser Übergang durch Dehydrierung mit Silberacetat mit guter Ausbeute erreichen.

Δ^1 -Pyrrolin, das im Gegensatz zu XXIII als freie Base keine Neigung zur Polymerisation zeigt, erweist sich im physiologischen *pH*-Bereich als wesentlich instabiler als XXIII. Es geht sehr leicht in hochmolekulare Verbindungen über, ist aber bei *pH* 10 so stabil, daß Synthesen mit β -Ketosäuren in diesem *pH*-Bereich durchgeführt werden können.

Genauer untersucht ist bisher nur die Kondensation des Δ^1 -Piperideins mit Acetessigsäure, die bei *pH* 11 in guter Ausbeute Isopelletierin (XXV) liefert. Im mehr neutralen *pH*-Bereich tritt daneben ein Kondensationsprodukt des Tetrahydroanabasins XXIV mit Acetessigsäure auf.



Versuche von A. KOMZAK, Lupinin (XXIX) aus Δ^1 -Piperidein und Glutardialdehyd oder der neu dargestellten Glutardialdehyd- α -carbonsäure aufzubauen, führten auch nach vorheriger Reduktion des Ansatzes nicht zu Lupinin oder einer Vorstufe desselben. Es entstehen vielmehr nur höhermolekulare Kondensationsprodukte. Eine befriedigende Hypothese über die Biogenese des Lupinins läßt sich nur finden, wenn man annimmt, daß in der Zelle zunächst 2 Mol Lysin unter Decarboxylierung und Ammoniakspaltung in Di-(ω -aminopentyl)-amin übergehen, das weiter ein Abbau zum Dialdehyd XXVIII erleidet. Nach allem, was wir wissen, muß dieser Dialdehyd spontan durch innere Aldehydammoniakbildung und Aldolkondensation in die Verbindung XXVIII übergehen, die bei der Reduktion Lupinin liefern muß. Versuche zur Darstellung des Dialdehyds sind im Gange.



Die gleiche hier angenommene Reaktionsfolge erklärt auch allein die Biogenese des Retronecins von einem Oxyornithin aus, für dessen Auftreten in der Natur die Konstitutionen des Vasicins und Oxytropins schwerwiegende Indizienbeweise liefern. In ein ähnliches Schema fügt sich zwanglos auch die bereits von MANNICH für die Biogenese des Arecolins angenommene Reaktionsfolge, die von XXVI aus durch innere Aldolkondensation, Wasserabspaltung, Oxydation des Aldehyds und Veresterung Arecolin liefert.

Die zuletzt referierten Überlegungen zeigen, wie durch experimentellen Ausschluß anderer Möglichkeiten neue Hypothesen über die Biogenese von Alkaloiden gewonnen werden können, die die Entstehung verschiedener Alkaloide unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu verstehen gestatten.

E. HERZOG

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 2. Juni 1948

K. CLUSIUS, Mechanismus der Wasserstoffexplosion an der oberen und unteren Zündgrenze

Schon GAY-LUSSAC fand vor über hundert Jahren, daß eine Wasserstoff-Sauerstoff-Mischung nicht zündet, wenn sie weniger als 9 oder mehr als 92 Volumprozent Wasserstoff enthält. Bei einem Wasserstoff-Luft-Gemisch liegt die untere Zündgrenze ebenfalls bei 9 % Wasserstoff, die obere aber erheblich tiefer bei 72 % Wasserstoff. In der Nähe der Zündgrenzen sind die entstehenden Explosionen ziemlich harmlos, wenn sich aber das Mischungsverhältnis dem stöchiometrischen Verhältnis $2 \text{H}_2 : 1 \text{O}_2$ nähert, kommt es zu Explosionen, die sich allseitig mit einer Geschwindigkeit von 1–2 km/sek fortpflanzen.

Die Zündgrenzen sind thermodynamisch bedingt. Die Verbrennungswärme von 9 % Wasserstoff reicht gerade aus, die ganze Gasmasse auf die Zündtemperatur von 1000° absolut zu erwärmen. Dasselbe ist in bezug auf die obere Zündgrenze für die verbrannte Sauerstoffmenge der Fall. Dies alles gilt für die Reaktion im freien Gasraum, nicht im geschlossenen Gefäß, wo Wandeffekte hinzukommen.

Dem gegenüber steht die Beobachtung von COWARD und BRINSLAY, daß unter bestimmten Bedingungen auch unterhalb der unteren Zündgrenze Wasserstoffflammen durchschlagen und ziemliche Verheerungen anrichten können. Dabei verbrennt aber nur ein kleiner Teil des vorhandenen Wasserstoffs, der die gesamte Gasmenge vielleicht auf $70\text{--}80^\circ \text{C}$ zu erwärmen vermöchte. Dies tritt aber nur ein, wenn die Zündung von unten erfolgt. Die Flamme pflanzt sich nur von unten nach oben fort, im Gegensatz zu der allseitigen Ausbreitung innerhalb der Zündgrenzen. Diese aufsteigende Wasserstoffflamme ist fast unsichtbar und läßt sich auch nicht photographieren. Um das bei der Verbrennung entstehende Wasser sichtbar zu machen, verwendete der Vortragende nach dem Vorgang von WIESNER, der auf diese Weise tropische Regenfälle untersuchte, Methylblau. Dieses löst sich, sobald das gebildete Wasser sich kondensiert. Dabei entsteht sekundär auch ein sichtbarer Funken, indem ein Teil des Farbstoffpulvers verbrennt.

Zur Aufklärung dieser Phänomene trugen Arbeiten, die der Vortragende mit verschiedenen Mitarbeitern in München durchgeführt hat, bei. Es wurden Deuterium-Wasserstoff-Luft-Gemische untersucht und dabei ein Zusammenhang zwischen den verbrauchten Mengen der beiden Wasserstoffisotopen und deren Diffusionskonstanten festgestellt. Danach ist anzunehmen, daß das an der Zündstelle lokal auf ca. 1000° absolut erhitzte, aber an dem Brennbaren verarmte Gas aufsteigt, und daß dabei von allen Seiten Wasserstoff und Deuterium hineindiffundieren und die Verbrennung unterhalten.

Andere Versuche hatten den Zweck, die aufsteigende Wasserstoffflamme sichtbar zu machen. Dies gelang durch

Zusatz von Chromylchlorid oder Nickelcarbonyd $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu dem Gasgemisch. Diese Substanzen werden bei der Flammentemperatur zersetzt und scheiden feste Körper aus, welche aufglühen. Es zeigte sich nun, daß die aufsteigende Wasserstoffflamme nicht einheitlich ist, sondern aus einem Schwarm kalottenförmiger Funken besteht, die getrennt in geschlängelten Bahnen aufsteigen. Die Geschwindigkeit, die auf andere Weise bestimmbar ist, beträgt ca. 25 cm/sek. Je nach den Versuchsbedingungen ändert sich die Struktur der Flamme. E. HERZOG

Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 10. Juni 1948

K. CLUSIUS, Fünfzig Jahre flüssiger Wasserstoff

Im Jahre 1898 gelang JAMES DEWAR die Verflüssigung des Wasserstoffes. Dieses war das letzte der klassischen «permanenten Gase» und seine Verflüssigung bedeutete den Abschluß einer Epoche der Kältephysik. Es war aber zugleich der Auftakt zu einer neuen Epoche, da der flüssige Wasserstoff die Möglichkeit bot, ein Temperaturgebiet zu erreichen, in welchem eine experimentelle Prüfung der Quantentheorie besonders eindrucksvoll möglich war.

Hauptschwierigkeit bei der Verflüssigung des Wasserstoffes war, daß ein Gehalt von auch nur einem Tausendstel anderer Gase, vor allem Luft, im Wasserstoff zu festen Ausscheidungen führt, welche die empfindliche Apparatur verstopfen. Diese Schwierigkeit wurde dadurch umgangen, daß der aus Stahlflaschen entnommene technische Wasserstoff zunächst in siedendem flüssigem Wasserstoff in gasförmigem Zustande vorgekühlt wurde, wodurch sich alle fremden Gase, ausgenommen Helium, im festen Zustande abscheiden. Der so gereinigte Wasserstoff wird dann durch Kompression, Kühlung und Expansion verflüssigt. In der Schweiz gibt es zurzeit keine derartige Anlage. Der Vortragende schildert die Apparatur, welche von ihm früher in München gebaut worden war, und welche im Kriege zerstört worden ist.

Eine weitere Schwierigkeit bietet die außerordentlich tiefe Temperatur des flüssigen Wasserstoffes. Die Apparatur muß mit einem Vakuummantel umgeben sein, weil sie sich sonst mit flüssiger bzw. fester Luft beschlagen würde. Die zum Auffangen der flüssigen Luft dienenden DEWAR-Gefäße müssen gut verspiegelt sein und werden durch dicke Wattebüsche abgeschlossen. Anderenfalls tritt stürmisch Luft ein, kondensiert sich und der Wasserstoff siedet schnell weg.

Versieht man einen geschlossenen Apparat mit einer mit flüssiger Luft gekühlten Ausfrierflasche, so kondensieren sich hier die Reste von Luft und sonstigen Gasen (ausgenommen H, D und He) und da deren Dampfspannung bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes außerordentlich gering ist, erhält man auf diese Weise ein Röntgenvakuum schneller und leichter als mit der besten Pumpe. E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Fortschritte der Biochemie 1938—1947. Von F. HAURWITZ, Professor an der Universität Istanbul. 364 Seiten, Verlag S. Karger, Basel und New York 1948. Gebunden Fr. 40.—.

Das Buch, eine Fortsetzung der in den Jahren 1925, 1931 und 1938 erschienenen Berichte, ist eine kurzgefaßte Zusammenstellung (viele Arbeiten sind nur mit einem Satz erwähnt) wichtiger Fortschritte auf dem Gebiet der Bio-

chemie des Menschen und der Tiere. Die Biochemie der Pflanzen wurde im allgemeinen nicht berücksichtigt, mit Ausnahme des Gebietes der in letzter Zeit für die Medizin so wichtig gewordenen Wirkstoffe. Daneben werden auch physikalisch-chemische Probleme behandelt, wovon vor allem die in biologischem Milieu wirksamen zwischenmolekularen Kräfte hervorgehoben seien, sowie die Thermodynamik, die seit einiger Zeit in steigendem Maße zur Auf-

klärung der Energiekoppelung in biologischen Systemen herangezogen wird. Die Methodik wird teilweise in den einzelnen Abschnitten, teilweise in einem besondern Anhang besprochen; es werden nur prinzipiell neue Methoden sowie solche erwähnt, die sich besonders bewährt haben, während auf die zahlreichen Modifikationen nicht eingegangen wird.

Die einzelnen Themen sind in glücklicher Weise vom Bekannten ausgehend aufgebaut. Da das Buch bereits im letzten Herbst abgeschlossen wurde, sind einige wichtige Neuerungen, die erst Ende 1947 erschienen, nicht mehr berücksichtigt worden. Bei den krebserregenden Substanzen (S. 340) wäre vielleicht ein Hinweis auf die Ableitung ihrer Wirkung aus der elektronischen Struktur (vgl. *Chimia* 1, 184—5, 1947) erwünscht gewesen. Auf Seite 70 findet sich zweimal der Druckfehler «Ionenring» anstatt «Iononring». Gegenüber früheren Auflagen vermischen wir ein Autorenregister. Das Sachregister ist unbefriedigend, da es zahlreiche besprochene Stoffe gar nicht erwähnt. Vielleicht wäre es bei einer neuen Auflage möglich, ins Sachregister auch die englischen Ausdrücke aufzunehmen, die in erfreulicher Weise im Textteil in verschiedenen Fällen neben der deutschen Übersetzung in Klammern stehen. Die Ausstattung des Buches ist sehr gepflegt. Liebhaber solcher kurzer Zusammenfassungen werden es bedauern, daß die Bändchen nicht in kürzeren Zeitabschnitten erscheinen.

CH. SCHWEIZER

Das mathematische Werkzeug des Chemikers, Biologen, Statistikers und Soziologen. Vorlesungen über die höheren mathematischen Begriffe in Verbindung mit ihren Anwendungen. Von R. FUETER. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Band 3 der Veröffentlichungen der Schweizerischen Mathematischen Gesellschaft. 308 Seiten, Orell Füssli Verlag, Zürich 1947. Broschiert Fr. 14.—, gebunden Fr. 18.50.

Das bekannte Buch, das nun in der dritten Auflage vorliegt, ist aus den Vorlesungen herausgewachsen, die der Verfasser hauptsächlich für Studierende der Chemie und der Biologie an der Zürcher Universität gehalten hat, ist aber seither um einzelne Kapitel, u. a. über die modernen

Prüfungsverfahren (PIERSON-FISHER) bereichert worden. Das Ziel ist, die für die Elemente der höhern Mathematik wichtigsten Begriffe und Methoden zu erläutern und ihren Wert für Chemie, Biologie, Medizin, Statistik und Soziologie aufzuweisen, z. B. Atomenergie, spezifische Wärme, Zerfallsgeschwindigkeit des Radiums, Geschwindigkeit chemischer Reaktionen nach dem Gesetz von GOLDBERG und WAAGE, Wachstum von Spaltpilzen, Leistung einer Dampfmaschine, Verlauf eines Wechselstroms bei Berücksichtigung der Selbstinduktion, Methode der kleinsten Quadrate usw. Wertvoll ist auch, daß das Buch die für die moderne Wissenschaft so grundlegenden Methoden der Wahrscheinlichkeit und mathematischen Statistik bringt. Das bedeutende Werk dürfte daher auch in der Neuauflage wiederum gute Dienste leisten.

H. MOHLER

Physik und Erfahrung. Von B. RUSSELL. Aus dem Englischen übersetzt von L. PANETH. 53 Seiten, Rascher Verlag, Zürich 1948. Kartiert Fr. 1.90.

Die moderne Physik führt in das Gebiet der Philosophie, während von der modernen Philosophie immer mehr die Erfahrung betont wird. Jedes der beiden Gebiete strebt nach Überwindung der Fachgrenzen und sucht als gemeinsames Ziel den Aufbau eines nach allen Seiten gesicherten Weltbildes. Auch die vorliegende Schrift liefert hierfür einen interessanten Beitrag. Aber trotz all diesen geistreichen Studien müssen wir erkennen, daß die Welt unweigerlich dem Abgrund entgegenreibt und daß mit diesen Theorien kein Weg gewiesen wird, um das Verhängnis aufzuhalten, aus dem einfachen Grunde, weil der wichtigste Faktor, der Schöpfer, vergessen geblieben ist.

H. MOHLER

Qualitativer anorganischer Analysengang. Von K. BÖHLER. 31 Seiten, Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1948. Broschiert Fr. 3.—.

Die Schrift ist für den Praktiker bestimmt und vermittelt in knappen Sätzen den Gang einer normalen, qualitativen anorganischen Analyse. Das handliche Format eignet sich vor allem für die Verwendung am Laboratoriumsarbeitsplatz, wo umfangreiche und teure Standardwerke nicht geschätzt werden.

H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

543.832... *Bestimmung von aromatischen Stoffen und Olefinen in Kohlenwasserstoff-Mischungen (Säurelöslichkeits-Test).* C. BERG und F. D. PARKER, *Anal. Chem.* **20**, 456—7 (1948). — 15 cm³ Eisessig werden in einem graduierten Meßgefäß mit 10 cm³ der zu untersuchenden Kohlenwasserstoffmischung und hierauf in 5-cm³-Portionen unter Köhlen in Eiswasser mit 25 cm³ rauchender H₂SO₄ versetzt. Wenn die Probe sehr flüchtig ist, wird die Mischung in Eiswasser vorgekühlt. Hierauf wird das Meßgefäß während 15 Minuten rotiert (30 Umdrehungen pro Minute) und dann mit rauchender H₂SO₄ bis zur Marke aufgefüllt. Nach zwei Stunden wird abgelesen. Die so erhaltenen Werte sind genauer als die nach dem 98 % H₂SO₄ verwendenden Verfahren. Nach letzterem Verfahren werden gewöhnlich Olefine nicht vollständig absorbiert, was sich aus der Diskrepanz mit den nach der Bromzahl ermittelten Olefinwerten ergibt.

H. Forster

544.62... *Qualitative organische Analyse und Infrarot-Spektrometrie.* R. B. BARNES, R. C. GORE, R. W. STAFFORD und V. Z. WILLIAMS, *Anal. Chem.* **20**, 402—10 (1948). — In

den letzten Jahren wird die Infrarot-Spektrometrie in der Industrie immer mehr zur Lösung chemischer Probleme beigezogen. Vor allem wurde diese Methode zur quantitativen Bestimmung von Mischungen verwendet. Sie dient aber auch öfters, wenn auch in weit geringerem Maße, zur Lösung qualitativer Aufgaben. Die Verfasser zeigen, wie man mit Vorteil die klassischen qualitativen Analysenverfahren mit der Infrarot-Spektrometrie kombiniert. Eine nach den neusten Erfahrungen konstruierte Tabelle der Spektralbereiche funktioneller organischer Gruppen erleichtert die Interpretation von Spektren unbekannter Substanzen. Die Infrarot-Aufnahme gibt oft sehr wertvolle Hinweise für die Planung qualitativer Analysen. So hat es z. B. keinen Sinn, eine Verseifung auszuführen an einem Material, das keine Carbonyl-Absorption im Infrarot aufweist, usw. Es werden praktische Beispiele aufgeführt, wie z. B. die Identifikation von GR-S, Buna, Gummi und regeneriertem Gummi, von o-, m- und p-Xylol nebeneinander, die Kontrolle der Reinigung von Methylcyclohexan durch fraktionierte Destillation, wobei das Infrarot dem Ultraviolettverfahren vorzuziehen ist, da es gesättigte wie ungesättigte Verunreinigungen nachzuweisen gestattet.

H. FORSTER

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

662.743... *Chemie der FISCHER-TROPSCH-Synthese.* S. R. CRAXFORD, Fuel 26, Nr. 6, 119—23 (1947); nach Chem. Abstr. 42, 737—8 (1948). — Für die Verflüssigung von Kohle durch Bildung von Wassergas ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) und dessen Überführung in flüssige Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung eines Katalysators bei etwa 200° eignen sich am besten Kobalt-Thorinnerde-Magnesia-Kieselgur-Katalysatoren mit dem Gewichtsverhältnis 100 : 5 : 8 : 200. Was den Verlauf der Reaktion anbetrifft, so nimmt man an, daß zuerst CO auf der Oberfläche des metallischen Co chemisch angelagert wird, worauf H_2 sich mit O zu H_2O vereinigt und dann H_2 sich mit den an der Metalloberfläche sorbierten C-Atomen zu CH_2 -Gruppen vereinigt. Mit wenigen ebenfalls sorbierten H-Atomen werden die CH_2 -Gruppen zu höheren Kohlenwasserstoffen polymerisiert, während bei höheren H-Konzentrationen diese Gruppen zu CH_4 reduziert werden, bevor sie polymerisieren. Die Polymerisation scheint umkehrbar zu sein. Durch Hinzufügen von CH_4 zum Reaktionsgemisch wird die normale Bildung dieses Kohlenwasserstoffes unterdrückt und damit die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen erhöht. Auch wenn man die Synthese in zwei Stufen durchführt, ist die Bildung von CH_4 und andern gasförmigen Kohlenwasserstoffen geringer oder sogar null. Bei Verwendung geeigneter Kieselgur kann man bei einer Durchströmgeschwindigkeit von 11 CO + 2H per g Co und per Stunde bei 185° 77% des CO in Kohlenwasserstoffe überführen. CH. SCHWEIZER

662.763... *Erzeugung von Synthesegas.* A. R. POWELL, Ind. Eng. Chem. 40, 558—9 (1948). — Für die Gewinnung flüssiger Brennstoffe kann in den erdölreichen USA das FISCHER-TROPSCH-Verfahren nur von Interesse sein, wenn das Synthesegasmisch $CO + H_2$ genügend billig erhalten werden kann. Dies dürfte möglich sein durch: 1. Verwendung von Naturgas als Ausgangsmaterial, welches heute der billigste Brennstoff der USA ist, vorausgesetzt, daß er an der Auffangstelle verwertet werden kann; 2. Verwendung minderwertiger Kohle in der Nähe der Grube, wobei auch an die unterirdische Vergasung der Kohlenlager zu denken wäre; 3. Errichtung sehr großer Anlagen, womit niedrigste Investierungskosten und größte Einsparungen auf die Einheit erzielt würden; 4. Weiterführung der bereits in großem Umfang sowohl von Seite der Kohlen- als auch der Erdölindustrie begonnenen Forschungen. Einige solche Arbeiten werden in den folgenden Referaten besprochen. CH. SCHWEIZER

662.763... *Synthesegas- und Wasserstoffgewinnung aus Kohlepulversuspensionen unter Sauerstoffzufuhr.* L. L. NEWMAN, Ind. Eng. Chem. 40, 559—82 (1948). — Es werden die Verfahren zur Gewinnung von Wassergas besprochen, das seinerseits als Synthesegas auf Kohlenwasserstoffe (FISCHER-TROPSCH) oder auf H_2 für die NH_3 -Synthese verarbeitet werden kann. Zur Vergasung billiger Generatorbrennstoffe empfiehlt sich die Zufuhr von reinem O_2 (gewöhnlich aus Luftverflüssigung). Die für die O_2 -Gewinnung notwendige Energie kann teilweise oder sogar ganz aus der bei der Kohlenwasserstoffsynthese frei werdenden Wärme gewonnen werden. Aus den vergleichenden Versuchen wird geschlossen, daß sich für amerikanische Verhältnisse die Vergasung von Kohlepulversuspensionen (KOPPERS) am besten eignet. Auf diese Weise können sowohl hochwertige zusammenbackende und nicht zusammenbackende sowie minderwertige Kohlen verarbeitet werden.

CH. SCHWEIZER

662.763... *Synthesegas- und Wasserstoffgewinnung aus festen Brennstoffen unter Sauerstoffzufuhr.* C. C.

WRIGHT und 2 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. 40, 592—600 (1948). — Die im großen durchgeführte Vergasung von Anthrazit und Stückkoks unter O_2 -Zufuhr hat ergeben, daß die Verarbeitung fester Brennstoffe den Vergleich mit der von suspendiertem Kohlepulver oder mit andern Verfahren vorteilhaft aushält. CH. SCHWEIZER

662.763... *Synthesegaserzeugung durch partielle Oxydation von Methan.* C. W. MONTGOMERY und 2 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. 40, 601—7 (1948). — Aus diesen theoretischen Studien geht hervor, daß bei der partiellen Oxydation von CH_4 die höchste Ausbeute an Synthesegas bei hoher Temperatur und niedrigem Druck erhalten wird.

CH. SCHWEIZER

Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Metallraffination. Physikalische, elektrolytische und chemische Methoden.* C. W. BANNATT, Metal Ind. (London) 72, 3—5, 25—7 (1948); Ref. Chem. Abstr. 42, 1854—5 (1948). — Die hauptsächlichsten Methoden zum Raffinieren von Metallen können in folgende drei Gruppen eingeteilt werden: 1. physikalische (beruhend auf den verschiedenen Schmelz- und Siedepunkten), 2. elektrolytische und 3. chemische (beruhend auf verschiedenem Angriffsvermögen). Die Trennung nach dem Schmelzpunkt kann auf folgende drei Wege geschehen: 1. Trennung der geschmolzenen Metalle in Schichten, vorausgesetzt, daß die Metalle bei der Arbeitstemperatur nicht mischbar sind; 2. Erhitzen der festen Legierung, bis das leichter schmelzende Metall vom weniger leicht schmelzenden abfließt; 3. Abkühlen der geschmolzenen Legierung, bis der weniger leicht schmelzende Anteil fest wird. Heute scheint die Destillation zu einer mehr versprechenden Methode als das Schmelzen zu werden, wie aus der direkten Gewinnung von Metallen aus Erzen geschlossen werden kann. Die fraktionierte Destillation zur Reinigung von Cd und Zn scheint interessante Möglichkeiten zu bieten. Für die Flüssigkeits-Dampf-Diagramme für homogene binäre Mischungen bieten sich folgende drei Möglichkeiten: 1. regelmäßiger Anstieg der beiden Siedepunkte (wobei beim Behandeln in einer Raffineriekolonne solche Gemische in einen Dampf von beinahe reinem Metall A und einen flüssigen Rückstand von vorwiegend Metall B getrennt werden); 2. es besteht ein minimaler Siedepunkt (wobei das azeotropische Gemisch, dessen genaue Zusammensetzung vom Druck abhängt, unverändert überdestilliert); 3. es besteht ein maximaler Siedepunkt (wobei ein Destillat von reinem Metall und ein geschmolzener azeotropischer Rückstand erhalten werden). Die elektrolytischen Methoden bieten den großen Vorteil, daß chemische Lösungen als Elektrolyte verwendet werden können. Dies erleichtert die Entfernung mancher Verunreinigungen auf chemischem Weg, wenn sonst die Gefahr der gleichzeitigen Abscheidung besteht; auch können hier wertvolle Nebenprodukte verhältnismäßig leicht gewonnen werden. Immerhin ist die vollständige Entfernung von Verunreinigungen auf elektrolytischem Wege nicht sehr wirtschaftlich. Elektrolyse wird sich gewöhnlich bezahlt machen, wenn damit ein reineres Metall als mit den üblichen wärmetechnischen Methoden erhalten wird. Die chemische Methode besteht im allgemeinen auf der Oxydation oder Reduktion des leichter angreifbaren Bestandteils. Dies bedingt nicht immer die Verwendung von O_2 oder C; so kann z. B. Cl zum Scheiden und Reinigen von Au-Barren und zum Entzinken von Pb dienen.

L. H. SEABRIGHT / CH. SCHWEIZER

669.1... *Zur Kenntnis der Reduktion von Eisenoxyden mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd.* H. J. LEIBU, Schweizer Arch. 14, 1—19, 49—59, 76—85 (1948). — Bekanntlich erhielt man früher bei der Verhüttung von Eisenerzen ein

Roheisen mit recht hohem C-Gehalt (Gußeisen), das erst durch Oxydation des C mit Luft ein schmelzbares Fe (Stahl) ergab. Heute finden Verfahren zur direkten Eisen- und Stahlerzeugung (auch zur Eisenschwammgewinnung) immer mehr Beachtung. Hierher gehört auch die Verwendung reduzierender Gase, wie H_2 und CO. Die 3—4mal größere Reaktionsgeschwindigkeit spricht zugunsten des H_2 . In kohlenarmen Ländern dürfte auch die Unabhängigkeit von der Kohlenbasis eine Rolle spielen, indem elektrische Energie sowohl zur elektrolytischen Gewinnung von H_2 als auch als Wärmequelle dienen könnte. Ferner dürfte das H-Reduktionsverfahren auch wegen der Qualität und Reinheit des Erzeugnisses (bei Verwendung von CO kann durch Zersetzung C abgeschieden werden) von Bedeutung werden. Abgesehen von den erwähnten örtlichen Gegebenheiten wird aber mit diesem Verfahren dem bisherigen Hochofenprozeß vorläufig kaum eine Konkurrenz entstehen. CH. SCHWEIZER

669.1... *Versuchsergebnisse über Erhitzen im Vakuum (von Stahl)*. J. HUEBLER, Ind. Eng. Chem. **40**, 825—31 (1948). — Verschiedene in den letzten Jahren aufgestellte Theorien machen für eine Reihe von physikalischen Fehlern des Stahls die darin adsorbierten Gase verantwortlich. Im allgemeinen beruhen diese Theorien auf dem Brüchigwerden durch H_2 und N sowie der zerstörenden Wirkung von O_2 . Es wird nun gezeigt, daß geringe Mengen adsorbierter Gase die physikalischen Eigenschaften des Metalles zwar herabsetzen, daß die Veränderungen aber nur geringfügig sind. Erhitzen des Stahls im Hochvakuum (vgl. *Chimia* **2**, 16, 1948) ergibt wohl eine Verbesserung seiner Qualität, doch ergab sich aus diesen Versuchen keine praktische Anwendbarkeit. CH. SCHWEIZER

669.3... *Schmelzen und Gießen von Kupfer im Vakuum*. R. A. STAUFFER und 2 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 820—5 (1948). — Bekanntlich erfolgt die Cu-Raffination durch Elektrolyse aus schwefelsaurer Lösung ($CuSO_4$), indem das Metall aus der Anode gelöst und an der Kathode abgeschieden wird. Zur weiteren Verbesserung werden nun die so erhaltenen Cu-Kathoden an der Luft vorerwärmt und dann im Hochvakuum (vgl. *Chimia* **2**, 16, 1948) geschmolzen, entgast (H_2 , O_2 , S) und gegossen. Auf diese Weise können Verunreinigungen entfernt und fehlerfreie Barren erhalten werden als bisher. Diese zeichnen sich durch bessere physikalische Eigenschaften aus (z. B. geringere Porosität, höhere elektrische Leitfähigkeit und höhere Dehnbarkeit). CH. SCHWEIZER

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.3... *Zur Chemotherapie der Tuberkulose*. E. SUTER, Schweiz. med. Wschr. **78**, 324—9 (1948). — Die verschiedene Wirksamkeit der Chemotherapeutika *in vitro* und *in vivo* ist bei der Tuberkulose sehr ausgesprochen. So hemmt β -Naphthylamin im synthetischen Nährboden das Wachstum von Tuberkelbazillen auch in hoher Verdünnung, ist aber *in vivo* unwirksam. Der größte Teil der synthetisch hergestellten Stoffe gehört in diese Kategorie. *Promin* (Kondensationsprodukt aus 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, Glucose und $NaHSO_3$) hat *in vitro* geringe Wirkung, die durch Serumzusatz unbeeinflusst bleibt. Im Tierversuch zeigt es unerwartet hohe therapeutische Wirksamkeit, die sich aber nicht auf den Menschen übertragen läßt. *p*-Aminosalicylsäure hemmt das Wachstum in hoher Verdünnung; Serum setzt die Wirkung nur wenig herab. Der Tierversuch gibt wegen der Toxizität keinen eindeutigen Befund. Klinisch wurden zahlreiche Fälle erfolgreich behandelt. Den

Idealfall stellt das *Streptomycin* dar, welches *in vitro* selbst bei Serumzusatz hohe Wirkung zeigte und im Tierversuch und in der Klinik therapeutische Erfolge ergab. Es eignet sich aber nur zur Behandlung von Tuberkulosearten, bei denen die Vermehrung der Tuberkelbazillen klinisch von Bedeutung ist. Dagegen widerstehen z. B. käsige Tuberkuloseformen jeder Streptomycinbehandlung, weil hier die Vermehrung der Bazillen bedeutungslos ist. Eingeschränkt wird die Streptomycinbehandlung auch durch Angewöhnung der Bazillen und toxische Nebenwirkungen. Die Entdeckung und praktische Anwendung des Streptomycins lehrt uns, daß in der experimentellen Tuberkuloseforschung nur eine umfassende Arbeitsweise erfolgversprechend sein kann, die der Pathogenese der Tuberkulose gerecht wird. CH. SCHWEIZER

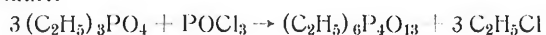
615.3... *Kombinierte Chemotherapie der Tuberkulose*. S. MOESCHLIN, G. JACCARD, M. BOSSHARD, *Experientia* **4**, 158—9 (1948). — Im Mäuseversuch konnte die Wirkung des *Streptomycins* durch gleichzeitige Verabreichung von *p*-Aminosalicylsäure verstärkt werden. CH. SCHWEIZER

615.371... *Tuberkulose-Prophylaxe. Die B. C. G.-Impfung*. TH. BAUMANN, Schweiz. med. Wschr. **78**, 317—24 (1948). — Bis heute sind unzählige Versuche gemacht worden, ein harmloses, aber wirksames Verfahren zur Erzeugung einer spezifischen Tuberkulose-Immunität zu finden. Diese wurde mit lebenden oder abgetöteten Tuberkelbazillen oder mit Extrakten, in welchen die die Immunisation bewirkenden Stoffe enthalten sind (Lipoid- oder Eiweißfraktionen), zu erreichen gesucht. Am besten hat sich die Impfung mit B. C. G. (*Bacillus CALMETTE-GUERIN*) eingeführt. Dieses Vakzin wurde aus ursprünglich virulenten bovinen Tuberkelbazillen gewonnen, welche man während dreizehn Jahren fortgesetzt auf Glycerin-Kartoffelkulturen mit 5% Rindergalle weiterzüchtete. Es wurden so zwar lebende, aber nicht mehr virulente Tuberkulosebazillen erhalten. Dieses Vakzin, in oder unter die Haut eingespritzt, schützt gegen eine aktive Primärinfektion mit virulenten Tuberkulosebazillen. Die Einführung dieser Impfung als vorbeugende Maßnahme wird deshalb auch für die Schweiz empfohlen. Gegen die späteren Stadien der Tuberkulose (Sekundär- oder Tertiärstadium) ist die so erworbene Immunität nicht mehr wirksam. CH. SCHWEIZER

615.372... *Erfahrungen mit neuen wachsfreien Depotpenicillin-Präparaten in der inneren Medizin*. A. F. ESSELLIER, B. J. KOSZEWSKI, F. O. GUNDERSON, Schweiz. med. Wschr. **78**, 334—9 (1948). — Infolge der raschen Ausscheidung des Penicillins durch die Nieren sind zur Aufrechterhaltung eines wirksamen Penicillinspiegels im Blute dreistündliche Injektionen notwendig, also auch während der Nacht. Man hat deshalb nach Mitteln gesucht, welche die Ausscheidung des eingespritzten Penicillins verlangsamen. Das erste Präparat, das sich in der Praxis gut eingeführt hat, enthielt einen Bienenwachsatz. Dieser bedingte aber unangenehme Nebenwirkungen, die nun durch Zusatz des ebenfalls den Penicillineffekt verlängernden Adrenalins zu Penicillinölemulsionen behoben werden konnten. Bei täglich einmaliger Einspritzung dieses «*Intracillin*» genannten Präparates konnte die gleiche Wirksamkeit wie bei dreistündlicher Anwendung von in Wasser gelöstem Penicillin erzielt werden. CH. SCHWEIZER

615.778... *Hexäthyltetraphosphat und Tetraäthylpyrophosphat*. S. A. HALL, M. JACOBSEN, Ind. Eng. Chem. **40**, 694—9 (1948). — Um dem Mangel an Nicotin abzuhelfen, wurde während des Krieges von der IG. *Farbenindustrie* unter dem Namen «Blandan» ein Insektenvertilgungsmittel in den Handel gebracht, das durch Umsetzung von Triäthylorthophosphat mit Phosphoroxchlorid bei etwa 150° C erhalten wurde. G. SCHRADER (DRP 720 577, 1942)

hatte angenommen, daß die Reaktion in folgender Weise verläuft:



Danach würde also Hexaäthyltetraphosphat gebildet. Es wurde nun festgestellt, daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch darstellt, in welchem neben dem giftigen Hauptprodukt Tetraäthylpyrophosphat $[(C_2H_5)_4P_2O_5]$ auch Äthylmetaphosphat, Triäthylorthophosphat und wahrscheinlich Pentaäthyltriphosphat enthalten sind. Es zeigte sich, daß anstelle von Phosphoroxyclorid auch Phosphorsäureanhydrid verwendet werden kann. Das Produkt ist nicht nur für Insekten, sondern auch für Warmblüter äußerst giftig. In Gegenwart von Feuchtigkeit wird es aber schnell zu verhältnismäßig wenig giftigen Substanzen hydrolysiert. Entomologische Versuche in den USA haben ergeben, daß es sich um ein vielversprechendes Insektenbekämpfungsmittel handelt, das ganz besonders gegen Milben und Blattläuse wirksam ist. CH. SCHWEIZER

615.778.42... *Parathion-Aerosol zur Schädlingsbekämpfung im Treibhaus.* W. E. BLAUVELT, J. R. HOFFMAN, N. Y. State Flower Growers Bull. 29, 1—6 (Jan. 1948); nach Chem. Abstr. 42, 2720 (1948). — «Parathion» soll sich als das wirksamste der gegenwärtig verwendeten Insektenbekämpfungsmittel erwiesen haben (Chem. Eng. News Nr. 2, 1948). Es besteht aus o,o-Diäthyl-o-p-nitrophenylthiophosphat. Es wurde von der IG. Farbenindustrie entdeckt und als «E 605» bezeichnet. In den USA ist es heute als «Thiophos 3422» bekannt. Mit einem Aerosol (vgl. Chimia 1, 170, 1947), das 10 Gewichtsprozent Parathion und 90 % verflüssigtes CH_2Cl -Gas enthält, wurden jetzt auch bei der Schädlingsbekämpfung im Treibhaus gute Resultate erzielt. Es wirkt sowohl als Kontakt-, Fraß- und Atmungsgift. Bei der Anwendung ist eine passende Gasmaske sowie ein Schutzanzug erforderlich; auf die Haut gelangte Anteile müssen sofort mit Seife und Wasser abgewaschen werden. Bei den Versuchen im Treibhaus wurden weniger Pflanzenschädigungen als mit Hexaäthyl-tetraphosphat-Aerosolen festgestellt, ausgenommen bei Rosen, bei denen der Laubfall etwas größer war. CH. SCHWEIZER

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

631.81... *Gelöste und ungelöste Probleme aus der Bio- und Geochemie der Spurenelemente an der Pflanzennährstofflinie.* H. PREHSECKER, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Ost. 1, 102—13 (1947). — Im Rahmen einer knappen Darstellung wichtiger Grundzüge der heutigen Pflanzenphysiologie zitiert der Verfasser im wesentlichen aus dem Sammelwerk von K. SCHARRER über die «Biochemie der Spurenelemente» (Parey, Berlin 1941) eine Anzahl alte und neue Arbeiten bis zum Jahre 1940. FREY-WYSSLING (1935) hat gezeigt, daß die klassischen Elemente der Pflanzenernährung, ausgenommen der Wasserstoff, im periodischen System der Elemente an der Verbindungslinie vom Kohlenstoff zum Argon liegen (vgl. Tabelle).

Tabelle des periodischen Systems der Elemente mit eingezeichneter Nährstofflinie

Reihen	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0		
1. Periode		H								He		
2. Periode	He	Li	Be	B	C	N	O	F		Ne		
3. Periode	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar		
4. Periode	Ar	K	Ca	Sc	Ti	Vd	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Kr
			Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			

doppelt umrahmt: klassische Elemente
 einfach umrahmt: lebenswichtige Spurenelemente
 punktiert: Ballaststoffe

(Man vermißt eine Begründung dieses Verlaufs der Nährstofflinie.) An der Nährstofflinie liegen auch die sogenannten Spurenelemente. Überschuß an diesen kann giftig wirken, Mangel verursacht je nach Pflanze und Umweltsbedingungen verschiedene Krankheiten. Die meisten Spurenelemente sind Katalysatoren wichtiger biochemischer Vorgänge in den Pflanzen. Der Verfasser zitiert über diese Spurenelemente eine reiche Literatur. — Von den Elementen Li, Na, Be, Al, Si, Ti, Vd, As, Cr, Se, F, Cl, Br, Co, Ni, die auch nahe an der Nährstofflinie liegen, ist zwar eine stimulierende Wirkung auf das Pflanzenwachstum festgestellt worden, aber ihr vollständiges Fehlen verursacht keine Mangelkrankheiten. — Die sogenannten Ballaststoffe werden aus unbekanntem Gründen in weit größerer Menge als nötig und nützlich aufgenommen.

Aus der Geochemie ist bekannt, daß (nach GOLDSCHAUDT) innerhalb der Erde bei der Auskristallisation aus Silikatschmelzen in den Restlösungen vor allem Elemente angereichert werden, die nicht recht in die Gitter der Minerale der Hauptkristallisation hineinpassen. Auf diese Weise bleiben wertvolle Spurenelemente nahe an der Erdoberfläche. Da sich unter den Spurenelementen geochemische Leitelemente befinden, haben sie auch praktische Bedeutung für die Erzlagerstättenforschung. Gewisse Pflanzen, die auf Reichtum an Spurenelementen im Boden ansprechen, können dabei gute Dienste leisten. R. BACH

631.4... *Recherches sur les vitamines du sol.* M. A. ROULET, Experientia 4, 149—50 (1948). — D'une revue de la littérature au sujet des vitamines du sol, W. H. SCHOPFER (Experientia 1, 225, 1945) avait tiré les conclusions suivantes: 1° il y a des facteurs de croissance vitaminiques dans le sol; 2° ces facteurs sont produits par les microorganismes du sol, desquels ils diffusent, du matériel végétal et animal en décomposition; ils sont apportés par les engrais naturels; 3° la plante supérieure est capable d'absorber certaines vitamines avec l'eau qu'elle retire du sol. Ces facteurs de croissance ne doivent pas être négligés lors de l'examen des qualités d'un sol. L'auteur vient d'étudier, à l'aide de tests microbiologiques, les taux en vitamine B₁ (aneurine, thiamine) et en biotine (vitamine H) du sol. La teneur en ces deux vitamines diminue avec la profondeur. La chute des feuilles en automne et le gel en hiver sont marqués par un abaissement net du taux de ces facteurs. L'augmentation par le fumier de ferme s'est confirmée.

CH. SCHWEIZER

631.84... *Verwendung von Ammoniumnitrat als Kunstdünger in den Vereinigten Staaten.* W. SCHOLL, A. L. MEHRING, H. M. WALLACE, Chem. Eng. News 26, 986—90 (1948). — Der Explosivstoff NH_4NO_3 stellt eine billige N-Quelle dar. Da sowohl der Ammonium- als auch der Nitratstickstoff von der Pflanze aufgenommen werden, dient er in Europa schon seit einiger Zeit als Düngemittel. In den USA ist diese Verwendungsart erst in neuerer Zeit aufgekommen, nachdem 1942 ein Versuch mit beinahe reinem NH_4NO_3 gute Resultate bei verschiedenen Pflanzen, Böden und klimatischen Verhältnissen ergeben hatte. Inzwischen hat aber dieses Produkt zwei große Explosionskatastrophen veranlaßt, die Mißtrauen dagegen erweckten. Bei der Nachprüfung der Explosionsursachen wurde festgestellt, daß gewisse Mischdünger, die NH_4NO_3 , Superphosphat und organisches Material enthalten, zur Erwärmung neigen und somit die Möglichkeit einer Selbstentzündung besteht. Als Ursache einer solchen Erwärmung ist die Gegenwart freier Säure erkannt worden. Durch Neutralisieren dieser Säure kann einer Selbstentzündung vorgebeugt werden. Außerdem sollten große Wassermengen in der Nähe von Lagerstellen für NH_4NO_3 vorhanden sein, da sie weitaus das beste Mittel für die Bekämpfung solcher Entzündungen darstellen. CH. SCHWEIZER

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

In den Monaten Juni und Juli 1948 wies die chemische Industrie folgende Exporte auf:

<i>Warengruppe</i>	<i>Juni 1948</i>	<i>Juli 1948</i>
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	18 683	18 486
b) Chemikalien	9 923	8 707
c) Farbwaren	24 966	17 758
d) Technische Fette, Öle usw.	1 157	610
Total	54 729	45 561
zum Vergleich 1947	50 108	46 333

In unserem letzten Bericht stellten wir die Exportwerte des ersten Quartals 1947 und des ersten Quartals 1948 einander gegenüber und kamen dabei zum Schluß, daß eine leichte Abwärtsentwicklung Platz gegriffen habe. Diese Tendenz wird bestätigt durch die entsprechenden Zahlen für das erste Halbjahr 1947 und 1948:

<i>Warengruppe</i>	<i>1. Semester 1947</i>	<i>1. Semester 1948</i>
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	116 778	92 333
b) Chemikalien	43 942	51 886
c) Farbwaren	116 387	124 698
d) Technische Fette, Öle usw.	7 243	5 433
Total	284 350	274 350

Seit unserem letzten Bericht fanden Wirtschaftsverhandlungen mit Portugal und Norwegen statt. Erwartungsgemäß erwies sich eine Ausdehnung unseres Warenverkehrs mit Norwegen als unmöglich, so daß die gegenseitigen Warenlisten ohne Abänderung für ein weiteres Vertragsjahr ihre Gültigkeit behalten. Der Grund für den wenig lebhaften Warenverkehr zwischen der Schweiz und Norwegen liegt namentlich darin, daß die norwegischen Produkte auf unserem Markt nur einen beschränkten Absatz finden, wozu in der letzten Zeit offenbar noch preisliche Schwierigkeiten bei der Einfuhr aus Norwegen hinzugekommen sind. Diese Verhältnisse haben, in Verbindung mit der Tatsache, daß Norwegen nicht in der Lage ist, nennenswerte Beträge in Gold oder Devisen zum Ausgleich des Zahlungsverkehrs mit der Schweiz zur Verfügung zu stellen, zur Folge, daß auch der schweizerischen Ausfuhr enge Grenzen gesetzt sind.

Ergebnislos verliefen die Verhandlungen mit Portugal, welche vom 5. bis 24. Juli stattfanden. Am 6. Februar 1948 hatte Portugal die allgemeine Einfuhrbewilligungspflicht eingeführt, mit dem Ziel, die seit Mitte 1947 stark passiv gewordene portugiesische Zahlungsbilanz durch Eliminierung der Einfuhr von für Portugal entbehrlichen Gütern wieder ins Gleichgewicht zu bringen. Diese portugiesische Einfuhrpolitik bedeutete eine schwere Bedrohung für die Ausfuhr einer Reihe traditioneller schweizerischer Exportartikel, weshalb es angezeigt erschien, mit den portugiesischen Behörden Fühlung zu nehmen, um die Möglichkei-

ten des Abschlusses eines Kontingentsabkommens, insbesondere für nicht-lebenswichtige Güter, abzuklären. Die Weigerung Portugals, eine Verpflichtung einzugehen, für einen angemessenen Betrag auch nicht-lebenswichtige Produkte aus der Schweiz zu importieren, machte eine Vereinbarung unmöglich, so daß die beiden Länder bis auf weiteres ihre handelspolitische Handlungsfreiheit behalten.

Gegenwärtig finden in Bern Wirtschaftsverhandlungen mit einer tschechoslowakischen Delegation statt; ebenfalls in Bern wird über eine Neugestaltung des schweizerisch-jugoslawischen Handels- und Zahlungsverkehrs verhandelt, wobei namentlich auch die Frage der Entschädigung für die im Zuge der Nationalisierungsmaßnahmen enteigneten schweizerischen Vermögenswerte zur Diskussion steht. Ferner sind bevorstehend Verhandlungen mit Bulgarien, Rumänien und Finnland. Man wird gut beraten sein, mit Ausnahme vielleicht im Falle der Tschechoslowakei, keine allzu großen Erwartungen in das Resultat aller dieser Besprechungen zu setzen.

Am 31. Oktober 1948 läuft das sogenannte Stabilisierungsabkommen ab. Nachdem eine vorgängige Kündigung nicht erfolgt und eine automatische Verlängerung nicht vorgesehen ist, stehen die beteiligten Wirtschaftsorganisationen vor der Frage der Erneuerung des Abkommens. Dabei wird man sich vor Augen halten müssen, daß sich die Situation gegenüber dem Zeitpunkt des Abschlusses der Vereinbarung nicht erheblich geändert hat, indem die Kräfte, die die Preise und Löhne in die Höhe treiben wollen, nach wie vor wirksam sind.

Zur praktischen Auswirkung des Abkommens kann festgestellt werden, daß der Index der Lebenskosten seit dessen Abschluß bis auf Schwankungen von Bruchteilen von Punkten stabil geblieben ist, während er beispielsweise vom November 1946 bis zum November 1947 von 154 auf 163 Punkte anstieg. Ferner hat sich das Abkommen auch insofern ausgewirkt, als nach Feststellungen der Preiskontrolle die Zahl der Gesuche um Preiserhöhungen abgenommen hat. Man darf daraus schließen, daß in der Wirtschaft der Wille besteht, das Abkommen einzuhalten und sich wenn möglich ohne Preiserhöhungen zu behelfen.

Demgegenüber ist allerdings das Lohnniveau weiterhin in die Höhe gegangen, obwohl auch hier ein gewisser psychologischer Effekt des Abkommens im Sinne eines dämpfenden Einflusses auf die Lohnbegehren unverkennbar ist. Die schwächeren Auswirkungen der Vereinbarung auf der Lohnseite erklären sich daraus, daß die Schweiz zwar eine staatliche Preis-, nicht aber eine staatliche Lohnkontrolle kennt.

Bei Würdigung der Frage, ob das Abkommen verlängert werden soll, wird man sich auch überlegen müssen, welche psychologischen Wirkungen von einer Nichtverlängerung ausgingen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte November 1947 (Fortsetzung)

Zusatzpatente

Kl. 3 c, Nr. 252054—56 (246205). 19. XII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 3 c, Nr. 252057—65 (247177—8). 3. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines 4-Chlorphenyläthers. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 o, Nr. 252068—71 (246668). 16. VII. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Amidabkömmlings. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 252072 (245067). 18. I. 46. Verfahren zur Herstellung eines substantiven Azofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 b, Nr. 252073—74 (243843). 24. VI. 43. Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 49 b, Nr. 252075 (243132). 11. III. 44. Verfahren zur Herstellung von photographischem Material. Gevaert Photo-Producten N. V., Antwerpen. Priorität: Deutsches Reich, 12. III. 43.

Erste Hälfte Dezember 1947

Cl. 2 c, n° 252083. 14. VII. 45. Dispositif pour le traitement des plantes et des arbres fruitiers au moyen de liquides. Bertrand-Roger Glaenger, Paris. Priorität: France, 22. XII. 43.

Kl. 7 d, Nr. 252093. 15. I. 46. Entnebelungsanlage. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 8 c, Nr. 252095. 12. XII. 46. Brennwagen für Tunnelöfen. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 9 d, Nr. 252096. 20. VIII. 46. Verfahren und Vorrichtung zum Behandeln von Luft. Calmic Limited und Harold Ward, Westhoughton (Lancaster). Priorität: Großbritannien, 31. VIII. 45.

Cl. 17 a, n° 252112. 31. V. 45. Dispositif de fermeture de récipient. Gustave Glocker, Washington D.C. Priorität: E.-U. d'Am., 5. VI. 44.

Cl. 17 b, n° 252114. 14. I. 46. Appareillage d'épuration continue d'un bain caustique pour laveuse automatique de bouteilles ou autres récipients. G. Gangloff & Cie Société à responsabilité limitée, Lyon. Priorität: France, 21. XII. 38.

Kl. 19 b, Nr. 252115. 28. IX. 46. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Watte. Actiengesellschaft Joh. Jacob Rieter & Cie., Winterthur.

Kl. 36 d, Nr. 252127. 11. IX. 46. Einrichtung zum Reinigen von flüssigen Brennstoffen. H. Waibel & Co., Zürich.

Kl. 36 e, Nr. 252128. 31. X. 44. Rührwerkseinrichtung an Autoklaven. Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur.

Cl. 36 c, n° 252129. 21. II. 46. Procédé de préparation d'une émulsion d'eau dans une huile. Emile Cherbuliez, professeur, Genève.

Cl. 36 g, n° 252130. 22. XII. 44. Procédé de traitement préalable des liquides devant être soumis à une action électro-capillaire ou cataphorétique. Germinal S.A., Lausanne.

Cl. 36 i, n° 252131. 14. IX. 45. Procédé de fabrication de phosphate ammoniac-magnésien. Constantin d'Asseev, Bruxelles; S.A. Entreprises Chimiques et Électriques, Grimpergen; S.A. Produits et Engrais Chimiques du Portugal (SAPEC), Bruxelles; et Antoine Velge, Bruxelles. Priorität: Belgique, 12. I. 44.

Kl. 36 l, Nr. 252132. 30. III. 42. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Natriumbicarbonat. Bata AG., Zlín (Tschechoslowakei). Priorität: Deutsches Reich, 19. V. 41.

Kl. 36 o, Nr. 252133. 7. X. 40. Verfahren zur Herstellung eines neuen Kondensationsproduktes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 252134. 27. VI. 46. Verfahren zur Gewinnung von Sitosterin. Farmaceutici Italia S.A., Mailand. Priorität: Italien, 12. VII. 45.

Kl. 36 o, Nr. 252135. 11. VII. 46. Verfahren zur Herstellung von Metaldehyd. Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand. Priorität: Italien, 1. VIII. 44.

Kl. 37 a, Nr. 252136. 28. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Monoazofarbstoffes. Imperial Chemical

Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 28. VIII. 44.

Cl. 37 g, n° 252137. 28. III. 46. Procédé pour le séchage des peintures grasses et autres produits contenant une huile siccative. General Color Société Anonyme, Anderlecht-Bruxelles. Priorität: Belgique, 13. IV. 45.

Cl. 37 g, n° 252138. 21. III. 46. Procédé pour la préparation de solutions de bitumes asphaltiques. N. V. De Bataafische Petroleum Maatschappij, La Haye. Priorität: Pays-Bas, 25. II. 44.

Kl. 41, Nr. 252139. 14. VI. 46. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Cl. 75 b, n° 252170. 23. II. 45. Procédé de fabrication d'acier inoxydable. Alloy Research Corporation, Baltimore (Maryland, E.-U. d'Am.). Priorität: E.-U. d'Am., 30. XII. 40.

Kl. 76, Nr. 252171. 11. III. 46. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Metall. Friedrich Schenks Wwe., Bern.

Kl. 79 b, Nr. 252172. 9. VIII. 47. Flußmittel für das Schweißen von Metallen und Legierungen. Ernst Rebmann, Aarau.

Kl. 91, Nr. 252187. 6. IV. 46. Verfahren zum Verzieren von Aluminium enthaltenden Gegenständen. William John Campbell, Thornliebank (Renfrewshire, Großbritannien).

Kl. 92, Nr. 252189. 22. X. 46. Verfahren zum Auftragen von Flüssigkeiten. Hans Bohren, Bern-Bümpliz.

Kl. 108 a, Nr. 252214. 29. XI. 46. Absorptions-Kühlanlage. Martin Hämmerli, Mechaniker, Basel.

Kl. 133, Nr. 252229. 31. V. 46. Elektrischer Schmelzofen. Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Oslo. Priorität: Norwegen, 5. VI. 45.

Kl. 116 h, Nr. 252234. 16. IV. 43. Verfahren zur Herstellung von d,l-Pantothensäure. Chimoin gyógyszer és vegyészeti termékek gyára r. t. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Ujpest (Ungarn). Priorität: Ungarn, 30. IV. 42.

Kl. 116 h, Nr. 252235. 8. IX. 43. Verfahren zur Herstellung von α,β -Diphenoxypropan-4 : 4'-bis (carbonamidin)-di- β -oxyäthansulfonat. May & Baker Limited, Dagenham (Essex). Priorität: Großbritannien, 27. VII. 42.

Kl. 116 h, Nr. 252236. 25. VI. 46. Zur Gesichtspflege dienendes kosmetisches Produkt und Verfahren zur Herstellung desselben. Frau Betty Würigler-Schmidt, Zürich.

Kl. 116 h, Nr. 252237—38. 8. V. 45. Verfahren zur Herstellung eines araliphatischen Amins. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 117 a, Nr. 252240. 12. VII. 46. Kohlensäure-Feuerlöschgerät, AG. für technische Neuheiten, Birmingen.

Zusatzpatente

Kl. 37 a, Nr. 252273 (246672). 12. VII. 43. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 252274—83 (246672). 2. IX. 42. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 252284—93 (246985). 9. XI. 45. Verfahren zur Herstellung eines Polyazofarbstoffes. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 37 a, Nr. 252294—300 (246986). 14. I. 46. Verfahren zur Herstellung eines Disazofarbstoffes. Sandoz AG., Basel.

Kl. 37 b, Nr. 252301 (243337). 6. X. 43. Verfahren zur Herstellung eines neuen Anthrachinonfarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Prioritäten: Großbritannien, 9. X. 42 und 28. VII. 43.

Kl. 40, Nr. 252302—05 (246989). 3. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines gerbend wirkenden Kondensationsproduktes. J. R. Geigy AG., Basel.

Zweite Hälfte Dezember 1947

Kl. 18 b, Nr. 252328. 5. I. 45. Verfahren zum Abziehen und Nachbehandeln von trocken versponnenen Viscosekunstfasern. Bata AG., Zlin (Tschechoslowakei).

Cl. 32 f, n° 252343. 21. III. 45. Procédé d'obtention de sucres destinés à des usages industriels à partir de matières cellulosiques. Les Usines de Melle, Saint-Leger-lès-Melle (Deux-Sèvres, France). Priorité: France, 18. IV. 44.

Kl. 34 a, Nr. 252344. 26. IX. 46. Einrichtung zum Konservieren von Nahrungsmitteln. Johann Kunz; Friedrich Kunz; und Ernst Kunz, Luzern.

Kl. 34 b, Nr. 252345. 7. II. 45. Verfahren zur Konservierung von Fruchtmassen. Julius Meinel Aktiengesellschaft, Wien.

Kl. 36 a, Nr. 252346. 25. X. 45. Verfahren und Vorrichtung zum Abführen des Pulvers aus Zerstäubungstrocknungstürmen. Carl Andermatt, Ingenieur, Zürich.

Kl. 36 c, Nr. 252348. 2. XII. 46. Verfahren zur Herstellung von Lösungen mit einer zum voraus bestimmten Konzentration. Max G. Studer, Zürich.

Kl. 36 d, Nr. 252349. 10. XI. 45. Filter. Tissage Crin Steinmann S.A., La Chaux-de-Fonds.

Kl. 36 d, Nr. 252350. 10. XI. 45. Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Anschwemmfilterelementen unterschiedlicher Filtrierfähigkeit. Tissage Crin Steinmann S.A., La Chaux-de-Fonds.

Cl. 36 i, n° 252351. 16. VII. 45. Procédé de fabrication de chlorites alcalins. Solvay & Cie, Bruxelles. Priorité: Belgique, 24. VI. 44.

Kl. 36 n, Nr. 252352. 8. III. 44. Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydhydrat. Dr. Paul Kubelka, Chemiker, Prag.

Kl. 36 o, Nr. 252353. 8. II. 43. Verfahren zur Herstellung von Sulfanylguanidin. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Kl. 36 o, Nr. 252354. 29. XI. 45. Einrichtung zur Durchführung von Verfahren zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Reinhold von Becker, Luzern.

Kl. 36 o, Nr. 252355. 10. IX. 46. Verfahren zur Herstellung von Pentaerythrit. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 17. IX. 45.

Kl. 36 q, Nr. 252356. 30. VII. 45. Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dichlor-phenol. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 21. IV. 43.

Kl. 37 a, Nr. 252357. 18. VII. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Trisazofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 19. VII. 45.

Kl. 37 i, Nr. 252358. 25. III. 46. Bindemittel. Stidsvigs & Hälsingborgs Limfabriker Aktiebolag, Hälsingborg (Schweden).

Kl. 41, Nr. 252359. 27. IV. 45. Verfahren zur Herstellung von preß- oder spritzbaren Mischungen aus hochmolekularen Polyamiden und pulverförmigen keramischen Stoffen. Patentverwertungs-GmbH. «Hermes», Berlin.

Cl. 43, n° 252360. 4. IX. 43. Dispositif centrifuge pour le traitement de liquides. Pista S.A., Genève.

Kl. 44 d, Nr. 252361. 15. V. 45. Verfahren und Einrichtung zum Entzundern von aufgerolltem Stahlband und Stahldraht. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Berlin.

Kl. 44 d, Nr. 252362. 8. II. 46. Verfahren zum Entfernen von Metallverbindungen von Schwermetalloberflächen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 60, n° 252380. 11. VIII. 44. Pièce de dispositif hydraulique en un mélange de matière plastique synthétique et de

graphite. Compagnie pour la Fabrication de Compteurs et Matériel d'usine à Gaz, Montrouge (Seine). Priorité: France, 12. VIII. 43.

Kl. 60, Nr. 252381. 29. III. 45. Einrichtung zur Erfassung einer mindestens von der Durchflußmenge abhängigen Größe einer strömenden Flüssigkeit. Fr. Sauter AG., Fabrik elektrischer Apparate, Basel.

Kl. 61, Nr. 252382. 21. X. 44. Apparat zur Messung der Feuchtigkeit von Gasen. Prof. Dr. H. Greinacher, Bern.

Kl. 75 b, Nr. 252392. 5. V. 43. Verfahren zur Herstellung von versprödungsfreien 2- bis 8prozentigen Chromstählen. Kohle- und Eisenforschung GmbH. Forschungsinstitut, Dortmund.

Cl. 77, n° 252394. 25. I. 46. Procédé de fabrication d'aluminium. Reynolds Metals Company, Richmond (Virginie, E.-U. d'Am.). Priorité: E.-U. d'Am., 30. I. 45.

Kl. 92, Nr. 252408. 13. IX. 46. Verfahren und Einrichtung zum Fördern von Sand und Sand enthaltenden Gemischen aus einem Behälter zu einer Spritzpistole. Omo Aktiengesellschaft, Zollikon.

Kl. 107 e, Nr. 252423. 6. VII. 43. Verfahren und Vorrichtung zum Verdampfen von Flüssigkeiten. Interbursa AG., Zürich.

Kl. 109, Nr. 252424. 4. VII. 46. Scheider für galvanische Elemente und Verfahren zu dessen Herstellung. Dr. Otto Saladin, Fabrikdirektor, Schweizerhalle.

Kl. 111 a, Nr. 252428. 15. V. 45. Unter Verwendung von Gummi als Isoliermittel aufgebaute gasdichte Stromdurchführung. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Berlin.

Kl. 112, Nr. 252436. 25. V. 45. Verfahren zur Herstellung von Selen-Gleichrichterscheiben. Patentverwertungs-GmbH. «Hermes», Berlin.

Kl. 112, Nr. 252437. 26. V. 45. Verfahren zur künstlichen Alterung von Selengleichrichtern. Patentverwertungs-GmbH. «Hermes», Berlin.

Kl. 117 a, Nr. 252454. 26. V. 45. Feuerlöschanlage für geschlossene Räume mit Klimatisierungseinrichtung. Albiswerk Zürich AG., Zürich.

Zusatzpatente

Kl. 37 a, Nr. 252479 (247442). 7. V. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen gelben Azofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 8. V. 44.

Kl. 116 h, Nr. 252484—85 (246555). 4. I. 46. Verfahren zur Herstellung eines Gallensäurederivates. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Großbritannien, 24. I. 45.

Kl. 116 h, Nr. 252486 (246834). 26. VII. 45. Verfahren zur Darstellung des N,N-Diphenylcarbaminsäureesters des 3-Oxy-1-methyl-pyridiniummethylsulfates. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. A. EBERT

Korrigenda

Im Referat 661.727 (Gewinnung von 2-Methylfuran . . . , *Chimia* 2, 166, 1948) ist vor die Isoprenformel $\text{—H}_2\text{O}$ (anstatt H_2O) zu setzen. — Im Referat 667.47 (Nylon aus Furfural, *Chimia* 2, 167, 1948) ist die DK-Zahl 667.47 zu ersetzen durch 677.47.

CH. SCHWEIZER

Les produits à odeur musquée et l'évolution de la chimie mégacyclique¹

Par MAX STOLL

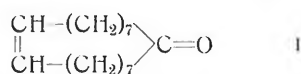
(De la maison Firmenich et Cie, Succ. de Chuit, Naei et Cie, Genève)

Le parfum à la fois doux et excitant du musc a été de tout temps l'un des plus recherchés. En Orient, on employait en outre le musc en pharmacie comme aphrodisiaque et parfois même pour provoquer des avortements. De nos jours, on l'utilise en parfumerie non seulement pour son odeur propre, mais encore comme diffuseur et fixateur d'autres parfums.

Le musc est un produit de sécrétion glandulaire. Le musc du commerce est le contenu séché de la glande à parfum du chevroton porte-musc (*moschus moschiferus*) de l'Asie centrale. Cette glande se trouve à proximité des glandes sexuelles et ne se développe que chez le mâle adulte. La fonction du musc semble être la signalisation des bêtes mâles aux bêtes femelles. Le chevroton porte-musc est une bête solitaire et farouche dont la chasse est très difficile. La poche d'une bête livre entre 14 et 50 g. de musc séché, d'où le prix très élevé de celui-ci.

Un second produit à odeur musquée est également connu de longue date. C'est la civette, sécrétion glandulaire d'un chat élevé en Abyssinie, la *viverra civetta*. Elle peut être obtenue par curetage, sans abatage de l'animal, d'où son prix plus modeste. Aussi est-ce par la civette qu'ont débuté les recherches sur les produits musqués.

Le produit le plus important de la civette au point de vue olfactif est la civettone, dont la constitution a été déterminée en 1924 par RUZICKA². C'est une cycloheptadécène-9,10-one-1 cis³ (I). Ce fut le pre-



mier mégacycle connu. La civette en contient environ 3 à 4%. A côté de la civettone, la civette contient encore jusqu'à 10% de civettol⁴, l'alcool correspondant à la civettone, qui est inodore.

Le principe odorant du musc est la muscone; il en contient environ 1,4%, ce qui porterait le prix de la muscone naturelle à fr. s. 200 000.— le kilo.

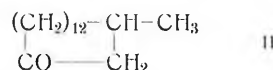
¹ Conférence tenue à l'occasion du congrès de l'association française pour l'avancement des sciences à Genève le 13 juillet 1948.

² Helv. Chim. Acta **9**, 230 (1926).

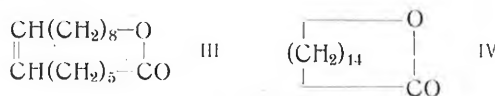
³ STOLL et HULSTRAMP, Helv. Chim. Acta **31**, 543 (1948).

⁴ L. RUZICKA, H. SCHINZ et C. F. SEIDEL, Helv. Chim. Acta **10**, 704 (1927).

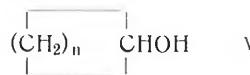
Sa constitution fut également établie par RUZICKA, en 1926⁵. C'est une β -méthylcyclopentadécaneone (II).



Mais les produits mégacycliques à odeur musquée ne se trouvent pas que dans le règne animal. En 1927, KERSCHBAUM⁶ découvrit dans l'huile des semences d'ambrette — *hibiscus abelmoschus* — une lactone qu'il identifia comme étant une hexadécène-7,8-olide (III), à laquelle il donna le nom d'ambrettolide. Cette lactone possède également une odeur de musc très fine. La même année, le même auteur trouva dans l'huile des semences d'angélique une seconde lactone mégacyclique, la lactone d'angélique, qui n'était rien d'autre que de la pentadécaneolide (IV).



En 1942, STEVENS⁷ découvrit la source la plus abondante de produits mégacycliques dans les glandes à parfum du rat musqué d'Amérique, *ondatra zibethicus rivalicicus*. Ce rat, qui est très répandu, est chassé pour sa fourrure; la glande d'un animal contient environ 1 g. de produit. D'après STEVENS, il s'agit de toute une série de cyclopolyméthylène-alcools ($n = 12, 14, 16, 18$) (V), accompagnés de tra-



ces de polyméthylène-cétones; le cycle heptadécannique est prépondérant. Les alcools mégacycliques étant sans odeur, le produit retiré des glandes du rat musqué est peu odorant.

Tout récemment, en 1944, PRELOG et RUZICKA⁸ découvrirent un produit non mégacyclique de provenance animale qui possède également une odeur musquée: l'androsténol contenu dans les testicules

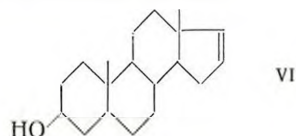
⁵ Helv. Chim. Acta **9**, 1008 (1926).

⁶ Ber. dtshl. chem. Ges. **60**, 902 (1927).

⁷ STEVENS et ERICKSON, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 144 (1942), **67**, 907 (1945).

⁸ Helv. Chim. Acta **27**, 61, 66 (1944).

du porc (VI). Il ne s'agit naturellement pas d'une odeur musquée pure, mais seulement approchante, ayant une note de femelle en rut.



Cette odeur musquée de l'androstérol, proche parent de l'androstérone, l'hormone sexuelle mâle, n'est pas sans intérêt, surtout depuis que GUILLOT⁹ et LE MAGNEN¹⁰ ont prouvé que les produits musqués mégacycliques (lactone d'angélique) sont perçus beaucoup plus fortement par les femmes que par les hommes. D'après ces auteurs, l'intensité de la perception varierait même avec le cycle génital de la femme. D'intéressantes recherches biologiques semblent pouvoir s'amorcer ici.

Je passe sous silence les autres sources de produits musqués¹¹, elles sont peu importantes.

La découverte des différents produits mégacycliques a naturellement fortement stimulé les essais en vue de leur préparation, soit par transformation de produits naturels bon marché, soit par synthèse. Comme produits naturels, il n'y a guère que le civetol et les alcools du rat musqué qui entrent en ligne de compte. Par oxydation chromique¹², ces alcools se transforment facilement en cétones correspondantes.

Malheureusement, dans le mélange de cétones qu'on tire ainsi du rat musqué, la dihydrocivettone est largement prédominante. Or, la dihydrocivettone sent environ dix fois moins fort que la civettone cis, de sorte que l'exploitation du rat musqué¹³ n'est pas très intéressante comparée aux dernières possibilités de préparation synthétique des produits mégacycliques.

Au moment où RUZICKA établit la constitution de la civettone, il n'existait aucune méthode de préparation de substances mégacycliques ni aucune étude systématique du problème de la cyclisation. A l'heure actuelle, nos connaissances sont suffisantes pour permettre de formuler une vue d'ensemble du problème. C'est ce que nous allons tenter de faire sommairement.

Les méthodes de cyclisation sont de deux types : d'une part, les cyclisations directes en solution fortement diluée; d'autre part, les cyclisations par dépolymérisation dans un milieu non dilué.

⁹ C. R. Acad. Sci. **226**, 1472 (1948).

¹⁰ C. R. Acad. Sci. **226**, 694 (1948).

¹¹ P. ex. les bézoaires, concrétions intestinales de chèvres, contenant de la muscone. R. SALQUES, Industrie de la Parfumerie **2**, 378 (1947).

¹² RUZICKA, SCHINZ et SEIDEL, Helv. Chim. Acta **10**, 705 (1927).

¹³ U.S.A. Pat. 2 364 041.

Considérons d'abord le premier type. Pour cycliser une chaîne aliphatique, il est indispensable que les deux bouts de la chaîne portent des groupes fonctionnels *a* et *b* susceptibles d'opérer la condensation intramoléculaire.

Cyclisation en solution diluée *a* et *b* groupes fonctionnels

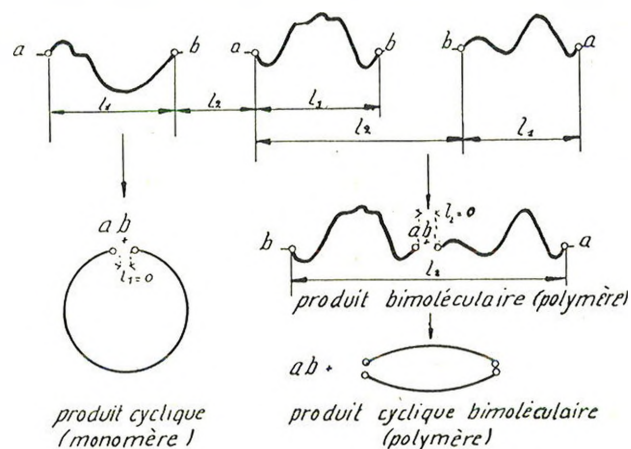


Fig. 1

Mais la proximité de groupes fonctionnels *a* et *b* appartenant à des molécules différentes entraîne nécessairement aussi une condensation intermoléculaire. Toute cyclisation est donc invariablement accompagnée d'une condensation polymoléculaire, tout comme chaque condensation polymoléculaire est, théoriquement du moins, accompagnée d'une cyclisation. Les produits de condensation bimoléculaire peuvent à leur tour se cycliser en produit cyclique bimoléculaire. Pour simplifier, nous nommerons produits de polymérisation les produits bimoléculaires, cyclisés ou non.

Pour bien comprendre le phénomène de la cyclisation, il faut se représenter les molécules douées d'un double mouvement : d'une part, elles se déplacent continuellement les unes par rapport aux autres; d'autre part, elles possèdent une mobilité interne du fait que les atomes de carbone peuvent exécuter des mouvements de rotation autour de la valence qui les relie à un atome voisin. Il en résulte que les deux distances intramoléculaire l_1 et intermoléculaire l_2 varient à chaque instant. Pour qu'il y ait cyclisation et non polymérisation, il faut que la distance intramoléculaire l_1 devienne nulle avant la distance intermoléculaire l_2 et c'est le rapport entre les variations de ces deux distances qui détermine le rendement en produit cyclique et en produit polymère.

Les distances intermoléculaires l_2 et leurs variations sont fonction de la concentration du produit à

cycliser et peuvent par conséquent se régler. Les distances intramoléculaires l_1 , par contre, sont déterminées uniquement¹⁴ par la structure spatiale de la molécule. Cette structure dépend naturellement en premier lieu du nombre d'atomes de la chaîne à cycliser; en second lieu, elle dépend de l'arrangement tétraédrique des valences de l'atome de carbone.

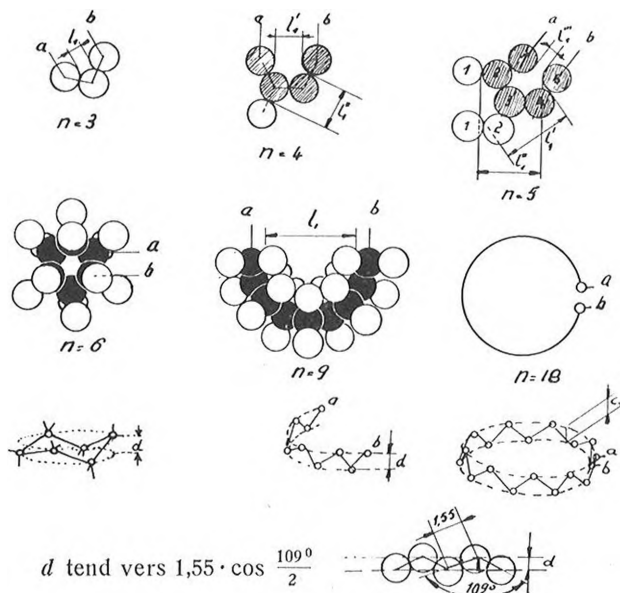


Fig. 2

Ainsi, dans les cycles à 3 et 4 atomes de carbone, l'angle tétraédrique doit être modifié pour réduire la distance l_1 à zéro; d'où une cyclisation plus difficile. Pour le cycle à 5 atomes de carbone, l_1 varie entre deux limites l_1' et l_1'' . Mais grâce à l'arrangement tétraédrique des valences l_1''' est presque nul de sorte que les mouvements de rotation intramoléculaire amènent la molécule dans la position cyclique sans la moindre difficulté. Aussi le cycle pentanique est-il de tous les cycles celui qui se forme le plus facilement. Pour les cycles de 8 à 14 chaînons par contre, l'arrangement tétraédrique intervient de manière défavorable. Pour en expliquer la raison, deux hypothèses s'affrontent. Selon l'une¹⁵, la difficulté est due à un effet statistique du nombre d'atomes de carbone liés entre eux par des valences formant un angle de 109° . Mais à ma connaissance, les auteurs de cette hypothèse n'ont pas encore établi de statistique pertinente. Selon l'autre¹⁶, qui me paraît pour le moment plus satisfai-

sante, ce sont les forces réglant les distances intermoléculaires qui provoquent une sorte de résistance stérique intramoléculaire au moment de la cyclisation. Voici comment: Toute chaîne aliphatique occupe un volume qui peut être représenté par des groupes CH_2 dont on agrandit légèrement le volume des atomes d'hydrogène pour tenir compte de la vibration de la molécule. Le volume des groupes CH_2 représente l'espace moyen occupé par une chaîne à l'état liquide. Les chaînes de 6 atomes de carbone et moins peuvent se placer en position cyclique sans être gênées par l'espace qu'occupent les atomes d'H; les atomes de carbone se groupent au centre et les atomes d'H se placent autour d'eux. Lorsque la chaîne devient plus longue, les atomes de carbone sont obligés de se placer alternativement dans deux plans parallèles pour que la molécule prenne la forme cyclique. (La distance entre ces 2 plans tend vers $1,55 \text{ \AA} \cdot \cos \frac{109}{2}$.) Il en résulte que peu à peu la moitié des atomes d'H doit se placer à l'intérieur du cycle, empêchant les deux bouts de la chaîne de se rapprocher. Dès que la chaîne devient suffisamment longue, l'espace intracyclique devient assez grand pour recevoir les atomes d'H sans difficulté, et la cyclisation se fait plus facilement. Il n'y a donc que les cycles moyens pour lesquels une énergie supplémentaire soit nécessaire; en l'absence de celle-ci, la vitesse de cyclisation est réduite.

Il n'est pas exclu que les deux hypothèses que nous venons d'exposer soient les deux faces d'une seule et même réalité. Quoiqu'il en soit, on a essayé de préciser les faits par l'étude de la cinétique de la cyclisation.

La cyclisation étant une réaction monomoléculaire, sa vitesse a pour valeur

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (1)$$

Pour un genre de réaction donné¹⁷, la constante de vitesse k_1 étant proportionnelle au nombre de prises de position cyclique suivies de cyclisation, elle est une mesure des effets stériques dont je viens de parler. A cause de la réaction bimoléculaire inévitable et d'autres réactions perturbatrices, il n'a toutefois pas encore été possible de la mesurer d'une façon précise. Les déterminations dont nous disposons jusqu'à présent sont toutes des approximations plus ou moins exactes. Pour obvier à ce défaut on a adopté une autre mesure de la facilité de cyclisation; on l'a comparée à la vitesse de la réaction bimoléculaire. Cette dernière a pour expression

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad (2)$$

¹⁷ k_1 étant dépendant du genre de réaction (dissolvant, etc.).

¹⁴ La question du dissolvant mise à part.

¹⁵ SALOMON, Trans. Faraday Soc. **32**, 153 (1936).

¹⁶ STOLL et STOLL-COMTE, Helv. Chim. Acta **13**, 1192 (1930); CAROTHERS et HILL, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 5047 (1933); ZIEGLER et HOLL, Liebigs Ann. Chem. **528**, 143 (1937).

Désignons par C la concentration qui donne aux deux réactions exactement la même vitesse, en d'autres termes, la concentration qui permet la formation d'autant de produit monomère que de produit bimoléculaire, cyclique ou non (polymère). On aura

$$k_1 C = k_2 C^2 \quad (3)$$

d'où l'on tire

$$C = \frac{k_1}{k_2} \quad (4)$$

C est la constante de cyclisation¹⁸. Elle est spécifique de chaque molécule cyclisable et varie avec la température et le genre de la réaction (dissolvant¹⁹, etc.). Elle permet de calculer le rendement en produit cyclique M , selon la formule

$$M = \frac{C}{C + c} \quad (5)$$

où c est une concentration stationnaire quelconque.

La formule (5) est l'expression mathématique du principe de dilution, la loi la plus importante de la cyclisation. Si $c = C$, $M = 0,5$ (50 %) : il se formera autant de produit cyclique que de produit polymère. Si $c \rightarrow 0$, $M \rightarrow 1$ (100 %). Si $c < C$, $M > 0,5$.

On peut donc toujours trouver une concentration c permettant d'obtenir un bon rendement en produit cyclique, à condition toutefois que la réaction ne soit pas gênée par les réactions secondaires qui ont tendance à prendre de l'importance lorsque c atteint des valeurs très faibles.

Si dans une cyclisation, on introduit le produit en une fois, la concentration diminue d'une valeur initiale c_0 à 0; le rendement M monte de M_0 à 1. Autrement dit, il est meilleur à la fin de la réaction qu'au début.

Si on introduit le produit d'une manière continue et avec une vitesse constante $\frac{dc}{dt} = I$, il s'établit une concentration stationnaire c_x qui détermine le rendement M . Cette concentration sera atteinte lorsque la vitesse d'introduction I sera égale à la vitesse de consommation du produit initial par les réactions mono- et bimoléculaires. Cette vitesse de consommation étant donnée par l'équation

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c + k_2 c^2,$$

on aura

$$I = k_1 c_x + k_2 c_x^2 \quad (6)$$

d'où l'on tire, en remplaçant $\frac{k_1}{k_2}$ par C

$$c_x = \frac{C}{2} + \sqrt{\frac{C^2}{4} + \frac{I}{k_2}} \quad (7)$$

En remplaçant dans l'équation (5) c par c_x (7), on obtient

$$M = \frac{C}{\frac{C}{2} + \sqrt{\frac{C^2}{4} + \frac{I}{k_2}}} \quad (8)$$

d'où l'on tire la vitesse de réaction

$$k_1 C = k_2 C^2 = \frac{I M^2}{1-M} \quad (9)$$

C'est la vitesse égale qu'ont la réaction de cyclisation et la réaction bimoléculaire lorsque la concentration a pour valeur C . $k_1 C$ est une valeur caractéristique de chaque cyclisation et dépend du genre de la réaction (réactifs, dissolvant), de la température, etc. Elle permet de comparer différentes méthodes de cyclisation à l'aide de la vitesse d'introduction et du rendement.

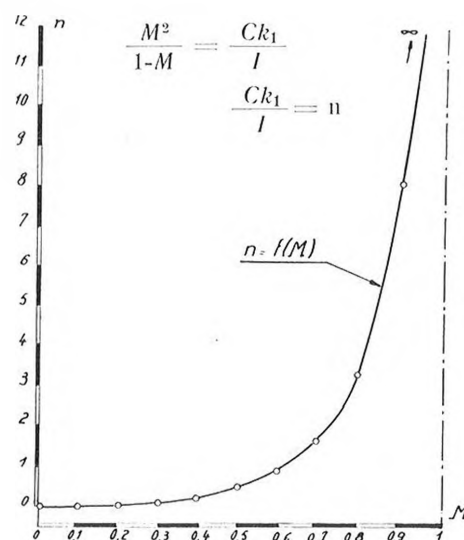


Fig. 3

Si on porte en ordonnée le rapport $\frac{k_1 C}{I} = n$ et en abscisse le rendement M on obtient une courbe qui représente le rendement M en fonction de la vitesse d'introduction I , $k_1 C$ étant constant pour une cyclisation donnée.

$$\text{Si } \frac{k_1 C}{I} = 0,5, \quad M = 0,5 \quad (50 \%)$$

$$\text{Si } \frac{k_1 C}{I} \rightarrow \infty, \quad M \rightarrow 1$$

$$\text{Si } \frac{k_1 C}{I} \rightarrow 0, \quad M \rightarrow 0$$

Pour que I puisse atteindre des valeurs raisonnables, il faut que $k_1 C$ soit suffisamment grand.

La constante de cyclisation C peut être calculée en intégrant l'équation (5). On trouve

$$I_g \left(1 + \frac{C}{c_0}\right) = \frac{Y \cdot \frac{C}{c_0}}{1 + Y} \quad (10)$$

¹⁸ STOLL et collaborateurs, Helv. Chim. Acta 17, 1292 (1934), 18, 1087 (1935), 19, 1079 (1936); SALOMON, l. c. p. 168.

¹⁹ SALOMON, Helv. Chim. Acta 16, 1368 (1933).

dans laquelle Y représente le rapport entre la quantité de produit cyclique monomère et la quantité de produit polymère, cyclique ou non. La concentration initiale est c_0 et la concentration finale 0. Cette formule est exacte à condition que le produit de réaction bimoléculaire ne réagisse pas avec le produit initial. Dans la pratique, cette condition n'est jamais absolument remplie, mais l'erreur qui en résulte est négligeable, car le produit bimoléculaire réagit surtout avec lui-même et très peu avec le produit initial.

Les premières déterminations de la constante k_1 ²⁰ ont été faites avec les ω -bromamines. La constante C a été déterminée par la lactonisation catalysée des ω -hydroxyacides²¹.

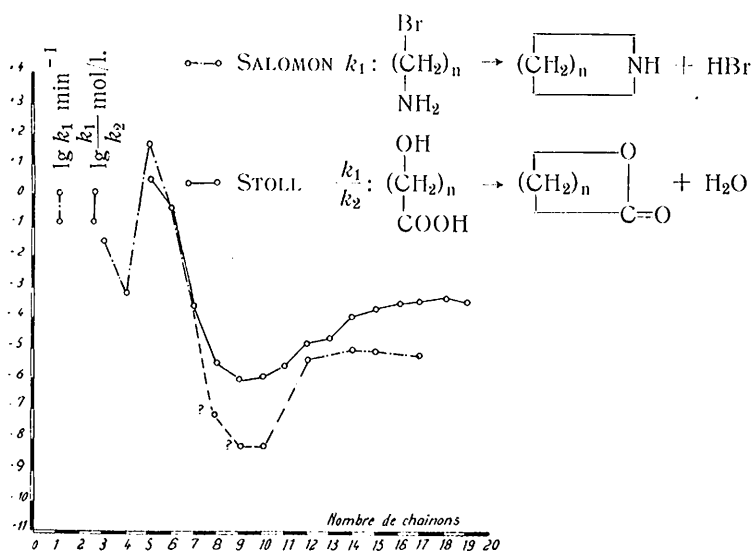


Fig. 4

Les valeurs obtenues donnent le graphique ci-dessus. En portant en ordonnée les $\lg k_1$ (temp. = 73°) et en abscisse le nombre de chaînons du produit cyclisé, on obtient une série de points qui, reliés, donnent une ligne brisée. Cette ligne est la courbe de la facilité de cyclisation des diverses chaînes en fonction de leur longueur. Elle montre, par exemple, que la formation des cycles à 3 ou 4 chaînons est 1000 à 100 000 fois plus difficile que celle du cycle pentanique, à cause de la déformation de l'angle de valence qu'elle nécessite. Lorsque la longueur de la chaîne atteint les 15 à 17 chaînons des produits musqués, la cyclisation est 10 millions de fois plus difficile que celle du cycle pentanique, et les cycles moyens, ceux de 8 à 12 chaînons, se forment encore 1000 fois plus difficilement que les

²⁰ SALOMON, l. c.

²¹ Pour éviter la réaction réversible éventuelle et les possibilités de polymérisation du produit cyclique, on peut se servir de la méthode de lactonisation décrite par STOLL, Helv. Chim. Acta 30, 1393 (1947).

grands cycles, c.-à.-d. 10^{10} fois plus difficilement que le cycle pentanique.

Si l'on porte en ordonnée C au lieu de k_1 , on obtient une courbe qui suit le même mouvement que celle de k_1 , mais avec des fluctuations moins prononcées, du fait que k_2 est une valeur décroissante.

Passons maintenant au second type de cyclisation dont nous avons parlé au début, la cyclisation par dépolymérisation en milieu non dilué.

Il semble à première vue incompréhensible que l'on puisse effectuer une cyclisation en milieu concentré, après ce que nous avons dit du rôle primordial de la dilution. Disons tout de suite que, d'une part, la cyclisation par dépolymérisation n'est possible qu'avec des produits polymères dont la molécule est composée de chaînes aliphatiques reliées entre elles par des groupes fonctionnels à liaison facilement échangeable (par exemple des groupes esters); d'autre part, qu'elle a lieu à des températures de réaction au-dessus de 250°. A moins de se combiner à une seconde réaction, la cyclisation du second type mène exclusivement²² à des produits hétérocycliques.

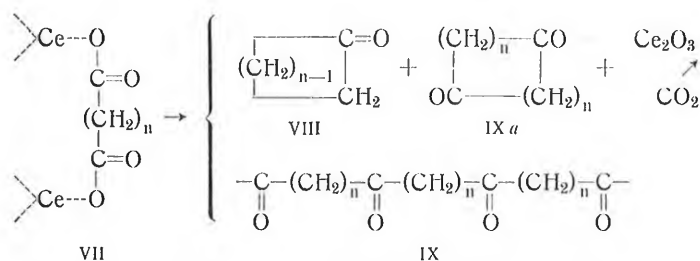
A des températures supérieures à 250°, les mouvements thermiques de la molécule sont suffisamment puissants pour recroqueviller la molécule polymère de telle façon qu'il y ait par ci, par là, formation de boucles faites d'une seule chaîne. Ces boucles ne sont pas encore fermées mais comme un catalyseur provoque en même temps l'échange continu des liaisons entre les groupes fonctionnels, il arrive qu'elles se ferment de temps à autre, formant ainsi du produit cyclique. Il s'établit donc un équilibre entre très peu de produit cyclique et beaucoup de produit polymère. Du fait que la réaction a lieu dans le vide, les molécules cyclisées arrivent à s'échapper au fur et à mesure de leur formation, ce qui rompt l'équilibre en faveur de la formation de produit cyclique. Ce processus permet une transformation plus ou moins complète du produit polymère en produit cyclique. La vitesse de la réaction reste cependant faible²³, puisque le nombre des boucles qui se trouvent à chaque instant dans le milieu réactionnel est très petit. Il va sans dire que

²² Les constatations de CAROTHERS et HILL, J. Amer. Chem. Soc. 55, 5045 (1933), et de BLOMQUIST et SPENCER, J. Amer. Chem. Soc. 70, 30 (1948), peuvent être expliquées autrement que le font ces auteurs.

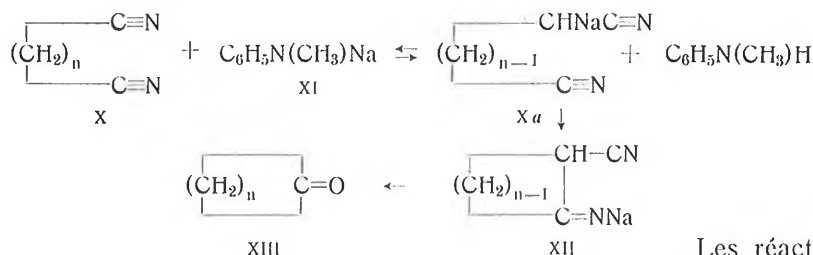
²³ En remplaçant les estolides par des esters d'alcools polyvalents C. COLLAUD a réussi à faciliter la formation des boucles et par là la vitesse de cyclisation à 200°. Helv. Chim. Acta 25, 967 (1942).

l'accessibilité des différentes grandeurs de cycles est la même que pour la cyclisation directe.

Abordons maintenant l'évolution des méthodes de cyclisation dans la pratique. La première méthode de cyclisation de produits mégacycliques fut celle employée par RUZICKA²⁴. Elle consiste à décomposer des sels formés d'acides dibasiques et de métaux tri- et tétravalents (VII) (cérium, terres rares) par la chaleur, en un mélange de polyméthylène-cétones cycliques (VIII) et de polycétones aliphatiques (IX). Le fait que cette cyclisation a lieu au-dessus de 300° et en milieu concentré montre qu'elle appartient, dans sa première phase, au second type²⁵. La phase de dépolymérisation est suivie d'une réaction de condensation conduisant à la formation du produit isocyclique. L'échange des liaisons entre les groupes fonctionnels n'est possible que jusqu'au moment où les groupes carboxyles se transforment en groupes cétoniques. A ce moment, l'équilibre entre les formes cyclique et polymère est fixé définitivement et le rendement en produit cyclique déterminé par le nombre de chaînes en position cyclique. Ce nombre étant forcément très petit, le rendement est également très petit; il ne dépasse guère 5 à 6% pour les cycles ayant 15 à 17 chaînons et les cycles moyens ne sont pratiquement pas accessibles par cette méthode.



En 1933, ZIEGLER²⁶ réussit à élaborer une autre méthode de cyclisation, appartenant celle-ci au premier type. Elle était basée sur la condensation intramoléculaire des polyméthylène-dinitriles (X) à l'aide d'un réactif spécial, la méthylaniline sodée (XI). En introduisant les dinitriles en solution extrêmement diluée dans la solution du réactif, l'au-



²⁴ Helv. Chim. Acta 9, 249 (1926).

²⁵ STOLL et ROUVÉ, Helv. Chim. Acta 27, 801 (1944).

²⁶ Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933), 528, 114 (1937).

teur réussit à préparer toute une série de cétones cycliques (XII). Ces cétones se transforment facilement en cétones cycliques (XIII) par hydrolyse acide.

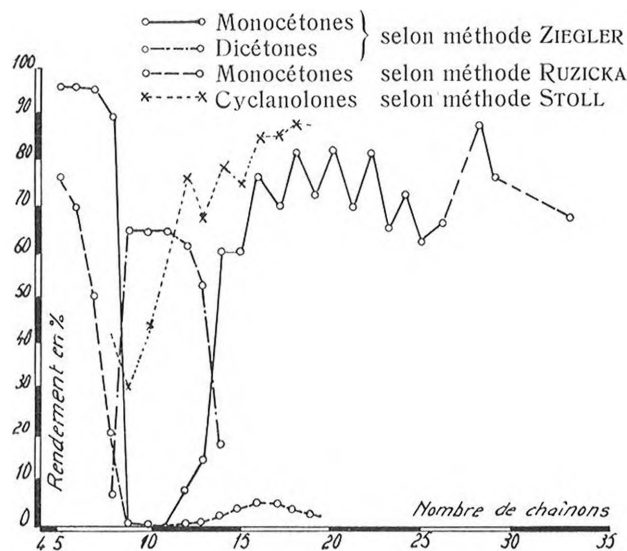


Fig. 5

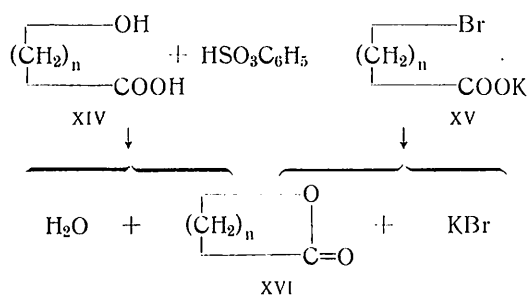
La réaction de ZIEGLER permet pour la première fois de vérifier exactement la loi de la dilution déjà énoncée par RUGGLI en 1912, et de préparer des produits isocycliques avec un excellent rendement. Pour les cycles de 15 à 17 chaînons, celui-ci dépassa 70%.

Par contre, pas plus que la méthode de RUZICKA, celle de ZIEGLER ne permet de préparer les cycles moyens avec des rendements passables. A la place de ces cycles, il se formait régulièrement — et avec de bons rendements — le cycle deux fois plus grand. On sait aujourd'hui qu'il s'agit là d'une impossibilité pratique, non théorique. Le calcul montre que la réaction de ZIEGLER permettrait d'obtenir les cycles moyens avec de bons rendements si l'on introduisait le produit avec une lenteur telle que la réaction dure cinq ans.

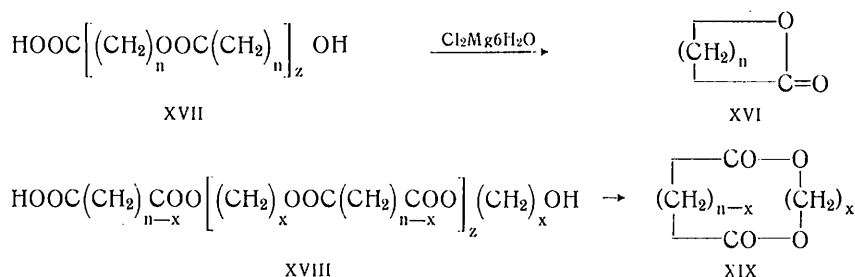
La courbe de ZIEGLER (Fig. 5) montre deux minima, l'un très prononcé, l'autre moins. On suppose que le second est dû à un effet statistique du nombre de chaînons conjugué avec l'effet du dissolvant, tandis que le premier résulte à la fois d'un effet statistique et de la résistance stérique due au volume des atomes d'hydrogène.

Les réactions les plus simples sont en général celles qui s'adaptent le mieux aux conditions de la cyclisation, quel que soit le type de celle-ci. C'est ainsi que l'estérification interne d'un hydroxyacide

α, ω (XIV)²⁷ ou d'un sel potassique d'un ω -bromoacide²⁸ (XV) a permis de préparer des lactones mégacycliques (XVI) avec d'excellents rendements. J'ai déjà mentionné que c'est cette réaction qui a servi à déterminer la constante de cyclisation C.

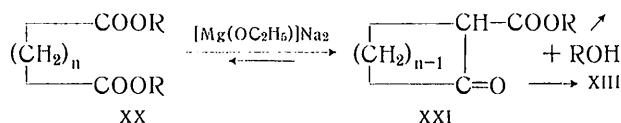


Dans les cyclisations du second type étudiées par CAROTHERS, ce sont également les transestérifications qui donnent les meilleurs résultats. Ainsi, l'estolide de l' ω -hydroxypentadécanoïque (XVII) ($n=14$) donne avec du $\text{Cl}_2\text{Mg}6\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur et au-dessus de 270° , 70% de pentadécanolide (XVI)²⁹.



De même, les polyesters (XVIII)³⁰ donnent facilement des diesters (XIX). Malheureusement, ces méthodes de cyclisation simples conduisent à des produits hétérocycliques, tandis que les réactions de condensation qui pourraient donner des produits isocycliques sont le plus souvent ou trop lentes, ou trop compliquées pour être utilisées en très grande dilution. En effet, dès que la dilution devient extrême, les réactions secondaires gagnent en importance par rapport à la réaction principale. Par extrême, les réactions secondaires gagnent en importance et on obtient des polyméthylène-dicarboniques (XX) selon DIECK-

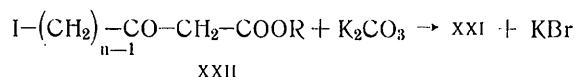
MANN (XXI) est parfaitement possible³¹, contrairement à ce que pensait ZIEGLER³², à condition d'enlever continuellement l'alcool formé; mais cette réaction est si lente que même avec des réactifs so-



lubles, tels que l'éthylate de magnésium sodé, la cyclisation dure plusieurs jours. La grande dilution, la longue durée, font que malgré toutes les précautions, une bonne partie de l'ester est partiellement saponifiée avant d'avoir réagi, de sorte que le rendement en cétone mégacyclique ne dépasse guère 20% (XIII) (pour $n=14$).

La cyclisation proposée par HUNSDIECKER est également une réaction extrêmement lente, même si l'on utilise les produits iodés à la place des produits bromés. Elle est basée sur la condensation d'un iodure avec un β -cétol (XXII) en solution d'éthyle-méthyle cétone fortement diluée et en présence d'un très grand excès de carbonate de po-

tassium anhydre. Pour des raisons encore inconnues, le dissolvant en question semble empêcher toute saponification secondaire si bien que cette méthode donne malgré tout de très bons rendements.



Dans d'autres cas, c'est le produit de la cyclisation qui n'est pas stable, c.-à.-d. qui continue à réagir avec le produit initial. Telle est la condensation interne en milieu acide d'acétals de polyméthylène-dialdéhydes α, ω (XXIII)³⁴ qui n'aboutit qu'à 30% de produit cyclique XXIV ($n=15$ et 17). Le reste du produit initial donne des polymères par l'intermédiaire du produit de condensation (XXIV).

²⁷ STOLL et ROUVÉ, *Helv. Chim. Acta* **17**, 1283 (1934).

²⁸ STOLL, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1393 (1947). Brevet suisse 175 340, *Firmenich et Cie*.

²⁹ SPANAGEL et CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 654 (1936).

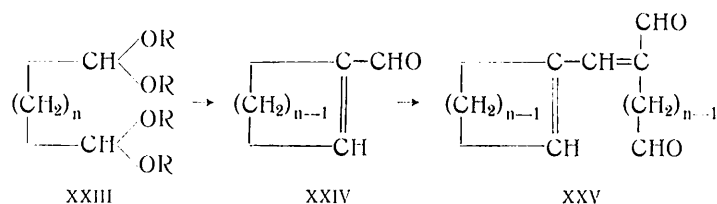
³⁰ HILL et CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 5031 (1933); SPANAGEL et CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 654 (1936); U.S.A. Pat. 2 110 499, *E. I. Du Pont de Nemours*.

³¹ STOLL. Résultats non encore publiés.

³² Liebigs Ann. Chem. **504**, 96 (1933).

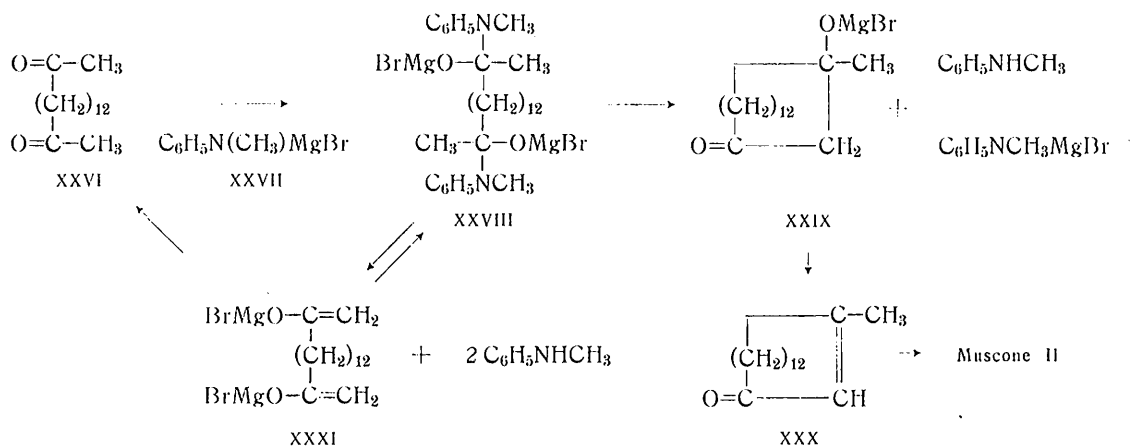
³³ Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1190 (1942).

³⁴ STOLL et ROUVÉ, *Helv. Chim. Acta* **20**, 525 (1937).



Il arrive aussi que l'insolubilité d'un produit secondaire gêne la cyclisation. En traitant par exemple l' α, ω -diacétyl-dodécaméthylène (XXVI) en solution très diluée avec le bromomagnésien de la mé-

thylaniline (XXVII)³⁵, on obtient un produit d'addition (XXVIII) qui donne, par élimination de la méthylaniline, le produit de condensation (XXIX). Par déshydratation, ce dernier donne la muscénone (XXX) facilement transformable en muscone II. Le produit d'addition (XXVIII) est en équilibre avec le bromomagnésien du diénolate (XXXI) du produit initial; ce diénolate étant insoluble, l'équilibre est rompu et une grande partie du produit initial est soustraite à la réaction normale.

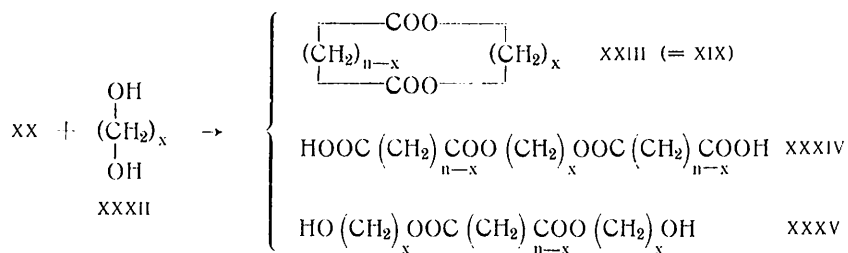


thylaniline (XXVII)³⁵, on obtient un produit d'addition (XXVIII) qui donne, par élimination de la méthylaniline, le produit de condensation (XXIX). Par déshydratation, ce dernier donne la muscénone (XXX) facilement transformable en muscone II. Le produit d'addition (XXVIII) est en équilibre avec le bromomagnésien du diénolate (XXXI) du produit initial; ce diénolate étant insoluble, l'équilibre est rompu et une grande partie du produit initial est soustraite à la réaction normale.

Si le produit initial prend naissance au cours d'une réaction bimoléculaire précédant la cyclisation, la grande dilution ne peut pas déployer tout son effet parce qu'une grande partie des produits de la réaction bimoléculaire continue à réagir bimoléculairement au lieu de se cycliser.

Ainsi la cyclisation d'un acide dibasique (XX) en mélange avec un glycol (XXXII) donne des rende-

ments en produit cyclique (XXXIII) ne dépassant guère 50% même en très grande dilution³⁶. Ceci parce que les produits de réaction intermédiaires (XXXIV et XXXV) ne sont pas cyclisables.



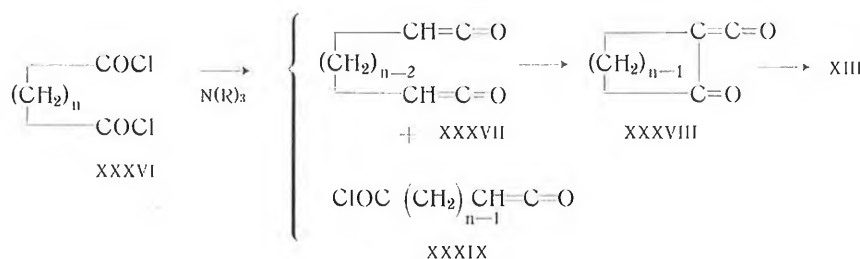
³⁵ STOLL et ROUVÉ, *Helv. Chim. Acta* **30**, 2019 (1947).

³⁶ STOLL et ROUVÉ, *Helv. Chim. Acta* **19**, 253 (1936).

³⁷ J. Amer. Chem. Soc. **70**, 30 (1948).

³⁸ Les auteurs utilisent 3 à 4 fois la quantité théorique, ce qui est peu pour une réaction en grande dilution.

A l'heure actuelle, une seule réaction de condensation permet la préparation rapide des produits iso-mégacycliques avec d'excellents rendements. C'est la méthode de condensation acyloïnique de BOUVEAULT. Dans la série aliphatique, elle a été mise au point par HANSLEY³⁹ qui a également tenté les premiers essais en vue de son application aux diesters des polyméthylène-dioïques (XL)⁴⁰.



Cette condensation consiste dans l'action de 4 atomes de sodium finement pulvérisés et fondus sur une molécule de diester. Elle aboutit à un énolate sodé (XLI) et deux molécules d'alcoolate de sodium. Par hydrolyse, l'énolate se transforme en une cyclanolone (XLII). HANSLEY avait surtout étudié cette réaction en vue de la préparation de nouveaux produits polymères. Or, cette réaction est précisément l'une des rares qui, si l'on opère en continu, donne plus facilement du produit cyclique que du produit polymère, grâce à sa très grande vitesse. Cette vitesse est telle, que la réaction de DIECKMANN (CLAISEN) mentionnée tout à l'heure, n'entre pas en ligne de compte⁴¹ (voir tableau 1).

Tableau 1

Genre de réaction	Temp.	$I \cdot 10^9$ g. mol l. sec.	M	$k_1 C \cdot 10^7$
HO(CH ₂) ₁₄ COOH 0,29 ^{0/100} Catalys.	81°	7,1	0,94	1,0
HO(CH ₂) ₁₄ COOH 0,55 ^{0/100} Catalys.	110°	64	0,90	5,2
Br(CH ₂) ₁₄ COOK	80°	180	0,85	8,6
N=C(CH ₂) ₁₄ C=N C ₆ H ₅ N(Na)CH ₃	36°	250	0,77	6,4
(CH ₂) ₁₅ COCHKCOOC ₂ H ₅	80°	7,5	0,86	0,4
C ₂ H ₅ OOC(CH ₂) ₁₄ COOC ₂ H ₅ DIECKMANN	81°	85	0,22	0,05
C ₂ H ₅ OOC(CH ₂) ₁₄ COOC ₂ H ₅ + 4 Na	136°	5300	0,84	2400

I = vitesse d'introduction en g. mol/l. sec.

M = rendement (1 = 100%).

³⁹ J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2303 (1935).

⁴⁰ U.S.A. Pat. 2 228 268.

⁴¹ STOLL et HULSTKAMP, Helv. Chim. Acta **30**, 1816 (1947); PRELOG et collaborateurs, Helv. Chim. Acta 1741 (1947).

Comme la réaction de BOUVEAULT est une réaction hétérogène, sa vitesse dépend aussi naturellement de l'étendue de la surface du sodium, c.-à.-d. de sa dispersion. Pour juger de la supériorité de cette méthode de cyclisation, on peut comparer sa vitesse à celle des autres au moyen de la formule développée plus haut

$$k_1 C = \frac{I M^2}{1-M} \quad (9)$$

Cette comparaison montre (tableau 1) que la cyclisation acyloïnique est environ 300 fois plus rapide que la plus rapide des autres cyclisations. C'est la raison pour laquelle on obtient par cette méthode, pour les produits musqués, des rendements dépassant 80 %, même en maintenant une vitesse d'introduction de 100 g. de produit par litre et par heure. Les cycles moyens se préparent avec des rendements allant jusqu'à 40 %⁴² (fig. 5).

Les différentes méthodes que nous venons d'exposer ont permis de synthétiser toute une série de produits mégacycliques contenant les groupes osmophores les plus variés. Parmi ces produits, seuls ceux qui contiennent 15 à 17 atomes dans le cycle possèdent une odeur musquée prononcée. Et parmi ceux-ci, les produits naturels⁴³, y compris la cyclopentadécane, se distinguent nettement par leur supériorité au point de vue odeur, diffusion et probablement perceptibilité différenciée suivant le sexe. Aussi l'industrie genevoise a-t-elle concentré tous ses efforts sur la synthèse de ces produits.

Il est facile de réduire les cyclanolones (XLII) par le Zn et l'HCl en cyclanones (XIII), ou de les déshydrater sur l'Al₂O₃ en cyclénones (XLIII)⁴⁴.

La cyclopentadécénone (n=14) étant ainsi devenue d'un accès facile, la préparation de la muscone s'est révélée aisée⁴⁵. En condensant la pre-

⁴² STOLL et ROUVÉ, Helv. Chim. Acta **30**, 1822 (1947).

⁴³ Seul l'ambrettolide a été synthétisé avec un acide non synthétique. STOLL et GARDNER, Helv. Chim. Acta **17**, 1609 (1934).

⁴⁴ STOLL, Helv. Chim. Acta **30**, 1837 (1947).

⁴⁵ STOLL et COMMARMONT, Helv. Chim. Acta **31**, 554 (1948). La muscone a été préparé précédemment par ZIEGLER et WEBER, Liebigs Ann. Chem. **512**, 164 (1934); RUZICKA et STOLL, Helv. Chim. Acta **17**, 1308 (1934); HUNSDIECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1197 (1942); STOLL et ROUVÉ, Helv. Chim. Acta **30**, 2019 (1947); BLOMQUIST, HOLLY et SPENCER, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 34 (1948).

Bestimmung des Gesamtkationengehaltes von Wässern

Von Dr. HEINZ HOEK, Basel

Die Gesamtkationen und insbesondere Alkaliionen ließen sich bis jetzt nur umständlich und die Alkaliionen nur ungenau und zeitraubend bestimmen. Es wird eine titrimetrische Schnellmethode für die Erfassung der Gesamtkationen und der Alkaliionen in Wässern angegeben.

Mit den üblichen titrimetrischen Methoden der Wasseruntersuchung lassen sich u. a. bestimmen: Die Bicarbonate durch Titration mit 0,1 n-HCl gegen Methylorange; die gesamten Erdalkalien nach der BLACHERSchen Kaliumpalmitattitration oder nach der Komplexonmethode.

Unter der Voraussetzung, daß in einem Wasser keine Alkalisalze enthalten sind und keine anderen Kationen außer den Erdalkalien, läßt sich aus diesen beiden Bestimmungen errechnen:

1. der totale Kationengehalt;
2. die Verteilung dieser Kationen auf Bicarbonate und mineralisierende Salze.

Sobald ein Wasser Alkaliionen oder andere Kationen außer den Erdalkalien enthält, läßt sich dieses Verfahren nicht mehr anwenden, da man mit einer Härtebestimmung nicht mehr die Summe der Kationen erfaßt. Nun weiß man sehr oft nicht zum voraus, ob ein Wasser noch andere Kationen außer den Erdalkalien enthält. Um dies analytisch quantitativ festzustellen, besaß man zwei Verfahren: die Bestimmung aller Anionen HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- und Umrechnung der gefundenen Werte in Äquivalente oder französische Grade. Die totale Summe der Kationen entspricht dann diesem Wert, da ja ebensoviele Äquivalente Kationen vorhanden sein müssen wie Anionen. Die Differenz zwischen dem totalen Kationengehalt und der Gesamthärte stellt den Gehalt eines Wassers an Kationen außer Ca und Mg dar, der fast immer aus Alkalien besteht. Man kann also die Alkalien aus dieser Differenz berechnen, oder aber man kann sie auch direkt aus dem Analysenrückstand bestimmen.

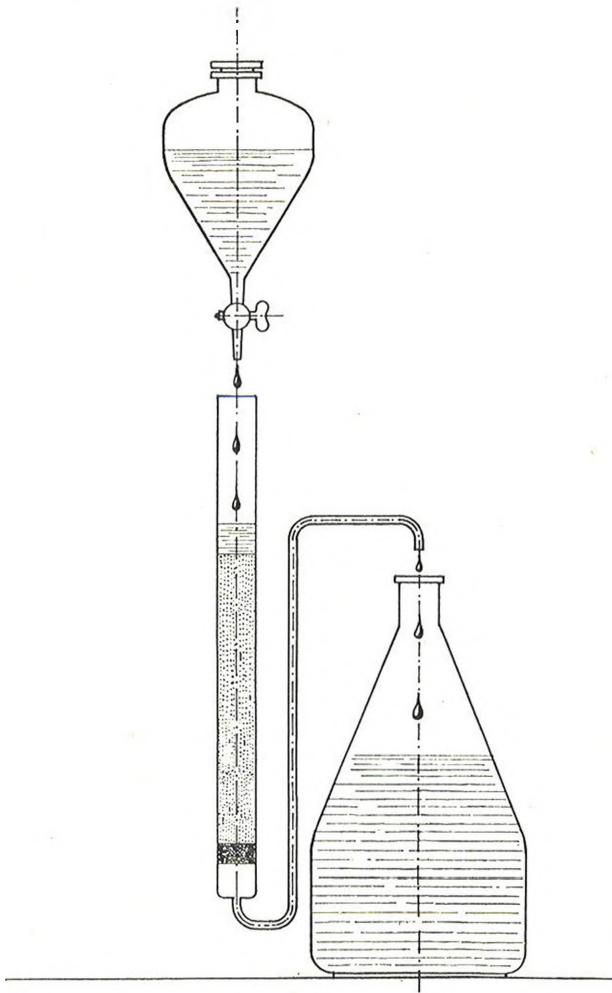
Die Bestimmung der Gesamtanionen und Berechnung der Alkalien ist zeitraubend, die direkte Bestimmung der Alkalien zeitraubend und ungenau. Gelingt es, sämtliche Metallkationen in einem Wasser gegen Wasserstoffionen auszutauschen, d. h. sämtliche Salze in ihre freien Säuren, so entsteht für die kohlen-sauren Salze freie Kohlensäure, für die mineralisierenden Salze freie Mineralsäure. Die entstandene Mineralsäure läßt sich mit Methylorange als Indikator mittels 0,1 n-Lauge titrieren. Man hat dann auf einfache und schnelle Weise durch Addi-

tion der durch Titration mit 0,1 n-HCl gefundenen Bicarbonate und der mit 0,1 n-Lauge titrierten Mineralsäuren die Summe der Gesamtanionen in einem Wasser und damit auch die der Kationen. Durch Subtraktion der bei der Härtebestimmung gefundenen Ca- und Mg-Ionen von diesem Wert bekommt man, wie vorher schon gezeigt, die Kationen außer Ca und Mg, daher fast stets die Menge der Alkaliionen.

Mit Hilfe von Ionenaustauschern läßt sich nun die Überführung der Metallionen in Wasserstoffionen ohne weiteres und quantitativ bewerkstelligen.

Im vorliegenden Falle wurde ein Kationenaustauscher auf Kunstharzbasis «Amberlite IR-100» verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, dessen Benzolkerne Sulfogruppen tragen. Dieses Material stellt eine feste Säure dar. Die sauren Gruppen werden durch die Wasserstoffatome der Sulfogruppen gebildet. Diese feste Säure füllt man in feinkörniger Form in hoher Schicht in ein Glasrohr ein, läßt das zu untersuchende Wasser in langsamem Strome von oben nach unten durch die so gebildete «Säule» fließen. Dabei reagieren die Wasserstoffionen des Kationenaustauschers mit den Metallionen des Wassers nach dem Massenwirkungsgesetz. Zunächst überwiegen die Wasserstoffionen des Harzes bei den kleinen Konzentrationen, in denen die Metallionen des Wassers vorhanden sind, weit. Das sich bildende Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Metallionen ist ein dynamisches. Es verschiebt sich beim Durchfließen des Wassers durch die Säule laufend in der Richtung der Aufnahme der Metallionen durch den Austauscher und der Abgabe von Wasserstoffionen an das Wasser. Man erhält so lange einen an Metallionen freien Auslauf am unteren Ende der Säule und damit eine vollständige Aufspaltung der Salze in freie Säuren, als im untersten Teile der Säule die im Ionenaustauscher vorhandenen Wasserstoffionen stark überwiegen. Nach Erschöpfung des Austauschers werden durch Hindurchleiten starker Mineralsäure (am besten HCl, um CaSO_4 -Ausfällungen zu vermeiden) die aufgenommenen Metallionen gegen Wasserstoffionen im Ionenaustauscher zurück ausgetauscht. Der Austauscher wird — wie man sagt — regeneriert. Durch anschließendes Durchspülen von Wasser wird die überschüssige Regeneriersäure entfernt. Der Austauscher liegt wieder in der Wasserstoffform vor und kann von neuem verwendet werden.

In der Praxis bewährte sich folgende Arbeitsweise:



Ein oben offenes Glasrohr — Innendurchmesser 15 mm mit einer Höhe von ca. 350 mm — erhält einen am tiefsten Punkt liegenden Auslauf mit Schwannenhals, um Leerlaufen zu verhindern. In seinen unteren Teil wird eine hochporöse Glasfritte eingeschmolzen oder Glaswolle eingelegt. Auf diese Unterlage bringt man nach erfolgter halber Füllung des Glasrohres mit Leitungswasser 50 cm³ «Amberlite IR-100 H» auf, die eine Schicht von ca. 270 mm Höhe bilden. Durch diese Säule tropft man mit einer Geschwindigkeit von ca. 20 cm³/Min. — am besten aus einem höherstehenden Tropftrichter — 300 cm³ des zu untersuchenden Wassers. Die ersten 200 cm³ dienen dazu, das in den Poren des Austauschers befindliche Wasser vollkommen zu verdrängen. Die nächsten 100 cm³ fängt man auf. Sie werden mit einigen Tropfen Methylorangefärbung versetzt und mit 0,1N-NaOH bis zum Umschlagpunkt nach Gelb titriert. Die erhaltenen Kubikzentimeter geben die im Liter Wasser enthaltenen Milliäquivalente Mineralsäure und damit auch die entsprechende Menge mineralisierender Salze (Chloride, Sulfate, Nitrate, Nitrite) an, die im Wasser enthalten waren, und aus denen die Mineralsäure entstanden ist.

Die im Glasrohr enthaltene Menge «Amberlite IR-100 H» reicht für wenigstens fünf Bestimmungen, wie eben beschrieben, aus. Vor Durchführung der nächsten verdrängt man einfach die von der vorherigen im Porenvolumen befindliche Wassermenge, wie beschrieben, und fängt dann 100 cm³ für die Titration auf.

Nach Durchführung von fünf Bestimmungen ersetzt man vorteilhafterweise die erschöpften 50 cm³ Austauscher durch neue, da dies am schnellsten geht und der Preis für die geringen Mengen Austauscher nicht ins Gewicht fällt. Natürlich kann man ohne weiteres den erschöpften Austauscher auch, wie besprochen, durch Säureregeneration wieder in die Wasserstoffform verwandeln.

Die beiden aufgeführten Beispiele der Analyseergebnisse (Tab. 1)

1. eines Wassers, das praktisch alkalischfrei ist,
2. eines Wassers, das Alkalisalze, entsprechend ca. 1,5–2,0 französischen Härtegraden im Mittel enthält,

zeigen, daß man mit Hilfe der angegebenen neuen Titrationmethode den Alkalisalzgehalt der Wässer rasch feststellen kann, und daß die erhaltenen Ergebnisse mit der direkten Bestimmung der Alkalisalze innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die Zeitersparnis gegenüber den bekannten Methoden ist beträchtlich, die Genauigkeit größer.

Tabelle 1

	1. Probe 7. 12. 1947	2. Probe 8. 12. 1947
pH	7,6	7,7
Gesamthärte	18,0	17,5
Vorübergehende Härte	7,75	8,25
Bleibende Härte	10,25	9,25
Total mineralisierender Salze NO ₃ , SO ₄ + Cl ⁻ , titriert als Auslauf aus vollständig regeneriertem «Amberlite IR-100 H»	fr. ^o 10,5	11
= Verbrauch cm ³ 0,1 n-NaOH auf 100 cm ³ Wasser	2,1	2,2
Gesamtsalzgehalt = mineralisierender Salze + Carbonate	fr. ^o 18,25	19,25
Differenz zwischen Gesamtsalzgehalt und Gesamthärte = Kationengehalt des Wassers außer Ca und Mg als Alkalisalze in französischen Härtegraden	fr. ^o 0,25	1,75
Direkte Na-Bestimmung als NaNO ₃ /l	fr. ^o Spuren	28 mg NaNO ₃ = 1,65 fr. ^o

* fr.^o = französische Härtegrade

(1 Milliäquivalent = 5 französische Härtegrade)

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président: Prof. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker, Zürich
 Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Spitalstraße 15, Luzern
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
 Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau
 et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon 32 90 69

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

Geschäftsstelle

Der Präsident hat in Ausführung eines Vorstandsbeschlusses Rechtsanwalt E. A. DÜNKEBERG, Zürich, mit Wirkung ab 1. Oktober 1948 die Führung der Geschäftsstelle des Verbandes übertragen.

Die Geschäftsstelle sowie die Stellenvermittlung des Verbandes befinden sich demnach ab 1. Oktober 1948 im Büro von Rechtsanwalt E. A. DÜNKEBERG, *Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon 32 90 69.*

Wir bitten unsere geschätzten Mitglieder, in Zukunft alle Verbandskorrespondenzen, soweit sie nicht direkt für den Präsidenten oder einzelne Vorstandsmitglieder bestimmt sind, an die Geschäftsstelle des Verbandes zu richten.

Alle Zuschriften an die Redaktion der *Chimia* sind wie bisher an den Präsidenten der Redaktionskommission, Prof. Dr. H. MOHLER, Milchbuckstraße 54, Zürich 57, erbeten.

Neue Mitglieder

Aeberhardt Hans, dipl. Chemiker, Visp VS
 Berger Léon, ing.-chim., Terreaux 10, Lausanne
 Brunschwig C., 3, rue de l'école supérieure, Lausanne
 von Däniken Karl, stud. chem., Hünenbergstr. 24, Luzern
 Gander Gilbert, Griesernweg 34, Zürich
 Gutzwiller A., Duinweg 9, Den Haag / Holland
 Häusermann Max, dipl. Ing.-Chem., 15, Rue des Beaux Arts, Neuchâtel
 Herschmann C., chimiste, 1, rue Michel Roset, Genève
 Hessel Max, Ämtlerstraße 18, Zürich
 Heutschi Walter, stud. chem., Dammstr. 86, Burgdorf
 Koller E., Dr. ing.-chem., Rosenbergstr. 96, St. Gallen
 Küng Joachim, dipl. Ing., Sonneggstr. 70, Zürich
 Kutter Fritz, Dr., dipl. Ing.-Chem., Angererstr. 6, Zürich
 Meier W., Dr. chem., Martinsbergstr. 28, Baden
 Mezener M., Dr., Schwarzwaldallee 37, Basel
 Sandrin Robert, chimiste, 16, Av. de Lorette, Porrentruy
 Tissot Georges, Rietstraße, Rapperswil

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SchV zu richten.

Chronique Chronik Cronaca

Jubilare. Prof. Dr. PAUL NIGGLI beging am 26. Juni seinen 60. Geburtstag. Seit über 25 Jahren hat er den Lehrstuhl für Mineralogie an der Universität und an der ETH in Zürich inne. Von seinen zahlreichen Arbeiten seien hier nur zwei aus den Anfängen der erfolgreichen wissenschaftlichen Tätigkeit NIGGLIS: «Geometrische Kristallographie des Diskontinuums» (1918) und das «Lehrbuch der Mineralogie» (1920), und zwei aus der jüngsten Zeit: «Gesteine und Minerallagerstätten» (erster Band) und «Grundlagen der Stereochemie», erwähnt NIGGLI ist nicht nur auf seinem engeren Fachgebiet eine Autorität geworden, sondern hat namentlich auch für die Chemie äußerst befruchtende Arbeit geleistet.

Am 29. Juni 1948 konnte Dr. ARTHUR WILHELM, Delegierter des Verwaltungsrates der Ciba Aktiengesellschaft, auf eine 25jährige erfolgreiche Tätigkeit im größten Chemieunternehmen Basels zurückblicken. Im zweiten Weltkrieg hatte sich Dr. WILHELM um die Kriegssorgen der gesamten chemischen Industrie in der Schweiz zu kümmern, indem ihm das Präsidium des Schweizerischen Chemiesyndikates übertragen wurde. Seit 1947 präsidiert er die Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie und stellt so weiterhin seine großen Kenntnisse und Erfahrungen in den Dienst aller schweizerischen chemischen Industriezweige.

Ehrenpromotion. Die Universität Zürich bekleidete ARNOLD MUGGLI mit der Würde des Ehrendoktors der Me-

dizinischen Fakultät «in Anerkennung seiner großen Verdienste um die gerechte Verteilung des täglichen Brotes in ernster Zeit». A. MUGGLI war Chef des Rationierungswesens während des zweiten Weltkrieges.

Prof. Dr. ALFRED CARRARD †. Am 5. September 1948 verschied in Lausanne in seinem 59. Lebensjahr Dr. ing. A. CARRARD, Professor für Arbeitswissenschaft, für angewandte und Sozialpsychologie an der ETH, eine internationale Autorität auf dem Gebiete der Arbeitspsychologie. Er begann seine Laufbahn als mathematisch orientierter Ingenieur und wurde immer mehr zu einer «Art Arzt und Seelsorger der Industrie». Eine tiefe Religiosität war die stärkste Triebfeder seines praktischen Wirkens.

Neue Rektoren. Für das Studienjahr 1948/49 wird der Botaniker Prof. Dr. W. H. SCHOPFER das Rektorat der Universität Bern führen.

Der Senat der Universität Fribourg hat Prof. Dr. O. VASELLA, Inhaber des Lehrstuhls für Philosophie, zum Rektor für das neue Studienjahr gewählt.

Habilitationen. An der ETH haben sich habilitiert: Dr. EMIL HARDEGGER für spezielle Kapitel der organischen Chemie, Dr. PAUL MATTHIEU für angewandte Mathematik, Dr. ARMIN VON MOOS für gesteinskundlich-geotechnische Probleme sowie Grundwasserfragen, Dr. O. RICHARD für spezielle landwirtschaftliche Bakteriologie.

Assemblées, Congrès	Versammlungen, Kongresse	Riunioni, Congressi
----------------------------	---------------------------------	----------------------------

Internationale Tagung für Physik

5.—9. Juni 1948 in Zürich

Vom 5. bis 9. Juni fand im physikalischen Institut der ETH die vom Physikalischen Verein Zürich zusammen mit den physikalischen Instituten beider Hochschulen veranstaltete «Internationale Tagung für Physik» statt. Es ist dies die erste derartige Tagung seit dem Weltkriege; die letzte fand 1937, ebenfalls in Zürich, statt. Außer den zahlreichen Schweizern waren 65 ausländische Kongreßteilnehmer aus 15 verschiedenen Ländern nach Zürich gekommen.

Das Programm des ersten Tages betraf Supraleitung, das des zweiten Tages Helium II, tiefe Temperaturen und Relaxationsercheinung, das des dritten Tages Höhenstrahlung und Mesonen und das des vierten und fünften Tages Kernphysik und Theorie.

E. HERZOG

Pittsburgh International Conference on Surface Reactions

7. bis 11. Juni 1948

Vor einiger Zeit ist in dieser Zeitschrift ein Bericht von P. LACOMBE über die «Journées sur la Corrosion des Métaux» erschienen. Es ist bezeichnend für das große Interesse, das im Ausland heute Korrosionsfragen gegenüber gezeigt wird, daß schon acht Monate nach dem international aufgezogenen Pariser Kongreß eine ähnliche Veranstaltung in Amerika stattfand. Die Pittsburger Konferenz war allerdings auf etwas breiterer Basis aufgezogen, kamen doch Oberflächenreaktionen ganz allgemein zur Sprache. Da aber unter den Oberflächenreaktionen diejenigen, die zu metallischer Korrosion führen, zu den praktisch wichtigsten gehören, ist es verständlich, daß sie den größten Teil der Vorträge und Diskussionen ausmachten.

Die Konferenz war wirklich international, stammten doch rund 40 % der 31 abgehaltenen Vorträge von Nichtamerikanern. Allerdings war es nicht allen Ausländern, die einen Vortrag angemeldet hatten, möglich, persönlich zu erscheinen. An der Konferenz nahmen auch deutsche Wissenschaftler teil, die gegenwärtig in Amerika an staatlichen Aufträgen arbeiten.

Der Kongreß vermittelte ein ausgezeichnetes Bild über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über Oberflächenreaktionen und die wichtigsten heute auf diesem Gebiet zur Diskussion stehenden Probleme.

Die Fragen, die zur Behandlung kamen, lassen sich in folgende Gruppen zusammenfassen:

1. Herstellung von Oberflächen. Die Kenntnisse über Oberflächenreaktionen sind ganz wesentlich durch Verwendungen von Einkristallen gefördert worden. Über die zur Herstellung solcher Einkristalle heute zur Verfügung stehenden Methoden und über einige Beispiele von Reaktionen, die an ihnen studiert werden können, berichtete GWATHMEY (Charlottesville Va.). In vielen Fällen eignen sich dünne orientierte Schichten zum Studium von Oberflächenreaktionen. RHODIN (Chicago Ill.) zeigte, wie solche erhalten werden können. Wegen der großen Bedeutung, der heute dem elektrolytischen Polieren zur Herstellung sauberer Oberflächen zukommt, wurde auch dieses Problem behandelt (FAUST, Columbus Ohio).

2. Methoden zur Untersuchung von Oberflächen und Oberflächenfilmen. Die modern-

sten Hilfsmittel zur Untersuchung von Oberflächen und Oberflächenfilmen sind das Elektronenmikroskop und der Elektronendiffraktograph. Beide Instrumente werden heute in Amerika in den großen wissenschaftlich-technischen Laboratorien weitgehend angewendet. Was mit ihnen erzielt werden kann, ging aus den Referaten von MAHLA (Wilmington) und HICKMAN (Pittsburg) hervor. Bei der Untersuchung von Oberflächenfilmen leisten auch optische Methoden gute Dienste. Über die theoretischen Grundlagen und praktische Ergebnisse der Untersuchung des reflektierten Lichtes berichtete WINTERBOTTOM (Manchester). In der Diskussion kamen auch die von HUBER (Bern) mit dem Polarisationsmikroskop erhaltenen Resultate zur Sprache. Eine charakteristische Eigenschaft anodisch erzeugter Filme auf Aluminium ist ihre Permeabilität, die, wie BURWELL (Evanston Ill.) zeigte, aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Osmose und Diffusion erschlossen werden kann.

Daß auch die klassische mikrographische Methode zu neuen interessanten Ergebnissen führen kann, zeigten CHAUDRON (Paris) und BENARD (Lyon).

Für die Untersuchung der Filme ist es vielfach wesentlich, daß sie vom Metall unverseht abgelöst werden können. Eine besondere Ablösungsmethode für Eisen und rostfreien Stahl ist vor allem in England entwickelt worden (VERNON, Teddington). Die Frage, ob diese Filme tatsächlich die Ursache der Passivierung sind, wurde lebhaft diskutiert, da neuerdings UHLIG (Cambridge Mass.) die Ansicht vertritt, daß sie durch einen besonderen Zustand der Metalle hervorgerufen werde.

Viele Oberflächenreaktionen spielen sich nicht an glatten Oberflächen ab, sondern im Innern poröser Stoffe. Die Bestimmung der innern Oberfläche kompakt disperser oder mikroporöser Stoffe ist seit langem ein viel studiertes Problem. In Amerika hat sich seit einiger Zeit eine auf der Adsorptionsformel von BRAUNAUER, EMMETT und TELLER fußende Methode eingebürgert, die auf der Aufnahme der Adsorptionsisotherme von Gasen, vor allem Stickstoff, bei der Siedetemperatur des entsprechenden Gases beruht. EMMETT (Pittsburgh) berichtete über diese Methode und ihre Anwendung.

3. Oberflächenreaktionen mit Gasen. Chemische Reaktionen und im besonderen Oberflächenreaktionen sind im allgemeinen komplex, und was schließlich als Endprodukt zu beobachten ist, entsteht über mehrere Zwischenreaktionen. Unter «Elementarreaktion», häufig die erste Stufe einer chemischen Umsetzung, versteht man einen Prozeß, der über eine einzige Energiestufe führt. EYRING hat vor längerer Zeit eine Methode angegeben, um solche Elementarreaktionen quantitativ theoretisch zu berechnen, unter Annahme eines aktivierten Zwischenzustandes. Später haben GLASSTONE, LAIDLER und EYRING in einem bekannten Buch diese Methode auf eine große Zahl von Reaktionen verschiedener Art angewendet. LAIDLER (Washington D. C.) verstand es in seinem Vortrag in ausgezeichneter Weise, einen Einblick in die Gedankengänge dieser Theorie in ihrer Anwendung auf Oberflächenreaktionen zu geben.

Das Dickenwachstum von Schichten, die sich bei der Reaktion von reinen Gasen mit Metallen bilden, kann verschiedenen Zeitgesetzen gehorchen. VERNON hat vor einiger Zeit hervorgehoben, daß man vier Zeitgesetze unterscheiden kann, das geradlinige, parabolische, exponentielle und asymptotische. In dem Vortrag von EVANS

(Cambridge, England) wurden die jedem dieser Zeitgesetze zugrunde liegenden Mechanismen erörtert.

Von den vier Zeitgesetzen ist das am meisten diskutierte das parabolische. Es wird dann beobachtet, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion durch die immer dicker werdende Reaktionsschicht bestimmt ist. CARL WAGNER (zurzeit Fort Bliss Tex.) hat vor längerer Zeit eine Theorie aufgestellt, wonach nicht die reagierenden Gasmolekeln durch die Schicht diffundieren, sondern Metallionen und Elektronen vom Metall nach außen. Damit wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten verknüpft. Die große Bedeutung, die dieser Theorie zukommt, und die Anwesenheit von WAGNER brachte es mit sich, daß sie besonders eingehend diskutiert wurde, wobei sich zeigte, daß sie noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann. VALENSI (Poitiers) behandelte die Theorie des Dickenwachstums von Oxydschichten, wenn, wie z. B. bei Kupfer, zwei verschiedene Oxyde entstehen können.

Große praktische Bedeutung haben bekanntlich die durch Oxydation des Aluminiums an der Luft erzeugten Filme. Ihre Bildung und ihr Verhalten wurden deshalb in einem besondern Vortrag besprochen (KELLER und EDWARDS, New Kensington Pa.).

Die atmosphärische Korrosion von Metallen ist, wie VERNON zuerst hervorgehoben hat, in den meisten Fällen darauf zurückzuführen, daß die das Metall bedeckende Oxydschicht unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und Verunreinigungen der Luft, vor allem sauren Dämpfen, zusammenbricht. FEITKNECHT (Bern) zeigte am Beispiel der Korrosion einer Reihe von Metallen in chlorwasserstoffhaltiger Atmosphäre, wie in jedem einzelnen Fall die beobachteten Phänomene verstanden werden können, wenn die chemischen, thermochemischen und kinetischen Eigenschaften der möglichen festen Reaktionsprodukte berücksichtigt werden. Als praktisches Beispiel atmosphärischer Korrosion behandelte CAMPBELL (New York) das Anlaufen von Kupfer und Silber.

Über interessante Oberflächenreaktionen, die Reaktion von Metallen im Hochvakuum, berichtete GULBRANSEN (Pittsburgh). Das Studium solcher Prozesse erfordert eine raffinierte Hochvakuumtechnik und feinste mikroanalytische Methode. Schließlich zeigte FONTANA (Columbus), daß die rasche Oxydation der molybdänhaltigen, sehr festen Hochtemperaturlegierungen darauf beruht, daß die entstehenden Oxyde porös sind.

4. Oberflächenreaktionen mit Flüssigkeiten. Das Studium der Auflösungs geschwindigkeit von Metallen in Säuren ist schon sehr früh aufgenommen worden. Das Problem ist aber immer noch aktuell, und es wurden mehrere Vorträge über dieses Thema gehalten. Über Theorie und Technik der Messung der Auflösungs geschwindigkeit von Metallen sprach KING (New York). McDONALD (Chicago) berichtete über eine neue Polarisationmethode zur Messung von solchen Auflösungs geschwindigkeiten. STREICHER (Bethlehem Pa.) schließlich behandelte den «Differenzeffekt», d. h. den Unterschied in der Auflösungs geschwindigkeit bei normaler und durch anodischen Stromfluß beeinflusster Auflösung. Von großer praktischer Bedeutung ist die Wirkung von Inhibitoren — es sind dies ausschließlich organische Verbindungen — auf den Angriff von Eisen durch Säuren. Über dieses Problem lag eine Arbeit von HOAR aus dem Cambridge Institut (England) vor.

Es ist bekannt, daß die Korrosion von Zink in heißem Wasser, d. h. bei Temperaturen über 60°C, stark verlangsamt wird, und daß sein Potential unter diesen Bedingungen edler wird als das von Eisen. Bei galvanischem Eisen wird dieses deshalb zur Anode, und Zink hat nicht

mehr eine vor Rost schützende Wirkung wie bei tiefer Temperatur. GILBERT (London) hat diese Frage sehr eingehend untersucht. FEITKNECHT wies in der Diskussion darauf hin, daß das Phänomen verstanden werden kann, wenn man die Besonderheiten der Chemie der Zinkhydroxyde und des Zinkoxyds berücksichtigt.

VERNON (Teddington, England) gab einen Überblick über die im Korrosionslaboratorium der «Chemical Research Laboratories» von England angewandten Methoden zur Untersuchung der Korrosion der Metalle. Besondere Aufmerksamkeit wird in diesem Institut der Wirkung der sulfatreduzierenden Bakterien, *Vibrio desulphuricans*, geschenkt.

5. Valenzinduktion und katalytische Wirkung. Ein besonderes Kapitel der Oberflächenwirkung behandelte der bekannte Magnetochemiker SELWOOD (Evanston Ill.). Auf Grund magnetischer Messungen konnte er zeigen, daß auf Oxydunterlagen adsorbierte Metallsalze bei thermischer Zersetzung in Oxyde vom Oxydationsgrad der Unterlage übergehen. So entsteht z. B. auf MgO ein Nickeloxyd mit 2-, auf Al_2O_3 mit 3-, auf TiO_2 mit 4wertigem Nickel. Diese Valenzinduktion kann für verschiedene Gebiete, vor allem für die heterogene Katalyse, von größerer Bedeutung werden.

W. FEITKNECHT

Physikalische Gesellschaft Zürich Chemische Gesellschaft Zürich

Gemeinsame Sitzung vom 17. Juni 1948

G. B. B. M. SUTHERLAND (Cambridge, England), *Recent Developments of the Physics of the Infra-Red and their Applications to Chemical Problems*

Für kriegsbedingte Zwecke, speziell für den Ausbau der Radargeräte, aber auch für Analysen wurden die Hilfsmittel zum Nachweis von Infrarotstrahlen immer mehr ausgebaut. Es ging einerseits darum, immer weiter ins langwellige Gebiet vorzudringen, bis zu Zentimeterwellen. Ferner ging es darum, empfindlichere und schneller ansprechende Thermo säulen und Bolometer zu konstruieren, was durch Verwendung neuer halbleitender Legierungen gelang. Besprochen wurden die Photozellen nach HILGER-SCHWARZ, der *Bell Telephon Co.*, der *Standard Telephon Co.* und der *BTH* sowie besonders eingehend eine während des Krieges entwickelte Schwefelbleizelle, Selenblei- bzw. Tellurbleizellen. Diese beruhen auf der durch Bestrahlung veränderten Leitfähigkeit dieser Substanzen.

Erschwert wird die Infrarotspektrographie durch den Umstand, daß sich die Absorptionsspektren mit der Emissionskurve der Ultrarotquelle und mit den Absorptionsspektren des stets in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfes und der Kohlensäure überlagert. Diese Schwierigkeit wird durch Anwendung der Zweistrahlenspektrographen überwunden. Der Infrarotstrahl wird geteilt und die zwei Strahlen gehen auf verschiedenen Wegen, der eine durch das Objekt, der andere direkt, auf die gleiche Photozelle, so daß nicht der absolute Wert, sondern das Verhältnis der beiden Strahlen registriert wird.

Ein Problem war die Gewinnung von für die verschiedenen Wellenbereiche durchlässigen künstlichen Kristallen wie Lithiumfluorid für Prismen (Wellenbereich 2–6 μ), Silberchlorid als wasserbeständige Fenster für Objektbehälter und Thallionbromid/jodid-Mischkristalle für Prismen und für wasserbeständige Fenster (Wellenbereich 25–40 μ). Es wurde festgestellt, daß manche Substanzen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, im Infrarot charakteristische Spektren ergeben, die auch in Mischungen zu erkennen sind und so eine außerordentlich rasche Analyse kaum zu trennender Mischungen ergeben. Auch eine quantitative Auswertung ist

möglich. Darüber hinaus ergeben dreifache und doppelte Kohlenstoffbindungen, Kohlenstoffketten verschiedener Länge und andere charakteristische Atomgruppierungen an ganz bestimmten Stellen des Spektrums Absorptionsstreifen, die eine sehr elegante Konstitutionsbestimmung ermöglichen. So läßt sich die Stellung einer Seitenkette in einem langen Kohlenwasserstoffmolekül einwandfrei feststellen, ebenso die Zahl und die Stellung von Doppelbindungen, der Polymerisationsgrad von Kunststoffen. Die Infrarotspektrographie leistete gute Dienste bei der Konstitutionsbestimmung des Penicillins und des Nylons sowie beim Studium der Proteine, in welchen man die einzelnen Aminosäuren ohne vorübergehenden Abbau erkennen kann. In Kristallen läßt sich bei Verwendung von polarisiertem Infrarot Richtung und Stärke jeder Schwingung, und somit auch der intramolekularen Kräfte, bestimmen. Es ist dies eine wertvolle Ergänzung zu den Ergebnissen der Röntgenspektrographie. Kurz erwähnt wurden mit Zentimeterwellen bei Ammoniak erhaltene Ergebnisse.

Zum Schluß erwähnte der Vortragende Versuche an Diamanten, welche das unerwartete Ergebnis hatten, daß

es zwei Modifikationen des Diamanten gibt. Es ist wohl kein Zufall daß die wasserklaren vollwertigen Steine alle dem einen Typus angehören und die minderwertigen dem anderen.
E. HERZOG

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 23. Juni 1948

D. OTHMER (Brooklyn), *Correlating Physical and Chemical Data for Chemical Engineering Use*

Der Vortragende hat eine große Anzahl temperaturabhängiger physikalisch-chemischer Daten, wie Dampfspannungen von Kohlenwasserstoffen, chemischen Gleichgewichten, Reaktionsgeschwindigkeiten usw., graphisch dargestellt, und zwar bezogen auf die Dampfspannung des Wassers bei der gleichen Temperatur. Alle ergeben in der graphischen Darstellung Gerade. Dieses ermöglicht ein sehr bequemes Interpolieren und Extrapolieren, selbst für den Fall, daß für den betreffenden Wert nur für zwei Temperaturen Messungen vorliegen.
E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Allgemeine und anorganische Chemie. Eine Einführung für Laboranten. Von H. R. BOLLIGER. 216 Seiten, Verlag Wepf, Basel 1948. Gebunden Fr. 16.—.

Der Verfasser beabsichtigt mit seinem Buch, die Schulbildung des Laboranten zu erleichtern, und versucht deshalb, die theoretischen Grundlagen der allgemeinen Chemie in möglichst einfacher Form zu vermitteln. In einem ersten Teil werden Symbole, Formeln und Gleichungen behandelt, die die Grundlage für das ebenfalls eingehend behandelte chemische Rechnen bilden. Der zweite Teil umfaßt die Beschreibung der wichtigsten Elemente und der wichtigsten Verbindungen. Die Elektronentheorie wird nicht berücksichtigt. Das Buch ist dem Laboranten zu empfehlen und vermittelt ihm das Wissen, das von ihm verlangt werden muß. Bei einer Neuauflage dürften einige Begriffe und Definitionen noch besser gefaßt

werden können; auch ist zu empfehlen, dem stoffkundlichen Teil noch mehr Beachtung zu schenken. H. MOHLER

Sprengstoffe und Schießstoffe, Atomzerfallselemente und ihre Entladungserscheinungen. Von A. STETTbacher. 193 Seiten mit 65 Abbildungen, Rascher Verlag, Zürich 1948. Gebunden Fr. 17.—.

Der bekannte Sachverständige für Spreng- und Schießstoffe gibt in der vorliegenden Schrift, die für einen größeren Leserkreis bestimmt ist und nicht die Neuausgabe des Werkes von A. STETTbacher «Die Schieß- und Sprengstoffe» darstellt, dessen dritte Auflage wegen des Krieges nicht erscheinen konnte, eine sehr instruktive Darstellung des großen Gebietes, wobei Rakete und Atom-bombe mitberücksichtigt sind. Das neue Buch zeugt nicht nur von einer sicheren Beherrschung des Stoffgebietes, es ist auch sehr instruktiv und anregend geschrieben.

H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

543.8... : 545.1... *Chemische Analyse von Kristallinem Benzylpenicillin*. W. J. MADER und R. R. BUCK, Anal. Chem. **20**, 284-5 (1948). — Die Verfasser beschreiben das in den Laboratorien von Merck & Co., Inc. ausgearbeitete und von der Food and Drug Administration als offizielle Methode angenommene Verfahren zur Wertbestimmung von Penicillin G. Nach dieser Methode wird eine wässrige Penicillinsalz-Lösung mit H_3PO_4 angesäuert und mit Amylacetat, das mit dem N-äthylpiperidinsalz des Penicillins gesättigt ist, extrahiert und hierauf als nur wenig lösliches N-äthylpiperidinsalz gefällt und gewogen. Das Ultraviolettspektrum des Salzes zeigt ein E_m von 273 bei 257 m μ und eine optische Drehung von $[\alpha]_D^{23} = +240^{\circ}$ (1% in Wasser).
H. FORSTER

544.1... — 1 : 546.74... *1,2-Cyclohexandion-Dioxym. Ein Reagens auf Nickel*. R. C. VOTER, CH. V. BANKS und H. DIEHL, Anal. Chem. **20**, 458-60 (1948). — Das schon

früher von FEIGL als vermutlich ideales Reagens auf Ni vorgeschlagene 1,2-Cyclohexandion-Dioxym (Nioxyme) wurde erst 1945 von RAUH, SMITH, BANKS und DIEHL (J. Org. Chem. **10**, 199, 1945) in größeren Mengen hergestellt und ist seit kurzem auch im Handel erhältlich. Das Nioxyme ist im Gegensatz zu Dimethylglyoxim in Wasser löslich, so daß die damit erhaltenen Niederschläge nicht durch überschüssiges Reagens verunreinigt sind. Ein Teil Ni in 10 000 000 können damit noch nachgewiesen werden. Die Fällung erfolgt quantitativ bei einem pH von 3 oder darüber und aus Lösungen folgender Anionen: Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , Acetat, Tartrat und Sulfosalicylat. Die Fällung gestattet eine Trennung von Zn, Be, U, Al, Alkalien, alkalischen Erden, Mg, Cd, Sb und As. Eine Trennung von Fe gelingt nicht.

H. FORSTER

545.1... : 546.41/431... *Die quantitative Trennung von Calcium, Barium und Strontium*. S. KALLMANN, Anal. Chem. **20**, 449-51 (1948). — Die Methode basiert auf dem Unter-

schied in der Löslichkeit der Chloride dieser alkalischen Erden in HCl-haltigem n-Butanol und n-butanolhaltiger HCl. Aus der Butanol-Lösung der Perchlorate des Ca, Ba und Sr fällt eine 20prozentige HCl-Lösung in n-Butanol (WILLARD- und SMITH-Reagens) die Chloride des Ba und Sr, während CaCl_2 unter diesen Bedingungen leicht löslich ist. Aus einer wässrigen Lösung der Chloride des Ba und Sr fällt eine 4:1-Mischung von 11,0 n-HCl und n-Butanol BaCl_2 jedoch nicht SrCl_2 , Na-, K- und größere Mengen von Ammonsalzen müssen zuerst durch Ausfällen der alkalischen Erden mit Ammoncarbonat entfernt werden. Kleinere Mengen können als Perchlorat aus der butylalkoholischen Lösung vor der Zugabe des WILLARD- und SMITH-Reagens entfernt werden. Auch Pb und Sulfate stören.

H. FORSTER

545.81... 546.56... *Rasche kolorimetrische Bestimmung von Kupfer in Zinn-Legierungen.* G. NORWITZ, Anal. Chem. **20**, 469-70 (1948). — Es wird eine neue, außerordentlich einfache kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Cu in Sn-Legierungen beschrieben. Nach dem Auflösen von 1 g der Probe erst in 10 cm³ konzentrierter HCl und dann in 10 cm³ konzentrierter HNO_3 , gibt man 30 cm³ 85prozentige H_3PO_4 zu und erhitzt 12 bis 15 Minuten. Hierauf verdünnt man mit etwa 200 cm³ kaltem Wasser und fügt vorsichtig unter Umschwenken 120 cm³ konzentriertes Ammoniak bei. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur verdünnt man mit Wasser in einem 500-cm³-Meßkolben bis zur Marke und schüttelt. Die blaue, verschlossen 24 Stunden haltbare Kupferammoniak-Farbe wird bei 580 m μ mit einer Standardlösung verglichen. Ni, Co und Cr stören, finden sich jedoch selten in Zinnlegierungen vor. Fe bis zu 5% ist ohne Einfluß.

H. FORSTER

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.85... *Produzione elettrolitica di ossido rameoso e di ossicloruro di rame.* V. DE NORA, G. E. SESSA, Chim. e Ind. **30**, 1-4 (1948). — L'industria   interessata alla produzione di composti di Cu insolubili, tra cui Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$, che sono, fra l'altro i prodotti base per anticrittogamici e vernice anti-vegetative. In questa relazione vengono riferiti i risultati della produzione elettrolitica con diaframma di Cu_2O da una soluzione alcalina di CuCl :



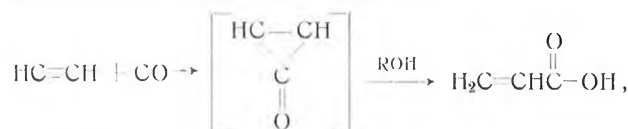
Questo processo presenta il vantaggio di produrre Cu_2O con spiccate caratteristiche colloidale e con migliore attivit  anticrittogamica ed   caratterizzato da una grande semplicit  di impianto e di funzionamento. Si riferiscono anche alcune esperienze per la produzione di $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ mediante attacco parziale e totale del Cu_2O con Cl sviluppato su un anodo complementare di grafite.

CH. SCHWEIZER

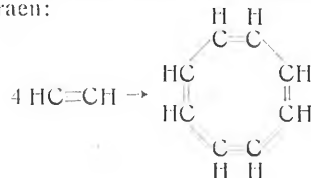
Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.7... *Acetylenchemie.* W. E. HANFORD, D. L. FULLER, Ind. Eng. Chem. **40**, 1171-7 (1948). — Wie aus den Arbeiten von REPPE und Mitarbeitern (IG. Farbenindustrie) hervorgeht, kann C_2H_2 auch unter Druck und Temperaturen bis zu 200 $^\circ$ C ohne Explosionsgefahr gehandhabt werden, wenn es durch inerte Gase (z. B. N) verdünnt wird, oder wenn die Apparaturen mit geeignetem Füllmaterial gef llt werden. Die unter Druck vorzunehmenden Reaktionen lassen sich in folgende vier Typen unterteilen: 1. Vinylierung (z. B. $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{ROH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHOR}$), 2.  thynylierung (Anlagerung aktiver H-Atome des C_2H_2 an

ungesättigte Systeme, z. B. $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}=\text{CCH}_2\text{OH}$), 3. Carboxylierung, z. B.:



4. zyklische Polymerisierung, z. B. direkte Bildung von Cyclo-octatetraen:



Es werden auch die geeigneten Katalysatoren besprochen.
CH. SCHWEIZER

665.3... + 664.34... *Selektive Extraktion vegetabilischer Öle mit Furfural.* R. L. KENYON und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 1162-70 (1948). — Die Extraktion einer Flüssigkeit mit einer andern Flüssigkeit wurde bisher namentlich zur Wiedergewinnung organischer Lösungsmittel aus Wasser, Entwässerung von Essigsäure, Reinigung von Harz und Raffination von Petroleum verwendet. Da in den USA ein Mangel an trocknenden  len für die Farben- und Lackindustrie im Gegensatz zu den Speiseölen besteht, wird vorgeschlagen, das in seiner natürlichen Form nur für Speisezwecke geeignete Sojabohnenöl mittels Furfural (vgl. *Chimia* **2**, 165-6, 1948) in Öle hoher Jodzahl (trocknende Öle) und solche niederer Jodzahl (für Speisezwecke verwendbar) zu trennen.

CH. SCHWEIZER

665.531... *Pyrolyse asphalthaltigen Kalksteins aus dem Val de Travers (Schweizer Jura).* J. BARLOT, Bull. Soc. Chim. France 892-3 (1947); Ref. Chem. Abstr. **42**, 2755-6 (1948). — Mit dem pyrolytischen Crackverfahren (s. *Chimia* **1**, 240, 1947) wurde aus 1 t dieses asphalthaltigen Gesteins 30–50 kg Rohöl von verh ltnism Big hoher Reinheit und 180 m³ brennbares Gas erhalten. Durch innige Mischung des CaCO_3 mit dem kohlenstoffhaltigen Material gelingt die Pyrolyse bei wesentlich geringerer Temperatur. Das Gas enthält 24% CO , 8% CO_2 , 3% H_2 und 65% Kohlenwasserstoff. Vollständige Pyrolyse ergibt ein Gas mit 52,6% CO , 16,4% CO_2 , 9,3% H_2 , 0,2% H_2S und 20,8% Kohlenwasserstoff. Das durch teilweise Pyrolyse erhaltene Rohöl ($d_{15} = 0,909$) enthält kein Phenol, keine Basen, wenig S und weniger als 1% Paraffine.

R. C. KRUG/CH. SCHWEIZER

665.581... *Methylierung von Olefinen mit Methylchlorid.* V. A. MILLER und W. G. LOVELL, Ind. Eng. Chem. **40**, 1138-50 (1948). — Durch Methylierung von peroxydfreien Olefinen mit CH_3Cl in Gegenwart von CaO werden allgemein stark verzweigte Kohlenwasserstoffe erhalten. Es wird nun gezeigt, daß auf diese Weise aus Trimethyläthylen 2,2,3-Trimethylbuten (Tripten) erhalten werden kann. Dieses wird dann durch Wasserstoffanlagerung in 2,2,3-Trimethylbutan (Triptan)  bergef hrt, das sich durch besonders hohe Klopffestigkeit auszeichnet.

CH. SCHWEIZER

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

677.31... *Chemische Veränderung von Wolle: Ersatz der Disulfidgruppen durch widerstandsfähigere Bindungen.* A. E. BROWN und M. HARRIS, Ind. Eng. Chem. **40**,

316-22 (1948). — Die Wollfaser besteht bekanntlich aus langen, biegsamen Polypeptidketten, welche in regelmäßigen Abständen durch Disulfidquerbindungen der Aminosäure Cystin zusammengehalten werden. Diese Disulfidgruppen verleihen der Wolle ihre außergewöhnliche mechanische Festigkeit. Von chemischen und biologischen Agenzien werden sie aber sehr leicht angegriffen. Man hatte deshalb versucht, diese Bindungen durch widerstandsfähigere zu ersetzen, indem man sie durch Thio glykolsäure spaltete und durch darauffolgende Alkylierung die stabilere Bindung erzeugte. Dieses Verfahren war aber sehr zeitraubend und teuer. Es wird nun ein einstufiges Verfahren beschrieben, bei welchem Reduktionsmittel in Gegenwart von querbindenden Substanzen gleichzeitig wirken. In der Praxis können beispielsweise Alkylendihalogenide oder Aldehyde (z. B. Formaldehyd oder Glyoxal) in Gegenwart verschiedener Reduktionsmittel (z. B. Sulfoxylate) verwendet werden. So behandelte Wolle weist neben ihren ursprünglichen guten mechanischen Eigenschaften eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Angriffen auf.

CH. SCHWEIZER

677.46... *Synthetische Fasern auf Basis von Acrylnitril*. Silk & Rayon 21, 1532 (1947). — Für die Erzeugung neuer, modifizierter Cellulosekunstfasern findet das Acrylnitril immer mehr Interesse. Es werden z. B. reine Acrylnitrilpolymerisate, ein Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Acrylnitril (Vinyon N) sowie Mischpolymerisate aus Acrylnitril und Acrylsäureestern hergestellt. Je nach Zusammensetzung können Farbeigenschaften, Quellfähigkeit und Streckfestigkeit erhöht sowie wasser- oder alkalilösliche Garne erzielt werden; diese beiden dienen für Spezialzwecke.

CH. SCHWEIZER

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.2... *Die Behandlung des Typhus abdominalis mit kolloidalen Siliciumverbindungen*. W. RUGE, Schweiz. med. Wschr. 78, 407-10 (1948). — Bei der bisherigen Behandlung des *Typhus abdominalis* durch sorgfältige Pflege, Diät, Kreislaufmittel, Bluttransfusionen, Hämostyptika und Antidiarrhötika betrug die Sterblichkeit durchschnittlich 12,6%. Bei der Herstellung neuer Silicium-Sulfonamid-Verbindungen wurde nun eine Silicium-Sulfoxyd-Verbindung erhalten, die, in kolloidaler H_2SiO_3 verabreicht (*Licosil*), die Sterblichkeit auf 2% erniedrigte. Es wurde außerdem eine schnelle Besserung, eine Verkürzung der Krankheitsdauer und ein Minimum an Darmkomplikationen beobachtet. Selbst bei wochenlangem Verabreichung trat keine Schädigung des Blutbildes ein, wie sie bei hohen Sulfonamiddosen gelegentlich zu beobachten ist.

CH. SCHWEIZER

615.3... : 577.16... + 615.361... *Zum Problem des Stoffwechsels der Brenztraubensäure in vivo*. 2. Mitt. S. MARKEES und F. W. MEYER, Experientia 4, 195-6 (1948). — Durch Einspritzen von Alloxan kann man beim Kaninchen eine tödlich verlaufende *Zuckerkrankheit* erzielen. Unter den dabei gebildeten Säuren haben sich die Verfasser in besonderem mit der Brenztraubensäure befaßt, über deren Vermehrung im Blut sie bereits früher berichteten (1. Mitt., Experientia 4, 31, 1948). Bekanntlich ist Vitamin B_1 ein wesentlicher Regulator für die Umsetzung dieser Säure. Bei niedrigen Brenztraubensäurewerten konnte denn auch durch Verabreichung von Vitamin B_1 eine Senkung bis zur Norm erreicht werden. Bei höheren Konzentrationen mußte außerdem Vitamin B_{12} bei höch-

ster Konzentration auch noch Vitamin B_1 in der phosphorylierten Form (Cocarboxylase) gegeben werden. Während durch die gleichzeitige Verabreichung der Vitamine B_1 und B_{12} die alloxandiabetischen Kaninchen vor dem Tod im Koma geschützt werden konnten, mußte außerdem noch fortgesetzt Insulin verabreicht werden, um die Tiere weiterhin am Leben zu erhalten.

CH. SCHWEIZER

615.31... *Erfahrungen mit dem neuen Verödungsmittel «Geigy»*. K. SIGG, Schweiz. med. Wschr. 78, 641-5 (1948). — Zur sichern Beseitigung von Varizen (Krampfadern usw.) kommen praktisch nur das Messer oder die Injektion von «Verödungsmitteln» in Betracht. Bis vor kurzem bestand das wahrscheinlich gebräuchlichste Verödungsmittel aus einem Konglomerat der verschiedenen Lebertranssäuren. In den letzten Jahren hat man in England und Amerika festgestellt, daß eine einzelne Ölsäure genügt, ja daß damit eher eine befriedigendere Wirkung erzielt wird. Unter dem Namen Verödungsmittel «Geigy» ist jetzt ein 6prozentiges, in destilliertem Wasser gelöstes Monoäthanolaminoleat, mit Zusatz von 3% Benzylalkohol und 2% N_1 -3,4-Dimethylbenzoylsulfanilamid-Na in den Handel gelangt. Bei der Anwendung sind einige Vorsichtsregeln, wie z. B. die Vermeidung einer Überdosierung, zu beachten.

CH. SCHWEIZER

615.36... *Hemmungswirkung an experimentellen Mäuskarzinomen*. E. WOLLHEIM, Schweiz. med. Wschr. 78, 428-31 (1948). — In Ergänzung der volkstümlichen äußerlichen Anwendung von Urin hatte z. B. J. PLESCH (Experientia 2, 501-2, 1946) gezeigt, daß Injektionen von steril entnommenem oder steril gemachtem Eigenurin wirksam gegen gewisse Viruskrankheiten und anaphylaktische Störungen sind. Es wurde nun nachgewiesen, daß sich aus dem Urin gesunder Menschen ein mit Äther extrahierbarer Faktor gewinnen läßt, der auf experimentell an Mäusen erzeugte Krebsgeschwülste hemmend wirkt. Im Urin Krebskranker scheint dagegen dieser Stoff zu fehlen. Nach seinem chemischen Verhalten und aus andern Gründen ist anzunehmen, daß dieser wirksame Faktor wahrscheinlich der Steringruppe angehört, aber nicht mit einem der normalen Geschlechtshormone identisch ist.

CH. SCHWEIZER

615.372... *Die Wirkung von Penicillin auf Spermatozoen und deren Bildung*. J. MOLNAR und L. ZADOR, Schweiz. med. Wschr. 78, 664-7 (1948). — Im Gegensatz zu den bisher bekannten Medikamenten zeigt das Penicillin bei Überdosierung keine schädlichen Wirkungen auf die Zellen des Organismus. Das gleiche ist auch der Fall bei den Spermatozoen und ihrer Bildung.

CH. SCHWEIZER

615.372... *Antibiotiques pour cellules carcinomateuses?* V. CASTELLI et V. GAGGINI, Schweiz. med. Wschr. 78, 424-8 (1948). — En suivant le même chemin ayant amené à la genèse de la pénicilline, les auteurs ont pu observer, qu'au bout de 24 heures, une souche de *Oidium albicans* parvient *in vitro*, à la lyse totale des cellules d'une tumeur. Une telle action n'avait pas lieu avec les cellules d'un organe normal. L'application à la lyse de formations malignes *in vivo* n'est pas encore étudiée et présentera certainement des difficultés.

CH. SCHWEIZER

615.41... *Versuche zur Herstellung haltbarer Hefepräparate*. H. INGOLD und H. MÜHLEMANN, Pharm. Acta Helv. 23, 45-69 (1948). — Ebenso wie Leber, stellt die Hefe ein vollkommenes Nahrungsmittel dar. Neben Eiweißstoffen, Fetten und Kohlehydraten enthält sie noch eine ganze Reihe von Vitaminen und vitaminartig wirkender Stoffe, die auch für die Rolle der Hefe als Heilmittel wichtig sind. Die wichtigsten dieser Wirkstoffe sind:

Vitamin B ₁	= Aneurin oder Thiamin
Vitamin B ₂	= Laktoflavin oder Riboflavin
Vitamin B ₃	= thermolabiler Taubenwachstumsfaktor
Vitamin B ₄	= antiparalytischer Faktor (Ratte)
Vitamin B ₅	= thermostabiler Taubenwachstumsfaktor
Vitamin B ₆	= Adermin, Pyridoxin, Pellagraschutzstoff (Ratte)
Vitamin B ₇	= enterales Vitamin (Vögel)
Vitamin B _x	= Antigrauhhaarfaktor, antikanitisches Vitamin
Nicotinsäureamid	= Pellagraschutzstoff (Mensch)
Pantothensäure	= Antidermitischer Faktor (Küken), Pellagraschutzstoff (Hund)
Vitamin M	= Reifungsfaktor
Provitamin B ₂ und D ₃	= Tocopherole
Vitamin E	= Tocopherole
Vitamin H	= Biotin
Vitamin K	= antihämorrhagisches Vitamin
Vitamin L ₁ und L ₂	= Laktationsfaktoren

Es wurde nun festgestellt, daß eine durch Trocknung bei 5 mm Hg (ohne Heizung) erhaltene Trockenhefe in bezug auf Aneurinausbeute, Gärgeschwindigkeit und Haltbarkeit die besten Resultate ergab. Diese Hefepräparate müssen gut vor Licht geschützt aufbewahrt bleiben, was auch bei den entsprechenden Arzneiformen, wie Tabletten, berücksichtigt werden soll. Verwendet wurde Preßhefe, die jederzeit in gleichbleibender Qualität und in beliebigen Mengen beschafft werden kann. Bei der Bierhefe bestehen von einer Brauerei zur andern gewisse Rassenunterschiede. Ferner ist der Bierhefeausstoß von der Saison abhängig. Diese Hefe wird außerdem in weitgehendem Maße von der Nahrungs- und Gewürzmittelindustrie (*Cenovis* u. a.) beansprucht.

CH. SCHWEIZER

615.73 ... *Über die Wirkung des Reinbenzins auf die Darmparasiten und seine Folgen.* N. BİYAL, Schweiz. med. Wschr. 78, 571-2 (1948). — In gewissen Bezirken Nordanatoliens werden vom Volk Petroleum und Benzin zur Beseitigung von Darmparasiten verwendet. Es wurde nun mit Reinbenzin (durch Destillation von Pb und Methanol befreit) festgestellt, daß es im Vergleich mit andern Wurmmitteln wirksamer und gleichzeitig gegen *Ascaris*, *Taenia*, *Oxyuris* und *Necator* verwendbar ist. Um das Brennen im Magen und am After sowie die im Verdauungssystem hervorgerufenen Reizerscheinungen zu vermeiden, erfolgt die Verabreichung in einer schleimigen Emulsion (z. B. *Sirupus gummi arabici*), die noch aromatisiert wird (z. B. mit *Oleum menthae piperitae*). Die Dosis an Reinbenzin liegt je nach Alter der Person zwischen 20 und 60 cm³. Eine nennenswerte toxische Wirkung wurde nicht festgestellt.

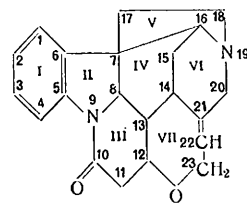
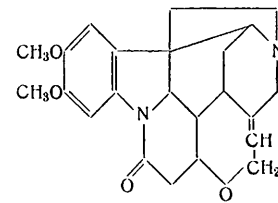
CH. SCHWEIZER

615.778.38 ... *Chemische und physiologische Aspekte des Mottenschutzes.* H. LUTTRINGHAUS, Amer. Dyestuff Rep. 37, Nr. 2, 57 (1948); nach Textil-Rdsch. 3, 251 (1948). — Es scheint, daß der Chlorgehalt für die Wirkung der Schutzmittel gegen Mottenfraß von Bedeutung ist. Die *DDT-Präparate* wirken als Kontaktgift. *Preventol GD* ist eine ähnliche fraßverhindernde Substanz, die aber weder als Kontakt- noch als Fraßgift zu betrachten ist. *Mitin FF* als Fraßgift zeigt ähnliche Wirkung wie *Eulan CN*. Wichtig für die Verdaulichkeit des Wollkeratins sind die vorhandenen Schwefelbrücken; die chemisch ähnliche Seide, bei welcher diese fehlen, ist nicht verdaulich. Es hat sich als möglich erwiesen, Wolle durch Änderung der Querbindungen mottenecht zu machen. Dasselbe kann auch

erreicht werden durch Zerstörung der keratinverdauenden Fermentsysteme mit Hilfe von Fraßgiften (z. B. auch *Eulan BL* und *NK*). Interessant ist, daß lange belichtete Wolle eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Fraßschäden aufweist (zerstörte Schwefelbrücken?).

CH. SCHWEIZER

615.78 ... *Die Struktur des Strychnins.* B. WOODWARD und J. BREHM, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2107-15 (1948). — Nachdem V. PRELOG (Helv. Chim. Acta 28, 1669, 1945; Experientia 1, 197 1945) bewiesen hatte, daß der Ring E (VI) des Strychnins sechs- (oder sieben-)gliedrig ist, schlug Sir R. ROBINSON (Experientia 2, 28 1946) für Strychnin die Strukturformel I vor, die nun von den amerikanischen Autoren in allen Teilen bewiesen worden ist. Die Erforschung der Struktur der *Strychnos*-Alkaloide ist nun an einem Punkt angelangt, wo man die Strukturen I und II für die wichtigsten *Strychnos*-Alkaloide als feststehend bezeichnen kann.

I
StrychninII
Brucin

A. MOLINARI

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

631.84 ... *Neuer synthetischer Stickstoffdünger. Herstellung und Eigenschaften von «Urea-Form».* K. G. CLARK und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. 40, 1178-83 (1948). — Ähnlich wie z. B. Sulfathiazol, an Formaldehyd gebunden, länger im Körper verweilt (Chimia 2, 168, 1948), so wird auch Harnstoff, an Formaldehyd gebunden, weniger leicht aus dem Boden ausgewaschen. Solche schwer löslichen Produkte wurden aus sauren Lösungen gewonnen, die auf 1 Mol Formaldehyd mehr als 1 Mol Harnstoff enthalten (während aus alkalischen Lösungen, die auf 1 Mol Formaldehyd weniger als 1 Mol Harnstoff enthalten, die zur Herstellung der Harnstoff-Formaldehyd-Harze dienen). Der N-Gehalt des unter dem Namen *Urea-Form* in den Handel gebrachten Düngers ist höher als der der andern Handelsdünger; er enthält gewöhnlich 36 bis 38 % N und etwa 4 % Feuchtigkeit. Durch Regulierung der Herstellungsbedingungen können Düngemittel erhalten werden, die ihren N während der ganzen Dauer des Wachstums der betreffenden Pflanzen abgeben.

CH. SCHWEIZER

663.5 ... *Das Hochsche Verzuckerungsverfahren zum chemischen Aufschluß von cellulosehaltigen Materialien.* H. HOCH, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Öst. 2, 23-5 (1948). — Die wichtigsten Etappen in der Holzverzuckerung stellen bekanntlich die Behandlung mit konz. HCl (z. B. WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER 1913, BERGIUS 1917, TERRISSE und LÉVY 1920), mit konz. H₂SO₄ (z. B. HÄGGLUND 1915) oder mit heißer verd. H₂SO₄ unter Druck (z. B. SCHOLLER 1926) dar, die schließlich zu dem kontinuierlichen MADISON-Verfahren (s. Chimia 1, 97, 1947) führte. Die Verwendung flüssiger Aufschlußmittel scheint nun aber nach dem Verfasser eine Reihe von Nachteilen mit sich zu bringen. Er schlägt deshalb gasförmigen HF vor, der sich sowohl hinsichtlich der Erlangung einheitlicher Verzucker-

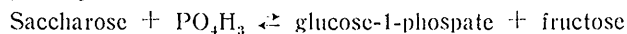
rungsprodukte als auch einer wirtschaftlichen Arbeitsweise am günstigsten erwiesen haben soll.

CH. SCHWEIZER

663.5... *Perfectionnements à la distillation industrielle des Eaux-de-Vie*. P. DEVOS, Ind. Agric. Aliment. 65, 41-4 (1948). — Des eaux-de-vie répondant à des analyses sensiblement comparables, peuvent avoir des caractères organoleptiques très différents. Ceci s'explique par le fait que le chimiste dose surtout les impuretés de l'alcool à poids moléculaires faibles, tandis que ce ne sont que les acides et éthers à poids moléculaires élevés, existant en quantités impondérables dans les eaux-de-vie, qui dominent les caractères gustatifs (et dont l'évaluation se ferait probablement mieux par analyse spectrale que par analyse chimique). La distillation classique par alambic et repasse du « brouillis » laisse assez de temps aux alcools, aldéhydes et acides à se combiner à l'intérieur de l'alambic. Ceci n'est pas le cas avec la colonne continue à plateaux, mais elle permet l'utilisation de matières premières moins parfaites. Pour combiner ces deux avantages, l'auteur propose l'utilisation d'une installation qui réalise une distillation brute par voie continue dans une colonne, suivie d'un fractionnement discontinu dans un alambic. On obtient ainsi une eau-de-vie affinée, bien constituée pour vieillir.

CH. SCHWEIZER

664.1... *Principales étapes de la synthèse du saccharose*. H. BELVAL, Ind. Agric. Aliment. 64, 253-7 (1947). — Après avoir retracé l'histoire de la synthèse du saccharose, BELVAL s'arrête à la découverte de DOUDOROFF, KAPLAN et HASSID (J. Biol. Chem. 148, 67, 1943). Ces auteurs avaient réalisé la synthèse diastasique du saccharose par le macéré aqueux obtenu par broyage des cellules de la bactérie *Pseudomonas saccharophila* DOUDOROFF préalablement séchées dans le vide, en présence de phosphate et à la température du laboratoire. Ces suspensions semblent contenir, outre la saccharase, une phosphorylase qui conduit à la formation d'un hexose monophosphate, lequel a été identifié à l'ester de CORI, glucose-1-phosphate, en sorte que le résultat de la phosphorylase est le suivant:



Au contraire de l'hydrolyse pure et simple provoquée par la saccharase, cette action de la phosphorylase est réversible. Il existe donc une possibilité de réaliser la synthèse du saccharose aux dépens d'un mélange de glucose et de fructose. Mais glucose et fructose, bien qu'abondants dans la nature et faciles à préparer, ne s'obtiennent pas industriellement sans frais. Le pouvoir synthétisant des enzymes du *Pseudomonas saccharophila* est donc sans conséquence pratique.

CH. SCHWEIZER

Economie Wirtschaft Economia

Der Stand der chemischen Industrie Deutschlands

Genauere Angaben über den Umfang des Abtransportes chemischer Fabriken in der russischen Zone Deutschlands sind nicht erhältlich. Dies ist auch der Fall für den in der französischen Zone zugelassenen Umfang und die Reparationen der chemischen Industrie. Dagegen weiß V. S. SWAMINATHAN (in Chem. Eng. News 26, 1098—100, 1948) zu berichten, daß aus der britisch-amerikanischen Zone weder Kohle, Stahl, Chemikalien noch Maschinen abtransportiert wurden, und daß sowohl England als auch die Vereinigten Staaten von Amerika gegen Reparationen aus der laufenden Produktion eingestellt sind.

Die Besetzungsbehörden haben die deutsche Produktion von chemischen Rohstoffen auf 40 %, von Farbstoffen, Heilmitteln und Kunstfasern auf 80 % und von andern chemischen Erzeugnissen auf 70 % des Vorkriegsstandes beschränkt.

Trotzdem großer Rohstoffmangel herrscht, hat bereits eine ganze Anzahl von Firmen ihren Betrieb wiederaufgenommen. So fabrizieren in der britischen Zone die *Seelze-Werke* bei Hannover reine und technische Chemikalien, worunter Graphitpräparate, Pflanzenschutzmittel und Heilmittel. Den *Chemischen Fabriken Fahlberg-List* ist es gelungen, aus Nordafrika Rohphosphat einzuführen und Superphosphat herzustellen; sie fabrizieren auch Konservierungsmittel. Synthetische Fettsäuren werden in geringem Umfang von den *Deutschen Fettsäurewerken* in Witten hergestellt. Am deutschen Zündholzmonopol, das seine Tätigkeit in den drei westlichen Zonen wiederaufgenommen hat, ist die *Schwedische Zündholz Co.* mit 65 % des Kapitals beteiligt. Die laufende Monatsproduktion an Formaldehyd beträgt in der britischen Zone 2000 Tonnen gegenüber einer Vorkriegsproduktion von 3300 Tonnen, deckt somit den Verbrauch von 2500 Tonnen nicht. Die *Martins-Werke* in Bergheim im Gebiet von Köln rechnen heute mit einer Monatsproduktion von 5000 Tonnen Tonerde. Auch die Gewinnung von Zink, Zinkblech und Zinkoxyd wurde wiederaufgenommen. Die Pottascheerzeugung

betrug in den ersten drei Vierteljahren des Jahres 1947 53 000, 25 000 und 62 000 Tonnen, woraus geschlossen werden kann, daß die für 1947 vorgesehene Menge von 214 000 Tonnen nicht erreicht wurde.

In der amerikanischen Zone betrug die Erzeugung von Chemikalien im April und Juli 1947 etwa 49 % des Standes von 1936 und erreichte im August 52 %. Im Herbst wurde die Produktion von Calciumcarbid, Cyanamid, Ätznatron und Seife durch Mangel an Kohle und elektrischer Energie beeinträchtigt. Die Erzeugung von Anstrichfarben, Firnissen und Lacken fiel infolge Mangels an trocknenden Ölen um 12 %. Dagegen hatte die Gewinnung von Farbstoffen und Schwefelsäure etwas zugenommen.

Die Aktien der «Großen Fünf» in der russischen Zone — *Leuna, Bitterfeld, Schopau, Wolfen-Farben* und *Wolfs-Agfa* — befinden sich in russischem Besitz. In dieser Zone dienen sowohl Abtransporte von Fabriken als auch Lieferungen aus der laufenden Produktion als Reparationen. Auch die noch verbliebenen Fabrikbestände werden als Reparationen betrachtet, womit sich die Russen das Recht weiterer Abtransporte vorbehalten. Es wird damit gerechnet, daß bereits zwei Fünftel der IG.-Bestände abtransportiert worden sind. Die Abtransporte haben in letzter Zeit allerdings mehr den Bezügen aus der laufenden Produktion Platz gemacht, weil wahrscheinlich der Wiederaufbau der entführten Betriebe Schwierigkeiten macht oder weil der Bedarf an Chemikalien dringend ist. Genauere Angaben über die Größe der Bezüge aus der laufenden Produktion sind nicht erhältlich. Sie dürften sich im Rahmen der folgenden Zahlen bewegen, wonach von der Buna-Produktion Schopaus 90 %, von den Farben Wolfens 70 % und von ihrer Zellwollerzeugung 50 % abgeführt wurden.

Der Ausstoß an Buna-Kautschuk in den *Schopau-Werken* betrug Ende 1946 2000 Tonnen monatlich und erreichte ein Jahr später 3000 Tonnen. *Schering* hat sein Vorkriegsprogramm in Apothekerwaren wiederaufgenommen; dazu hat sich noch die Fabrikation von Penicillin gesellt. Das

Berliner Unternehmen der *J. D. Riedel-de-Haen* erzeugt nur etwa ein Viertel seiner Vorkriegsproduktion und stellt hauptsächlich pharmazeutische und veterinärmedizinische Erzeugnisse her. Ihre Anlage zur Gewinnung von reinem Saponin aus Roßkastanien wurde bedeutend vergrößert. Die Hydrierwerke in Rottleben erzeugen «Lanett-Wachs» und «Cetocol Extra» als Salbengrundlagen. Von den vereinigten Industrien des Elektrotechnischen Kombinets in Bitterfeld werden einerseits Spindeln, Pumpen und Lager aus Leichtmetallen, andererseits Kunststoffe und Düngemittel hergestellt. Sie werden auch die Fabrikation von Insektenbekämpfungsmitteln aufnehmen. Gegenwärtig werden in diesem Unternehmen 12 000 Techniker und Arbeiter beschäftigt.

Im Laufe dieses Jahres kann Deutschland vielleicht wieder einen bescheidenen Export an Chemikalien aufnehmen. Im Wirtschaftsplan der Alliierten ist aber für chemische Rohmaterialien und einige Fertig- und Halbfabrikate, worunter Schwerchemikalien und Düngemittel, kein Export vorgesehen.

CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Zur Umgestaltung der Patentrubrik

Die bisherige Patentrubrik der *Chimia* bestand in einem Abdruck der amtlichen schweizerischen «Patent-Liste», welche in sachlicher Beziehung nur die Titel der eingetragenen Patente bringt. Diese Titel lauten zudem in der Regel sehr allgemein. Ein näheres bzw. genaues Bild von der Erfindung und der Tragweite des Patentes erhält man erst aus der später erscheinenden Patentschrift.

Nachdem sich eine Reihe Chemiker des Patentamtes bereit erklärt hat, anhand der veröffentlichten Patentschriften über die neuen Erfindungen zu referieren, ist die *Chimia* in der Lage, die Patentrubrik entsprechend umzugestalten. Wie auf der Hand liegt, kann es sich dabei nicht um Referate handeln, welche bei näherem Interesse für die Erfindung ein Studium der Patentschrift seitens des Interessenten überflüssig machen; die Referate werden jedoch ein besseres Bild von der Erfindung geben als der bloße Titel aus der «Patent-Liste».

Bekanntlich kann nach dem geltenden Patentgesetz eine Erfindung eines Verfahrens zur Herstellung einer Gruppe von chemischen Stoffen nicht durch ein einziges Patent geschützt werden, sondern ist für jeden Stoff der Gruppe ein besonderes Patent erforderlich (ein Hauptpatent und eine Serie später erscheinender Zusatzpatente). Es ergibt sich so für die chemischen Erfindungen eine verhältnismäßig große Zahl von Zusatzpatenten, über welche unmöglich einzeln referiert werden kann. Ist die Erfindung in der Einleitung des Hauptpatentes als eine sich auf die Herstellung einer Gruppe von Stoffen beziehende Erfindung umschrieben, so wird bei Erscheinen des Hauptpatentes dementsprechend generell über die Erfindung referiert und bei Erscheinen der Zusatzpatente nicht mehr von ihr berichtet. Geht dagegen aus der Einleitung des Hauptpatentes nicht hervor, daß eine Erfindung für die Herstellung einer Gruppe von Stoffen vorliegt, so hält sich das Referat an den Patentanspruch des Hauptpatentes; bei einem allfälligen Erscheinen von Zusatzpatenten wird dann jedoch auf die Erfindung zurückgekommen, indem als Zusammenfassung eine generelle Umschreibung der Erfindung gebracht wird.

Es ist vorgesehen, über die einzelnen Gebiete nicht laufend, sondern etwa halbjährlich zu berichten. Es können derart an dem angesammelten Material allfällige vorwiegende Arbeitsrichtungen besser erkannt und durch entsprechende Untergruppierung der Referate deutlich gemacht werden. Interessenten, welche für ihr Arbeitsgebiet sofort auf dem laufenden sein wollen, können so oder anders nicht umhin, sich unmittelbar an die amtlichen Veröffentlichungen zu halten. Die Patentlisten können übrigens zu bescheidenem Preise vom Patentamt direkt bezogen werden. Die Berichte dürften jedoch eher auch über das Gebiet des eigenen Faches hinaus interessieren, wenn allfällige bevorzugte Arbeitsrichtungen der verschiedenen Gebiete hervorgehoben werden.

Wir sind den Chemikern des Patentamtes zu großem Dank verpflichtet, daß sie sich auf unsere Anfrage hin bereit erklärten, die Referate über die veröffentlichten Patentschriften zu übernehmen.

Redaktion

Farbstoffe

1. Metallisierbare Azofarbstoffe

J. R. Geigy AG., Basel:

Zusatzpatente zum Hauptpatent 236 584. Polyazofarbstoffe; auf Baumwolle und regenerierter Cellulose nachgekupfert hervorragend wasch- und wasserechte blaue, violette oder schwarze Töne. Durch Umsetzen von Tetrazoverbindungen der 4,4'-Diaminodiphenylreihe, die in o-Stellung zu jeder Aminogruppe eine unsubstituierte oder substituierte Alkoxygruppe enthalten, mit 2 Mol von gleichen oder verschiedenen Monoazofarben, welche durch saure Kupplung von o-Carboxy-diazoniumverbindungen der Benzolreihe mit J-Säure erhalten werden.

Zusatzpatente zum HP 243 333. Direktziehende Polyazofarbstoffe; auf natürlicher und regenerierter Cellulose graue Töne, beim Nachbehandeln mit metallabgebenden Mitteln echter werdend. Durch Tetrazotieren von sich von der H-Säure ableitenden Diaminodisazofarbstoffen und Kuppeln mit 2 Mol von gleichen oder verschiedenen, einmal kupplungsfähigen, HO-Gruppen-haltigen Endkomponenten, die auch Azogruppen enthalten können.

HP 241 414. Für das Einbadchromierverfahren für Wolle hervorragend geeignete o,o'-Dioxyazofarbstoffe. Durch Kupplung von 4-Halogen-2-aminophenol-6-sulfonsäure mit einem 1-Carboalkoxyamino-7-naphthol.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 251 879. Nach dem Metachromverfahren Wolle schwarz färbender Azofarbstoff. Durch Kuppeln von 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure mit 6-Brom-2-naphthol.

Sandoz AG., Basel:

Zusatzpatente zum HP 243 334. Kupferhaltige Azofarbstoffe, vorzüglich auf Baumwolle und regenerierte Cellulose ziehend und lebhafte blaue, echte Töne gebend. Durch Kuppeln von 4,4'-Tetrazo-3,3'-dialkoxydiphenyl mit 1-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure und einer, gegebenenfalls in 1- bzw. in 2-Stellung, substituierten 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure und Kupfern.

Zusatzpatente zum HP 243 336. Metallisierbare Dis- und Polyazofarbstoffe; auf Zellwolle mit metallabgebenden Mitteln nachbehandelt graue bis blaue Töne. Durch Entkuppeln von Kupferkomplexen von Dis- und Polyazofarbstoffen auf der Basis von Dianisidin, wobei die Alkoxygruppen aufgespalten werden. Verfahren ermöglicht die Herstellung von Farbstoffen, welche aus 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl schwer oder nicht herstellbar sind.

Zusatzpatente zum HP 243 603. Metallisierbare Azofarbstoffe für Zellwolle, blaue bis bordeauxrote Töne. Durch Kuppeln von tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl mit beliebigen Kupplungskomponenten, in Gegenwart von wasserlöslichen Pyridinbasen.

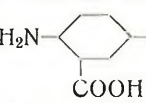
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

Zusatzpatente zum HP 244 051. Kupferhaltige, direktziehende lichtechte blaue Disazofarbstoffe für Cellulosefasern. Durch Kuppeln von tetrazotiertem Dianisidin mit einer Dioxynaphthalin-mono-sulfonsäure einerseits und mit einer Oxy- oder Dioxy-naphthalinsulfonsäure andererseits und Nachkupfern.

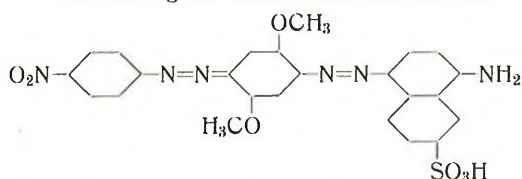
Zusatzpatente zum HP 244 053. Nur *einen* Salicylsäurerest enthaltende Trisazofarbstoffe; auf Baumwolle nachgekupfert waschechte graue Töne. Durch Vereinigen von Diazoverbindungen von Disazofarbstoffen vom Typus $R_1-N=N-R_2-N=N-R_3-NH_2$, wobei R_1 einen Benzolkern mit einer HO- und einer HOOC-Gruppe in o-Stellung, R_2 und R_3 Naphthalinkerne bedeuten, in welchen die $-N=N-$ und die NH_2 -Gruppe jeweils in 1,4-Stellung zueinander stehen, mit Kondensationsprodukten aus einem Cyanurhalogenid und J-Säure.

Zusatzpatente zum HP 245 067. Zur Metallkomplexbildung befähigte substantiv Azofarbstoffe; auf Baumwolle nachgekupfert lichtechte rote, violette bis blaue Töne. Durch Kuppeln von diazotierten 1-Oxy-2-aminobenzolcarbonsäureamiden mit J-Säure bzw. ihren N-Derivaten.

Zusatzpatente zum HP 244 049. Esterartige Azofarbstoffderivate; auf Wolle und Mischgewebe, mit Metallsalzen nachbehandelt, je nach Wahl der Farbstoffkomponenten und metallabgebenden Mittel verschiedene Töne von bemerkenswerten Echtheitseigenschaften. Durch Behandeln von o,o'-Dioxyazofarbstoffen mit solchen organischen Acylierungsmitteln, die noch mindestens einen Substituenten enthalten, der die Löslichkeit des Acylierungsproduktes bedingt oder erhöht. Als Veresterungsmittel wird vorwiegend Benzoesäure-3-sulfochlorid bzw. -3,5-disulfochlorid verwendet.

Zusatzpatente zum HP 245 989. Azofarbstoffe, auf Baumwolle nachgekupfert blaue bis violette Töne. $H_2N-C_6H_3(OH)(COOH)-N=N-R$ Durch Kuppeln von Diazoverbindungen vom Typus  mit J-Säure oder ihren Derivaten.

HP 251 391. Tetrakisazofarbstoff; auf Baumwolle nachgekupfert echte graue Töne. Durch alkalische Kupplung der Diazoverbindung des Farbstoffes der Formel



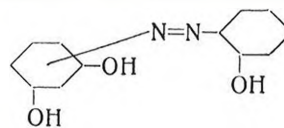
mit dem Monoazofarbstoff 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure $\xrightarrow{\text{(sauer)}}$ J-Säure.

J. R. Geigy AG., Basel:

Hauptpatente 247 443, 248 805 und 248 806. Metallisierbare Azofarbstoffe der Pyrazolonreihe; gute Affinität zur Cellulosefaser, nachgekupfert rote, orange oder braune Töne. Durch Kuppeln von nitrierten Diazoverbindungen von 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure mit einem Dipyrazolon aus 1-(4'-Aminophenyl)-5-pyrazolon und Phosgen.

Zusatzpatente zum HP 244 602. Metallisierbare Azofarbstoffe, auf Baumwolle gelb bis rotstichig braune

Töne; durch Nachkupfern verbesserte Echtheiten. Durch Kuppeln von Tetrazoverbindungen vom Typus $-N_2-C_6H_5-X-C_6H_5-N_2-$, wobei X die direkte Bindung, $-NHCO \cdot CONH-$ oder $-NHCONH-$ bedeutet, einerseits mit einem Farbstoff vom Typus



und andererseits mit einem, allenfalls in 1 substituierten 3-Methyl-5-pyrazolon, unter solcher Wahl der Komponenten, daß im Farbstoff mindestens eine SO_3H -Gruppe vorhanden ist.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 251 393. Wollazofarbstoff; nach dem Metachromverfahren rötlich-orange und hervorragend licht- und naßechte Töne. Durch Kuppeln von diazotierter 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure mit 1-(3',4'-Dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon.

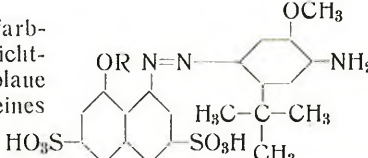
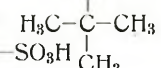
HP 250 903. Stilbenfarbstoff, Baumwolle in braunen Tönen färbend; gute Echtheitseigenschaften gegen Waschen, organische Säuren, Alkalien und Licht. Durch Kondensation äquimolekularer Mengen 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, der Monoazoverbindung aus 2-Diazophenol-4-sulfonsäure und m-Anisidin, und des Triazols erhalten durch Oxydation des Farbstoffes 4'-Diazo-4-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure \rightarrow 2-Naphthylamin-6-sulfonsäure und Reduktion der Nitroverbindung zur Aminoverbindung, in Gegenwart von kaustischem Alkali und Nachkupfern.

2. Andere Azofarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

Zusatzpatente zum HP 244 603. Azofarbstoffe, auf Wolle essigsauer gefärbt echte blaue bis schwarze Töne. Durch Kuppeln von Diazoverbindungen, die auch Azogruppen enthalten können, mit 1-Aminonaphthalin-8-sulfonsäuren, die in der Aminogruppe durch einen Diarylätherrest substituiert sind.

Zusatzpatente zum HP 244 601. Trisazofarbstoffe; auf Baumwolle licht- und hervorragend kochechte graue Töne. Durch Kuppeln von diazotierten Disazofarbstoffen der Formel $R_1-N=N-R_2-N=N-R_3-NH_2$, in welcher R_1 einen Benzol- oder Naphthalinkern bedeutet, der wenigstens durch eine in 4-Stellung zur Azogruppe stehende Nitrogruppe substituiert ist, R_2 und R_3 Reste von sogenannten Mittelkomponenten der Naphthalinreihe bedeuten, in alkalischem Medium mit N-Substitutionsprodukten von Aminonaphthol-sulfonsäuren, deren Substituenten sich von einem heterozyklischen System wie dem des Triazins ableiten.

HP 248 210. Disazofarbstoff; auf Baumwolle licht- und wassertropfechte blaue Töne. Durch Kuppeln eines diazotierten Amins  der Formel  mit J-Säure und Abspalten des Säurerestes R mit verseifenden Mitteln.

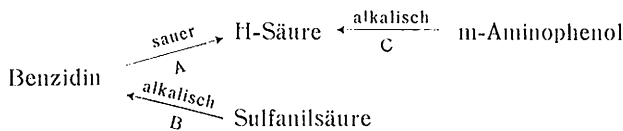
HP 247 986. Monoazofarbstoff für Wolle; aus saurem Bad echte gelbrote Töne. Durch Kuppeln von 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure mit Mono-2-(8-oxy-6-sulfonsäure)-naphthylarnstoff.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 247 715. Sulfonsäuregruppenfreie Monoazofarbstoffe der Pyrazolonreihe; färben Wolle aus saurem Bad in wasch-, walk-, licht- und seewasserechten gelben Tönen. Durch Kuppeln von diazotierten Aminodiarlyldisulfimiden mit halogenhaltigen Pyrazolonen.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 251 878. Azofarbstoff für Leder; graue bis schwarze echte Töne. Herstellung:



HP 247 985. Azopigment, rötlich-gelbe Töne, sehr gutes Färbevermögen. Durch Aufeinanderwirkenlassen von diazotiertem 3-Nitro-4-aminotoluol, diazotiertem 3-Nitro-4-aminoanisol und Acetoacetanilid, derart, daß das 3-Nitro-4-aminoanisol 5 bis 70 % der Gesamtmenge beider Amine ausmacht. Wirkung kann nicht erhalten werden durch mechanisches Vermischen der getrennt hergestellten Azoverbindungen.


Hauptpatente 249 376, 249 636, 251 389, 251 390 und 251 392. Azofarbstoffe, Celluloseacetat- und Polyamidfasern aus neutralem Bad vorwiegend in roten Tönen färbend. Durch Kuppeln von diazotierten Nitroanilinen (evtl. durch Cyan oder Halogen substituiert) mit einem N-disubstituierten Anilin, wobei dafür gesorgt wird, daß im Endstoff der eine N-Substituent eine O-Schwefelsäureestergruppe trägt.

Ilford Limited, Ilford:

HP 250 902. Verfahren zur Herstellung von Tartrazin, durch Diazotieren von Sulfanilsäure, Umsetzen mit Äthylacetosuccinat und Hydrolyse.

3. Anthrachinon-Küpenfarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 247 444. Küpenfarbstoff, Baumwolle und Zellwolle oliv färbend. Durch Behandeln des Kondensationsproduktes aus 1-Bz1-Benzanthronylamino)-5-aminoanthrachinon mit einem Mittel, das den Rest  abgibt.

HP 249 377. Küpenfarbstoff; auf Baumwolle und regenerierte Cellulose braune Töne. Durch Umsetzen eines funktionellen Derivates der Benzanthron-6,Bz1-dicarbon-säure mit 2 Mol 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon.

HP 249 378. Küpenfarbstoff; lichtechte olivgrüne Töne auf Cellulosefasern. Durch Umsetzung eines funktionellen Derivates der Anthrachinon-1(N),2',2(N),1'-dihydroazin-3,3'-dicarbonsäure mit 2 Mol 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon.

HP 250 662. Küpenfarbstoff, die pflanzliche Faser in echten schwarzbraunen Tönen färbend. Durch Behandeln des Trianthrimids, hergestellt aus 1,4-Dihalogen-5-benzoylaminoanthrachinon durch Umsetzen mit 2 Mol 1-Aminoanthrachinon, mit carbazolierenden Mitteln.

HP 251 645. Küpenfarbstoff; auf Baumwolle echte gelbe Töne. Durch Behandeln von 1,5-Diaminoanthrachinon mit einem p-chlorbenzoylierenden Mittel bis zur Acylierung beider Aminogruppen.

Zusatzpatente zum HP 244 838. Küpenfarbstoffe; auf Baumwolle gelb, oliv oder braun färbend. Durch Umsetzen von 1,9,5,10-Anthradithiazol-2,6-dicarbon-säure mit 2 Mol Amino-anthrachinonen.

Zusatzpatente zum HP 243 843. Küpenfarbstoffe, Baumwolle in rotbraunen Tönen färbend. Durch Umsetzung von Anthrachinon-2,6-dicarbon-säuren mit 2 Mol 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon.

Sandoz AG., Basel:

HP 250 073. Küpenfarbstoffe für Baumwolle. Durch Kondensieren von Arylaminoanthrachinonen, die im Arylkern eine Carboxylgruppe enthalten, mit verküpbaren Abkömmlingen des Anthrachinons, welche primäre Aminogruppen tragen.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 250 904. Küpenfarbstoff, Baumwolle hell bläulichrot färbend. Durch Umsetzung von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 Mol 5-Amino-1,4-dibenzoylaminoanthrachinon.

4. Saure Anthrachinonfarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

HP 247 987. Saure Anthrachinonfarbstoffe; Wolle, Seide, Superpolyamidfasern usw. in lebhaften blauen Tönen von ausgezeichneten Echtheiten färbend. Durch Kondensation von Anthrachinonen, die in 1- und/oder 4-Stellung austauschbare Substituenten tragen und deren 6- und/oder 7-Stellung durch Halogen substituiert ist, mit primären Aminen der Formel $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}<\frac{\text{X}}{\text{Y}}$, wobei X Aralkyl, Y Aralkyl oder Alkyl bedeuten, und Sulfonierung der Farbbasen.

HP 249 871. Saure Anthrachinonfarbstoffe; Wolle, Seide und synthetische N-haltige Fasern in lebhaften Tönen gut egalisierend anfärbend; geeignet zum Durchfärben von Wolltuch- und Filzgeweben. Durch Kondensation von 1-Amino-4-halogen-2-halogen bzw. -2-sulfo-anthrachinonen mit aliphatischen Aminen der Formel $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{—R}$, worin R für Aryl oder ein weniger als 9 C-Atome enthaltendes Alkyl steht.

Zusatzpatent zum HP 246 258. Saurer Anthrachinonfarbstoff; Wolle, Seide und Superpolyamidfasern in lebhaften blaugrünen Tönen färbend. Durch Kondensation von 1-Amino-4-bromanthrachinon-2,6-disulfonsäure mit 2-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

Zusatzpatent zum HP 243 337. Saurer Wollfarbstoff; echte tiefbraune Töne. Durch Oxydation und Sulfonierung von 2-Chlor-4-p-benzolazoanilin-1-benzoylamino-anthrachinon.

5. Estersalze von Leukochinonen

American Cyanamid Company, New York:

HP 247 717. Herstellung wasserlöslicher Schwefelsäureestersalze aus Leukochinonen und einer Schwefeltrioxydverbindung eines tertiären Amins, welche bei 25° C eine Dissoziationskonstante von mindestens $1\cdot 10^{-7}$ besitzt, in wässrig-alkalischem Medium.

Durand & Huguenin AG., Basel:

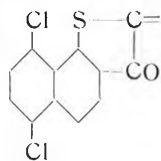
HP 249 123. Leukoschwefelsäureestersalz mit guter Affinität zur pflanzlichen Faser; gelbe Töne mit sehr guten Echtheitseigenschaften. Durch Behandeln des Farbstoffes aus diazotiertem 1-Aminoanthrachinon und 1-p-Phenylbenzoyl-acetylamino-2,5-dichlorbenzol mit einem reduzierenden Mittel und einem SO_3 liefernden Veresterungsmittel in Gegenwart einer tertiären Base.

6. Andere Farbstoffe

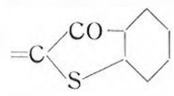
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 251 123. Farbstoffgemisch, Acetatkunstseide marineblau färbend. Durch Behandeln eines rohen Gemisches von Dioxynitro-anthrachinonen mit einer zur völligen Umsetzung ungenügenden Menge Anilin und Reduktion der verbleibenden Nitrogruppen.

HP 251 880. Indigoider Küpenfarbstoff; auf Baumwolle granatfarbige echte Töne. Durch Kondensation eines den Rest



abgebenden Mittels mit einem den Rest der Formel



abgebenden Mittel.

Sandoz AG., Basel:

HP 251 646. Naphtochinonimide, als Farbstoffe oder als Zwischenprodukte verwendbar. Durch Behandeln von Naphtochinonimiden mit halogenierenden Mitteln.

Körperfarben, Druckfarben, Anstriche, Klebemittel usw.

Sandoz AG., Basel:

HP 249 124. Verfahren zum Anfärbarmachen von Aluminiumpulver, durch Behandeln mit wässrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihypohalogeniten unterhalb 60° C.

Reinhold von Becker, Luzern:

HP 249 125. Verfahren zur Gewinnung von Ruß, indem man Methan eine zur vollständigen Verbrennung ungenügende Menge Sauerstoff zusetzt und das Gasgemisch unter Druck zur Explosion bringt.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

HP 250 074. Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffes, durch Erhitzen von manganhaltigem Magnesiumtitanat in einer oxydierenden Atmosphäre.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 248 482. Verfahren zum Färben von in Kohlenwasserstoffen löslichen hydrophoben Stoffen, durch Behandeln mit Azofarbstoffen aus diazotierten Halogenanilinen mit einem 1-Aminonaphthalin.

HP 251 882. Reinigungsmittel, geeignet zur Entfernung von Ölfarbanstrichen, hergestellt durch Vermischen von gemahlenem Holzhydrolyselignin mit wässrigem Alkali-hydroxyd.

HP 251 647. Verfahren zum Verkleben von Werkstoffen, insbesondere Metallen, mit Kunstharzen, durch Aufbringen eines Gemisches aus einem mindestens 2 Äthylenoxydgruppen aufweisenden Derivat eines Phenols und einem Härtungsmittel zwischen die zu verklebenden Flächen und Heißhärtung.

HP 248 212. Verfahren zur Herstellung härtbarer Bindemittel in haltbarer wässriger Form, durch Erhitzen einer Lösung von Casein, Carbamiden und Formaldehyd bis zur Bildung kolloider Mischkondensate und Abkühlen kurz vor Erreichen des wasserunlöslichen Zustandes. Ergeben beim Eintrocknen wasserunlösliche Überzüge, die durch Erhitzen ausgezeichnet härtbar sind.

Chemisches Laboratorium Schmuki, Olten:

HP 251 125. Klebstoff, insbesondere zum Aufkleben von Zinkklichschees, Galvanos und Linolschnitten auf Untersätze, bestehend aus einer Mischung von Kautschuk, einem Hartharz und einem Lösungsmittel.

Prof. Dr. A. Schmid, Berlin:

HP 251 394. In der Kälte abbindende Kleb- und Kittmasse, für Leimungen und Verkittungen von Holz, Metallen, Kunststoffen, keramischen Stoffen usw., enthaltend alkalisch kondensierte flüssige Phenolformaldehydharze

und sauer wirkende organische Derivate der Schwefelsäure als Härtungsmittel.

Kunstseide

N. V. Onderzoekingsinstituut «Research», Arnhem:

HP 248 771. Verfahren zur Herstellung hochfester Viscoseseide, bei welchem der Faden, vor dem Verstrecken in einem sauren Wasserbade, mit einer geringen Menge eines aliphatischen Aldehyds in Berührung gebracht wird.

Naamlooze Vennootschap Kunstzijdespinnerij Nyma, Nijmegen:

HP 251 094. Verfahren zur Herstellung von Viscosefäden, unter Mitverwendung kleiner Mengen nicht kapillaraktiver Verbindungen, z. B. 1- α -Furyl-2-phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) oder 1,2-Diphenyl-2-pyridiniumchlorid-äthanol-(1). Damit läßt sich eine Verstopfung der Spindüsen vermeiden.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

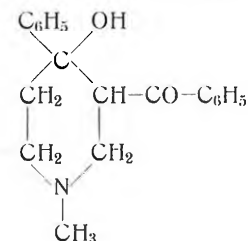
HP 250 872. Verfahren zur Gewinnung von zur Herstellung von Spinnlösungen bestimmtem Erdnußglobulin, welches in konzentrierter alkalischer Lösung keine Oberflächengelbildung zeigt, durch Extraktion der Globuline aus Erdnußmaterial unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von mindestens 11,0 und durch Ansäuern des alkalischen Extraktes.

HP 250 873. Verfahren zur Herstellung einer viskosen Lösung von Erdnußglobulin, geeignet zum Verspinnen, durch Lösen von Erdnußglobulin in wässrigem kaustischem Alkali, Halten der Lösung bei höherer Temperatur so lange, bis sie ihre maximale Viskosität erreicht hat, und Abkühlen.

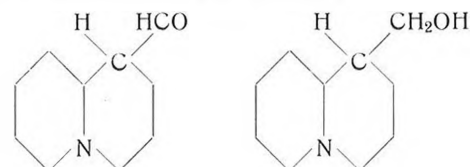
HP 251 349. Verfahren zur Herstellung von viskosen Lösungen von vegetabilischen Globulinen, geeignet zum Verspinnen, durch Reifenlassen von wässrigen alkalischen Globulinlösungen in Gegenwart einer geringen Menge an Alkalisulfid bzw. Alkalibisulfid. E. MEYER

Korrigenda

Im Referat C. SCHÖPF, Neuere Alkaloidsynthesen unter zellmöglichen Bedingungen (Chimia 2, 206, 1948) haben sich einige Fehler eingeschlichen. Die Formel XXI soll heißen:



und die Formeln XXVIII und XXIX:



Statt «Lobeanin» soll es heißen «Lobelanin» und statt «Basis» «Base».

E. HERZOG

DR. PAUL MÜLLER, BASEL

NOBELPREISTRÄGER FÜR MEDIZIN



Photo Spreng, Basel

Wie aus Schweden berichtet wird, wurde der Nobelpreis für Medizin Dr. PAUL MÜLLER, Basel, zugesprochen. Die Verleihung erfolgte in Würdigung der Schaffung des insektentötenden Mittels «DDT» durch Dr. PAUL MÜLLER. Bisher wurde auf medizinischem Gebiete erst einmal ein Schweizer mit diesem Preis ausgezeichnet, der Chirurg THEODOR KOCHER.

Dr. PAUL MÜLLER wurde 1899 in Olten geboren. In Basel ging er zur Schule und widmete sich hierauf an der dortigen Universität dem Chemiestudium. Seinen Kommilitonen fiel er auf durch sein ruhiges, überaus bescheidenes, in sich selbst geschlossenes Wesen; stets freundlich, ausgeglichen und liebenswürdig wickelte er sein Arbeitspensum ab. Doch seine Freunde wußten um seinen scharfsinnigen und kritischen Verstand, der Ruhe und Geduld bei seinem geschickten Experimentieren, der zähen und unbeirrbareren Verfolgung eines als richtig erkannten Weges. Bei diesen, eine erfolgreiche Chemikerlaufbahn versprechenden Gaben, die sich unter seinem Lehrer, Prof. Dr. FR. FICHTER, dem hervorragenden Pädagogen, voll entfalten konnten, war es nicht überraschend, daß PAUL MÜLLER eines Tages ruhig und mit Bestimmtheit erklärte, einen neuen Indikator entdeckt zu haben, und in der Folge seine Studien mit dem höchsten Prädikate, *summa cum laude*, abschloß. Unmittelbar nachher trat er als Chemiker in die Firma J. R. Geigy AG. in Basel ein, wo er auf verschiedenen synthetischen Gebieten erfolgreich tätig war. Anfangs der dreißiger Jahre nahm die Firma Geigy die systematische Bearbeitung der synthetischen Schädlingsbekämpfungsmittel auf.

Als die Chemiestudierenden aus der Zeit nach dem ersten Weltkrieg, «der Blütezeit der Chemie an der Universität Basel», wie diese Zeit in dankbarer Erinnerung an die Professoren RUPE, FICHTER, BERNOULLI und RUGGLI genannt wurde, sich vor bald zehn Jahren zur Vereinigung der «Ehemaligen» zusammenschlossen und die Einladung an die Mitglieder erging, in diesem Kreise über bedeutende chemische Erfahrungen zu berichten, da hielt PAUL MÜLLER zwar keinen Vortrag, doch deutete er in kleinem Kreise an, von solchen Erfahrungen zu wissen: Er hatte bereits damals das 4,4'-Dichlordiphenyl-trichloräthan, das heutige «DDT», in Händen, diese Substanz, die in der Folge Hunderttausende vor dem sicheren Tode bewahrte und in der Bekämpfung verschiedener Epidemien ganz neue Wege gewiesen hat. So besteht heute begründete Hoffnung, daß die Malaria mit dem «DDT» überhaupt ausgerottet werden kann.

Der Schweizerische Chemiker-Verband entbietet dem Nobelpreisträger seinen herzlichsten Glückwunsch. Er ist von Stolz erfüllt, PAUL MÜLLER zu seinen Mitgliedern zählen zu dürfen. Wir freuen uns mit ihm an dieser höchsten Auszeichnung, die einem Forscher zugesprochen werden kann. Sie ehrt nicht nur PAUL MÜLLER, sondern auch die Basler Universität und die industrielle Forschungsarbeit der dortigen chemischen Industrie, im besonderen der Firma J. R. Geigy AG., darüber hinaus ehrt sie unser liebes Vaterland. Diese Auszeichnung ist gerade in der heutigen ersten Zeit Symbol: Ehre dem, dessen Wissen und Schaffen der Menschheit dient!

H. MOHLER

Natrium-Carboxymethylcellulose, ein wasserlösliches Cellulosederivat

Von Dr. A. C. MUHR, Zürich

Als im Verlaufe des ersten Weltkrieges in Deutschland die nur aus dem Auslande erhältlichen natürlichen Verdickungs- und Bindemittel, wie Gummi arabicum, Traganth, Agar-Agar usw., knapp wurden, war das Auffinden eines mit inländischen Rohmaterialien herstellbaren Ersatzproduktes eine dringende Notwendigkeit. Bereits in den dem Kriege vorangegangenen Jahren hatten LILJENFELD¹ und andere durch Methylierung bzw. Äthylierung von Cellulose Produkte hergestellt, welche die seltsame Eigenschaft besaßen, in Wasser zu viskosen, kolloidalen Lösungen zu quellen. Bei niedrigem Verätherungsgrad sind solche Celluloseäther nur in Alkalilösungen löslich. Hochalkylierte Cellulosen lösen sich nur in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Alkoholen, während die Typen mit mittlerem Verätherungsgrad Löslichkeit in Wasser besitzen.

Die ersten Handelsprodukte dieser Art, welche insbesondere in der Textilindustrie raschen Eingang fanden, waren die Methylcellulose-Sorten der IG. mit der Handelsbezeichnung Tylose. Später traten weitere Äther der Cellulose hinzu, wie die Methyl-oxyäthyl-cellulose, die Äthylcellulose, die Benzylcellulose usw. Auf die nähere Beschreibung dieser Cellulosederivate soll hier verzichtet werden.

Im Jahre 1918 schützte die Deutsche Celluloidfabrik in Eilenburg eine von JANSEN² gefundene, neue Type von Celluloseäthern, die Celluloseglykolsäure oder Carboxymethylcellulose, welche bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Alkalicellulose entsteht. Die Alkali- und Ammoniumsalze dieser Säure sind in kaltem und warmem Wasser leicht löslich und bilden viskose Quellungen. Das Ammoniumsalz ist in der Wärme unbeständig und verliert bei ungefähr 50–60° C Ammoniak unter Bildung der wasserunlöslichen, freien Celluloseglykolsäure. Diese, eine weiße, faserige Substanz, besitzt eine Dissoziationskonstante von ungefähr $5 \cdot 10^{-5}$ und ist bezüglich ihrer Azidität mit Essigsäure zu vergleichen. Aus Lösungen von Natrium-Carboxymethylcellulose wird die freie Säure durch Behandlung mit Mineralsäure ausgefällt. Diese Abscheidung beginnt bei einem pH von ca. 6 und ist bei einem pH von ca. 2,5 vollständig. Die freie Säure ist bei niederen und mittleren Substitutionsgraden, d. h. bei einem durchschnittlichen Gehalt von 0,3 bis 0,6 Glykolsäurereste pro Glucoseinheit des Cellulosemoleküls, in Wasser unlöslich. Sie quillt jedoch in dessen Gegenwart auf. Bei höheren Substitutionsgraden zeigt auch die freie Celluloseglykolsäure eine gewisse Löslichkeit in Wasser. Die Viskosität einer wässrigen Lö-

sung von Natrium-Carboxymethylcellulose ist von der Molekülgröße des Cellulosemoleküls, der Temperatur, dem Lösungsmittel und vom pH-Wert der Lösung abhängig. Je länger die Kette eines Cellulosemoleküls ist, desto viskoser werden die Lösungen der aus dieser Cellulose hergestellten Natrium-Carboxymethylcellulose. Die höchste Viskosität haben Lösungen von Natrium-Carboxymethylcellulose bei einem pH zwischen 6 und 9. Unterhalb pH 6 beginnt die freie Säure auszufallen, während bei einem pH über 9 die Viskosität zunächst langsam, ab pH 11 rasch zu fallen beginnt. Auffallend ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Natrium-Carboxymethylcellulose nimmt deren Viskosität mit steigender Temperatur ab. Bei kurzem Erhitzen auf nicht mehr als ca. 50° C ist der Temperaturviskositätsverlauf reversibel. Längeres Erhitzen auf mehr als 70° C bewirkt indessen, daß die wieder abgekühlte Lösung eine gegenüber dem ursprünglichen Wert auf ungefähr die Hälfte erniedrigte Viskosität aufweist. In heißen wässrigen Lösungen fällt die Natrium-Carboxymethylcellulose nicht aus und unterscheidet sich hierdurch vorteilhaft von der Methylcellulose.

Die Messung der Viskosität von wässrigen Lösungen der Natrium-Carboxymethylcellulose wirft komplizierte Fragen auf, da nicht eine homogene Lösung, sondern ein kolloidales System vorliegt, worin Wasser das Dispersionsmittel und die Natrium-Carboxymethylcellulose der dispergierte Bestandteil ist. Solche Systeme besitzen bekanntlich abnormales Viskositätsverhalten. Konzentrierte Lösungen von Natrium-Carboxymethylcellulose neigen zur Gelbildung und zeigen Thixotropieerscheinungen. Auf die damit verbundenen Probleme soll hier nicht näher eingegangen werden; sie sind bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden^{3, 4}. Für die allgemeine Praxis genügen Messungen der Viskosität einer Standardlösung mittels der üblichen Viscosimeter. Im Handel unterscheidet man im allgemeinen Qualitäten mit niedriger Viskosität von 25–50 cp (2prozentige Lösung in Wasser), solche mit mittlerer Viskosität von 400–600 cp (2prozentige Lösung) und schließlich solche mit hoher Viskosität von ca. 2000 cp (1prozentige Lösung).

Natrium-Carboxymethylcellulose ist sowohl in kaltem wie in warmem Wasser leicht löslich. Niederviskose Typen lösen sich erheblich leichter als hochviskose, bei denen sich Lösen in warmem Wasser empfiehlt. Es ist vorteilhaft, beim

¹ Franz. Pat. 447 974.

² DRP 332 203.

³ F. HÖPPLER, Chem.-Ztg. **66**, 132 (1942).

⁴ F. HÖPPLER, Koll.-Z. **98**, 348 (1942).

Herstellen von solchen Lösungen zu rühren, wodurch der Lösevorgang stark beschleunigt wird. Soll besonders rasch gearbeitet werden, so wird die trockene Natrium-Carboxymethylcellulose zuerst mit wenig Alkohol oder Aceton befeuchtet und erst dann das Wasser zugesetzt. Die Bildung von Knollen ist dabei möglichst zu vermeiden. Die Gegenwart von Erdalkalitionen setzt die Löslichkeit der Natrium-Carboxymethylcellulose in Wasser bedeutend herab. Ionen von Fe, Zn, Cu, Ag, Cr, Sn, Al und anderen mehrwertigen Metallen fällen aus Lösungen von Natrium-Carboxymethylcellulose schwerlösliche, teils gefärbte Salze. Die Bildung solcher unlöslicher Niederschläge erschließt interessante Anwendungen von Natrium-Carboxymethylcellulose. Bemerkenswert ist, daß mit konzentriertem Alkali behandelte Lösungen der Celluloseglykolsäure nach Abstumpfen der Alkalinität bis zu ungefähr neutraler Reaktion eine weit höhere Viskosität als vorher besitzen.

Natrium-Carboxymethylcellulose ist in wässriger Lösung verträglich mit Leim, Gelatine, Gummi arabicum, wasserlöslicher Stärke, Pektin, Traganth, Sorbit, Invertzucker, Alginat, Natriumsilikat, Casein, Methylcellulose, Äthylenglykol, Glycerin, usw. Die Lösungen zeigen ferner eine ziemlich große Toleranz gegenüber Aceton und Alkohol. Bei längerem Stehenlassen von Lösungen der Natrium-Carboxymethylcellulose nimmt deren Viskosität oft etwas ab. Möglicherweise ist dies der Einwirkung von gewissen Bakterien zuzuschreiben. Unter gewissen Voraussetzungen kann auf den Lösungen Schimmelbildung auftreten. Durch Zusatz von geringen Mengen fungizider Stoffe, wie p-Oxybenzoesäureester, Salicylsäure, Na-Verbindung des 2-Phenylphenols usw., läßt sich diese unerwünschte Erscheinung verhüten.

Die Herstellung von Natrium-Carboxymethylcellulose erfolgt derart, daß Cellulose durch Mercerisierung mit konzentrierter Natronlauge in Alkalicellulose übergeführt und dann mit Monochloressigsäure behandelt wird. Sulfitcellulose und Baumwoll-Linters eignen sich gleichermaßen als Ausgangsmaterial; letztere ergibt qualitativ bessere Produkte. Dem relativ einfachen Chemismus entsprechend, scheint die Fabrikation von Natrium-Carboxymethylcellulose auf den ersten Blick einfach zu sein. Sie erfordert indessen eine ungemein große Erfahrung, sofern wirklich hochwertige Produkte erhalten werden sollen. Viele unscheinbare Faktoren sind von ausschlaggebender Bedeutung. Besondere Wichtigkeit für die praktische Verwendung des Erzeugnisses kommt der äußeren Formgebung (Pulver, Grief, Späne, Flocken usw.) zu.

Natrium-Carboxymethylcellulose ist hygroskopisch. Die Hygroskopizität hängt von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit ab und ist bei Lagerung und Handhabung in Betracht zu ziehen. Längeres Lagern in offener Form kann eine beträchtliche

Gewichtszunahme durch Aufnahmen von Wasser zur Folge haben. Natrium-Carboxymethylcellulose ist also nach Möglichkeit in verschlossener Verpackung zu lagern.

Natrium-Carboxymethylcellulose ist unter sehr verschiedenen Bezeichnungen im Handel. In den USA wird die lange Bezeichnung meist zu Na-CMC abgekürzt; man spricht von «Na-CMC Hercules Powder», «Na-CMC Du Pont», usw. In Europa wird das Produkt meist unter einer Phantasiebezeichnung angeboten, z. B. «Cellofas» der Imperial Chemical Industries (I. C. I.) in England, «Tylose» HBR, MGA, HB, MGC der ehemaligen IG.-Werke in Deutschland, «Glykocellon» der Öl- und Chemiewerk AG. in der Schweiz, usf.

Obwohl Natrium-Carboxymethylcellulose erst verhältnismäßig kurze Zeit bekannt ist, hat das Produkt doch schon ausgedehnte Verwendungsmöglichkeiten und weitgehende Verbreitung gefunden. Andererseits sind aber noch ungezählte Möglichkeiten unerschlossen.

Das erste Anwendungsgebiet von Methylcellulose und Natrium-Carboxymethylcellulose war die Textilindustrie, wo diese Produkte sich rasch eingeführt haben. Natrium-Carboxymethylcellulose wird mit Erfolg in Schlichtemitteln gebraucht. Wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit kann sie leicht von der Faser wieder gewaschen werden. Eine wichtige Rolle spielt Natrium-Carboxymethylcellulose in Textildruckfarben, wozu sich besonders die niederviskosen Typen eignen. In den Druckfarben wirkt das Produkt als Suspensionsmittel für den Farbstoff, verhindert dessen Absetzen, verleiht der Druckpaste die gewünschte Konsistenz und bewirkt einen gleichmäßigeren Druck. Nach Angaben einzelner Autoren soll die Gegenwart von Natrium-Carboxymethylcellulose auch das Eindringen des Farbstoffes in das Gewebe erleichtern und dem Ausbluten entgegenwirken. In den USA hat diese Verwendungsart eine große Ausdehnung angenommen, während die Entwicklung bei uns noch am Anfang steht. Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit der Verwendung von Natrium-Carboxymethylcellulose für Textilappreturen befaßt. Hierzu wird beispielsweise das Natriumsalz der Celluloseglykolsäure auf das zu behandelnde Gewebe gebracht und anschließend in einem Säurebad die unlösliche freie Celluloseglykolsäure abgeschieden, welche das betreffende Textilgut wasserundurchlässig macht. Den gleichen Effekt erzielt man durch Tränken der Faser mit einer Lösung von Ammonium-Carboxymethylcellulose und nachfolgender Wärmebehandlung, wobei Ammoniak frei wird und die unlösliche Carboxymethylcellulose zurückbleibt. Das unlösliche Aluminiumsalz der Celluloseglykolsäure wird ebenfalls für Appreturzwecke gebraucht. Das mit Natrium-Carboxymethylcellulose vorbehandelte Gewebe wird durch ein Bad gezogen,

das ein wasserlösliches Aluminiumsalz (z. B. Sulfat, Acetat, Formiat) enthält. Das sich abscheidende Aluminiumsalz der Celluloseglykolsäure verleiht dem Gewebe dauernde Wasserfestigkeit, die auch bei wiederholtem Waschen bestehen bleibt.

Natrium-Carboxymethylcellulose erhöht das Schmutztragevermögen von Waschlaugen. Auf dieser bedeutsamen Eigenschaft beruht die umfangreiche Verwendung dieses Cellulosederivates in Waschmitteln und Seifen. Insbesondere die mit den modernen alkalifreien und kalkbeständigen Waschmitteln auf Fettalkohol- und ähnlicher Basis hergestellten Waschlösungen zeigen die unangenehme Eigenschaft, daß sich bei einem gewissen Schmutzgehalt der Lauge die Schmutzteilechen auf dem Waschgut wieder absetzen und den primär erzielten Wascheffekt illusorisch gestalten. Durch Zusatz von geringen Anteilen Natrium-Carboxymethylcellulose lassen sich diese Nachteile beheben, so daß die Waschwirkung der behandelten Lauge besser ausgenützt werden kann. Die dadurch erzielten Einsparungen sind von erheblichem Ausmaß. In gewöhnlicher Seife ergibt die Gegenwart von Natrium-Carboxymethylcellulose einen besseren Griff, weicheren Schaum und erhöhte Reinigungswirkung. Die Verwendung von Natrium-Carboxymethylcellulose in Seifen und Waschmitteln wurde in Deutschland bereits vor dem letzten Kriege in weitestem Umfange betrieben und stellte bald die Hauptanwendung dieses Produktes dar. Auch in der Schweiz und in anderen Ländern läßt sich dieses Cellulosederivat aus der Seifen- und Waschmittelfabrikation kaum mehr wegdenken.

In der Papierindustrie bestehen für Natrium-Carboxymethylcellulose ebenfalls zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten. Da Celluloseglykolsäure gegen Fett und Öl äußerst widerstandsfähig ist, hat sie in der Herstellung von fettdichtem Papier erhebliche Bedeutung erlangt. Das unlösliche Aluminiumsalz eignet sich besonders gut für diesen Zweck. Derart behandelte Papiere zeigen auch ein sehr geringes Durchlaßvermögen für Dämpfe organischer Substanzen und eignen sich deshalb als Spezialverpackungsmaterialien. Ein Zusatz von Natrium-Carboxymethylcellulose zu gewöhnlichen Papieren soll deren Reißfestigkeit erhöhen und zur besseren Fixation der Füllmittel beitragen. In vielen Fällen kann Natrium-Carboxymethylcellulose Casein vollwertig ersetzen.

Für die Fabrikation keramischer Massen ist Natrium-Carboxymethylcellulose als Quellungs- und Bindemittel vorgeschlagen worden. In Preßmassen, wie sie z. B. bei der Elektrodenherstellung nach dem Preßverfahren angewendet werden, kann Natrium-Carboxymethylcellulose als Verdickungs- und Bindemittel von Nutzen sein, ebenso bei der Herstellung von Bleistiften als Bindemittel für die Bleistiftmasse.

Von den filmbildenden Eigenschaften der Natrium-

Carboxymethylcellulose wurde bisher nur in wenigen Spezialfällen Gebrauch gemacht, obwohl solche Filme bemerkenswerte Eigenschaften besitzen. Vor allem sind sie außerordentlich lichtbeständig und zeigen weder Vergilbung noch Versprödung. Die Widerstandskraft gegenüber organischen Lösungsmitteln ist sehr hoch; Gasolin, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Methyläthylketon, Diäthyläther, Methyl- und Butylcellosolve, Äthanol, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. greifen solche Filme nicht an.

Natrium-Carboxymethylcellulose hat hervorragende Schutzkolloidwirkung in Öl-in-Wasser-Emulsionen und spielt deshalb in der Emulsionstechnik eine wichtige Rolle. Bei der Herstellung von Emulsionsfarben läßt sich Natrium-Carboxymethylcellulose als wirksames Stabilisierungsmittel verwenden, wobei die Viskositätserhöhende Eigenschaft in vielen Fällen sehr erwünscht ist. Es wird auch behauptet, daß die Gegenwart von Natrium-Carboxymethylcellulose in Emulsionsfarben die Deckkraft weißer Pigmente erhöhe.

Gewisse Sorten von Natrium-Carboxymethylcellulose finden als Klebstoffe und Kleister verbreitete Anwendung. Auch im Gemisch mit Leim, Gummi arabicum usw. erhöht sie deren Haftfähigkeit auf Glas- und Metallflächen.

Erhebliche Bedeutung kommt der Natrium-Carboxymethylcellulose als Verdickungsmittel für Latexemulsionen zu. Eine eigenartige Verwendungsart ist diejenige als wässriges Schmiermittel beim Stanzen und Pressen von Blechkörpern und beim Ziehen von gewissen Drähten. In Salzlösungen bewirkt die Gegenwart von Natrium-Carboxymethylcellulose eine Verzögerung oder Verhinderung der Kristallisation. In gewissen Fällen lassen sich Flüssigkeiten, die feine schwebende Teilchen enthalten, wie z. B. Fruchtsäfte, vermittels Celluloseglykolsäure klären. Von der Hygroskopizität der Natrium-Carboxymethylcellulose wird bei deren Beimengung zu Natriumhydrosulfit Gebrauch gemacht, um das feuchtigkeitsempfindliche Produkt vor Zersetzung zu bewahren. Hierzu eignen sich vorwiegend niedersubstituierte, alkalilösliche Sorten.

Die Verwendung von Natrium-Carboxymethylcellulose in der Lebensmittelindustrie sowie in kosmetischen und pharmazeutischen Präparationen setzte eingehende Untersuchungen über die Wirkung dieses Cellulosederivates im tierischen und menschlichen Körper voraus. Zahlreiche Autoren haben zum Teil sehr umfangreiche Arbeiten hierüber durchgeführt^{5, 6, 7, 8} und sind zum Schluß gelangt, daß Na-

⁵ E. WERLE, Chem.-Ztg. **61**, 320 (1941).

⁶ V. K. ROWE, H. C. SPENCER, E. M. ADAMS und D. D. IRISH, Food Res. **9**, 175 (1943).

⁷ H. A. SELANSKI und A. M. CLARK, Food Res. **13**, 1 (1948).

⁸ C. J. BROWN und A. A. HOUGHTON, J. Soc. Chem. Ind. **60**, 254 T (1941).

trium-Carboxymethylcellulose keinerlei schädliche Einflüsse auf den Körper ausübt. Sie ersetzt in den meisten Fällen natürliche Bindemittel, wie Casein, Fruchtkernmehle (z. B. Johannisbrotkernmehl), Agar-Agar, Gelatine, Traganth, Pektin, usw.⁹

Ohne Bedenken läßt sich Natrium-Carboxymethylcellulose auch in kosmetischen und pharmazeutischen Erzeugnissen gebrauchen, beispielsweise in Zahnpasten, Lotionen, flüssigen Haarwaschmitteln usw. als Verdickungsmittel. Gelatine kapseln mit einem Überzug von Celluloseglykolsäure haben die Eigenschaft, von der sauren Magenflüssigkeit nicht angegriffen zu werden und erst in den alkalisch reagierenden Darmsäften löslich zu sein, so daß gewisse Medikamente peroral direkt in den Darm appliziert werden können. Natrium-Carboxymethylcellulose ist

⁹ D. V. JOSEPHSON und CH. D. DAHLE, *Ice Cream Rev.*, June 1945.

auch als Salbengrundlage verwendet worden, so zur Herstellung von Schutzsalben gegen Berührung mit giftigem Bleibenzin. Hochviskose Lösungen des Celluloseäthers eignen sich in der Medizin als Kontaktsubstanzen für iontophoretische Behandlungen.

Die angedeuteten Verwendungsmöglichkeiten für Natrium-Carboxymethylcellulose, denen noch zahlreiche weitere beigelegt werden könnten, lassen erkennen, daß aus einem Produkt, das anfänglich nur als Austauschmaterial für Naturstoffe geschaffen wurde, im Verlaufe weniger Jahre ein Erzeugnis von eminenter Bedeutung für die verschiedensten Industriezweige geworden ist. Aus zahllosen Fabrikationsprozessen läßt es sich nicht mehr wegdenken. Einmal mehr hat der Chemiker es verstanden, mit einem künstlich geschaffenen Produkt Naturstoffe nicht nur einfach zu ersetzen, sondern in vielen Beziehungen deren Eigenschaften weit zu übertreffen.

Chronique Chronik Cronaca

Amt für geistiges Eigentum. ALFRED MATHIEU, dipl. Ing., ALFRED HALTER, dipl. Chemiker, und HANS KANZIGER, dipl. Ing., sind zu zweiten Adjunkten des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum befördert worden.

Schweizer Komitee für Optik. Unter dem Vorsitz von Dr. HANS KÖNIG, ao. Professor an der Universität Bern und Vizedirektor des Eidgenössischen Amtes für Maß und

Gewicht, ist aus Kreisen der Wissenschaft, Industrie und Verwaltung ein Schweizer Komitee für Optik ins Leben gerufen worden. Als Spezialkomitee des Schweizer Komitees für Physik hat es die Funktionen eines nationalen Komitees der kürzlich geschaffenen «Commission internationale d'optique» inne, die ihrerseits der «Union de physique pure et appliquée» angegliedert ist.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président: Prof. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker, Zürich

Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de Miremont, Genève

Kassier/Caissier: W. Burri, Spitalstraße 15, Luzern

Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg

Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau

et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg,

Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon 32 90 69

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

Neue Mitglieder

Boßhardt Rolf, stud. chem., Auf der Risi, Birmensdorf ZH

Chopard Lucien, stud. chem., Riedtlistr. 4, Zürich

Lauber Eric, cand. chem., 53, Av. d'Echallens, Lausanne

Maget Karl, Dr. phil., Chemiker, c/o. Anorg. Chem. Institut der Universität, Freie Straße 3, Bern

Muhr Alfred, Dr. ing. chem., Leonhardstr. 1, Zürich

Raeber André, ing.-chim., 78, Avenue de France, Lausanne

Zurbriggen Alois, Schaffhauserstr. 151, Zürich

Begründete Einsprachen sind laut Art. 3 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Auszug aus den Statuten des SChV

Artikel 9. Als ordentliche Mitglieder können aufgenommen werden:

a) Einzelmitglieder: Chemiker und Chemikerinnen sowie Vertreter verwandter Wissenschaften, die sich über genügende chemische Fachbildung ausweisen können, ebenso Studenten der genannten Wissenschaften. Diese Studenten

genießen eine Ermäßigung auf den Jahresbeitrag bis am Ende des Jahres ihres Studienabschlusses.

b) Firmenmitglieder: Firmen, welche die Bestrebungen des SChV unterstützen wollen. Diese zahlen einen höheren Jahresbeitrag als die Einzelmitglieder und üben das Mitgliedschaftsrecht durch einen Delegierten aus.

Ausländer können erst nach ununterbrochenem fünfjährigem Aufenthalt in der Schweiz dem SChV beitreten. Der Vorstand kann diese Frist ausnahmsweise abkürzen.

Jedes Aufnahmegesuch wird vom Vorstand endgültig entschieden. Vorgängig wird es im offiziellen Organe des Verbandes veröffentlicht. Jedes Mitglied kann innert zwei Wochen, vom Datum der Publikation an gerechnet, beim Vorstände Gründe vorbringen, welche einen Kandidaten als unerwünscht erscheinen lassen. Wird die Aufnahme einem Gesuchsteller verweigert, so kann der Vorstand nach seinem Belieben demselben die Gründe hierfür mitteilen oder verweigern.

In gewissen Fällen kann der Vorstand Studienausweise verlangen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

128. Jahresversammlung in St. Gallen,
4.—6. September 1948

H. PALLMANN, *Über die Zusammenarbeit von Pflanzensoziologie und Bodenkunde*

Sowohl Bodenkunde als auch Pflanzensoziologie sind noch junge Wissenschaften. Um sich allgemein verständlich ausdrücken zu können, ist eine genaue Festlegung der Begriffe notwendig.

Bodenkunde und Pflanzensoziologie gebrauchen den Ausdruck «Boden» in sehr weitem Sinne. Von der rauhen Oberfläche des Granits, auf der nur gewisse Flechten ihr Leben fristen können, erstreckt sich dieser Begriff über die «Braunerden», «Podsole» und «Tschernoseme» bis zum «Laterit». Der Boden bildet sich:

1. durch physikalische und chemische Verwitterung des Muttergesteins;
2. durch biogene Veränderungen organischen Materials (Bildung von Humus und mikrobiogenen Produkten von bekannter chemischer Zusammensetzung);
3. durch verschiedene Wanderungsvorgänge (Erosion, Akkumulation, Perkolatation).

Diese Vorgänge führen zu der bröckeligen polydispersen Schicht der Erdkruste. Der Boden zeigt in seinem vertikalen Schnitt («Profil») oft verschiedene Schichten, welche durch die Art ihrer Anordnung, ihren Chemismus, ihre Struktur, ihre Farbe, ihre Granulation («Textur») und ihre Dicke charakterisiert sind. Diese Schichten dienen: a) als Lebensraum für Mikroorganismen und das Edaphon (Kleinstlebewelt des Bodens, wie Protozoen usw.); b) als Wurzelraum höherer Pflanzen. Der Boden ist unter dem Einfluß des Klimax, der hydrologischen Faktoren, der mechanischen Kräfte des Reliefs und des biologischen Milieus (Pflanzen, Tiere, Mensch) in steter Umwandlung begriffen.

Die «Bodenkunde» umfaßt nun analytisch-statische Probleme (chemische, physikalische, morphologische und biologische Eigenschaften des Bodens), genetische, bodengeographische und chronologische (junger oder fossiler Boden, Geschwindigkeit der Evolution oder Regression).

Die «Pflanzensoziologie» befaßt sich mit den Pflanzengesellschaften. Diese lassen sich an ihren charakteristischen Arten erkennen. Zufällige Pflanzenmischungen werden «Siedlungen» genannt.

Für die **Bodenklassifikation** schlägt PALLMANN ein System vor, das auf folgenden, vereinfachten Erwägungen beruht:

1. Der Boden ist ein polydisperses Filter.
2. In diesem Filter finden Wanderungen anorganischer und organischer Substanzen von hohem Dispersionsgrad (Perkolate) statt.
3. Filter und Perkolate bilden zusammen das Perkolationsystem.
4. Das Perkolationsystem kann charakterisiert werden durch:
 - a) die Richtung der Perkolationsströmung;
 - b) die chemische Zusammensetzung des Filters;
 - c) die physikalischen und chemischen Eigenheiten des Perkolates;
 - d) die Intensität und Dauer der Perkolatation, aus der — bodenkundlich gesprochen — sich der Evolutionsgrad des Profils ergibt.

Die systematischen Einheiten, auf denen der Vortragende die Einteilung der Böden aufbaut, sind folgende:

1. *Klasse*, gekennzeichnet durch die Richtung der Hauptperkolatation.

2. *Ordnung*, gekennzeichnet durch die Entstehungsgeschichte und den Rohchemismus des Filters.

3. *Verband*, gekennzeichnet durch den Chemismus des anorganischen Anteils des Filters.

4. *Typus*, gekennzeichnet durch den Chemismus des typischen Perkolates.

5. *Untertypen*, gekennzeichnet durch den Evolutionsgrad des Profils.

6. *Bodenvarietäten*, gekennzeichnet durch die quantitativen Besonderheiten des Bodenprofils im Chemismus, der Morphologie, der Physik und der biologischen Bedingungen.

Es wurden vier Klassen, fünf Ordnungen, sechs Verbände, sieben Typen und fünf Untertypen aufgestellt und näher gekennzeichnet. Jeder Untertypus umfaßt eine Vielheit von Bodenvarietäten, welche sich voneinander durch ihre morphologischen, chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften ihres Profils unterscheiden. Der Praktiker — Landwirt und Förster — interessiert sich namentlich für diese Varietäten (Ortsböden). Anhand der hauptsächlichsten schweizerischen Bodentypen wurde die Einreihung in dieses neue Einteilungssystem erörtert.

Bildung und Entwicklung eines Bodens sind meistens von einer Änderung der Vegetation gefolgt. Bei der Betrachtung der bodenkundlichen Karte von Europa oder der Welt erkennt man die engen Beziehungen, die zwischen Klimax, natürlicher Vegetation und Bodenart existieren. Ein Aufstieg von den warmen Tessinertälern bis zu den schneebedeckten Gipfeln der Alpen ergibt uns das Bild einer Reise durch einen Kontinent vom 40. bis zum 80. Breitengrad (Abb. 1).

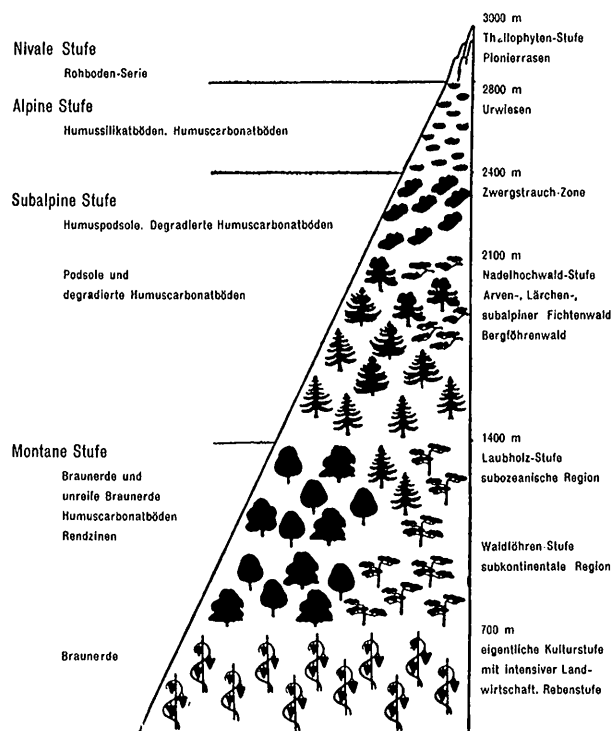


Abb. 1. Die verschiedenen Höhenstufen der Alpen

Neben überall vorkommenden Pflanzen findet man solche, die bereits auf die Bodenart schließen lassen. Weit- aus sicherere Schlüsse lassen sich aber aus den Pflanzen- gesellschaften ziehen. Diese ergeben Anhaltspunkte über den Säuregrad des Bodens und die mittlere Tiefe seines Profils sowie die biologische Aktivität der verschiedenen Schichten, den Gehalt des Bodens an Nährstoffen oder einen für das Pflanzenwachstum schädlichen Überschuß an Salzen. Besondere Pflanzengesellschaften können auch Auskunft über die Dichte des Bodens und das Wasser- und Luftregime geben. Die statische Auswertung wiederholter Untersuchungen einer Pflanzengesellschaft ergibt deren Abhängigkeit von gewissen Milieufaktoren, wie z. B. Höhe, Lage oder Neigung des Bodens. Es wurden die wichtigsten Waldformationen der Schweiz und ihr Zusammenhang mit den bodenkundlichen Verhältnissen besprochen. Den Zu- sammenhang zwischen Pflanzengesellschaft und orogra- phischen (gebirgskundlichen), geologischen und boden- kundlichen Verhältnissen zeigt Abb. 2.

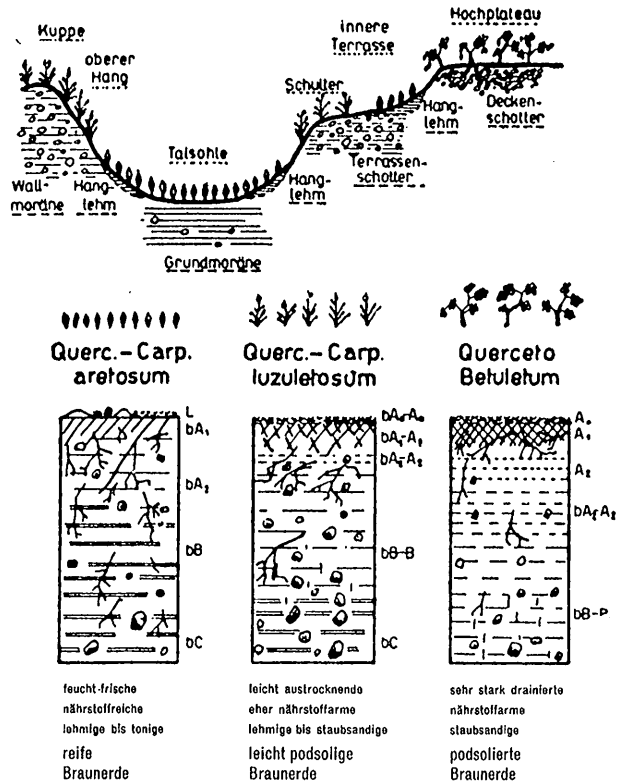


Abb. 2

Aus gleichen Pflanzengesellschaften kann aber nicht un- bedingt auf gleiche Böden geschlossen werden. Es gibt «analoge Böden», die verschiedenartig zusammen- gesetzt sind und dennoch gegenüber einer Pflanzengesell- schaft die gleichen Funktionen (Temperaturverhältnisse, Präzipitationsverhältnisse, Wasser- und Luftverhältnisse, Säuregrad, Gehalt an Nährstoffen, biologische Aktivität usw.) zeigen. So können sich z. B. auf Carbonat- und auf Silikatgesteinen verschiedene Bodenserien ausbilden, deren Entwicklung unter feuchtem Klima in analogen Böden gipfelt, die von der gleichen Klimaxgesellschaft besiedelt werden.

Die Pflanzensoziologie ist für die Bodenkunde ein un- entbehrliches Hilfsmittel geworden. Aufforstungen, Ände- rungen an der Waldzusammensetzung, Vorkehrungen gegen Erosionswirkungen und Bodenameliorationen werden aus den auf diesen beiden Gebieten gemachten Erkenntnissen ihren Vorteil ziehen.

CH. SCHWEIZER

WITSCHI (Jowa, USA), *Geschlechtsbestimmung durch Chemikalien*

Keimzellen der gleichen Art können je nach der Um- gebung zu Eizellen oder zu Spermatogonien werden. Wir haben morphogenetische Substanzen oder Wirkstoffe dop- pelter Art: das männliche Medullarin und das weibliche Cortexin. Beide besitzen sowohl eine inhibierende als auch eine stimulierende Komponente. Man nimmt an, daß diese Wirkstoffe (Hormone) über enzymatische Zwischenstufen aus Genen (Einzelmoleküle als übergeordnetes Zentrum der Zelle, welche als Träger der Vererbung angesehen werden, und die mittels bestimmter Enzyme oder Enzym- systeme auf andere Teile der Zelle wirken) gebildet wer- den.

Der Vortragende hat die Wirkung der steroiden Hor- mone auf die Geschlechtsbestimmung untersucht, wie z. B. die Vermännlichung von Weibchen durch Testosteron (*Ciba*) und die Verweiblichung von Männchen durch weib- liches Hormon. Männliche Hormone erwiesen sich dabei als wirksamer als weibliche. Bei manchen Hormonen konnte eine Wirkung erst festgestellt werden, wenn die verab- reichte Dosis beinahe die tödliche erreichte. Bei Fröschen kann vollständige Vermännlichung zustande gebracht wer- den, aber schon nicht mehr bei Salamandern und erst recht nicht mehr bei höheren Tieren. Ähnlich steht es mit Ver- weiblichung durch Steroidhormone, welche aber bei Vögeln noch teilweise erzielt werden kann. Bei den Säugern konnte in keinem Fall eine Geschlechtsänderung erreicht werden; offenbar sind diese schon im Embryo so weit entwickelt, daß sie gegen die Einwirkung von Steroidhormonen ge- sichert — «immunisiert» — sind.

CH. SCHWEIZER

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung in St. Gallen,

4. und 5. September 1948

R. SIGNER und A. AEBY, *Aufteilung der Cellulose in Mole- küle und Micellen bei der Veresterung*

Schon bei den ersten Untersuchungen der Strömungs- doppelbrechung hochmolekularer Stoffe (Z. physik. Chem., Abt. A, 165, 186, 1933) wurde festgestellt, daß sich Cellu- loseacetate grundsätzlich anders verhalten als die übrigen aus Kettenmolekülen aufgebauten Stoffe. Es schienen in Lösung nebst den Molekülen auch wesentlich gröbere, leicht orientierbare Teilchen (Micellen) vorhanden zu sein.

Diese Erscheinung wurde später genauer untersucht (Dissertation F. OPPERBECK [Bonn 1937], Über den Lö- sungszustand acetylierter Cellulose). Dabei zeigte sich folgendes:

1. Micellen treten nur auf, wenn man Linters, nicht aber, wenn man Zellstoff acetyliert.
2. Sie finden sich bei Acetaten mit hohem Acetylgehalt (Triacetat), wie bei den daraus durch teilweise Ver- seifung hergestellten sekundären Acetaten.
3. Der Micellanteil ist groß, wenn die Linters nur kurze Zeit (bis zum Verschwinden der sichtbaren Faseran- teile) mit dem Acetylierungsmittel behandelt werden. Bei längerer Acetylierung nimmt der Micellanteil stetig ab.
4. Die Micellen sind sehr stabil. Sie bleiben bei Variation des Lösungsmittels, bei beträchtlicher Temperatur- erhöhung sowie auch bei beliebig starkem Verdünnen erhalten.
5. Durch fraktioniertes Fällen kann der Micellanteil an- gereichert werden.
6. Mit der Ultrazentrifuge von SVEDBERG lassen sich die Micellen als rascher sedimentierende Teilchen neben den Molekülen erkennen.

Neuerdings (Dissertation A. AEBY [Bern 1948], Herstellung und Untersuchung von Cellulose-Estern) wurden Micellen auch bei Celluloseestern anderer Säuren festgestellt und mit dem Elektronenmikroskop sichtbar gemacht. Es sind Stäbchen oder Spindeln von etwa 100 Å Dicke und einigen Tausend Å Länge. Es handelt sich wahrscheinlich um die bestkristallisierten Anteile der Cellulose, welche nur oberflächlich verestert sind. Autoreferat

V. PRELOG, *Über Jononderivate aus Harn*

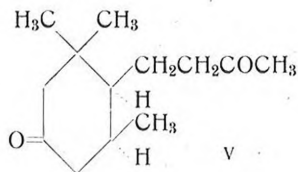
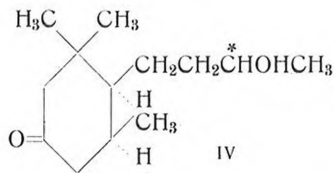
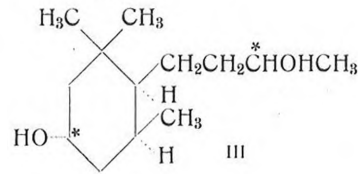
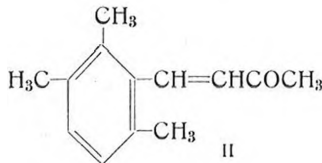
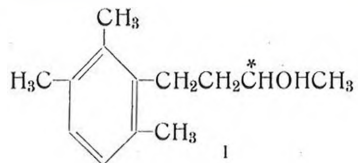
Aus den neutralen Nebenprodukten von der Oestron-Fabrikation aus dem Harn trächtiger Stuten wurden 10 Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen isoliert.

Die Konstitution folgender Verbindungen konnte ganz oder teilweise aufgeklärt werden:

1. C₁₃H₂₀O: (—)-1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanol-(3) (vgl. Helv. Chim. Acta 30, 113, 1947) (Formel I).
2. C₁₃H₁₆O: (2,3,6-Trimethyl-benzal)-aceton (Formel II).
3. und 4. C₁₃H₂₀O₂: zwei diastereomere 5-Oxy-cis-tetrahydro-jonole (Formel III).
5. und 6. C₁₃H₂₄O₂: zwei diastereomere 5-Oxo-cis-tetrahydro-jonole (Formel IV ?).
7. C₁₃H₂₂O₂: 5-Oxo-cis-tetrahydro-jonon (Formel V).

Die isolierten Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen sind wahrscheinlich Abbauprodukte der Carotinoide.

An der Untersuchung waren J. FÜHRER, R. HAGENBACH, H. FRICK, R. SCHNEIDER und H. GÜNTARD beteiligt.

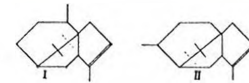


Autoreferat

PL. A. PLATTNER, *Über die Konstitution des Cedrens*

Cedren, der Hauptbestandteil des Cedernholzöls (*Juniperus virginiana*) ist ein Sesquiterpen der Formel C₁₅H₂₄. Es gehört der Gruppe der trizyklischen Sesquiterpene an, die durch Dehydrierung nicht in einen Grundkohlenwasserstoff vom Naphthalin- oder Azulen-Typus übergeführt wer-

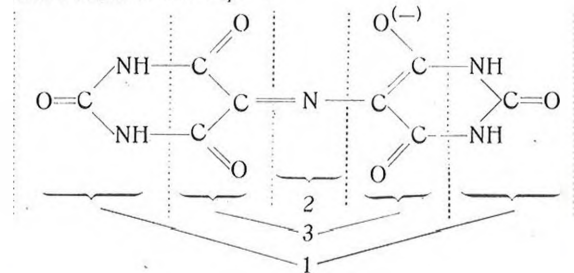
den können. Ein systematischer Abbau des Cedrens über die Nor-cedrendicarbonsäure C₁₃H₂₀O₄ hat vor einiger Zeit zu einer monozyklischen gesättigten Dicarbonsäure C₁₁H₁₈O₄ geführt (PLATTNER, KUSSEROW und KLÄUI, Helv. Chim. Acta 25, 1345, 1942). Diese Säure konnte nun in weiterer systematischer Arbeit (mit Sr. MEYER) zu einer gesättigten aliphatischen Tricarbonsäure C₉H₁₄O₆ abgebaut werden. Diese ist isomer mit Camphoronsäure. Es scheint die optisch aktive Form der α,α-Dimethyl-β-carboxy-adipinsäure vorzuliegen. Dies steht in Übereinstimmung mit einem früheren Befund, wonach beim energischen oxydativen Abbau der Nor-cedrendicarbonsäure (PLATTNER und KLÄUI, Helv. Chim. Acta 26, 1553, 1943) die α,α-Dimethyl-tricarbonsäure entstand. Auf Grund der für die Tricarbonsäure C₉H₁₄O₆ angenommenen Konstitution können durch Rekonstruktion des systematischen Abbaus folgende beiden Formeln für Cedren aufgestellt werden.



Beide Formeln stehen in enger Beziehung zu den Azulen, insbesondere die Formel I, die eine trizyklische Form des Guajen-(Guaj-azulen)-Typs darstellt. Autoreferat

G. SCHWARZENBACH, *Erdalkali-Indikatoren*

Das Purpureation H₄F⁻:



das Anion des altbekannten Farbstoffes Murexid, ist ein ausgezeichneter Indikator für Ca-Ionen, der sich nicht nur bei der komplexometrischen Bestimmung des Ca verwenden läßt, sondern mit dem man auch p_{Ca}-Werte (= -lg [Ca⁺²]) bestimmen kann. Das Purpureation verdankt diese Eigenschaft dem Umstand, daß die Komplexbildung nach einer besonders einfachen Reaktion verläuft, an welcher Farbstoff und Metall im Verhältnis 1 : 1 teilnehmen. Dieses geht aus der analytischen Zusammensetzung des Calciumpurpureates als auch aus den Lichtabsorptionsmessungen hervor.

$$K_k = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Ca}^{+2}] [\text{Farbstoff}]}$$

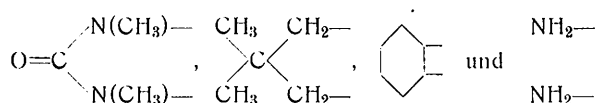
hat in neutraler Lösung den Wert von etwa 200. Sie steigt dann oberhalb pH=7 zuerst langsam und dann immer stärker an, um bei pH=12 den Wert 10⁵ zu erreichen. Man kann diesen Gang mit Hilfe der folgenden Gleichung darstellen:

$$K_k = 200 \cdot \frac{1 + K'/(H) + K' \cdot K''/(H)^2 + \dots}{1 + K_1/(H) + K_1 \cdot K_2/(H)^2 + \dots}$$

(H) bedeutet die Wasserstoffionenkonzentration, K₁, K₂ usw. die Aziditätskonstanten des Purpureations H₄F⁻ und K', K'' usw. die Aziditätskonstanten der komplexen Partikel [Ca(H₄F)]⁺. lg K₁ = -9,18, lg K₂ = -10,88, lg K' = -7,40, lg K'' = -9,31. Sowohl im Zähler als auch im Nenner der Gleichung schließen sich weitere Glieder an, da je vier Aziditätskonstanten zu berücksichtigen wären. Offenbar sind aber diese Glieder klein, so daß man sie vernachlässigen kann.

Die Versuche zur strukturellen Veränderung des Purpureations zeigten folgendes:

1. Die Harnstoffgruppe 1 ist nicht wesentlich für die Komplexbildung. Farbstoffe mit den Gruppen:



anstelle der Harnstoffgruppe zeigen alle den Farbeffekt mit Ca ebenfalls. Die Körper mit den ersten drei dieser Gruppen tragen aber keine aziden Iminowasserstoffatome. Bei ihnen hat deshalb die Komplexbildungskonstante keinen pH-Gang und bleibt klein auch in alkalischer Lösung, nämlich etwa 10^2 .

2. Der Ersatz der Gruppe Azin: $=\text{N}-$ (2) durch die Gruppe Methin $=\text{CH}-$ hat den völligen Verlust des Komplexbindungsvermögens zur Folge.

3. Sämtliche vier Carbonylgruppen des Malonsäurerestes (3) sind für die Bindefähigkeit von Ca notwendig.

Bei der Komplexbildung verändert sich das Absorptionsspektrum derart, daß die breite, recht flache Bande bei etwa 5500 Å sich nach kürzeren Wellen verschiebt und zugleich schmaler und viel höher wird. Dies muß im Zusammenhang sein mit der teilweisen Blockierung des einsamen Elektronenpaares des Azinstickstoffatoms, denn die Methinbarbitursäuren haben diese schmale, hohe, bei kürzeren Wellenlängen liegende Bande, die den Komplexen eigentümlich sind, ebenfalls. Ordnet man die Metallionen nach abnehmender Stärke der Verschiebung der Bande, so bekommt man die Reihe: Zn, Mg, Ca, Sr, Ba. Diese Reihenfolge stimmt aber keineswegs mit derjenigen überein, die man beim Ordnen der Metalle nach abnehmender Komplexbildungskonstante bekommt, nämlich: $\text{Zn} \cong \text{Ca}$, $\text{Mg} \cong \text{Sr}$, Ba. Das heißt, daß Mg das Elektronenpaar des Azinatoms wohl stärker beansprucht als Ca, aber wegen seiner Kleinheit des Ionenradius die O-Atome der Carbonylgruppen weniger leicht als Koordinationspartner verwenden kann, so daß der Mg-Komplex weniger stabil ist als der Ca-Komplex.

Autoreferat

S. WEHRLI, *Eine Mikromethode zur Blausäurebestimmung für forensische Zwecke*

Der chemische Nachweis und die Bestimmung der Blausäure in Vergiftungstodesfällen stellt ein analytisches Problem, wie es in der Toxikologie häufig vorkommt, nämlich: Es soll eine sehr kleine Substanzmenge erfaßt werden, welche in organischem Material verteilt ist. Oft, wie hier bei der Blausäure, ist die Verdünnung dabei so groß, daß nicht einmal die mikrochemische Erfassungsgrenze erreicht wird. Die Hauptaufgabe besteht darum jeweils im Isolieren und Anreichern, und zwar ohne Verluste, wenn eine quantitative Bestimmung erfolgen soll.

Das neu ausgearbeitete Verfahren beginnt mit einer Destillation von Blut oder zerhackten Leichenorganen gemäß einer früheren Mitteilung (S. WEHRLI, Der chemische Nachweis von Blausäure in der Leiche, *Helv. Chim. Acta* 25, 1432, 1942) in einem völlig geschlossenen, evakuierten Destillationsapparat unter Zusatz von Säure. In der Vorlage befindet sich etwas Lauge. Dabei entweicht besonders bei nicht mehr ganz frischem Ausgangsmaterial ziemlich viel Kohlendioxyd. Darum wird das Destillat nach beendeter Destillation mit Bariumhydroxyd versetzt und filtriert. Zur weiteren Anreicherung und eventuell Reinigung wird die Destillation nach Säurezusatz wiederholt. Das Destillat, das wiederum in einer kleinen Menge Natronlauge aufgefangen wird, wird jetzt im Vakuum im Wasserbad bis auf 1 cm³ eingedampft und mit Eisensulfat und Schwefelsäure das Berlinerblau hergestellt. Wichtig ist dabei, daß jede Oxydation des zweiwertigen Eisens möglichst vermieden wird, sonst entstehen schwerlösliche Niederschläge und anderweitige Störungen, die sogar eine

Berlinerblaubildung verhindern können. Alle Lösungen müssen darum unmittelbar vor der Verwendung aus gut ausgekochtem Wasser möglichst luftfrei hergestellt werden. Die Bildung des Berlinerblaus in den in Frage kommenden großen Verdünnungen wird begünstigt durch die Gegenwart einer frisch präparierten Kieseloberfläche. Silikagel wird mit Natronlauge angeätzt, mit Eisensulfat behandelt und das Ganze angesäuert. Auf der in dieser Weise frisch präparierten Masse bildet sich das Berlinerblau aus kleinen Cyanidkonzentrationen, während größere Mengen bereits vorher aus dem Destillat frei ausfallen. Am besten behandelt man das Destillat mit Eisensulfat und Schwefelsäure gleich in Gegenwart von präpariertem Silikagel. Dann wird das Ganze in ein ausgezogenes Glasröhrchen gebracht und austropfen gelassen und das Silikagel dabei als Filtermasse benützt. Dann wird das Berlinerblau mit Salpetersäure zersetzt und mit Silbernitrat in Silbercyanid übergeführt, das man zur Reinigung in Ammoniak löst und filtriert. Dann wird das Silbercyanid durch Ansäuern wieder ausgeschieden, abfiltriert, das Filter im Porzellantiegel verascht und sein Rückstand mit einer Natriumphosphatperle aufgenommen. Die Perle wird so lange gegläht, bis das Silber zu einem einzigen Kügelchen zusammengeschnitten ist. Nach dem Auflösen der Schmelzperle im Wasser wird der Durchmesser des Silberkügelchens unter dem Mikroskop gemessen und daraus seine Masse und die ihm äquivalente Blausäuremenge berechnet.

Die Methode vereinigt den qualitativen Nachweis durch Bildung von Berlinerblau mit der quantitativen Bestimmung über Silbercyanid. Die kleinste bestimmbare Blausäuremenge ist von der Größenordnung 5 Gamma. Die Sichtbarkeitsgrenze für das Berlinerblau liegt bei ca. 10 Gamma. Günstig ist eine Ausgangsmenge von 20—40 g Blut oder Organmaterial.

Die Ausarbeitung der Methode erfolgte gemeinsam mit unserer chemischen Assistentin Dr. M. KANTER.

Autoreferat

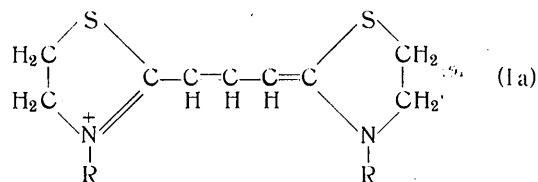
F. GROS, *L'action de la Pénicilline et de la Streptomycine sur le métabolisme des nucléoprotéides.* (Kein Autoreferat eingegangen.)

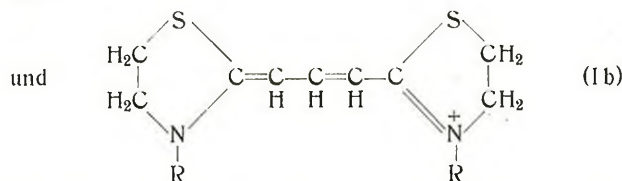
HANS KUHN, *Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe*

FÖRSTER (*Z. Elektrochem.* 45, 548, 1939) und SKLAR (*J. Chem. Physics* 5, 669, 1937) haben die Lage der Absorptionsmaxima einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Fulven, Butadien und Azulen) theoretisch ermittelt. Die von den genannten Autoren verwendeten Näherungsverfahren versagen bei deren Übertragung auf den Fall eigentlicher organischer Farbstoffe (K. F. HERZFELD und A. L. SKLAR, *Rev. mod. Physik* 14, 294, 1942); es fehlt daher bisher ein befriedigender Weg zur theoretischen Deutung der Farbe dieser Körper.

Es zeigt sich nun, daß man zu einer solchen Deutung gelangt, wenn man von einem Modell des Farbstoffmoleküls ausgeht, welches ähnlich ist mit dem insbesondere von SOMMERFELD als Modell für das Metall verwendeten Bild des freien Elektronengases.

Betrachten wir einen symmetrischen Cyaninfarbstoff, dessen Kation als Resonanzform zwischen den beiden äquivalenten Grenzstrukturen





aufzufassen ist. Wie aus dieser Darstellungsweise hervorgeht, stellt die Polymethinkette in diesem Molekül nicht eine Kette konjugierter Doppelbindungen dar, sondern eine Kette gleichartiger Bindungen, welche (wie die C—C-Bindungen in Benzol) in ihrem Charakter zwischen Einfach- und Doppelbindungen stehen.

Wir haben anzunehmen, daß die Mitten sämtlicher Atome der Polymethinkette in einer Ebene liegen und zunächst durch σ -Bindungen miteinander verknüpft sind. Zur Formung dieser σ -Bindungen benützt jedes Kohlenstoffatom der Kette und jedes der beiden Stickstoffatome je drei Valenzelektronen; es bleiben dann zunächst von jedem Kohlenstoffatom das vierte Valenzelektron und von den beiden Stickstoffatomen insgesamt drei Elektronen der Außenschale übrig. Die in dieser Weise verfügbaren sogenannten π -Elektronen bilden unter dem Einfluß des COULOMBSchen Feldes des Molekülgerüsts ein Elektronengas, welches sich als Ladungswolke der Polymethinkette entlang hinzieht.

Die Lichtabsorption des Moleküls im Sichtbaren oder nahen Ultravioletten ist mit einer Wechselwirkung des Lichtvektors mit den leicht beweglichen π -Elektronen unseres Elektronengases verknüpft.

Für eine quantitative Betrachtung nehmen wir zur Vereinfachung an, daß sich die π -Elektronen der Polymethinkette allein in der Kettenrichtung bewegen können, und daß die potentielle Energie eines Elektrons der Kette entlang konstant sei. Unter diesen Annahmen lassen sich die möglichen Energiezustände eines π -Elektrons durch Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung leicht angeben.

Im Normalzustand des Moleküls sind nach dem PAULISchen Ausschließungsprinzip die stabilsten Energiezustände durch je zwei Elektronen unseres Elektronengases besetzt, während die übrigen Zustände leer sind. Das Auftreten der ersten (praktisch genommen allein bedeutungsvollen) Absorptionsbande des Farbstoffes ist verknüpft mit einem Sprung eines π -Elektrons aus dem höchsten im Normalzustand besetzten Energieniveau in das nächsthöhere unbesetzte Niveau.

Für die Wellenlänge λ_1 des Maximums dieser ersten Absorptionsbande ergibt sich die Beziehung (Näheres hierüber siehe H. KUHN, Helv. Chim. Acta 31, 1441, 1948; J. Chem. Physics 16, 840, 1948)

$$\lambda_1 = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{N+1} \quad (1)$$

Darin stellt L die Länge der Polymethinkette (den einzelnen Kettenbindungen entlang gemessen) dar; ferner ist N die Anzahl von π -Elektronen, m die Masse eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und h das PLANKSche Wirkungsquantum.

Es wird eine sehr gute Übereinstimmung der nach dieser Beziehung sich ergebenden λ_1 -Werte mit der Erfahrung gestellt. Im Falle des Farbstoffs (Ia, Ib) beispielsweise folgt auf Grund von Gleichung (1) $\lambda_{1, \text{theor}} = 4530 \text{ \AA}$, während experimentell von BROOKER der Wert $\lambda_{1, \text{exp}} = 4450 \text{ \AA}$ erhalten wurde. Eine ähnliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment findet man im Falle einer großen Anzahl weiterer Farbstoffe, welche (wie der betrachtete Farbstoff) eine Kette gleichartiger, in ihrem Charakter zwischen Einfach- und Doppelbindungen stehender Bindungen enthalten. Beispiele solcher Farbstoffe sind: symmetrische Cyanin- und Oxanolfarbstoffe, MICHLERS Hydroblau und Derivate, BINDSCHEDLERS Grün, Triphenylmethanfarbstoffe wie Malachitgrün, rote Form von Methylorange.

Ähnlich wie in den vorstehend betrachteten Farbstoffen ist in den Porphyrinkörpern und Phthalocyaninen eine (in diesen Fällen zu einem Ring geschlossene) Kette von Bindungen vorhanden, welche in ihrem Charakter zwischen Einfach- und Doppelbindungen stehen. Das Problem der Farbe dieser Körper behandeln wir wie in den vorstehend betrachteten Fällen unter Zugrundelegung der vereinfachenden Annahme, daß sich die π -Elektronen allein in der Kettenrichtung bewegen können, und daß die potentielle Energie entlang der gesamten zu einem Ring geschlossenen Kette konstant sei. Diese Modellvorstellung führt beispielsweise zu einer Deutung der roten Farbe des Blutfarbstoffes.

Etwas kompliziertere Verhältnisse treffen wir bei Polyenen und verwandten Verbindungen an. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Fällen ist hier nicht eine Kette gleichartiger (den C—C-Bindungen in Benzol ähnlichen) Bindungen vorhanden, sondern es wechseln Einfach- und Doppelbindungen gegenseitig ab.

Wie im Falle des Farbstoffs (Ia, Ib) liegen die Mitten sämtlicher Atome der Kette konjugierter Doppelbindungen in einer Ebene und sind durch σ -Bindungen verknüpft; die vierten Valenzelektronen sämtlicher C-Atome bilden ein als Ladungswolke der Kette entlang ausgebreitetes π -Elektronengas. Durch die hier vorhandene Periodizität zwischen längeren und kürzeren Atomabständen (Einfach- und Doppelbindungen) tritt gegenüber den bisher betrachteten Fällen eine Störung im Verhalten des π -Elektronengases ein; diese Störung wirkt sich auf die Energiedifferenz zwischen dem höchsten im Grundzustand besetzten und dem nächsthöheren unbesetzten Energieniveau und damit auf die Wellenlänge λ_1 des Maximums der langwelligen Absorptionsbande besonders stark aus; eine Beschreibung als freies Elektronengas ist daher hier unzulässig. (Eine solche Beschreibung wurde kürzlich von N. S. BAILISS, J. Chem. Physics 16, 287, 1948, versucht.)

Um die erwähnte Störung zu berücksichtigen, behandeln wir die π -Elektronen als Elektronen in einem eindimensionalen periodischen Potential; die Wellenlänge λ_1 ergibt sich dann zu

$$\lambda_1 = \frac{1}{\frac{V_0}{hc} \left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{h}{8mc} \frac{N+1}{L^2}} \quad (2)$$

Darin ist V_0 die Amplitude des der Kette entlang anzunehmenden periodisch veränderlichen Potentials. Setzen wir $V_0 = 2.0 \text{ eV}$, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung der nach Gleichung (2) sich ergebenden λ_1 -Werte mit der Erfahrung.

Das Problem der Absorption von Polyenen ist von W. KUHN (Helv. Chim. Acta, im Druck) unter Zugrundelegung der Modellvorstellung behandelt worden, wonach die konjugierten Doppelbindungen als System linearer gekoppelter Oszillatoren aufgefaßt werden. Es ergab sich auf Grund dieser Modellvorstellung eine Beziehung, welche praktisch denselben Verlauf zeigt wie (2). Diese Beziehung enthält jedoch zwei empirisch festzulegende Konstanten, während Gleichung (2) nur eine solche Konstante, nämlich die Größe V_0 , aufweist. Autoreferat

G. KARAGOUNIS, Methode zur Trennung von polaren und unpolaren Molekülen

Es ist meines Wissens bis heute noch nicht der Versuch unternommen worden, das verschiedene dielektrische Verhalten von Molekülarten zu einer Trennung derselben zu benutzen. Erzeugt man in einer nichtleitenden Mischung von polaren und unpolaren Molekülen ein inhomogenes elektrisches Feld, so ist zu erwarten, daß die polaren Moleküle sich an Stellen höherer Inhomogenität der Feldstärke anhäufen.

Bezeichnen wir mit $\left(\frac{N_p}{N_u}\right)_o$ das Molekülverhältnis in einer Mischung von Stoffen mit permanentem Dipolmoment und Stoffen ohne Dipolmoment in großer Entfernung von einem feinen Draht, welcher mit einer Hochspannungsquelle verbunden ist, und mit $\left(\frac{N_p}{N_u}\right)_r$ das Molekülverhältnis in einem Abstand r vom Drahte, wo die Feldstärke E_r herrscht, so ist dieses gegenüber dem ersten im Gleichgewicht um einen Betrag verschoben, welcher durch die Gleichung (1) angegeben ist:

$$\left(\frac{N_p}{N_u}\right)_r = \left(\frac{N_p}{N_u}\right)_o e^{\frac{\mu \cos \theta E_r + \frac{1}{2} (\alpha_p - \alpha_u) E^2}{KT}} \quad (1)$$

Hierin bedeuten μ das permanente Dipolmoment, $\cos \theta$ den mittleren Einstellungswinkel der Dipole bei der herrschenden Feldstärke E_r , α_p bzw. α_u die Konstanten der Verschiebungspolarisation der polaren bzw. unpolaren Molekülararten und K die BOLTZMANNsche Konstante. Diese Gleichung stellt eine einfache Überschlagsrechnung der erwarteten Verschiebung dar und berücksichtigt nicht die zwischen polaren und unpolaren Molekülen existierenden

Kräfte. — Trägt man das Molekülverhältnis $\left(\frac{N_p}{N_u}\right)_r$ in Abhängigkeit vom Logarithmus der Feldstärke, durchgerechnet auf Grund der Gleichung (1) für die Stoffpaare Benzol-Nitrobenzol (Dipolmomente 0:4,3) und Benzol-Paranitranilin (Dipolmomente 0:6,7), auf, so ist zu sehen, daß für Feldstärken bis zu $10^5 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ keine nennenswerte Verschiebung des Molekülverhältnisses zu erwarten ist. Von dieser Feldstärke an setzen jedoch deutliche Abweichungen vom ursprünglichen Mengenverhältnis ein und erreichen für Feldstärken für $10^6 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ mehrere Prozente. Bei noch höheren Werten der Feldstärke, welche aber wegen der Durchschlagsfestigkeit nicht erreicht werden können, werden diese Verschiebungen außerordentlich groß. Hingegen für molekulare Feldstärken von der Größenordnung $10^9 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ wird der Einfluß der Verschiebungspolarisation so groß, daß die Unterschiede auf Grund des permanenten Dipolmomentes nicht mehr zur Geltung kommen. Dies steht mit der Tatsache im Einklang, daß nicht ein allgemein gültiger Zusammenhang existiert etwa zwischen Adsorbierbarkeit an Kristallflächen heteropolarer Gitter und dem Dipolmoment des Adsorbats.

Wir haben versucht, die Anhäufung von Dipolmolekülen um einen mit einer Hochspannungsquelle verbundenen feinen Draht in der Weise nachzuweisen, daß wir die Flüssigkeit in einem Abstand von nur 0,1 mm um einen feinen Wolframdraht, welcher die innere Elektrode eines Zylinderkondensators bildet, absaugen und sie in einem Flüssigkeitsinterferometer mit dem ursprünglichen Gemisch vergleichen. Die Dicke des Wolframdrahtes betrug ca. 0,02 mm, so daß die Feldstärken in unmittelbarer Nähe desselben Werte zwischen 10^5 und $10^6 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ annahm. Die beobachteten interferometrischen Ausschläge betragen für das Benzol-Nitrobenzolgemisch bis zu 0,7 % für eine Spannung von 6000 Volt, während für das Paranitranilin-Benzolgemisch bei Anwendung von 14000 Volt Anhäufungen bis zu 10 % erreicht wurden.

In einer zweiten Versuchsanordnung wurde ein Prinzip angewandt, welches im folgenden kurz skizziert sei. Ein Zylinderkondensator hat als innere Belegung ein Metallröhrchen von ca. 1 mm Durchmesser, dessen Wandung porös ist. Legt man zwischen dem äußeren Zylinder und diesem Metallröhrchen eine Spannungsdifferenz, etwa 15000 Volt, an, so hat im Inneren des Metallröhrchens die

Feldstärke den Wert 0, während sie an dessen Oberfläche von der Größenordnung $10^5 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ ist. Verfolgt man den Verlauf der Feldstärke in Abhängigkeit vom Abstand von der Metallröhrchenachse, so weist sie eine sprunghafte Änderung an der Oberfläche auf, die eine Inhomogenität des Feldes an der porösen Oberfläche von der Größenordnung $\frac{dE}{ds} = 10^{12}$ verursacht. Läßt man durch die poröse Metallwand das Gemisch von polaren und unpolaren Molekülen hindurchgehen, so erfahren sie ungleich starke Kräfte, deren Differenz nach außen schätzungsweise gleich

$$\left[\mu \cos \theta + (\alpha_p - \alpha_u) E_r \right] \frac{dE}{ds}$$

ist. Das unter hoher Spannung durch die poröse Metallwand hindurchgehende Flüssigkeitsgemisch wird somit ärmer an Dipolmolekülen sein.

Wir haben in einer zweiten Apparatur dieses Prinzip realisiert und an Stelle des feinen Wolframdrahtes ein poröses Metallröhrchen benutzt. Solche porösen Röhrchen werden aus einer Metallegierung durch Lösen des einen Bestandteils mittels Säuren bzw. Alkalien hergestellt. Mit dieser Anordnung haben wir eine Reihe von gefärbten Dipolsubstanzen wie α -Nitroso- β -Naphthol, Alizarin, p-Dimethylaminoazobenzol, Tetraäthylammoniumpikrat u. a. mit Dipolmomenten bis zu $18 \cdot 10^{-18}$ untersucht und haben bei einmaligem Passieren durch das poröse Röhrchen Verarmungen an Dipolsubstanz von 4–36 % beobachtet.

In einer dritten Apparatur haben wir die Wirkung der porösen Röhrchen mit der des Gegenstromprinzips kombiniert. Das dielektrische Gemisch von polaren und unpolaren Stoffen fließt in zwei entgegengerichteten Strömen an einer porösen Metallwand vorbei unter gleichzeitiger Wirkung eines elektrischen Feldes. Die Metallwand ist aus einer porösen Metallröhre konstruiert von 30 cm Länge und 1 mm Durchmesser. Solche Röhrchen wurden nach verschiedenen Verfahren hergestellt, so u. a. durch Metallisieren von 1 mm dicken Quarzfäden mit verschiedenen Metallen und nachträglicher Behandlung derselben mit Flußsäure.

Über die mit Hilfe der Gegenstromapparatur erzielten Ergebnisse hoffe ich in nächster Zukunft berichten zu können.

Autoreferat

O. ISLER, A. RONCO, W. GUÉX und M. KOFLER, *Ester und Äther des synthetischen Vitamins A*

Nach dem früher beschriebenen Aufbauprinzip des Vitamin-A-Methyläthers (Experientia 2, 31, 1946, und EMIL-BARELL-Festschrift 1946, 31) und des Vitamin-A-Alkohols (Helv. Chim. Acta 30, 1911, 1947) wurden eine Reihe von Estern und Äthern des Vitamins A dargestellt. Für die letzte Verfahrensstufe, nämlich die Allylumlagerung und Dehydratisierung, werden mehrere neue Methoden aufgezählt. Die reinen Derivate des Vitamins A werden charakterisiert und ihre Beständigkeitsprüfung gegen Luft, Licht, Wärme und Alkali dargelegt.

Das Acetat, das Succinat und das β -Naphthoat besitzen sehr gutes Kristallisationsvermögen. Das Palmitat und das Stearat schmelzen bei Raumtemperatur. Das Oleat, das Laurat und das Butyrat sind nur als Öle erhalten worden. Die alkalische Hydrolyse der Ester verläuft erwartungsgemäß als Reaktion zweiter Ordnung.

Molare Exaltation der Vitamin-A-Ester $16,5 \pm 0,6$. Molare Extinktion bei 328 m μ ca. 50 000. Molare Extinktion der CARR-PRICE-Messung (PULFRICH S 61) $(110 \pm 8) \cdot 10^3$. Biologische Wirksamkeit der Ester (Standard- β -Carotin) berechnet auf 1 g Vitamin-A-Alkohol $(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^6$ i. E. Der Methyläther besitzt annähernd die gleiche Wirksamkeit. Der Butyläther ist in kleinen Dosen wenig, der Phenyläther unwirksam.

Autoreferat

E. CHERBULIEZ et J. P. LEBER, *Sur l'estérification directe de l'acide orthophosphorique et les mécanismes de l'estérification en général*

En maintenant à 80° des mélanges d'acide orthophosphorique et d'alcool en proportions variables, on constate que la vitesse d'estérification — toujours très petite — est approximativement proportionnelle au carré de la concentration de l'acide phosphorique. Cela rend probable l'intervention d'une réaction lente entre deux molécules d'acide phosphorique (et qui ne peut guère être que l'élimination d'eau avec production d'un groupement d'anhydride d'acide), suivie de l'alkoolyse, qui est rapide, de ce groupement, avec formation d'ester. On ne saurait invoquer l'hypothèse d'une action autocatalytique de l'acide phosphorique, ce dernier s'étant montré à peu près sans action sur une estérification telle que celle de l'acide benzoïque avec l'alcool. D'ailleurs, chauffé à 100°, l'acide orthophosphorique donne effectivement lentement naissance à de l'acide polyphosphorique. Cette conception du mécanisme de l'estérification de l'acide phosphorique est corroborée par le fait que l'estérification par le phénol est à peu près aussi rapide que celle par l'éthanol; dans une réaction d'estérification du type à celle des acides carboxyliques par contre, on sait que les phénols, comme les alcools tertiaires, réagissent beaucoup plus lentement que les alcools primaires. — A côté du mécanisme d'estérification par l'intermédiaire de combinaisons d'additions entre acide et alcool, il y a donc lieu de considérer aussi un mécanisme d'estérification d'un acide par un alcool, où le produit intermédiaire est un anhydride d'acide. Si dans l'estérification directe de l'acide orthophosphorique, ce dernier mécanisme joue un rôle prépondérant, c'est cer-

tainement à cause de la stabilité de la forme ortho, avec du P complètement saturés au point de vue coordinatif, ce qui n'est pas le cas du C des fonctions carboxyles. Si l'estérification directe de certains acides minéraux est étonnement facile et rapide, cela est certainement dû au fait que ces acides (p. ex. NO₂H, ClOH), à l'état libre, donnent spontanément naissance à leurs anhydrides.

Autoreferat

O. HAGGER, *Plexiglas, durch neuartige Aktivatoren bei Raumtemperatur polymerisiert*

Durch die Auffindung der Sulfinsäuren zur Anregung der Polymerisation der Vinylverbindungen bei erniedrigten Temperaturen läßt sich insbesondere die Blockpolymerisation von Methacrylsäuremethylester zu farblosem Plexiglas bei Raumtemperatur gut durchführen, womit neuartige technologische Anwendungen möglich werden. Diese Aktivatoren sind gegenüber dem bekannten Benzoylperoxyd noch dadurch ausgezeichnet, daß die Polymerisation durch den Stabilisator Hydrochinon nicht inhibiert wird und ohne Verzögerung beginnt.

Es wurde für Sulfinsäure und für Benzoylperoxyd ein und dieselbe minimale Grenzkonzentration gefunden, aus der sich ergab, daß jede gestartete Kette ein Molekül des Aktivators verbraucht, so daß diese Anregung nicht weiter als Katalyse bezeichnet werden sollte.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methylmethacrylat mit (Toluol-)Sulfinsäure wird durch die ARRHENIUSsche Gleichung gegeben.

$$k = 10^{5,9} \cdot \sqrt{c} \cdot e^{-\frac{12600}{R \cdot T}}$$

wobei c = Konzentration des Aktivators als Molenbruch.
Autoreferat

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

543.85... *Die Anilinsäurezahl, eine analytische Kennzahl zur Bestimmung dibasischer Säureanhydride.* C. P. A. KAPPELMEIER, *Anal. Chem. Acta* 2, 146—9 (1948). — Dibasische Säureanhydride erhielten in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung als Rohmaterialien für Kunstharze und andere plastische Substanzen. Die Titration bzw. die Bestimmung der Verseifungszahl in alkoholischer Lösung mit KOH ist für die Bestimmung dibasischer Säureanhydride nicht geeignet (teilweise Bildung von Halbestern). Es wird nun eine «Anilinsäurezahl» vorgeschlagen, die man erhält durch Auflösen der Anhydride in Aceton, Zugabe von Anilin und Titration mit 0,5 n alkoholischer KOH. Bei Säureanhydriden mit höheren Molekulargewichten wird die Mischung mit Anilin eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Die «Anilinsäurezahl» wird auf gleiche Art berechnet wie die gewöhnliche Säurezahl. H. FORSTER

543.862... : 545.84... *Bestimmung von Gamma-Hexachlorcylohexan (666) durch Partition-(Verteilungs-)Chromatographie.* O. T. AEPLI, P. A. MUNTNER und J. F. GALL, *Anal. Chem.* 20, 610—3 (1948). — Das Verfahren beruht auf der von MARTIN und SYNGE (*Biochem. J.* 35, 1361, 1941) für die Trennung von Aminosäuren vorgeschlagenen Methode. Das (666) wird von seinen Isomeren und anderen Substanzen wie folgt getrennt. Eine Säule (z. B. Kieselsäure, gefällt) dient als Träger für eine flüssige Phase (ruhende Flüssigkeit), durch welche man eine zweite mit der ersten nicht mischbare Phase (wandernde Flüssigkeit), in welcher die Probe aufgelöst ist, durchfließen läßt. Es findet während des Hindurchfließens eine kontinuierliche

Verteilung der Probe zwischen den zwei flüssigen Phasen statt und es tritt eine fortschreitende Trennung der Konstituenten ein. Als wandernde Phase wird mit Nitromethan gesättigtes n-Hexan und als ruhende Phase Nitromethan verwendet. Es werden jeweils verschiedene Fraktionen aufgefangen und das Lösungsmittel verdampft. Es zeigt sich, daß die einzelnen Komponenten jeweils durch beinahe rückstandsfreie Fraktionen getrennt erscheinen. Relativer prozentualer Fehler ca. 2,00 %. H. FORSTER

544... — 1 *2,7-Diaminodiphenylenoxyd als analytisches Reagens.* N. M. CULLINANE und S. J. CHARD, *Analyst* 73, 95—7 (1948). — 2,7-Diaminodiphenylenoxyd wurde hergestellt durch Behandeln von Benzidin-2,2'-Disulfonsäure mit NaOH. Es kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln (Smp. 151° C). Das Reagens wird bereitet durch Auflösen von 0,375 g des Amins in der Wärme in einer Mischung von 5 cm³ Eisessig und 45 cm³ Wasser. In keinem Falle ist das neue Reagens weniger und in vielen Fällen ist es viel empfindlicher als Benzidin. Blut, Milch, Ag, Fe(III), Pt, Au, Th, Ce, Pb, Cu, Mn, Co, J, CrO₄' [Fe(CN)6]''', JO₃' SO₅'', PO₃'', BiO₃'', PO₄'', SiO₄'', CN' werden als Beispiele aufgeführt. H. FORSTER

545.223... *Neue Verfahren zur jodometrischen Mikrobestimmung von Jodid- bzw. Bromidion.* E. SCHULEK, *Anal. Chim. Acta* 2, 74—87 (1948). — Jodid (Fe, Mn und Br stören) wird in Mengen von 1—150γ J₂ neutral mit frischem Chlorwasser (oder Bromwasser) zu Jodat oxydiert und der Überschuß an Cl₂ (bzw. Br₂) durch KCN (bzw. Phenollösung) gebunden. Hierauf wird in salzsaurer Lösung mit KJ versetzt und bei 0° C mit Thiosulfat titriert. Eine

1,5—1507 Br entsprechende neutrale Bromidlösung (Jodid stört) wird mit frischem Chlorwasser versetzt, das überschüssige Cl_2 bzw. BrCl an KCN gebunden und in salzsaurer Lösung mit KJ versetzt und wie oben titriert. Jodide und Bromide können nebeneinander bestimmt werden, indem man die Gesamtmenge der Jodide und Bromide nach dem «Chlorverfahren» und dann die Menge der Jodide nach dem «Hypobromitverfahren» bestimmt. H. FORSTER

545.23 ... — 1 *Kongorot als Adsorptionsindikator*. R. G. MEHROTRA, Anal. Chim. Acta 2, 36—44 (1948). — Es wird Kongorot als Adsorptionsindikator (0,2prozentige, wässrige Lösung) für argentometrische Titrations vorgeschlagen. Dieser Indikator hat sowohl sauren wie basischen Charakter und wird bei einem pH von 3—5 (Zufügen von 0,001n-HNO₃ zur neutralen Chloridlösung, bis die Farbe deutlich violett erscheint) durch positive und negative Halogenidkörper mit verschiedener Farbe resorbiert. Der Farbwechsel ist reversibel, weshalb sowohl Halogenionen mit Silberionen als auch Silberionen durch Halogenionen bestimmt werden können. Zugabe von etwas Dextrin läßt die Endpunkte noch schärfer erscheinen. H. FORSTER

545.37 ... — 1 *Fünfwertiges Molybdän als ein volumetrisches Reagens*. A. R. TOURKY, M. Y. FARAH und H. K. EL SHAMY, Analyst 73, 258—68 (1948). — Die Verfasser beschreiben zuerst die Herstellung der recht stabilen Lösung von Mo(5) und bringen dann Beispiele zur potentiometrischen Titration von Fe⁺⁺⁺ JO₃['], BrO₃['], Cr₂O₇^{''}, VO₃['], von Ce⁺⁺⁺⁺ und Fe⁺⁺⁺, von VO₃['] und Ce⁺⁺⁺⁺, von VO₃['] und Fe⁺⁺⁺, von Ce⁺⁺⁺⁺ und Cr₂O₇^{''} und von Ce⁺⁺⁺⁺, VO₃['] und Fe⁺⁺⁺ nebeneinander. H. FORSTER

545.38 ... : 546.26 H. R. BOLLIGER und W. D. TREADWELL, *Konduktometrische Mikrobestimmung von Kohlenstoff, insbesondere zur Ermittlung seines Gehaltes in Aluminium*. Helv. Chim. Acta 31, 1247—59 (1948). — Zur Mikrobestimmung von Carbid-C in Al wird die Al-Probe in NaOH gelöst; es bildet sich viel H₂ neben wenig CH₄. Die beiden Gase werden im O₂-Strom verbrannt. Das CO₂ wird in 0,01n-NaOH absorbiert und konduktometrisch (evtl. durch elektrophotometrische Titration) bestimmt. Der Anteil an freiem, nicht carbidischem C wird ermittelt durch Verbrennung des nach der NaOH-Zersetzung verbleibenden Rückstandes im O₂-Strom. Es wird gezeigt, daß Al bei Temperaturen bis 800° selbst in Berührung mit Fe und Si keine merklichen Mengen C aufzulösen vermag. Auf einige weitere Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Mikro-C-Bestimmung wird hingewiesen.

A. KOLLER

545.81 ... : 546.56 ... *Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für Kupfer*. D. MONNIER, I. PARDOVA und P. E. WENGER, Anal. Chim. Acta 2, 30-5 (1948). — Die Verfasser beschreiben eine rasche kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Kupfer. Eine gesättigte Lösung von KCNS in Aceton gibt mit wasserfreiem CuCl₂ zusammen eine rotbraune Färbung, die nach 10—12 Minuten im PULFRICH-Kolorimeter (Filter 4, S 53) mit einer Standardlösung verglichen wird. Cr^{III} und Ni stören nur, wenn sie in größeren Mengen anwesend sind. Fe, Co und Mo stören auch in kleineren Mengen. H. FORSTER

545.81 ... : 546.87 ... — 1 *Eine neue analytische Reaktion auf Wismut*. M. JEAN, C. R. Acad. Sci. 226, 85—6 (1948); Ref. Chem. Abstr. 42, 5374 (1948). — Bi⁺³ in 0,1n-HNO₃ bildet beim Zusatz von Rubensäure und Kieselschwefelsäure eine weiße Trübung. Diese löst sich beim Erhitzen unter Braunfärbung auf, deren Intensität proportional zur Konzentration an Bi⁺³ ist. Die Reaktion ist empfindlich bis hinunter auf 0,02 mg Bi⁺³ und wird durch Fe⁺³, Mn, Al, Mg, Cr, As⁺⁵, Alkali oder alkalische Erden nicht beeinflusst. E. O. WIG / H. FORSTER

614.31 ... *Die mikroanalytische Prüfung auf Reinheit der Nahrungsmittel mit besonderer Berücksichtigung des Getreides*. D. W. KENT-JONES, A. J. AMOS, P. S. ELIAS, R. C. A. BRADSHAW und G. B. THACKRAY, Analyst 73, 128—38 (1948). — Die Verfasser beschreiben das in den USA ausgearbeitete mikroskopische Verfahren zur Bestimmung von Fremdkörpern in Nahrungsmitteln. Heute wird dieses Verfahren dort allgemein in der Nahrungsmittelindustrie angewendet. Nach dieser Methode wird vorerst bei höherem Fettgehalt mit einem Lösungsmittel extrahiert, dann mit 0,5n-HCl gekocht, neutralisiert und mit Pancreatin bei 37° C verdaut. Hierauf schüttelt man vorsichtig mit Benzin. In der Zwischenschicht sammelt sich das unverdauliche Material samt den Fremdstoffen, wie Haare von Nagern, Fragmente von Insekten, Milben, Mehlwürmern, von Schimmel usw., an. Diese Zwischenschicht wird auf einem Filterpapier abgetrennt oder auf einer Glasunterlage aufgefangen und kann dort ausgezählt werden. Es werden Beispiele gegeben und Grenzwerte diskutiert. H. FORSTER

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.067 ... *Ionenaustausch*. R. KUNIN, Ind. Eng. Chem. 40, 41—5 (1948). — Als Ionenaustauscher bezeichnet man bekanntlich solche Stoffe, die — obwohl selbst wasserunlöslich — lösliche Kationen, wie H['] und Na['] (*Kationen-austauscher*), oder lösliche Anionen, wie OH['] (*Anionen-austauscher*), enthalten und welche diese Ionen gegen die aus Lösungen zu entfernenden auszutauschen vermögen (vgl. Beilage Th. CHRIST, Basel, zu Chimia Nr. 5, 1948). Zur ersten Art gehören die Zeolithe, die ja seit Jahrzehnten zur Wasserenthärtung dienen. Heute kennt man eine ganze Reihe neuer Kationen- und Anionenaustauscher. Die neuen Kationenaustauscher sind vorwiegend organischer Natur und können in großen Zügen eingeteilt werden in sulfonierte organische Naturstoffe (z. B. Kohle, Koks, Holzkohle, Braunkohle, Torf, Hobelspäne) und aktive Sulfogruppen enthaltende organische Kunstharze (hauptsächlich Phenol-Formaldehyd-Kondensate oder Styrolpolymerisate). Anionenaustauscher bestehen meist aus basischen Harzen, welche durch Kondensation von Aminen mit Formaldehyd erhalten werden. Das wichtigste Anwendungsgebiet der Ionenaustauscher bleibt immer noch die Wasserenthärtung. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kationen- und Anionenaustauschern kann vollständige Demineralisierung erzielt werden, so daß z. B. bei nicht zu großem Salzgehalt — die Grenze liegt vorläufig nach amerikanischen Angaben bei 0,5‰ Salzgehalt — dieses Verfahren die Destillation von Wasser mit wirtschaftlichem Vorteil ersetzen kann. Es wurden auch Versuche zur Demineralisierung von rohen Zuckersäften, Fruchtsäften, Gelatine, Meerwasser (namentlich während des Krieges) usw. sowie zur Entfernung von Kieselsäure aus Wasser gemacht. Der Ionenaustausch dient ferner zur Anreicherung von Ionen aus verdünnten Lösungen (z. B. Mg⁺⁺ aus Meerwasser). Hierher gehört auch die Abtrennung und Anreicherung von Aminosäuren sowie die Gewinnung eines wahrscheinlich zum Vitamin-B-Komplex gehörenden blutarmutverhindernden Faktors aus Leber- und Nierengewebe. Diese Trennungsart dient außerdem dem analytischen Chemiker für die Bestimmung der meisten anorganischen Ionen und für die Ermittlung der Zusammensetzung verschiedener komplexer Ionen. Durch Ionenaustausch können aber nicht nur echte Lösungen, sondern auch kolloidale Systeme — billiger als z. B. durch Elektrodialyse — gereinigt werden. Erwähnt wird ferner die Rolle des Ionenaustausches in der Agrilkulturchemie und in der Medizin sowie die Verwendung von sulfonierten Austauschern als Katalysatoren. CH. SCHWEIZER

66.067... *Dowex 50, ein neues Kationenaustauschharz hoher Leistungsfähigkeit.* W. C. BAUMANN und 2 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 1350—5 (1948). — Die neuen Sulfonharze vom Phenol-Formaldehyd-Typ sind äußerst stabil bei neutraler saurer Reaktion, sowohl bei gewöhnlicher als auch bei höherer Temperatur. Dagegen schaden ihnen alkalische Reaktion und die Anwesenheit von O_2 und andern Oxydationsmitteln. Diese Unbeständigkeit ist durch die Phenolgruppe bedingt. Es wird nun der neue Kationenaustauscher *Dowex 50* beschrieben, der aus Kohlenwasserstoffketten mit Querbindungen besteht und an den Ring gebundene SO_3H -Gruppen als einzige kationenaktive Gruppen enthält. Durch eine derartige Ausschaltung der Phenolgruppe erreicht man auch eine erhöhte Stabilität bei Anwesenheit alkalisch reagierender Stoffe und von Oxydationsmitteln. Die Wirkung bleibt auch bei Temperaturen bis zu $100^\circ C$ erhalten und beträgt bei der Wasserenthärtung und -demineralisierung beinahe das Doppelte der bisher verwendeten Harze. CH. SCHWEIZER

66.067... *Die Anwendung von Ionenaustauschern.* D. RAMONDT, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. **1**, 77—80 (1947). — Es wird ein Kationenaustauscher empfohlen, der durch Behandlung von Steinkohle mit SO_3 erhalten wurde und vollkommen säurebeständig ist (Dusarit). Als Anionenaustauscher werden nichtgetrocknete Harze (Asmit) vorgeschlagen. Bei diesen behalten die Poren im Gegensatz zu den getrockneten ihre ursprüngliche Größe, so daß sie nicht nur kleine Atomkomplexe, sondern auch großmolekulare Verbindungen, wie Farbstoffe, aufnehmen. Diese Harze sind denn auch Austauscher und Entfärbungsmittel zugleich. Die Behandlung von Wasser, Melasse und Zuckerlösungen wird näher besprochen. CH. SCHWEIZER

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

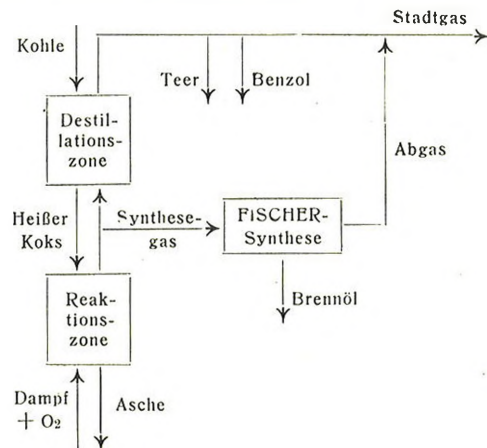
661.25... *Kontaktschwefelsäure aus Schwefel.* M. L. KASTENS und J. C. HUTCHINSON, Ind. Eng. Chem. **40**, 1340—9 (1948). — Obschon S, Luft (O_2) und H_2O immer noch die üblichen Rohstoffe sind ($S + O_2 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$), haben die technischen Einzelheiten der H_2SO_4 -Gewinnung während des letzten Krieges große Fortschritte gemacht. Das Kontaktverfahren (Oxydation des SO_2 mit weiterer Luft in Gegenwart einer Kontaktsubstanz) hat das Bleikammerverfahren (Oxydation des SO_2 mit Stickstoffoxyden) weitgehend verdrängt. Als Kontaktsubstanzen treten V-Katalysatoren immer mehr anstelle von Pt-Katalysatoren. Der S-Bedarf wurde in den USA im Jahre 1947 zu 78 % von S, zu 12,2 % von Pyriten, zu 7,2 % von Zn- und Cu-Erzen und zu 0,6 % von H_2S (beim Reinigen von Gasen erhalten), Abfallsäure der Erdölraffinerie und Abfalloxyden gedeckt. Die Einrichtungen für das Kontaktverfahren sind je nach dem verwendeten Rohmaterial verschieden. Am einfachsten ist eine Anlage für die Verarbeitung von reinstem S; sie kann aus Stahl, Fe und Backsteinen errichtet werden. Nur wenn verdünnte Säure hergestellt werden soll, wird Pb benötigt. Für die Verarbeitung anderer Rohmaterialien stellen sich die Anlagekosten höher, da Reinigungsvorrichtungen für das rohe SO_2 benötigt werden und der Korrosion durch die feuchten Reaktionsgase vorgebeugt werden muß. Sehr beliebt sind in Amerika Freiluftanlagen geworden; gewöhnlich befinden sich nur noch der Kontrollraum, die Gebläse und die Wasserpumpen unter Dach. Kleinere Einheiten werden vorteilhaft durch größere ersetzt. Die neuzeitliche Anlage von Monsanto (Illinois) wird näher beschrieben und auch andere Neuerungen besprochen, namentlich auf dem Gebiet der Schwefelverbrennungsöfen. Die Verwendung von technischem Sauerstoff anstelle von Luft hat

sich vorläufig nicht als wirtschaftlich erwiesen, trotzdem sie technisch durchführbar wäre. CH. SCHWEIZER

661.93... *Billiger Sauerstoff.* R. HACKER, Wisconsin Eng. **52**, Nr. 2, 11, 16 (1947). — 95—97 % iger O_2 ist jetzt in den USA zum Preise von 2,75—5,21 \$ die Tonne erhältlich, gegenüber 75—125 \$ vor dem Kriege. Die hauptsächlichsten technischen Veränderungen, welche die Verbilligung der fraktionierten Destillation der flüssigen Luft ermöglichen, sind Ersatz der röhrenförmigen Wärmeaustauscher durch alternierende Austauscher und die Entwicklung wirksamer Expansionsturbinen. Der Regenerator besteht aus einem Kälteakkumulator, der abwechselungsweise in entgegengesetzter Richtung von kaltem und warmem Gas durchströmt wird. Außer diesen technischen Verbesserungen spielt auch eine knappere Kalkulation eine Rolle. Dieser billige O_2 wird nun zur Vergasung von Kohle und partiellen Oxydation von Kohlenwasserstoffen (vgl. DK 662.76, Referat RUHEMANN), in der chemischen Industrie, zur Fe- und Stahlgewinnung (vgl. DK 669.16, Referat HOWAT) in der Nichteisenmetallurgie und im Bergbau (vgl. nachstehendes Referat) verwendet. CH. SCHWEIZER

661.93... : 622... *Thermische Gesteinsbohrer.* Times Rev. Ind. **2**, Nr. 15, 22 (1948). — O_2 findet Anwendung bei der Heißbohrlanze des Franzosen M. LEBRUN, welche er zwecks Zerstörung massiver Festungsanlagen geschaffen hat. Sie wird jetzt für allerlei Arten von Gesteinsbohrungen angewendet, namentlich in Fällen, in denen das Material dem gewöhnlichen pneumatischen Bohrer zu großen Widerstand entgegengesetzt, wie bei viel Si enthaltenden Gesteinen und stark armiertem Beton. CH. SCHWEIZER

662.76... *Verwendung von Sauerstoff in der Gasindustrie.* M. RUHEMANN, Times Rev. Ind. **2**, Nr. 15, 21 (1948). — In Deutschland hat man nach dem LURGI-Verfahren die Vergasung der Kohle bei erhöhtem Druck (20 Atm.) und in Gegenwart von mit O_2 angereichertem Dampf vorgenommen. Dadurch wurde der kalorische Wert des erhaltenen Gases ganz bedeutend erhöht, was hauptsächlich auf die Bildung von CH_4 zurückzuführen ist. Nach dem LURGI-Verfahren kann auch das für die FISCHER-TROPSCH-Synthese benötigte Synthesegas (vgl. Chimia 2, 211, 1948) erhalten werden, wenn man die Bedingungen für die Bildung von CH_4 weniger günstig gestaltet. CH_4 selbst kann ebenfalls mit O_2 behandelt werden, um Synthesegas zu gewinnen. In England wurde kürzlich vorgeschlagen, die Erzeugung von Synthesegas mit der von Stadtgas nach folgendem Schema zu kombinieren:



Dadurch würde ein Gas von hohem Heizwert und ein flüssiger Brennstoff in einem Fabrikationsgang erzeugt. Man glaubt annehmen zu dürfen, daß diese Kombination wirtschaftlicher wäre, als die Kohlenvergasung oder Kohle-

lenverflüssigung allein. In den USA wird jetzt eine Fabrikanlage errichtet für die Erzeugung von flüssigem Brennstoff und oxydierten Kohlenwasserstoffen durch partielle Oxydation von natürlichem CH_4 -Gas. In analoger Weise kann durch Behandlung von CH_4 mit O_2 Acetylen erhalten werden, welches sich wirtschaftlich mit dem auf andere Weise erhaltenen Produkt vorteilhaft vergleichen läßt.

CH. SCHWEIZER

661.183... *La fabrication du charbon actif par «fluidification»*. A. GODEL, Chim. et Ind. **59**, 437—9 (1948). — L'industrie du charbon actif a pris un développement considérable en raison de ces multiples applications dans les domaines de l'absorption et de la décoloration. Ce charbon est préparé soit par voie dite «chimique» (on part de matières premières celluloses non précarbonisées telles que sciure de bois, tourbe, lignite, etc., que l'on imprègne de ZnCl_2 ou de produits jouant le rôle d'agent activant; on calcine en vase clos à température modérée, on lave le résidu pour éliminer les sels et obtenir le charbon actif pur), soit par voie dite «physique» (on part indifféremment de matières carbonées à l'état cru ou à l'état précarbonisé. La matière portée au rouge est soumise à l'action semi-oxydante de gaz dits «activants», en l'espèce de la vapeur d'eau ou de CO_2 , suivant la réaction bien connue du gaz à l'eau: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ — 28,800 calories). Les procédés dits «physiques» exigent une marche parfaitement uniforme de la réaction entre le charbon et le gaz, ce que l'on obtient par l'application du procédé de «fluidification», déjà connu dans le cracking catalytique des hydrocarbures (v. Chimia **1**, 121, 1947). Il consiste à mettre la matière première employée à l'état de poussier en suspension dans le gaz activant, sous l'action d'un brassage énergique provoqué par le courant ascendant. Le rendement s'en trouve notablement amélioré, qualitativement et quantitativement.

CH. SCHWEIZER

663.63... *Abriß der Speisewasseraufbereitung*. W. WESLY, Angew. Chem. B **20**, 1—11 (1948). — Seit mit Hoch- und Höchstdruckkesseln gearbeitet wird, muß das Kessel-speisewasser möglichst arm an organischen Stoffen, Kolloiden und Ölen, freier und gebundener Kohlensäure, Kieselsäure, Alkali, Härte und an Salzen überhaupt, sowie frei von O_2 sein. Da während des Krieges in Deutschland viele Druckschriften verlorengegangen sind, wird hier das Wesentlichste über Grundbegriffe, Fällungsverfahren, Austauschverfahren, Korrosionsverhütung und Entgasung, sowie einige Betriebsbeispiele in gedrängter Form zusammengestellt. Die den verschiedenen Zwecken dienenden Verfahren lassen sich nicht in einem Arbeitsgang ausführen; vielmehr erfordert die Aufbereitung eines Kessel-speisewassers, das neuzeitlichen Ansprüchen gerecht wird, eine Reihe von Arbeitsgängen und eine dauernde, sorgfältige chemische Untersuchung. Man wird stets von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der Wasserzusammensetzung und der Betriebsbedingungen der Kesselanlage die zur Beseitigung aller schädlichen Stoffe geeignetsten Verfahren auswählen und auf die bequemste Weise aneinanderreihen.

CH. SCHWEIZER

663.63... *Wasseraufbereitung mit aktivierten Kieselsäuresolen*. R. C. MERRILL, Ind. Eng. Chem. **40**, 1355—9 (1948). — Koagulation und darauffolgende Filtration durch Sand- oder Kohlefilter und Oxydation durch Lüftung genügen gewöhnlich, um die im Wasser vorhandenen organischen Substanzen und auch einen Teil der Mikroorganismen zu entfernen. Seit etwa zehn Jahren werden als Koagulationsmittel aktivierte Kieselsäuresole allein oder zusammen mit Alaun, Kalk oder FeSO_4 verwendet. Diese Sole werden gewonnen, indem man zu einer verdünnten Natriumsilikatlösung eine Säure oder ein anderes Reagens

(NH_4 -salze, Cl , CO_2 , NaHCO_3 , komplexe Phosphate, Natriumaluminat oder Borax) hinzufügt, welche das Wachstum von Kieselsäure- oder Silikatmicellen erlauben. Die erwähnten Reagenzien werden je nach dem Bestimmungszweck der Kieselsäuresole ausgewählt. Die Micellen läßt man dann durch Altern größer werden, worauf man die Sole durch Verdünnen stabilisiert.

CH. SCHWEIZER

663.632... *Siliciumfreimachen von Kesselspeisewasser durch Ionenaustausch*. W. C. BAUMANN, J. EICHHORN und L. F. WIRTH, Ind. Eng. Chem. **39**, 1453—7 (1947). — Mit der Anwendung höherer Drucke und Temperaturen kann sogar ein Kieselerdegehalt des Dampfes von 0,1 : 1 000 000 Ablagerungen in den Teilen der Turbine bedingen, in denen niedrigerer Druck herrscht. Die notwendige vollständige Entkieselung kann mit ionenaustauschenden Harzen erreicht werden. Die Kieselsäure wird auf diese Weise als Fluorsiliciumsäure gebunden und kann dann durch ein Anionenharz wieder herausgelöst werden. Das Verfahren ist nur wirtschaftlich, wenn der Kieselgehalt 10 : 1 000 000 oder weniger beträgt.

CH. SCHWEIZER

Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Pulvermetallurgie*. F. HELD, Neue Zürcher Ztg., Beilage Technik (11. 8. 1948). — Diesem Bericht über die I. Internationale Pulvermetallurgische Tagung in Graz entnehmen wir, daß die für die Herstellung der Sintermetalle (Chimia **1**, 167—8, 1947) benötigten Metallpulver durch mechanische (Kalt- oder Warmverfahren), chemische und elektrolytische Verfahren gewonnen werden. Von den chemischen Verfahren scheint namentlich die Herstellung von Metallcarboxylen wichtig zu sein, welche durch Zersetzung bei höherer Temperatur nach der umkehrbaren Gleichung $\text{Me} + x\text{CO} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{CO})_x$ wieder in Metall und CO zerfallen, wobei das Metall in Pulverform erhalten wird. Ein weiteres Verfahren ist die Reduktion von Metallverbindungen bei erhöhter Temperatur. Große Bedeutung hat auch die Herstellung auf elektrolytischem Wege, wobei man je nach den Arbeitsbedingungen an der Kathode harte und spröde oder aber schwammartige Niederschläge erhält, die nachträglich mechanisch zerkleinert werden. Die für die Herstellung von Hartmetall verwendeten Hartstoffe, wie die Carbide von Mo, W, Ti usw., werden im allgemeinen durch Erhitzen der entsprechenden Metallpulver mit feiner Kohle oder durch Carburieren der betreffenden Oxyde gewonnen. Von auf pulvermetallurgischem Wege erhaltenen Werkstoffen werden hochschmelzende Metalle, Sinterhartmetalle, Kontaktbaustoffe, Verbundmetalle, poröse Sinterstoffe, Sintermagnete, Sintercisen, Sinterstahl und Diamantmetall-Legierungen (für Schleifkörper) besprochen.

CH. SCHWEIZER

669.16... *Fortschritte im Überdruckhochofenverfahren*. B. S. OLD und 2 Mitarbeiter, Iron Steel Eng. **25**, Nr. 5, 37—43 (1948). — Durch Drosselung des Gasaustrittes aus dem Hochofen kann ein leichter Überdruck erzeugt werden, wodurch eine Erhöhung der Fe-Produktion sowie eine Verminderung des Koksverbrauches, der Flugstaubbildung und der Gestehungskosten erzielt wird (vgl. Chimia **1**, 206, 1947). Durch gleichzeitige Verwendung von mit O_2 angereichertem Wind (vgl. Chimia **1**, 206, 1947) dürfte mit geeigneten Erzen beinahe eine Verdoppelung der Fe-Ausbeute erreicht werden.

CH. SCHWEIZER

669.16... *Verwendung von Sauerstoff im Hochofenverfahren*. D. D. HOWAT, Blast Furnace Steel Plant **36**, 533—8, 592, 602—3 (1948). — Die Verwendung von mit O_2 angereichertem Wind (Chimia **1**, 206, 1947) ergibt eine Verminderung des Koksverbrauches und eine Erniedrigung der Temperatur der Gichtgase. In den USA besteht die

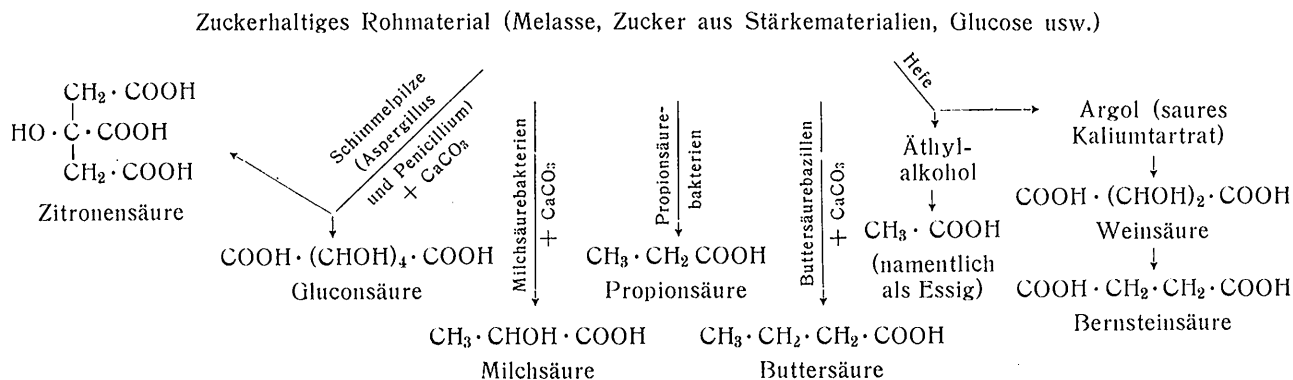
Aussicht, daß in nächster Zeit 90prozentiger O_2 zum Preise von etwa 12 Cents per Kubikfuß bezogen werden kann, wodurch seine wirtschaftliche Anwendung im Hochofenverfahren möglich zu sein scheint. CH. SCHWEIZER

669.71... *Herstellung von Aluminium durch Elektrolyse.* F. C. FRARY, J. Electrochem. Soc. **94**, 31—40 (1948). — Im Zusammenhang mit einer Beschreibung der Al-Elektrolyse werden auch einige Erfahrungen aus der Praxis der Alcoa bekanntgegeben, u. a. Fragen der Wärme-Isolation, Stromdichte, Anodeneffekt, Reinheitsgrad von Al, Dreischichten-Raffinations-Elektrolyse usw. Die Alcoa arbeitet in neueren Anlagen mit 50 000-Ampere-Zellen und bevorzugt viereckige SÖDERBERG-Elektroden. Die Stromzuführung zur Anode erfolgt durch die in größerer Zahl von der Seite oder besser durch die neuerdings von oben vertikal in die Kohle eingelassenen Stahlpflocke, die nach Bedarf in gewissen Zeitabständen herausgezogen und — etwa 30 cm höher — wieder neu eingesetzt werden. Zum Absaugen von Rauch und Staub sind die Zellen oben mit einer Haube verkleidet. Zur Verminderung der Wärmeabstrahlung wird die Badoberfläche mit Tonerde bedeckt. Bei vorsichtigen Arbeiten erreicht man bei der normalen Elektrolyse Reinheitsgrade von über 99,8%. A. KOLLER

669.71.018... *Aluminium - Silicium - Legierungen durch elektrothermische Reduktion von Ton mit Kohle.* Metallurgia **37**, 111—2 (1948). — Die Fabrikation von Tonerde aus SiO_2 -haltigem amerikanischem Bauxit durch Aufschluß mit HCl oder mit NaOH ist zu kostspielig. Hingegen werden die von der Tennessee Valley Authority weitergeführten Versuche zur Herstellung von Silico-Aluminium aus Bauxit und Ton durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Lichtbogenofen als aussichtsreich betrachtet. Silico-Aluminium mit 25—75% Si-Gehalt eignet sich zur Herstellung von Al-Si-Legierungen, ferner auch als Reduktionsmittel anstelle von Ferrosilicium in der Stahlbearbeitung und zur thermischen Gewinnung von Mg aus Dolomit. Die Möglichkeiten einer Herstellung von Rein-Al aus Silico-Aluminium sind noch nicht genügend abgeklärt. A. KOLLER

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.73... *Gewinnung organischer Säuren durch Gärung.* Times Rev. Ind. **2**, Nr. 20, 22 (1948). — Während reine Essigsäure heute vorwiegend auf synthetischem Wege aus Acetylen hergestellt wird, werden Butter-, Bernstein-, Milch- und Zitronensäure sowie andere immer noch aus zuckerhaltigen Rohstoffen durch Gärung erhalten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:



Diese Gärungsverfahren sind in letzter Zeit nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten so modernisiert worden, daß man aus den vergorenen Flüssigkeiten eine Optimalausbeute an möglichst hoch konzentrierten Säuren erhält. CH. SCHWEIZER

661.733... *Milchsäure und Lactate.* Times Rev. Ind. **2**, Nr. 20, 22 (1948). — Milchsäure in reiner Form wird heute weitgehend in der Heilmittel-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie benötigt. In technischer Form wird sie auf Kunststoffe (vgl. DK 679.5) und Lösungsmittel (Ester) verarbeitet und dient in der Leder-, Textil- und Färbereindustrie als Ersatz von Mineralsäuren und Essigsäure sowie ihren Salzen, da sie milder wirkt und das behandelte Gut weniger angreift. Während die natürliche Milchsäuregärung meistens auf einer Umwandlung von Milchzucker durch *Bacillus lactis acidii* beruht, werden für die technischen Verfahren *Lactobacillus delbrückii* und *Lactobacillus bulgaricus* verwendet. Diese beiden Mikroorganismen ermöglichen die Verwendung von Melasse, Glucose oder des durch Verzuckerung von Kartoffeln erhaltenen Zuckers als Ausgangsmaterialien. Die Fabrikation umfaßt folgende drei Stufen: 1. Herstellung der Maische (z. B. Verzuckerung der Stärke mit Malz); 2. Vergärung der etwa 10—11% Zucker enthaltenden Lösung, nach Zusatz der Impfmaische aus dem Reinzuchtapparat, während 3—6 Tagen bei 40—45° C unter Zusatz von Kreide, die etwa alle zwei Stunden aufgeführt wird; 3. Gewinnung der technischen Milchsäure aus dem Ca-Lactat mit H_2SO_4 . Chemisch reine Milchsäure wird aus dem gereinigten Ca-Salz nach Umsetzen mit H_2SO_4 durch Ätherextraktion gewonnen. Bei der Gärung werden gewöhnlich auch N-Nährstoffe, wie Ammoniumsalze oder Kleeextrakt, zugesetzt. Als P-Nährsalze werden namentlich in Südafrika komplexe Phosphate verwendet, da diese im Gegensatz zu den gewöhnlichen Phosphaten von $CaCO_3$ nicht ausgefällt werden. CH. SCHWEIZER

665.1... *Zur Frage der Herstellung synthetischer Fettprodukte in Deutschland.* W. WACHS, J. REITSTÖTTER, Angew. Chem. B **20**, 61—8 (1948). — Die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Paraffinen ($R \cdot CH_3 \rightarrow R \cdot COOH$) und Veresterung dieser synthetischen Fettsäuren mit Glycerin zu Speisefetten scheint für Deutschland ein gewisses Interesse zu haben. Über die Verträglichkeit dieser Fette bei Dauergenuß scheinen aber die Meinungen noch auseinanderzugehen. Dagegen ist man sich darüber einig, daß auf technischem Gebiet alle für Ernährungszwecke verwendbaren Fette grundsätzlich durch synthetische Produkte zu ersetzen sind. Es sind einzusetzen: a) synthetische Fettsäuren als Seifen, b) Salze aliphatischer Sulfonsäuren (Mersolate) als Textilhilfsmittel und Waschmittel, c) vollsynthetische Sulfonate als Feinwaschmittel. CH. SCHWEIZER

665.11. . *Gelenkte Umesterung von Glyceriden*. E. W. ECKEY, Ind. Eng. Chem. **40**, 1183-90 (1948). — Wenn man in der bisherigen Weise den Austausch der Fettsäureradikale in vollständig geschmolzenem Zustand vor sich gehen läßt, so ist dieser Austausch dem Zufall überlassen. Wenn man aber bei so niedrigen Temperaturen arbeitet, daß die höher schmelzenden Produkte auskristallisieren, so daß also eine fraktionierte Kristallisation stattfinden kann, so ist die Umesterung weitgehend lenkbar. Alkali-metallalkoxyde dienen dabei als Katalysatoren. Auf diese Weise können z. B. die Öle einen höheren Schmelzpunkt erhalten, ohne daß eine Absättigung der ungesättigten Bindungen durch H-Anlagerung zu erfolgen braucht.

CH. SCHWEIZER

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

677.47. . *Die vollsynthetischen Faserstoffe*. A. SCHAEFFER, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. **2**, 48—52 (1948). — Wir kennen heute zwei verschiedene Gruppen vollsynthetischer Faserstoffe (welche also nicht durch bloße Umwandlung von Naturstoffen erhalten werden): 1. *Polykondensationsprodukte*, welche durch Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren erhalten werden, also zu den Superpolyamidkunststoffen gehören. Es bilden sich Verbindungen mit langen Ketten, den sogenannten Polyamidketten. Diese Verbindungen werden in geschmolzenem Zustand zu Fäden ausgesponnen. Die so erhaltenen «Polyamid-Fasern» kommen in den USA als «Nylon», in Deutschland als «Perlon» in den Handel. Nylon ist das polymerisierte Kondensationsprodukt von Hexamethylen-diamin und Adipinsäure (vgl. Chimia **2**, 167, 1948). Es zeichnet sich durch außergewöhnliche Elastizität und Festigkeit vor andern Kunstfasern und selbst vor Seide aus. Nylon ist widerstandsfähig gegen Enzyme, Mehltau, Schimmelpilze und Motten. Es wird auch von Alkali nicht angegriffen, dagegen von mineralischen Säuren, Ameisensäure und Phenol. Es kann mit den gewöhnlichen Farbstoffen gefärbt werden. — 2. *Polymerisationsprodukte*, die aus einem Polyvinylchlorid- oder einem Mischpolymerisat bestehen, also zu den bekanntesten Vinylharzen gehören. Polyvinylchlorid allein ergibt die «PeCe-Faser», welche aus Chlorkohlenwasserstofflösungen nach dem Trockenspinnverfahren (in einem Strom warmer Luft, um das Lösungsmittel zu entfernen) erhalten wird. Durch Verwendung eines Gemisches von etwa 85 % Vinylchlorid und etwa 15 % Vinylacetat entsteht ein Mischpolymerisat, das aus Acetonlösung ebenfalls nach dem Trockenverfahren zur «Vinyonfaser» versponnen wird. Vinyon wird von Alkalien, Mineralsäuren, Alkohol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht angegriffen, erweicht aber bei 65° C. — Es werden noch einige kurze Angaben über das Färben von vollsynthetischen Fasern gemacht.

CH. SCHWEIZER

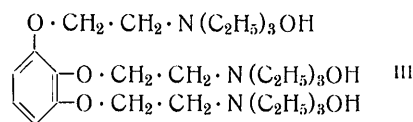
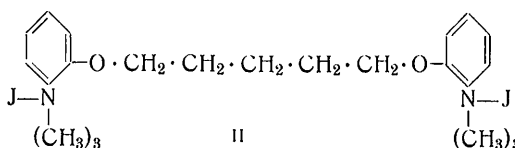
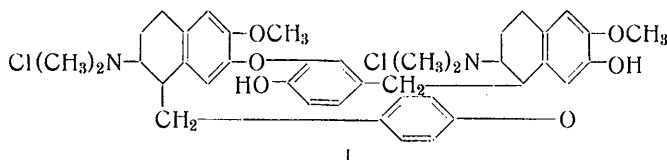
677.151. . *Gewinnung der Ramiefaser mittels einer neuen australischen Aufarbeitungsmethode*. W. F. PREHN, Textile Manuf. **74**, 304 (1948); nach Textil-Rdsch. **3**, 318 (1948). — Seit langem wird die Stengelrinde der Ramie, eines ostasiatischen Nesselgewächses, auf Gespinnstfasern («chinesischen Hauf») verarbeitet. Die Trennung der Fasern vom Stengel war aber bisher mit Schwierigkeiten verbunden. Diese konnten nun in Australien durch Behandlung der Stengel mit heißem Wasserdampf unter Druck behoben werden. Die erhaltene Ramiefaser weist ausgezeichnete Eigenschaften auf, wie große Reißfestigkeit, Elastizität und Widerstandsfähigkeit gegen Einwirkung

von Mikroorganismen. Sie kann sowohl allein wie auch in Mischung mit Wolle, Baumwolle, Kunstfasern, Leinen usw. verwertet werden.

CH. SCHWEIZER

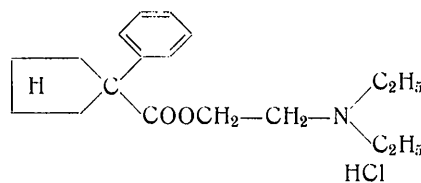
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.78. . *Curare*. D. et F. BOVET, Experientia **4**, 325—48 (1948). — De cette revue sur la question du curare nous ne retenons que l'étude des curares de synthèse. Ayant pris pour point de départ la structure chimique complexe connue de la curarine du curare fourni en tube ou en bambou (v. Chimia **1**, 232—3, 1947), la d-tubo-curarine (I), les auteurs sont, par des transformations successives de la molécule, parvenus à des produits relativement simples, doués de propriétés curarisantes. L'un des termes les plus intéressants de ce nouveau groupe de substances est représenté par le di-iodométhylate de bis-(diméthylamino-2,2'-phénoxy)-1,5-pentane (II). Les auteurs se sont particulièrement arrêtés à l'étude du tri-iodure de tri-(β-triéthylammonium-éthoxy)-1,2,3-benzène (III).



Il y a lieu de remarquer que les molécules de tous les dérivés réellement curarisants que les auteurs ont étudiés, comportent deux ou plusieurs fonctions ammonium quaternaires. De plus, on doit souligner le fait que parmi les plus intéressants des curares préparés se trouvent des substances qui sont des dérivés de la choline. CH. SCHWEIZER

615.78. . *Pharmakologische Wirkungen des Diäthylaminoäthylesters der Phenylcyclopentancarbonsäure (Parpanit)*. C. HEYMANS und G. R. DE VLEESCHOUWER, Arch. Int. Pharmacodyn. **75**, 307—22 (1948). — Nach R. DOMENJOZ (Schweiz. med. Wschr. **76**, 1282, 1946) kommt dem Parpanit (Geigy) von der Formel:



eine krampflösende Wirkung zu. Außer von DOMENJOZ wurden bisher seine pharmakologischen und therapeutischen Eigenschaften auch von E. GRÜNTAL (Schweiz. med. Wschr. **76**, 1289) und K. HARTMANN (Schweiz. med. Wschr. **76**, 1291) beschrieben. Die augenfälligste Wirkung dieses Produktes ist die Herabsetzung der pathologisch

gesteigerten Muskelrigidität. Dieser Effekt kommt vorwiegend bei den Erkrankungen des extrapyramidalen Systems, vor allem beim postenzephalistischen Parkinsonismus, in günstiger Weise zur Geltung. In der vorliegenden Arbeit werden die bisherigen Resultate der tierexperimentellen Beeinflussung der Atmungs- und Kreislaufreflexe bestätigt. Danach haben therapeutische Dosen von Parpanit keine klinisch sichtbare Wirkung auf die Atmung. Auf die Herz- und Kreislauffunktion wirkt das Produkt ähnlich wie Atropin (kurzes Absinken des Blutdruckes und Pulsbeschleunigung), womit auch Schwindelerscheinungen und verwandte Symptome verbunden sind. Solche Nebenerscheinungen treten aber nur flüchtig auf und sind ohne pathologische Bedeutung. CH. SCHWEIZER

615.777 . . . + 632.9 . . . *Zum Problem Pilzgifte*. L. ZORIST und M. GRUBER, Sonderdruck aus Schweiz. Drogisten-Ztg. 48, 21, 22 (1948). — Ebenso wie bei den Insektenvertilgungsmitteln (Chimia 1, 170—1, 1947) gewinnen neben den bisherigen anorganischen Fungiziden (Cu-, Hg- und S-Präparate) auch organische, die im allgemeinen für den Warmblüter wenig schädlich sind, an Bedeutung. Ihre Wirkung ist spezifischer als die der anorganischen. So werden Salicylanilid und Trichlornitrobenzol als Spritzmittel gegen die Samtfleckenkrankheit der Tomaten verwendet. Von den Derivaten der Dithiocarbaminsäure, deren

Wirkung anscheinend durch die =C=S-Bindung bedingt zu sein scheint, wird Tetramethylthiuramidisulfid als Beizmittel für Gemüsesamen, besonders für Bohnen, als Spritzmittel gegen die *Alternaria*-Krankheit der Tomaten und gegen Apfelschorf sowie als Streumittel zur Boden-desinfektion gebraucht. Das unlösliche und ungiftige Eisen-dimethyldithiocarbamat ist gegen eine stattliche Anzahl von Krankheitserregern wirksam, ergibt aber einen unschönen schwarzen Spritzbelag. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutete das weiße Dinatriumäthylendisulfidcarbamat, das namentlich in Form des Zinksalzes gegen die Krautfäule und die Dörrfleckenkrankheit der Kartoffeln und Tomaten sogar bessere Resultate als Bordeauxbrühe ergab und zudem das Laub weniger frostempfindlich macht. S-freie organische Pilzgifte, deren Wirkung auf ihrer chinoiden Struktur beruht, sind das 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4 und das Tetrachlorchinon. Bis heute ist noch kein organisches Pilzgift gefunden worden, das einen auch nur annähernd so breiten Wirkungsbereich besitzt wie die alten Cu-Präparate, insbesondere die Bordeauxbrühe. In gewissen Fällen lassen sich aber mit den organischen Mitteln Wirkungen erzielen, wie sie mit Cu- oder S-Präparaten kaum erreicht werden konnten. (Der besprochene Sonderdruck kann von der Firma *Dr. R. Maag AG.*, chemische Fabrik, Dielsdorf-Zürich, bezogen werden.)

CH. SCHWEIZER

Economie Wirtschaft Economica

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte der chemischen Industrie in den Monaten August und September 1948 betragen:

Warengruppe	Exportwerte in 1000 Fr.	
	August 1948	September 1948
a) Apotheker- und Drogeriewaren	20 892	18 038
b) Chemikalien	14 070	7 966
c) Farbwaren	26 423	21 000
d) Technische Fette, Öle usw.	910	712
Total	62 295	47 716
zum Vergleich 1947	41 420	46 272

Die Gegenüberstellung der Exporte im 1. bis 3. Quartal 1947 und 1948 ergibt folgendes Bild:

Warengruppe	1.—3. Quartal	
	1947	1948
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	167 102	149 749
b) Chemikalien	69 464	82 619
c) Farbwaren	170 863	189 879
d) Technische Fette, Öle usw.	10 946	7 657
Total	418 375	429 904

Im August dieses Jahres ist es gelungen, mit den Behörden der britisch-amerikanischen Besetzungszone in Deutschland (Bizone) eine Vereinbarung abzuschließen, welche zum erstenmal seit dem Ende des Krieges bestimmte vertragliche Kontingente für die Einfuhr einer größeren Anzahl schweizerischer Erzeugnisse in Deutschland festsetzt. Für den Sektor Chemie belaufen sich die Exportkontingente auf rund 10,5 Millionen Schweizerfranken für den Zeitraum vom 1. September 1948 bis 31. August 1949. Wenn auch diese Kontingente im Vergleich zum früheren Volumen des Warenverkehrs mit Deutschland als sehr bescheiden erscheinen müssen, so bedeutet die abgeschlos-

sene Vereinbarung angesichts der heutigen Wirtschaftslage Deutschlands doch einen erfreulichen Anfang. Zudem sind die vereinbarten Kontingente ausdrücklich als Minimumkontingente bezeichnet worden, in der Meinung, daß die Behörden der Bizone bei günstiger Entwicklung der deutschen Wirtschaftslage Einfuhrbewilligungen über den festgesetzten Rahmen hinaus erteilen werden.

Der bisherige, außerordentlich rege und befriedigende Warenaustausch mit Belgien/Luxemburg ist durch die Aufstellung neuer Kontingentslisten für die Periode vom 1. Oktober 1948 bis 30. September 1949 konsolidiert worden. Die belgischen und luxemburgischen Behörden haben die Einfuhr schweizerischer Waren in der letzten Zeit, mit wenigen Ausnahmen, praktisch nicht mehr beschränkt. Auch die schweizerische Ausfuhr ist dementsprechend mehr im Sinne der Kontrolle als der Begrenzung überwacht worden; die benötigten Zusatzkontingente wurden ohne weiteres zugeteilt. An diesem Zustande soll nichts geändert werden und die belgisch-luxemburgischen Behörden beabsichtigen, ihre liberale Einfuhrpolitik gegenüber schweizerischen Waren fortzusetzen, was um so erfreulicher ist, als auf anderen Absatzmärkten wachsende Schwierigkeiten auftreten.

Nach außerordentlich langwierigen Verhandlungen ist es gelungen, mit der Tschechoslowakei ein neues Abkommen über den Waren- und Zahlungsverkehr für die Zeit vom 1. Oktober 1948 bis 30. September 1949 abzuschließen. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, daß die tschechoslowakischen Behörden namentlich seit Beginn dieses Jahres für sogenannte «nicht lebensnotwendige» schweizerische Waren vielfach gar keine oder nur in geringem Umfange Einfuhrbewilligungen erteilten. Erschwerend machte sich in diesem Zusammenhang die Zentralisation der Einfuhr in der Tschechoslowakei geltend, welche den Kontakt der schweizerischen Exportfirmen mit dem tschechischen Markt zum Teil völlig unterbrochen hat. Die tsche-

handlung der Steroidalkohole mit Acetalen, Enoläthern, Thioacetalen, Thioenoläthern oder mit Derivaten von Ketonen oder Aldehyden, welche anstelle des Carbonylsauerstoffes zwei Halogenatome enthalten, oder welche anstelle der Hydroxyl-Gruppe der Enolform ein Halogenatom enthalten; Freilegung der geschützten Oxy-Gruppe durch Hydrolyse.

3. Farbstoffzwischenprodukte

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 251 382. 4-(p-Toluol-sulfonyl)-naphtsulton. Durch Einwirkung von Naphtsulton auf ein p-Toluolsulfohalogenid.

HP 251 640. 4-Halogenmethyl-1,8-naphtsultone. Durch Umsetzung von Naphtsulton mit Formaldehyd und Halogenwasserstoffsäure in Gegenwart eines Kondensationsmittels.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 249 635. Kupfer-tetra-4-(m-amino-benzolsulfonyl-amino)-phtalocyanin. Durch Umsetzung der entsprechenden m-Nitro-benzol-Verbindung.

HP 251 644. Kupfer-tri-(chlormethyl)-phtalocyanin. Durch Erhitzen von Kupferphtalocyanin mit Aluminiumchlorid und einer Substanz, die in Gegenwart des Aluminiumchlorids die Chlormethyl-Gruppe zu bilden vermag, wie z. B. sym. Dichlordimethyläther.

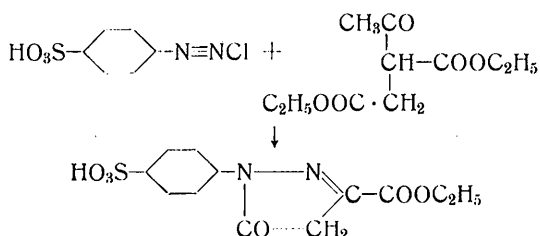
HP 250 898. 2-Biguanyl-8-naphtol-6-sulfonsäure. Durch Umsetzung von 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure mit Dicyandiamid in einem tertiären Amin in Abwesenheit von Wasser.

N. V. Polak & Schwarzs Essencfabrieken, Zaandam:

HP 249 869. 5-Nitro-aniline mit verätheter Oxy-Gruppe in 2-Stellung, besitzen auch Süßvermögen. Durch direkte Nitrierung; die Abtrennung der bei der Nitrierung gleichzeitig entstehenden 4-Nitro-Derivate gelingt am besten, wenn man die Acylaniline nitriert und nachher selektiv desacyliert.

Illford Limited, Illford (Großbritannien):

HP 250 900. 1-p-Sulfophenyl-3-carbonsäure-pyrazol-5-on. Durch Diazotierung von Sulfanilsäure, Umsetzung der Diazo-Verbindung mit Äthylacetosuccinat und Hydrolyse der entstandenen Carbäthoxy-Verbindung.



American Cyanamid Company, New York:

HP 251 118. Benzoyldicyandiamid. Durch Umsetzung einer reaktionsfähigen Benzoylverbindung mit Dicyandiamid und einer Alkaliverbindung.

4. Kohlenwasserstoffe

Reinhold von Becker, Luzern:

HP 249 372. Flüssige Kohlenwasserstoffe. Durch Verbrennung eines Gemisches von gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit einer zur vollständigen Verbrennung ungenügenden Menge Sauerstoff unter Druck und mittels elektrischer Zündung.

Internationale Gesellschaft für Gassynthesen, Vaduz:

HP 250 657. Aromatische Kohlenwasserstoffe. Durch Verbrennung eines Gemisches von Methan mit soviel Sauerstoff, als zur Verbrennung von 10–30 % des Kohlenwasserstoffes ausreicht, unter Druck.

Ed. Krebs & Co., Zürich:

HP 250 072. Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Ausnützung der Verdampfungswärme des flüssigen Chlors zur Abkühlung des Reaktionsgemisches.

5. Kohlehydrate

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 248 479. N-Pentosidamine durch Umsetzung von Pentosen mit primären Aminen. Die Umsetzung erfolgt bei Zimmertemperatur; die so erhaltenen N-Pentoside sind nicht identisch mit den bisher durch Kondensation in der Wärme erhaltenen.

HP 248 802. Reindarstellung von Pentosen, insbesondere Ribose. Durch Hydrolyse der gemäß obigem Verfahren erhältlichen N-Pentosidamine.

6. Amine, Aminosäuren

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

HP 248 804. Sekundäre zyklische Amine. Durch Überleiten primärer zyklischer Amine in der Dampfphase über Aluminiumoxyd, das frei von Alkali ist; der Alkaligehalt der bisher verwendeten Katalysatoren beeinträchtigte die Katalysatoraktivität.

Bata narodni podnik (Bata AG.), Zlin:

HP 249 375 und 249 870. ω -Amino-capron- und -heptansäure. Durch Einwirkung von Hydroxylaminsulfat auf Cyclohexanon bzw. Cycloheptanon.

HP 249 866. Mono- und Dichlorcrotylanilin. Durch Einwirkung von Anilin auf 1,3-Dichlor-buten-(2).

7. Verbindungen mit Stickstoffringen

N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

HP 249 122. β -Picolin. Durch Überleiten von Allylalkohol zusammen mit Ammoniak in Dampfphase über Katalysatoren.

HP 248 803 und 251 122. Bei der Bildung von heterozyklischen Sechsringen mit einem Stickstoffatom durch Überleiten aliphatischer Aldehyde bzw. Alkohole zusammen mit Ammoniak in Dampfphase über Katalysatoren wird die Harzbildung und Verkohlung vermieden, wenn man dafür sorgt, daß in den Zuleitungen zur Reaktionsapparatur kein flüssiger Aldehyd zugegen ist (248 803), und werden hohe Durchleitgeschwindigkeiten ermöglicht, wenn man die Reaktionskammer mittels flüssiger Wärmeübertragungsmittel auf der Reaktionstemperatur hält (251 122).

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 248 477. 2-(p-Acetylamino-benzolsulfonamido)-4-methyl-pyrimidin. Durch Entcarboxylierung der entsprechenden Pyrimidin-6-carbonsäure.

HP 249 634. 2-(p-Chlor-phenylguanidino)-4-oxy-6-methyl-pyrimidin. Durch Umsetzung der 2-Cyanamino-Verbindung mit p-Chlor-anilin.

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 249 373. 2,4,6-Trimethyl-pyridyl-(3)-methyl-ke-ton. Durch Kondensation von Acetylaceton mit Acetylacetonmonimid.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 251 121. Pyrazin aus Piperazin. Durch Überleiten des Piperazins bei 250—550° C über Dehydrierkatalysatoren.

8. Isolierung von Substanzen aus Gemischen

General Foods Corporation, New York:

HP 248 478. Abtrennung von Theobromin aus einer wässrigen Lösung mehrerer mindestens in 3- und 7- Stellung methylierter Xanthine. Durch Adsorption des Theobromins an Ton.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 249 371. Trennung stereoisomerer Hydrophenanthren-2-carbonsäuren voneinander. Durch sukzessives Ansäuern einer Lösung von Salzen der Säuren, wobei die Säuren nacheinander ausfallen.

American Cyanamid Company, New York:

HP 250 371. Isolierung von Acetylsulfanylchlorid aus dem bei seiner Herstellung anfallenden wässrigen Schlamm. Durch Anwendung einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, welche für das Acetylsulfanylchlorid besseres Netzvermögen besitzt als das Wasser, allenfalls unter Zusatz eines Netzmittels.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 251 383. Isolierung von 7-Benzolhexachlorid aus einem Gemisch der isomeren Benzolhexachloride. Durch Behandlung des benzolfreien Gemisches mit einem niederen aliphatischen Alkohol.

9. Verschiedenes

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 250 226. 5-Brom-pentanon-(2). Durch Umsetzung von 1-Aceto-butyrolacton mit Bromwasserstoff.

HP 251 386. Adipinsäure durch Oxydation von Cyclohexanon bzw. Cyclohexanol mit Salpetersäure. Bessere Ausbeute und glatterer Reaktionsverlauf bei Verwendung von Vanadium-Kupfer-Katalysatoren.

Charles Weizmann, London:

HP 248 476. α -Isobutoxy-methyl-äthyl-essigsäure, Kunststoffzwischenprodukt. Durch Umsetzung von Trichlortert.-amylalkohol mit einer Lösung eines Alkalihydroxyds in Isobutylalkohol und Ansäuern.

Bata AG., Zlin:

HP 250 661. Hydroxylaminsulfonatlösungen durch Umsetzung von Nitriten mit Bisulfiten in Gegenwart von Schwefeldioxyd. Bessere Ausbeute durch Verwendung von flüssigem anstatt wie bisher gasförmigem Schwefeldioxyd.

Régie Nationale des Usines Renault, Billancourt (Frankreich):

HP 251 641. Dichloräthylacetal. Durch Umsetzung von Glykolchlorhydrin mit Acetylen unter Druck in Gegenwart von Merkurisulfat und Schwefelsäure.

Arzneimittel

1. Vitamine und ähnlich wirkende Stoffe

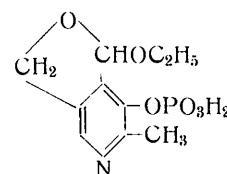
F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 248 636. Wässrige Lösung von Lactoflavin. Verwendung von Pyridyl-3-carbinol als Lösungsvermittler, unter Bildung eines Lactoflavinsalzes.

HP 247 869. Derivate des 4-Methyl-imidazolidon-(2), die in 5-Stellung durch einen Alkylrest substituiert sind, welcher endständig eine Carboxy- oder Carbalkoxy-Gruppe tragen kann, z. B. 4-Methyl-imidazolidon-5-capronsäure (Desthiobiotin). Durch Abspaltung der veresterten Carboxyl-Gruppe aus einem 4-Methyl-imidazolidon-5-carbonsäureester, Substituierung des erhaltenen 4-Methyl-imidazolons in 5-Stellung mit einem Acylrest (durch FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation mit einem Säurehalogenid) und Hydrierung des Acylderivates zwecks Beseitigung der Keto-Gruppe und Überführung des Imidazolons in das Imidazolidon.

HP 251 776. Phosphorylierte Chalkone, welche wasserlösliche Salze bilden, mit Vitamin-P-Wirkung. Durch Umsetzung eines aromatischen Aldehyds mit Acetophenon oder einem Substitutionsprodukt desselben, wobei mindestens einer der Ausgangsstoffe wenigstens eine phosphorylierte Oxy-Gruppe enthält.

HP 251 024. Phosphorsäureester des Pyridoxalacetals, Codecarboxylase-Wirkung. Durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Pyridoxalacetal:



HP 251 251. Wasserlösliche Ester des Methionins, eignen sich besser zur Herstellung von Injektionslösungen als Methionin selbst, welches schwer löslich ist. Durch Veresterung von Methionin.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 246 835. Hydrierungsprodukt von Vitamin D₂, wirkt antitetanisch und erhöht den Blutkalkspiegel. Durch Behandlung von Vitamin D₂ mit Natrium und einem mindestens zweiwertigen Alkohol in einem indifferenten Lösungsmittel.

Merck & Co., Rahway (USA):

HP 251 774. Vitamin B₆. Durch Behandlung eines Salzes eines 2-Methyl-3-amino-4-alkoxymethyl-5-aminomethylpyridins mit einer Säure (zwecks Überführung der Alkoxy-methyl-Gruppe in die Oxy-Gruppe) und Diazotierung des erhaltenen Salzes.

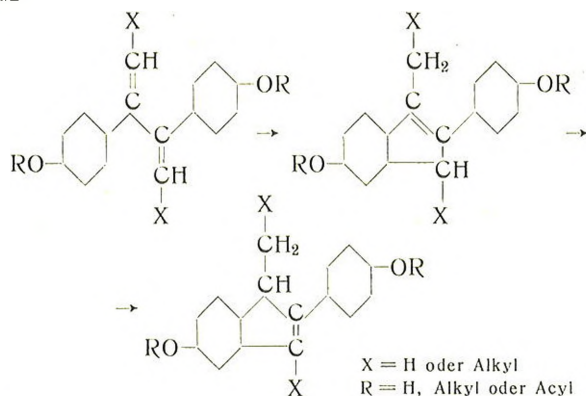
2. Oestrogen wirksame Stoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 249 115, 250 272/3, ZP 248 378, 250 808—10 zum HP 242 609. In 1- und 2-Stellung alkylierte und in 7-Stellung eine freie, veresterte oder verätherte Oxy-Gruppe tragende Hydrophenanthren-carbonsäuren oder -ester. Durch Umsetzung der entsprechenden 1-Keto-Derivate mit Alkylmetallverbindungen, Wasserabspaltung aus den erhaltenen tertiären Alkoholen und Hydrierung der gebildeten Doppelbindung.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 250 213—5 und ZP 250 274/5 zum HP 244 719. 2-(p-Oxyphenyl)-3-alkyl-6-oxy-indane und -indene, die außerdem in 1-Stellung einen Alkylrest tragen und deren Oxy-Gruppen verestert oder veräthert sein können. Indene durch Zyklisierung von 2,3-Di-(p-oxy-phenyl)-butadien-(1,3) oder Abkömmlingen desselben (insbesondere von Dienöstrolen und Isodienöstrolen) in Gegenwart von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren und Verschiebung der Doppelbindung. Indane durch Hydrierung der beim Ringschluß direkt erhaltenen Indene oder nach Verschiebung der Doppelbindung.



Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 248 964. *α*-*p*-Anisyl-*α*-*p*-phenetyl-*β*-phenyl-*β*-brom-äthylen, oral verabreicht wirksamer als durch Injektion. Durch Bromierung des trisubstituierten Äthylens.

3. Gegen Bakterien und andere Parasiten wirksame Stoffe

a) Sulfonamide

J. R. Geigy AG., Basel:

ZP 251 295 zum HP 222 076. *p*-Amino-benzolsulfonacyl-amide, deren Acylreste kondensierte Ringsysteme enthalten. Durch Umsetzung der Sulfonamide mit den entsprechenden zyklischen Carbonsäuren oder ihren Derivaten.

ZP 251 296 zum HP 222 076. *p*-Amino-benzolsulfonacyl-amide, deren Acylreste heterozyklischen, durch Halogen, Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppen substituierten Carbonsäuren entsprechen und deren *p*-Amino-Gruppen durch mindestens einen Kohlenwasserstoffrest substituiert sind. Durch Umsetzung von Aminobenzolsulfonamiden mit den entsprechenden heterozyklischen Carbonsäuren oder deren Derivaten oder durch Umsetzung der Aminobenzolsulfonamide mit Salzen der Amide der heterozyklischen Säuren.

ZP 250 014 zum HP 244 718. Alkali-, Erdalkalialze und Salze mit organischen Basen des *N*₁-2',3'-Dimethylbuten-(2')-oyl-(1')-*p*-amino-benzolsulfonamids, bilden praktisch neutrale wässrige Lösungen. Durch Umsetzung des Sulfonamids mit einer den Basenrest abgebenden Verbindung.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 248 638. Wasserlösliche Sulfanilamid-Derivate, die in *N*₁-Stellung einen heterozyklischen Ring und in *N*₄-Stellung einen aliphatischen, eine quaternäre Stickstoff-Gruppe tragenden Acylrest aufweisen, Darmantiseptika. Durch Umsetzung der *N*₁-Halogen-Derivate der Sulfaverbindungen oder der Sulfite, Sulfate oder Sulfonate der entsprechenden *N*₁-Oxyacyl-Verbindungen mit tertiären Aminen.

HP 248 965. 5-Sulfanilamido-isoxazole, welche in 3- und 4-Stellung des Isoxazols niedere Alkyl- oder Alkoxyalkyl-Gruppen tragen, bilden praktisch neutrale Salze. Durch Umsetzung der 5-Amino-isoxazole mit *p*-Nitro- oder *p*-Acylamino-benzolsulfonhalogeniden und Bildung der Amino-Gruppe.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 249 997—250 002 zum HP 244 345 und ZP 250 003—zum HP 244 346. Am Amidstickstoff durch heterozyklische Reste substituierte Sulfanilamide. Durch Umsetzung von Benzolsulfonsäure-Derivaten, die in *p*-Stellung einen in die Amino-Gruppe überführbaren Rest aufweisen, mit heterozyklischen Aminen oder deren Derivaten oder durch Umsetzung der entsprechenden Sulfonamide mit austausch-

fähige Substituenten tragenden heterozyklischen Verbindungen und Bildung der Amino-Gruppe.

Aktiengesellschaft vormals B. Siegfried, Zofingen:

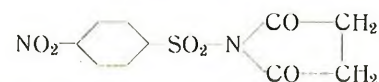
ZP 249 560 zum HP 243 934. 6-Sulfanilamido-4-oxy-chinaldin. Durch Umsetzung eines *p*-Acetylamino-sulfonhalogenids mit 4-Oxy-6-amino-chinaldin und Hydrolyse.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 249 744 und 249 748. 2-Sulfanilamido-4-methyl-pyrimidin. Durch Umsetzung von *p*-Amino-benzolsulfonacylguanidin mit 1-Halogen-buten-(1)-on-(3), gegebenenfalls unter Schutz der Amino-Gruppe durch Acylierung.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 249 746. Bernsteinsäurediamide, deren eine Amido-Gruppe durch den *p*-Amino-benzolsulfonyl-Rest substituiert ist, während die andere substituiert oder unsubstituiert sein kann. Durch Umsetzung der Verbindung der Formel



mit einem Amin und Reduktion der Nitro-Gruppe.

b) Andere

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 249 252. 2-(*p*-Chlor-anilino)-4-(*γ*-dimethylamino-propylamino)-chinazolin, gegen Malaria wirksam. Durch Umsetzung von *p*-Chlor-anilin mit dem entsprechenden 2-Chlor-chinazolin-Derivat.

HP 249 745. 2-(*p*-Chlor-phenylguanidino)-4-diäthylamino-äthylamino-6-methyl-pyrimidin, gegen Malaria wirksam. Durch Umsetzung von Diäthylaminoäthylamin mit dem entsprechenden 4-Chlor-pyrimidin.

HP 251 775. 4-(*p*-Chlor-anilino)-2-(*γ*-dibutylamino-propylamino)-6-methyl-pyrimidin, gegen Malaria wirksam. Durch Umsetzung von *γ*-Di-*n*-butylamino-propylamin mit einem 4-(*p*-Chlor-anilino)-6-methyl-pyrimidin, welches in 2-Stellung einen austauschfähigen Substituenten trägt.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 247 870. Asymmetrische Sulfone, in denen die Sulfonyl-Gruppe an einen *p*-Amino-phenyl-Rest und an einen eine Keto-Gruppe aufweisenden Rest gebunden ist, Darmantiseptika. Durch Umsetzung von *p*-Amino-benzolsulfonsäure mit einem in *α,β*-Stellung zur Keto-Gruppe eine Doppelbindung aufweisenden Keton.

Dr. Ernst A. H. Friedheim, New York:

HP 249 868. Triazinyl-Abkömmlinge der *p*-Amino-phenylstibinsäure, gegen Trypanosomen wirksam. Z. B. *p*-(2,4-Dichlor-1,3,5-triazinyl-6-amino)-phenylstibinsäure durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf *p*-Amino-phenylstibinsäure.

Mozes Juda Lewenstein, Long Island (USA):

HP 251 534. Auro-thio-glykolsäure-anilid. Au—S—CH₂—CO—NH—C₆H₅. Durch Umsetzung von Thio-glykolsäure-anilid mit einem Aurohalogenid.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 248 345. Benzoesäureester der allgemeinen Formel C₆H₅—CO—O—CHR—C₆H₅, worin R einen aliphatischen oder alizyklischen Rest mit mindestens 4 C-Atomen bedeutet, Wurmmittel, auch gegen Insekten und gewisse Arthropoden wirksam. Durch Veresterung von Benzoesäure mit den entsprechenden Alkoholen.

4. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 248 343/4. Nicotinsäureester des 4-(β -Oxy-äthyl)-morpholins. Spasmolytikum. Durch Einwirkung von Nicotinsäure oder einem Säurederivat derselben auf das Morpholin.

ZP 251 299/300 zum HP 240 070. Nicotinsäure-diphenylalkylamide, Spasmolytika. Durch Umsetzung von Nicotinsäure oder einem Derivat derselben auf Diphenylalkylamine.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 248 637. Basische Amide von 2-Alkylthio-cinchoninsäuren, Anästhetika. Durch Einwirkung von Salzen von Mercaptanen auf basische Amide von 2-Halogen-cinchoninsäuren.

HP 251 021. Basisch substituierte Äther, insbesondere Iminoäther, spasmolytische und anästhesierende Eigenschaften. Durch Einwirkung der Alkoholate von Aminoalkoholen, die am Stickstoff durch Kohlenwasserstoffreste substituiert sind, mit reaktionsfähiges Halogen enthaltenden Verbindungen (z. B. Imidhalogeniden).

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 247 871. N-Oxyd des Dimethylcarbaminsäureesters des m-Dimethylamino-phenols, physostigminähnliche Wirkung. Durch Oxydation.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 251 298. Ester von am Stickstoff disubstituierten aliphatischen Aminosäuren mit sekundären oder tertiären aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, atropinartige Wirkung. Durch Umsetzung der Aminosäuren mit den Alkoholen, ihren reaktionsfähigen Estern oder den Alkoholaten.

5. Blutdrucksenkende Mittel

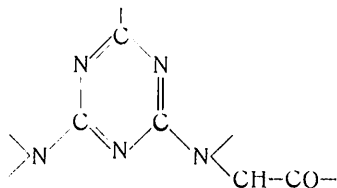
F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 251 023 und 251 025/6. Ester des Pyridyl-3-carbinols mit organischen Säuren. Durch Behandlung des Carbinols mit einer Säure oder einem Säurederivat oder durch Umsetzung des 3-Chlormethyl-pyridins mit einer Säure.

6. Diuretica

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 249 374. Verbindungen mit der Atomgruppierung



Durch Umsetzung von 2,4-Diamino-triazinen mit die Gruppierung X-CH-CO-aufweisenden Verbindungen, wobei X einen austauschfähigen Substituenten bedeutet, oder durch Umsetzung von 4-Amino-triazinen, welche in 2-Stellung einen austauschfähigen Substituenten aufweisen, mit am Stickstoff un- oder monosubstituierten α -Amino-acyl-Verbindungen.

7. Proteine, Heilseren

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 248 639. Gewinnung von Antiseren unter wiederholter Injektion von Antigenen. Vermeidung von anaphylaktischen Zuständen bei den Tieren durch Verabreichung von Antihistaminikörpern.

Dr. chem. Peter Bernfeld und Edmond Henry Fischer, Genf:

HP 250 901. Reinigung von biologisch aktiven Proteinen, die noch mit von einer Ausfällung mit Salzlösungen herührenden Salzen verunreinigt sind. Durch Behandlung mit Ionenaustauschern.

8. Arzneimittel, über deren spezifische Wirkung keine Angaben vorliegen

a) Basische Ester und Amide

J. R. Geigy AG., Basel:

ZP 249 036—43 zum HP 234 452 und HP 250 770. Basische Ester von in 1-Stellung arylierten Cycloalkylcarbonsäuren. Durch Umsetzung der Säuren mit am Stickstoff tertiär substituierten Aminoalkoholen oder durch Überführung der Säuren in ihre Halogenalkylester und Umsetzung derselben mit sekundären Aminen.

ZP 249 044—55 zum HP 242 245. Basische Amide von in 1-Stellung arylierten Cycloalkylcarbonsäuren. Durch Umsetzung der Säuren mit Alkylendiaminen, die eine primäre oder sekundäre und mindestens eine tertiäre Amino-Gruppe enthalten, oder durch Einwirkung von Metallsalzen der unsubstituierten Säureamide auf reaktionsfähige Ester entsprechender Aminoalkohole oder durch Umsetzung der Säuren, z. B. mit Alkylendihalogenhydrinen oder mit Alkylen-dihalogeniden und Ersatz der endständigen Oxy-Gruppe bzw. des Halogens durch eine disubstituierte Amino-Gruppe.

ZP 251 303 zum HP 246 134. Quaternäre Verbindungen der gemäß den oben angeführten Verfahren erhältlichen basischen Ester und Amide. Durch Einwirkung von Quaternarisierungsmitteln auf die Ester und Amide, oder durch Umsetzung der Halogenalkylester oder -amide mit tertiären Aminen.

HP 251 249. N-Crotonyl- α -äthylamino-n-buttersäure-dimethylamid. Durch Umsetzung einer den entsprechenden Buttersäurerest abgebenden Verbindung mit Dimethylamin.

b) Aliphatische Amine

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 252 237. 1-(4'-Methoxy-phenyl)-2-methyl-3-methylamino-pentan. Durch Erhitzen von 1-(4'-Methoxy-phenyl)-2-methylpentanon-(3) mit Methylformamid und Hydrolyse der entstandenen Formylaminoverbindung.

HP 252 238. 1-(4'-Methoxy-phenyl)-2-methyl-3-methylaminopentan. Durch Behandlung von 1-(3'-Halogen-4'-methoxy-phenyl)-2-methyl-pentanon-(3) in Gegenwart von Monomethylamin mit einem Reduktionsmittel.

c) Heterozyklische Verbindungen

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 249 970. Pyridyl-3-carbinol. Durch Umsetzung von 3-Aminomethyl-pyridin bei saurer Reaktion mit einem Nitrit.

Therapeutic Research Corporation of Great Britain Limited, London:

HP 250 523. 2-Amino-6,8-dimethyl-3,4-benzo-1,7-naphthyridin. Durch Behandlung der 2-Halogen-Verbindung mit Ammoniak.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 251 250. Quaternäre Salze von 4-Dialkylaminomethyl-1,3-dioxacyclopentanen, die in 2-Stellung durch einen oder zwei Alkyl-Reste oder, allenfalls neben einem Alkyl-Rest, durch einen Aryl- oder Aryl-Rest substituiert sein können. Durch Umsetzung eines zyklischen Acetals eines α -Halohydrins des Glycerins mit einem Dialkylamin und Quaternarisierung.

Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel

1. Stärke, Zucker

Dr. Emil Munz, Bottighofen:

HP 248 791. Stärke neben Eiweiß aus giftigen, geschmacklich minderwertigen Samen, wie Wickensamen. Aus den in den Samen enthaltenen Glucosiden wird die Blausäure enzymatisch abgespalten.

Frans Bloemen, Paris:

HP 251 375. Hydrolyse von cellulosehaltigem Material zu Zucker in mehreren Schritten. Für die erste Teilhydrolyse wird das Material in einem Butylalkohol suspendiert und hierauf Salzsäure zugefügt.

2. Milchprodukte

Tore Nordenskjöld und Eric Axel Jönsson, Malmö:

HP 251 106. Das Ranzigwerden des Milchfettes in der Trockennmilch und andere nachteilige Veränderungen werden dadurch vermieden, daß man bei der Entwässerung der Milch geringe Mengen eines Cellulosederivates, wie Celluloseester oder Äther, zusetzt.

F. Ernst Häberlin, Mauren bei Bürglen (Thurgau):

ZP 251 796 zum HP 195 312. Quarkartiges, als Zusatz zu Nahrungs- und Futtermitteln geeignetes Produkt. Durch Gerinnung von Milch und Vergärung eines Teils des Milchezuckers unter Gasbildung, wobei gleichmäßigere Erzeugnisse erhalten werden, wenn man bei der Gerinnung geringe Mengen Hefe zusetzt.

3. Backhilfsmittel

Alpiro GmbH., Zürich:

HP 250 888. Diastase und Heizenährstoffe enthaltendes Backhilfsmittel mit guten gärungs- und backtechnischen Eigenschaften. Diastasereiches Malz wird mit Milch, Magermilch oder dgl. extrahiert, der Rückstand verzuckert und Extrakt und Verzuckerungslösung allenfalls nach Konzentrierung vermischt.

N. S. B. Patents Limited, London:

HP 248 470. Backmehlzusatz, welcher die Backwaren länger frisch hält. Inniges Gemisch aus Wachs, Paraffin usw. und Mehl.

4. Konservierung

Johan Ernst Nyrop, Hellerup-Kopenhagen:

HP 248 788. Konservierung von oxydationsempfindlichen Produkten aller Art. Verwendung von einen Phosphorsäurerest aufweisenden organischen Verbindungen, insbesondere Hexosephosphorsäuren, als Konservierungsmittel.

Westinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh, und H. C. Bohack Co. Inc., Brooklyn, New York:

HP 248 792. Konservierung von Fleisch. Durch Erhitzen des Fleisches zwecks Abtötung der Mikroben, Abkühlen unter Ultraviolettbestrahlung und Überziehen mit einer Desinfektionsmittel enthaltenden wachsartigen Masse.

Dr. Friedrich von Meyenburg, Zürich:

HP 251 376. Konservierung von Fleisch durch Trocknung unter Vermeidung einer langen Trocknungsdauer. Durch Zusammenbringen des Fleisches unterhalb der Schmelztemperatur des Fettes mit einer Substanz mit größerem Wasserbindevermögen als das Fleisch, z. B. mit Getreideschrott oder -grieß.

Gabriel Duch, Lyon:

HP 250 359. Entsulfidierung von mit schwefliger Säure konservierten Nahrungsmitteln in der Kälte. Durch Behandlung mit ozonisierter Luft oder ozonisiertem Sauerstoff zwecks Überführung des Sulfids in Sulfat.

5. Verdickungsmittel

Prof. Dr. Hans Pallmann, Zollikon, und Dr. Hans Deuel, Zürich:

HP 251 387. Oxymethyl-pektinsäure. Durch Behandlung von Pektinsäure mit wässriger Formaldehydlösung.

Unipektin AG., Zürich:

HP 251 635. Erdalkalipektat in Form eines stabilen, elastischen, reversiblen Gels. Durch Lösen in Wasser eines wasserlöslichen Pektats, eines Erdalkalisalzes einer organischen Oxysäure, eines als Dispergator dienenden Salzes einer mehrwertigen Säure, und einer organischen Säure zur Einstellung des pH-Wertes, derart, daß das lösliche Pektat allmählich in das Erdalkalipektat übergeht.

6. Verschiedenes

Alico S.A., Lausanne:

ZP 250 801 zum HP 201 940. Pulverförmiger, nichthygroskopischer Kaffeeextrakt. Verwendung von Polyalkoholen der allgemeinen Formel $-C_nH_n(OH)_n-$ ($n = 4, 5$ oder 6) als Aromabinder und als die Hygroskopizität herabsetzenden Mittel.

Erste Békéscher Miskolcer und Debreciner István Dampfmühlen AG., Miskolc (Ungarn):

HP 250 890. Gepufftes Getreideprodukt. Durch Behandlung von Mohrenhirse (*Andropogon arundinaceus*) mit Dampf.

Karel Cuker, Chropyne (Tschechoslowakei):

HP 251 109. Entfernung unangenehmer Geruchs- und Geschmacksstoffe aus Rüben. Durch Behandlung mit reduzierend wirkenden organischen Geruchsstoffen (z. B. aromatischen Alkoholen, Ketonen, Aldehyden) und Wasserdampf bis zum Verschwinden des Geruchs der zugesetzten organischen Geruchsstoffe.

Desinfektionsmittel

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 248 346. Verwendung von Phenoxyäthyl-dimethylammonium-Verbindungen aus der Reihe der einwertigen Phenole, welche am Stickstoff außerdem einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 8 C-Atomen tragen, als Desinfektionsmittel.

Nipa Laboratories Limited und Erich Boehm, Cardiff (Großbritannien):

HP 248 640. Verwendung von Äthern des Äthylenglykols, in welchen mindestens eine Hydroxyl-Gruppe durch einen mehr als 2 C-Atome enthaltenden Rest veräthert ist, als Desinfektionsmittel.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 248 641 und 249 867. Verwendung von acylierten Sulfonamiden der allgemeinen Formel $R-SO_2-NH-CO-R'$, worin R einen aromatischen Kern enthaltenden und allenfalls nicht salzbildende Substituenten tragenden Kohlenwasserstoffrest und $-CO-R'$ einen Acyl-Rest bedeutet, als Desinfektionsmittel. Herstellung dieser Verbindungen (249 867) durch Umsetzung der entsprechenden Sulfonamide auf Säuren oder Säurederivate. W. HEMMELER

Herstellung von Schwefelwasserstoff (Thermodynamik)

Von Dr. W. H. FREY

Forschungslaboratorium der Säurefabrik Schweizerhall

Schwefelwasserstoff gewinnt in letzter Zeit als Roh- oder Zwischenprodukt in der chemischen Industrie zur Herstellung verschiedener organischer und anorganischer Produkte immer mehr an Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit werden die verschiedenen Möglichkeiten der Herstellung von Schwefelwasserstoff theoretisch untersucht.

Die direkte Synthese des Schwefelwasserstoffs aus Schwefel und Wasserstoff verläuft, wie aus dem Dissoziationsgrad¹ hervorgeht, bis zu Temperaturen von 600° mit Hilfe von Katalysatoren (z. B. Aluminiumoxyd) beinahe vollständig.

Neben Wasserstoff können aber auch andere Wasserstoffquellen in Frage kommen, wie z. B. Wasser oder Kohlenwasserstoffe, während als Schwefelquelle außer elementarem Schwefel auch Schwermetallsulfide, insbesondere Pyrit, Verwendung finden könnten. Die nachstehend beschriebene thermodynamische Analyse verschiedener möglicher Herstellungsverfahren aus den erwähnten Rohstoffen zeigt klar, welche Verfahren für eine technische Herstellung von Schwefelwasserstoff neben der direkten Synthese aus Schwefel und Wasserstoff noch in Betracht fallen.

1. Herstellung, ausgehend von Schwefel, Wasser und Kohle

Wenn der Wasserstoff des Wassers zur Bindung an Schwefel benutzt werden soll, muß er selbstverständlich durch Bindung des Sauerstoffes an ein Reduktionsmittel zuerst freigelegt werden. Als Reduktionsmittel kommt in erster Linie Kohlenstoff in Frage. Dabei könnte mit Hilfe des bekannten Wassergasprozesses und nachträglicher Konvertierung des Kohlenoxydes des Wassergases mit Wasser über Eisenoxyd ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlensäure hergestellt werden, wonach man nach Entfernung der Kohlensäure reinen Wasserstoff zur Synthese des Schwefelwasserstoffes zur Verfügung hätte. Einfacher wäre aber die Reduktion des Wassers und Synthese des Schwefelwasserstoffes in einer einzigen Stufe gemäß:

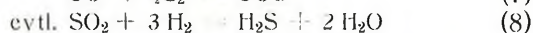
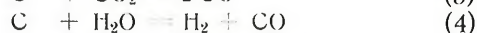
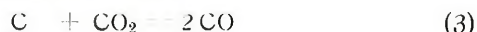


bzw. bei tieferer Temperatur:



Praktisch wird sich allerdings nur die erste Reaktion abspielen, da die Reduktion des Wassers erst bei solchen Temperaturen genügend rasch verläuft, bei denen das Generatorgasgleichgewicht weitgehend auf der Seite des Kohlenoxydes liegt.

Bei der Durchführung in einer einzigen Stufe sind aber eine ganze Reihe unerwünschter Nebenreaktionen möglich: Der Schwefel kann mit Kohlenstoff direkt zu Schwefelkohlenstoff oder mit gebildetem Kohlenoxyd zu Kohlenoxysulfid reagieren. Weiter wird der Schwefelwasserstoff zu einem gewissen Teil in Schwefel und Wasserstoff gespalten sein, und endlich wäre noch die Oxydation des Schwefels durch Wasser oder gebildete Kohlensäure zu Schwefeldioxyd in Betracht zu ziehen. Es sind also bei einer thermodynamischen Analyse neben der festen Komponente des Kohlenstoffes folgende gasförmige Komponenten zu berücksichtigen: H_2S , CS_2 , COS , S_2 , SO_2 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , wobei folgende Gleichgewichte für die Partialdrucke der einzelnen Komponenten maßgebend sind:



Wie leicht ersichtlich ist, können die Reaktionsgleichungen 1 und 2 durch einfache Addition bzw. Subtraktion einzelner dieser Gleichungen erhalten werden.

Aus den Funktionen für die freien Energien dieser Reaktionen (Tab. 1) wurden die Konstanten für die Temperaturen von 600, 800, 1000, 1200 und 1400° C bestimmt, deren Werte in Tab. 2 zusammengestellt sind.

Mit den 6 Gleichgewichtskonstanten lassen sich nun 6 Bestimmungsgleichungen für die 9 Gaskomponenten des Systems aufstellen; die anderen drei dafür notwendigen Gleichungen ergeben sich aus den stöchiometrischen Bedingungen. Da die genaue Berechnung aber zu großen mathematischen Schwierigkeiten führt, muß eine näherungsweise Berechnung angewandt werden. Für die Berechnungen bei hohen Temperaturen (über 800°) können beispielsweise folgende Vereinfachungen vorgenommen werden: Es werden die Partialdrucke von H_2O , CO_2 und SO_2 ,

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Erg.-Bd., III. Teil, S. 2621.

Tabelle 1 Temperatur-Funktionen der freien Energien²

Reaktion	ΔF
$C + H_2O_{(g)} = H_2 + CO$	$30\,445 - 8,17 T \lg T + 1,689 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,584 \cdot 10^5/T - 9,775 T$
$2 H_2 + S_{2(g)} = 2 H_2S$	$-38\,810 + 15,41 T \lg T - 2,065 \cdot 10^{-3}T^2 - 25,02 T$
$C + S_{2(g)} = CS_{2(g)}$	$-5\,040 - 7,67 T \lg T + 1,51 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,106 \cdot 10^5/T + 21,58 T$
$CO + \frac{1}{2} S_{2(g)} = COS$	$-24\,630 - 5,56 T \lg T + 0,405 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,8 \cdot 10^5/T + 37,15 T$
$SO_2 + 3 H_2 = H_2S + 2 H_2O_{(g)}$	$-45\,980 + 23,29 T \lg T - 2,509 \cdot 10^{-3}T^2 - 102\,200/T - 53,62 T$
$C + CO_2 = 2 CO$	$41\,480 - 0,425 T \lg T + 1,478 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,562 \cdot 10^5/T - 43,00 T$
$3 FeS_2 + 2 H_2O_{(g)} = 3 FeS_{(s)} + 2 H_2S + SO_2$	$83\,025 - 36,29 T \lg T + 14,69 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,85 T + 0,85 \cdot 10^5/T$
$FeS + H_2O_{(g)} = FeO + H_2S$	$9\,600 - 1,67 T \lg T + 0,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,75 T$
$3 FeS_2 + 4 H_2O_{(g)} = Fe_3O_4 + 3 H_2S + H_2$	$9\,000 - 11,71 T \lg T - 5,12 \cdot 10^{-3}T^2 + 68,33 T + 4,8 \cdot 10^5/T$
$CS_{2(g)} + H_2O_{(g)} = COS + H_2S$	$-8\,550 + 1,645 T \lg T - 0,446 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,109 \cdot 10^5/T - 6,96 T$
$COS + H_2O_{(g)} = CO_2 + H_2S$	$-5\,810 + 5,52 T \lg T - 1,230 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,821 \cdot 10^5/T - 16,19 T$
$FeS_2 = FeS_{(s)} + \frac{1}{2} S_{2(g)}$	$-31\,760 - 11,04 T \lg T + 13,04 \cdot 10^{-3}T^2 + 54,97 T$
$S_{6(g)} = 3 S_{2(g)}$	$64\,090 - 9,2 T \lg T - 44,26 T$
$S_{8(g)} = 4 S_{2(g)}$	$95\,200 - 13,8 T \lg T - 68,28 T$

Tabelle 2 Gleichgewichtskonstanten

Reaktion	Temperatur °C								
	200°	300°	400°	500°	600°	800°	1000°	1200°	1400°
$C + CO_2 = 2 CO$					0,102	7,68	145	1150	5500
$C + H_2O_{(g)} = H_2 + CO$					0,28	9,8	110	540	2200
$H_2 + \frac{1}{2} S_{2(g)} = H_2S$	$2 \cdot 10^7$	$4,12 \cdot 10^5$	26 600	3 460	690	68,4	13,2	4,21	1,67
$C + S_{2(g)} = CS_{2(g)}$	71,5	38,1	24,8	18,4	15,5	10,5	8,7	7,18	6,12
$CO + \frac{1}{2} S_{2(g)} = COS$	$2,1 \cdot 10^6$	31 000	1 560	172	31,4	2,82	0,55	0,17	0,069
$SO_2 + 3 H_2 = H_2S + 2 H_2O_{(g)}$					$6,5 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	205
$CS_{2(g)} + H_2O_{(g)} = COS + H_2S$	36 000	6 900	2 220	955	490				
$COS + H_2O_{(g)} = CO_2 + H_2S$	1 550	430	160	84	47				
$\frac{1}{3} S_{6(g)} = S_{2(g)}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$		0,015 2		0,695				
$\frac{1}{4} S_{8(g)} = S_{2(g)}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$		0,013 3		0,97				

die sicher klein sind, vernachlässigt, so daß noch folgende Komponenten übrigbleiben: H₂S, COS, S₂, CS₂, CO und H₂.

Für deren Partialdrucke gelten dann die Beziehungen:

$$\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{S_2}}} = K_p^5$$

$$\frac{p_{CS_2}}{p_{S_2}} = K_p^6$$

$$\frac{p_{COS}}{p_{CO} \cdot \sqrt{p_{S_2}}} = K_p^7$$

Aus den stöchiometrischen Beziehungen folgt: Wenn 1 Mol S₂ mit n Molen H₂O zur Reaktion gebracht wird und daraus u Mol H₂S, v Mol CO, x Mol H₂, r Mol COS und z Mol CS₂ entstehen und y Mol S₂ unverändert bleiben, so folgt aus der Sauerstoffbilanz:

² Berechnet mit den Daten aus: LANDOLT-BÖRNSTEIN, KELLEY, Bur. Min. Bull. No. 394, 434, 406, und CROSS, J. Chem. Physics 3, 168 (1935).

$$v + r = n,$$

aus der Wasserstoffbilanz:

$$u + x = n$$

und aus der Schwefelbilanz:

$$1 - \frac{1}{2} (u + r) - z = y.$$

Aus der Gesamtanzahl nach der Reaktion: y + v + u + r + z + x lassen sich die Partialdrucke der einzelnen Komponenten berechnen. Nach Einsetzen dieser Werte für die Partialdrucke in die 3 Gleichgewichtsgleichungen erhält man zusammen mit den 3 stöchiometrischen Bedingungsgleichungen die notwendigen 6 Gleichungen zur Bestimmung der Molzahlen der 6 Komponenten.

Durch Auflösen des Gleichungssystems gelingt es dann, eine komplizierte Gleichung höheren Grades für eine der Komponenten zu erhalten, die am einfachsten durch Probieren gelöst werden kann. Mit dem so erhaltenen Wert lassen sich die Molzahlen der anderen 5 Komponenten und daraus wiederum

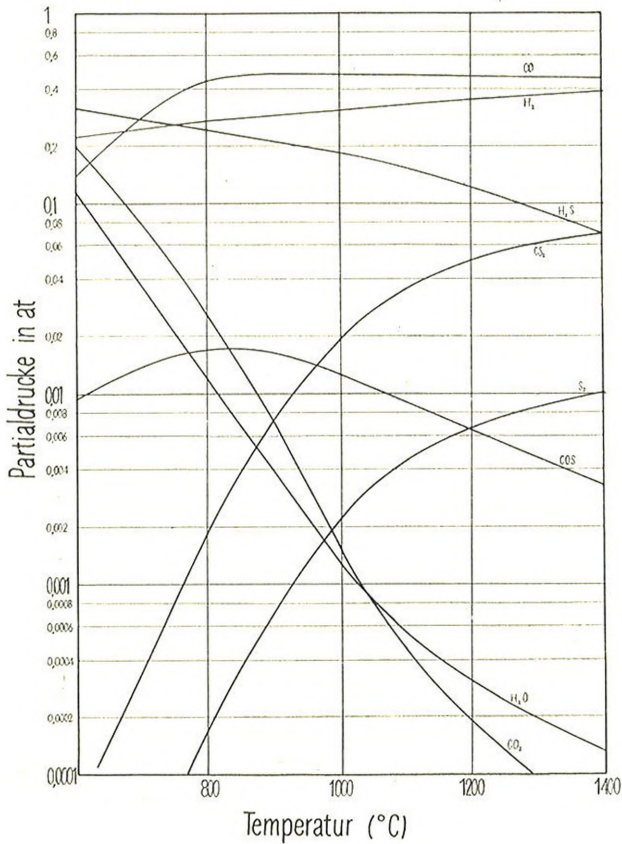


Abb. 1
C + S₂ + 4H₂O

Abhängigkeit der Gleichgewichtspartialdrücke von der Temperatur

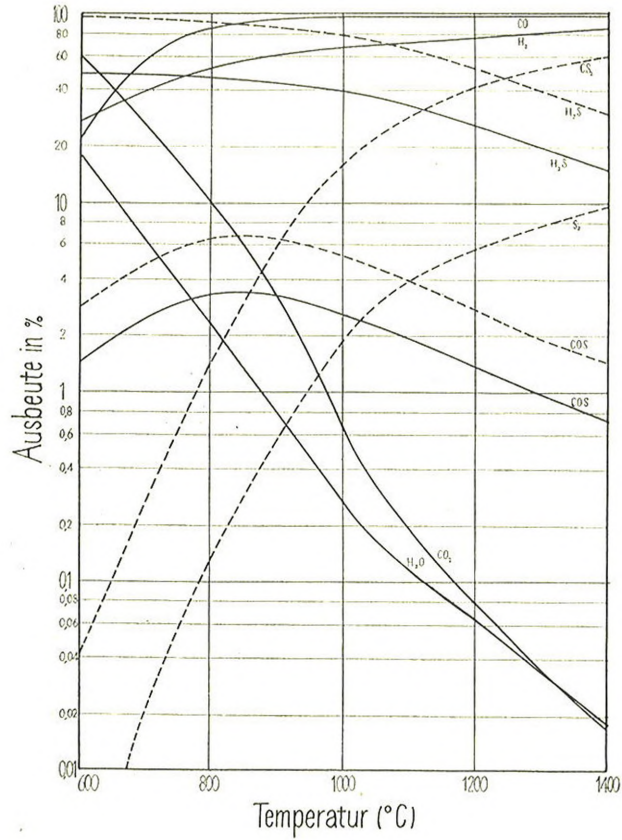


Abb. 2
C + S₂ + 4H₂O

Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten
 ----- Ausbeuten bezogen auf S₂
 ————— Ausbeuten bezogen auf H₂O

die Partialdrücke berechnen. Schließlich kann man aus den Reaktionsgleichungen 3, 4 und 8 noch die Partialdrücke der ursprünglich vernachlässigten Komponenten berechnen. Je nach der Größe dieser Partialdrücke muß an den zuerst berechneten Partialdrücken eine Korrektur angebracht werden. Ein ähnliches Verfahren führt bei den tieferen Temperaturen, wo in erster Näherung die Komponenten CS₂, S₂ und SO₂ vernachlässigt werden können, zum Ziel.

Auf diese Weise wurden die Abhängigkeiten der Gleichgewichtspartialdrücke und der Ausbeuten von der Temperatur im Bereich von 600 bis 1400° bei Anwendung eines 100prozentigen Wasserüberschusses (Tab. 3 und 4, Abb. 1 und 2) und die Abhängigkeit der Partialdrücke und der Ausbeuten vom Wasserüberschuß bei konstanter Temperatur von 800° berechnet (Tab. 5 und 6, Abb. 3). Es zeigt sich dabei, daß nur bei tieferen Temperaturen von 600 bis 800° die Schwefelwasserstoffbildung mit über 90prozentiger

Ausbeute in bezug auf angewandten Schwefel verläuft, während bei höheren Temperaturen die Bildung von H₂S, einerseits durch Bevorzugung der Schwefelkohlenstoffbildung und andererseits durch Spaltung in Wasserstoff und Schwefel, immer mehr zurückgedrängt wird. Die sehr unerwünschte Bildung von COS erreicht bei 800° ein Maximum von 6—7%, während sie bei höheren und tieferen Temperaturen nur einige Prozent beträgt. Das Maximum rührt da-

Tabelle 3
C + S₂ + 4H₂O

Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke (in at) im Gleichgewicht

	600°	800°	1000°	1200°	1400°
H ₂ S	0,318	0,238	0,188	0,119 5	0,067 6
COS	0,009 3	0,017	0,012 5	0,006 4	0,003 3
CS ₂	0,000 068	0,001 82	0,019 6	0,048 5	0,068 5
S ₂	0,000 004 4	0,000 17	0,002 25	0,006 6	0,010 1
CO	0,141	0,437	0,473	0,465	0,458 5
CO ₂	0,194 5	0,026	0,001 6	0,000 19	0,000 038
H ₂ O	0,114	0,012 3	0,001 3	0,000 31	0,000 081
H ₂	0,223	0,268	0,300	0,352 5	0,393
SO ₂	5,7 · 10 ⁻¹⁰	9,9 · 10 ⁻¹⁰	3,28 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹¹	3,55 · 10 ⁻¹¹

Tabelle 4
 $C + S_2 + 4H_2O$
 Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen
 bezogen auf S_2 in Prozenten

	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂ unverändert
600° C	97	2,85	0,041	0,002 7
800	91,92	6,55	1,4	0,132
1000	77	5,1	16,05	1,85
1200	50,67	2,7	41	5,6
1400	29,45	1,425	59,5	9,62

bezogen auf H ₂ O in Prozenten						
	H ₂ S	COS	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O unverändert
600° C	48,5	1,425	21,57	59,5	34	17,5
800	45,96	3,275	84,25	10,1	51,67	2,375
1000	38,5	2,55	96,55	0,63	61,25	0,262
1200	25,35	1,35	98,505	0,08	74,6	0,065
1400	14,725	0,713	99,25	0,016 5	85,26	0,017 5

Tabelle 5 Gleichgewicht 800° C. Partialdrucke (in at) in Abhängigkeit vom Wasserüberschuß

Mol H ₂ O / Mol S ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
1	0,372 5	0,107	0,161 5	0,015 7	0,043 7	0,001 295	0,287 5	0,010 9
2	0,382 5	0,057	0,026 4	0,002 52	0,110 8	0,004 3	0,396 5	0,020 2
3	0,303	0,027	0,006 03	0,000 56	0,202	0,008 7	0,429	0,024
4	0,238	0,017	0,001 82	0,000 17	0,268	0,012 3	0,437	0,026
10	0,099 4	0,004 7	0,000 138	0,000 013 1	0,405	0,018 3	0,446	0,026 4

Tabelle 6
 Gleichgewicht 800° C
 Ausbeuten in Abhängigkeit vom Wasserüberschuß
 bezogen auf S₂ in Prozenten

H ₂ O/S ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂ unverändert
1	44,6	12,8	38,8	3,8
2	76,86	11,5	10,625	1,01
3	88,25	7,9	3,52	0,33
4	91,92	6,55	1,4	0,132
10	95,16	4,55	0,265	0,025

bezogen auf H ₂ O in Prozenten						
H ₂ O/S ₂	H ₂ S	H ₂	CO	CO ₂	COS	H ₂ O unverändert
1	89,2	10,49	68,89	5,2	25,6	0,31
2	76,86	22,26	79,52	8,1	11,5	0,875
3	58,83	39,47	83,7	9,33	5,27	1,7
4	45,96	51,67	84,25	10,1	3,275	2,375
10	19,03	77,47	85,5	11	0,91	3,5

von her, daß bei tiefen Temperaturen der Partialdruck des CO noch klein ist, während bei hohen Temperaturen trotz des höheren CO-Druckes die Dissoziation des COS in CO und S₂ eine vermehrte Bildung verunmöglicht.

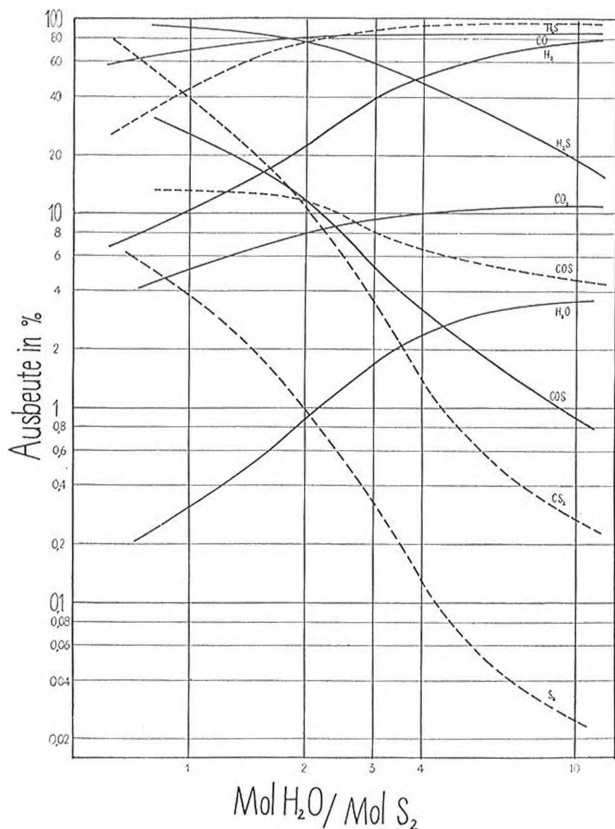
Wie die Berechnungen für die Abhängigkeit der Ausbeuten bei zunehmendem Wasserüberschuß bei einer Temperatur von 800° zeigen, vermindert der Wasserüberschuß in erster Linie die Schwefelkohlenstoffbildung, während die COS-Bildung nicht so stark zurückgedrängt wird. Auf die Ausbeute an H₂S in bezug auf Schwefel wirkt sich der Wasserüberschuß sehr günstig aus, indem sie von 75 % bei stöchiometrischem Ausgangsverhältnis (2 Mol H₂O/Mol S₂) auf über 90 % bei 100prozentigem H₂O-Überschuß ansteigt. Dies wird vor allem durch die stark erhöhte Bildung von Wasserstoff bewirkt, weil das überschüssige Wasser sehr weitgehend in H₂, CO und CO₂ gespalten wird. Diese endotherme Spaltung bedingt allerdings einen sehr stark erhöhten Wärmeverbrauch, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

in Frage stellt. Einer Verwertung des Wasserstoffs nach erfolgter Abscheidung oder Absorption des H₂S als Heizgas steht der hohe Schwefelgehalt in Form von COS erschwerend entgegen, während die Verwertung zur weiteren Synthese von H₂S mit Schwefel durch die gleichzeitig erfolgende Synthese des COS benachteiligt wird.

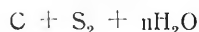
2. Herstellung aus Schwefelkohlenstoff und Wasser

Die Synthese des Schwefelwasserstoffes aus Kohle, Schwefel und Wasser in zwei Stufen scheint hinsichtlich Wärmeverbrauch und Ausnutzung des Schwefels besser zu sein. In einer ersten Stufe kann nach bekannten Verfahren zuerst aus Holzkohle und Schwefel Schwefelkohlenstoff hergestellt werden, wonach dieser in der zweiten Stufe mit Wasser zu H₂S und CO₂ umgesetzt wird. Diese letztere Reaktion verläuft in zwei Schritten gemäß:



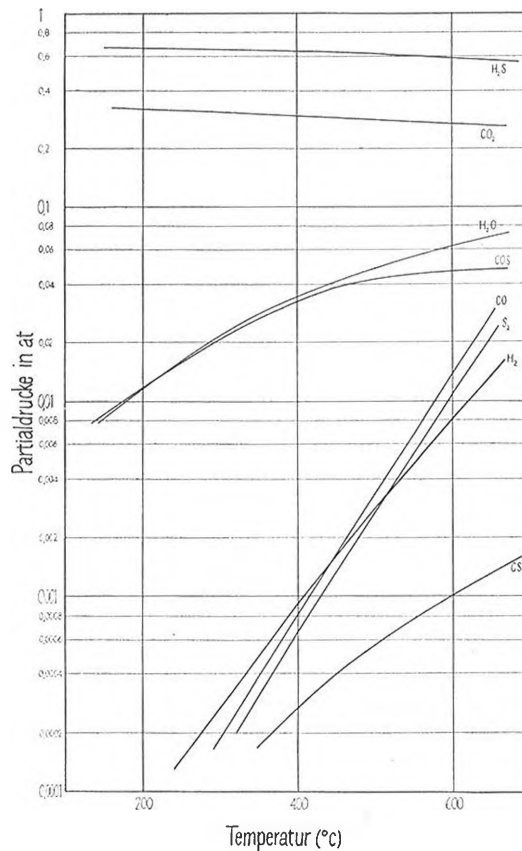


A b b. 3

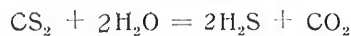


Ausbeuten in Abhängigkeit vom Wasserüberschuss bei einer Reaktionstemperatur von 800°C

----- bezogen auf S₂
 ————— bezogen auf H₂O



A b b. 4



Abhängigkeit der Gleichgewichtspartialdrucke der Reaktionskomponenten und Nebenprodukte von der Temperatur

Tabelle 7 $CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$ Partialdrucke (at)

° C	$\frac{H_2O}{CS_2}$	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂	S ₆	S ₈	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂
600	2	0,587	0,046 8	0,001 025	0,011 2			0,013 9	0,268	0,062 6	0,008 43
	4	0,384	0,003 58	$7,75 \cdot 10^{-6}$	0,004 77			0,001 59	0,194	0,403	0,007 95
400	2	0,63	0,033 5	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$		$8,31 \cdot 10^{-4}$	0,298	0,034 9	0,000 93
	4	0,398 9	0,001 22	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$		$4 \cdot 10^{-5}$	0,198 7	0,400 5	0,000 76
200	2	0,654 8	0,011 8	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,321 5	0,011 8	$6,7 \cdot 10^{-5}$

Als Nebenprodukte sind vor allem außer COS noch H₂, S₂ und CO, welche durch Spaltung von COS und H₂S entstehen, zu erwarten.

Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten für die erwähnten Reaktionen (Tab.2) gelingt es dann auf ähnliche Weise wie im vorangehenden Fall, die Partialdrucke der einzelnen Komponenten im Gleichgewicht und die Ausbeuten an Schwefelwasserstoff und an Nebenprodukten zu berechnen. Bei tiefen Temperaturen ist dazu allerdings noch die Polymerisation des S₂-Moleküls zu S₆ und S₈ zu berücksichtigen, die aber nur kleine Korrekturen an den be-

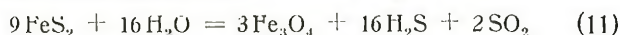
rechneten Daten bedingt. Aus den in Tab.7 und 8 angeführten Werten und der Abb. 4 ist zu entnehmen, daß die Zersetzung des CS₂ bei Temperaturen unter 600° fast quantitativ erfolgt. Dagegen bleiben, besonders bei geringem Wasserüberschuß, noch einige wenige Prozent COS als Zwischenprodukt unzerlegt. Die Spaltung des Schwefelwasserstoffes in H₂ und Schwefel und diejenige des Oxysulfides in CO und Schwefel sind besonders bei tieferen Temperaturen ebenfalls sehr gering, so daß Ausbeuten an Schwefelwasserstoff von 95 bis 99 % erhalten werden sollten.

Tabelle 8
 $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
 Ausbeuten auf CS_2 in Prozenten

° C	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CS}_2}$	H_2S	CO_2	CS_2 unzersetzt	S gesamt
600	2	89,19	7,1	0,31	3,4
	4	96,7	0,9	$3,9 \cdot 10^{-3}$	2,4
	8	97	0,3	$4,5 \cdot 10^{-4}$	2,7
400	2	94,61	5,04	$8,3 \cdot 10^{-2}$	0,27
	4	99,48	0,31	$2,85 \cdot 10^{-4}$	0,21
200	2	98,21	1,77	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

3. Herstellung, ausgehend von Pyrit und Wasser

Bei der Zersetzung des Pyrites mit Wasserdampf entsteht, wenn nicht noch Reduktionsmittel zugesetzt werden, neben Schwefelwasserstoff und Eisen(II, III)-oxyd noch Schwefeldioxyd gemäß:



Vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus muß man zuerst einmal die Dissoziation des Pyrites in $2\text{FeS} + \text{S}_2$ berücksichtigen, da diese bei tieferer Temperatur erfolgt als die Zersetzung des gebildeten FeS mit H_2O zu H_2S und Fe_3O_4 .

spricht, in der Gasphase vorhanden ist. (Da dieser Druck konstant ist, tritt er im Massenwirkungsgesetz nicht auf.)

Die Berechnung gestaltet sich damit wie folgt:

Der Gesamtdruck betrage 1 at, der Sättigungsdruck des Schwefels werde mit p_{S_2} bezeichnet und der Gleichgewichtsdruck des Schwefelwasserstoffes mit $p_{\text{H}_2\text{S}}$.

Aus stöchiometrischen Gründen ist der Druck des Schwefeldioxydes $p_{\text{SO}_2} = \frac{1}{2} p_{\text{H}_2\text{S}}$. Damit wird der Wasserdampfpartialdruck gleich:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - p_{\text{S}_2} - \frac{3}{2} p_{\text{H}_2\text{S}}$$

Eingesetzt in Gleichung 12 a ergibt:

$$K_p^{12} = \frac{1}{2} \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})^3}{(1 - p_{\text{S}_2} - \frac{3}{2} p_{\text{H}_2\text{S}})^2}$$

woraus man $p_{\text{H}_2\text{S}}$, da ja p_{S_2} bekannt ist, berechnen kann. Daraus können dann weiter die Partialdrucke der anderen Komponenten und die Ausbeuten an H_2S , bezogen auf die gesamte Menge des vom Pyrit abgespaltenen Schwefels oder bezogen auf die benötigte Wassermenge, ermittelt werden. Zusammengestellt und graphisch dargestellt sind die Resultate in Tab. 9 und Abb. 5.

Tabelle 9 Hydrolyse von Pyrit. $3\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$

° C	Gleichgewichtskonstante K_p	Zersetzungsdruck des Pyrits p_{S_2} at	Gleichgewichtsdrucke			Ausbeuten in Prozenten			
			$p_{\text{H}_2\text{O}}$ at	p_{SO_2} at	$p_{\text{H}_2\text{S}}$ at	Dissoziierter S_2 , umgesetzt zu		nicht umgesetztes S_2	Wasserdampf zu H_2 umge- setzt
						H_2S	SO_2		
550	0,000 164	0,003 3	0,899 2	0,032 5	0,065	62,4	31,2	6,4	6,75
600	0,003 31	0,032 4	0,736 6	0,077	0,154	52,1	26,1	21,8	17,3
650	0,048 5	0,255	0,382	0,121	0,242	27,7	13,9	58,4	38,8
675	0,168	0,697	0,097 5	0,068 5	0,137	8,8	4,4	86,8	60,6
680	0,213	0,816	0,043 6	0,046 8	0,093 6	5,3	2,6	92,1	68,2

Als erste Stufe der gewünschten Hydrolyse ist also die folgende Reaktion anzusehen:



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_p^{12} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})^2 (p_{\text{SO}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (12 a)$$

Aus der Funktion für die freie Energie (Tab. 1) wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion bei Temperaturen von 550 bis 680° berechnet (Tab. 9). Für die Berechnung der Partialdrucke der Gaskomponenten im Gleichgewicht muß nun berücksichtigt werden, daß so lange als noch FeS_2 als feste Phase vorhanden ist, der Schwefeldampf mit einem Partialdruck, der dem Zersetzungsdruck des Pyrites³ ent-

Bei tiefen Temperaturen um 550°, wo der Dissoziationsdruck des Schwefels noch klein ist, wird fast der gesamte Schwefel umgesetzt, die Ausbeute, auf den Schwefel bezogen, beträgt über 60%, allerdings ist der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes nur wenig höher als 0,06 at. Für diese Umsetzung ist aber eine sehr große Wasserdampfmenge nötig, werden doch nur 6,75% des Wassers umgesetzt. Mit steigender Temperatur kehren sich die Verhältnisse um, bei 660° bleibt der größte Teil des Schwefels unzersetzt, während dafür das Wasser stärker umgesetzt wird. Das kommt natürlich daher, daß im Gleichgewicht der Schwefeldruck gleich dem Zersetzungsdruck des Pyrites sein muß, der oberhalb 680° beinahe 1 at beträgt. Verbessert könnten die Verhältnisse werden durch Arbeiten bei einem höheren Gesamtdrucke.

Bei Normaldruck erhält man den höchsten H_2S -Gehalt von ca. 25% im Gas bei 640°, wobei ungefähr

³ Dieser wurde aus den freien Energien für FeS_2 , FeS und S_2 berechnet.

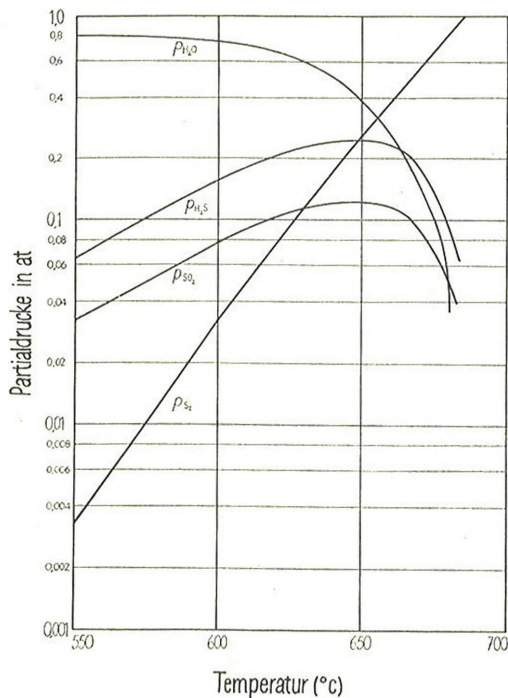


Abb. 5
Zersetzung von Pyrit mit Wasserdampf
Gleichgewichtspartialdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur

35 % des Schwefels umgesetzt werden. Die unerwünschte Bildung von SO₂ kann durch Zugabe von Reduktionskohle verhindert werden. Da die Temperatur für die SO₂-Reduktion aber noch niedrig ist, wird nur bei langsamer Durchführung der Reaktion eine vollständige Reduktion zu erreichen sein.

Die zweite Reaktion ist dabei bevorzugt, da bei höherer Temperatur in Anwesenheit von H₂O Fe₃O₄ und nicht FeO beständig ist.

In Tab. 10 sind die Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionen und die Partialdrücke der Gasbestandteile sowie die Ausbeute an H₂S in bezug auf den angewandten Wasserdampf aufgeführt. Beide Reaktionen verlaufen sehr schlecht, nur ungefähr 1—2 % des Wasserdampfes werden umgesetzt.

Die Versuche von GRÜNERT⁴ zur Zersetzung von Pyrit mit Wasserdampf bestätigen diese Resultate. GRÜNERT hat allerdings die Reaktion nicht bis zum Gleichgewicht durchgeführt, so daß seine Resultate noch schlechter sind als die hier berechneten. Rechnet man seine Versuchsdaten auf Partialdrücke um, so erhält man für die Zersetzung von Pyrit ohne Kohle folgende Werte:

Temperatur	p_{H_2O}	p_{H_2S}	p_{SO_2}	p_{S_2}
550 °	0,97	0,019	0,008	0,003
600 °	0,91	0,047	0,022	0,02

Die Drucke sind also bedeutend niedriger als die thermodynamisch berechneten. Er stellte auch fest, daß die Reaktion fast nur bis zum FeS erfolgt und dort stehenbleibt. Durch Zugabe eines sehr großen Überschusses an Kohle (5- bis 10fache Menge) konnte GRÜNERT die Bildung von SO₂ verhindern, der große Wasserüberschuß blieb aber derselbe.

Die Zersetzung von Pyrit mit Wasserdampf zur Gewinnung von H₂S verläuft somit so ungünstig, daß sie technisch nicht in Frage kommt.

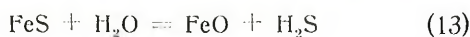


Tabelle 10



°C	K_p^I	$\sqrt[4]{K_p^{II}}$	Gleichgewicht Reaktion I		Gleichgewicht Reaktion II		
			p_{H_2S} at	H ₂ O zu H ₂ S umgesetzt %	p_{H_2S} at	p_{H_2} at	H ₂ O umgesetzt %
600	0,001 38	0,006 7	0,001 37	0,14	0,008 7	0,002 9	1,16
700	0,002 42	0,008 2	0,002 4	0,24	0,010 6	0,003 5	1,41
800	0,004 31	0,010 9	0,004 3	0,43	0,014	0,004 7	1,87
900	0,005 96	0,013	0,005 9	0,59	0,016 7	0,005 6	2,23
1 000	0,008 6	0,017	0,008 5	0,85	0,022	0,007 3	2,93

Die weitere Hydrolyse des FeS kann nun erfolgen gemäß



mit $K_p^{13} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2O}}$



mit $K_p^{14} = \frac{(p_{H_2S})^3 \cdot p_{H_2}}{(p_{H_2O})^4}$

4. Herstellung von Schwefelwasserstoff aus Kohlenwasserstoffen und Schwefel

Analog der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff zu Wasser und Kohlendioxyd ist eine Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zu erwarten. Doch zeigt schon ein Blick auf

⁴ GRÜNERT, J. prakt. Chem. 230, 1 (1929, II).

die freien Bildungsenergien von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff im Vergleich zu denjenigen von Wasser und Kohlendioxyd, daß die Reaktion mit Schwefel weniger günstig verlaufen wird. Insbesondere dürfte die Reaktion bis zur Bildung von Schwefelkohlenstoff besondere Schwierigkeiten machen.

Das zeigt sich bereits deutlich bei der Umsetzung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase mit Schwefel. Mit Schmierölen, Paraffinölen usw. reagiert Schwefel bei Temperaturen über 250° unter Bildung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung einer festen, hochpolymeren, wasserstoffarmen Kohlenstoffwasserstoff-Schwefel-Verbindung. Die Bildung von Schwefelkohlenstoff unterbleibt unter diesen Bedingungen vollständig. Unter Anwendung eines großen, ca. 10fachen Schwefelüberschusses ist es möglich, mit diesem Verfahren über 70% des Wasserstoffes in Schwefelwasserstoff überzuführen. Die Verwertung des festen Rückstandes, welcher den überschüssigen Schwefel zum Teil auch in gebundener Form enthält, stößt aber auf Schwierigkeiten, so daß sich bis jetzt dieses Verfahren nur in beschränktem Maße in der Laboratoriumspraxis eingeführt hat.

Aussichtsreicher scheint die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Schwefel in der Gasphase zu sein, wobei es wichtig ist, den Kohlenstoff möglichst vollständig in Schwefelkohlenstoff überzuführen, da natürlich die Abscheidung von Kohlenstoff in der Apparatur oder auf dem Katalysator zu Störungen führen muß. Der gebildete Schwefelkohlenstoff kann dabei entweder vom Schwefelwasserstoff, beispielsweise durch Tiefkühlung oder Absorption in Ölen, getrennt und gewonnen werden, oder er kann durch Zersetzung mit Wasser nach den bereits besprochenen Verfahren weiter zu Schwefelwasserstoff und Kohlensäure verarbeitet werden.

Die Reaktion von Methan und Schwefel ist von THACKER und MILLER⁵ sowie von BACON und BOG⁶ genau untersucht worden. Die thermodynamischen Berechnungen ergaben für die Reaktion



im Temperaturbereich von 400 bis 800° einen theoretischen Umsatz von beinahe 100%. Praktisch wurden mit aluminiumoxydhaltigen Katalysatoren bei Temperaturen von ca. 700° Umsetzungen von über 95% erreicht.

Die Reaktion anderer Kohlenwasserstoffe mit Schwefel kann der Patentliteratur nach in verschiedenen Richtungen verlaufen. Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in stöchiometrischer Menge entstehen durch Leiten der Dämpfe bei 500–600°

über Aluminiumoxyd, Aktivkohle, Kieselgel⁷ oder durch Reaktion mit einem Gemisch von flüssigem und dampfförmigem Schwefel bei hohem Druck⁸.

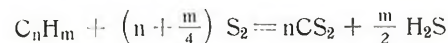
Es soll aber auch möglich sein, die Reaktion beispielsweise durch Abschrecken des auf bis 1100° erhitzten Gemisches so zu führen, daß vor allem Schwefelkohlenstoff entsteht, während der Wasserstoff ungebunden bleibt⁹.

Die freien Energien der Spaltung von Kohlenwasserstoffen mit Schwefel sind nun, wie aus Tab. 11

Tabelle 11
Freie Energien der Spaltung einiger Kohlenwasserstoffe mit Schwefel¹⁰

Reaktion	ΔF	
	cal. 800° C	cal. 1200° C
$\text{C}_6\text{H}_{14}^{11} + \frac{19}{2}\text{S}_2 = 6\text{CS}_2 + 7\text{H}_2\text{S}$	-209'135	-242'085
$\text{C}_6\text{H}_{14} + 6\text{S}_2 = 6\text{CS}_2 + 7\text{H}_2$	145'890	212'580
$\text{C}_6\text{H}_{14} + \frac{7}{2}\text{S}_2 = 6\text{C} + 7\text{H}_2\text{S}$	-179'075	-207'375
$\text{C}_6\text{H}_6^{12} + \frac{15}{2}\text{S}_2 = 6\text{CS}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$	-119'935	-126'955
$\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{S}_2 = 6\text{CS}_2 + 3\text{H}_2$	-92'820	-114'300
$\text{C}_6\text{H}_6 + \frac{3}{2}\text{S}_2 = 6\text{C} + 3\text{H}_2\text{S}$	-89'875	-92'245
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^{13} + \frac{9}{2}\text{S}_2 = 4\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	-129'665	-206'765
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}^{14} + \frac{9}{2}\text{S}_2 = 3\text{CS}_2 + 4\text{H}_2\text{S}$	-105'005	-121'775

hervorgeht, sowohl für die Bildung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff gemäß



als auch für die Bildung von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff und auch von Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff gemäß



stark negativ, d. h. die Spaltung kann nach allen drei Richtungen verlaufen. Die Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff ist aber am wahrscheinlichsten, da die freie Energie für diesen Fall am stärksten negativ ist. Um den wirklichen Gleichgewichtszustand berechnen zu können, sind

⁷ DITTRICH, DRP 699 190; Pure Oil Comp., USA-Pat. 2 330 934.

⁸ DITTRICH, DRP 697 186, 723 396.

⁹ Shell Development, USA-Pat. 2 187 393; DITTRICH, DRP 708 201.

¹⁰ Freie Energien für Hexan von THACKER, FOLKINS und MILLER, Ind. Eng. Chem. **33**, 584 (1941); für Benzol: THOMAS, EGLOFF und MORELL, Ind. Eng. Chem. **28**, 4260 (1937); für Thiophen und Mercaptan aus Gleichgewichtskonstanten im LANDOLT-BÖRNSTEIN berechnet.

¹¹ Hexan. ¹² Benzol. ¹³ Thiophen. ¹⁴ Propylmercaptan.

⁵ Ind. Eng. Chem. **36**, 182 (1944).

⁶ Ind. Eng. Chem. **37**, 461 (1945).

selbstverständlich alle 3 Gleichungen zu berücksichtigen, d. h. es ist die Spaltung des Schwefelwasserstoffes in Schwefel und Wasserstoff und, falls Kohlenstoff als feste Phase vorhanden ist, diejenige des Schwefelkohlenstoffes in Schwefel und festen Kohlenstoff in die Rechnung einzubeziehen.

Für den Fall der Zersetzung von Hexan wurden die Gleichgewichtspartialdrucke bei den beiden Temperaturen von 800 ° und 1200 ° berechnet unter der Annahme, daß kein fester Kohlenstoff im System vorhanden ist und die Zersetzung nur mit der stöchiometrischen Menge Schwefel durchgeführt wird. Die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{(p_{CS_2})^6 \cdot (p_{H_2S})^7}{p_{C_6H_{14}} \cdot p_{S_2}^{19/2}}$$

beträgt bei 800 ° C $3,2 \cdot 10^{42}$ und bei 1200 ° $6,3 \cdot 10^{35}$. Zur Berechnung können in erster Näherung die Schwefel- und Hexan-Partialdrucke vernachlässigt werden, so daß man die stöchiometrischen Drucke von 0,46 at für CS₂ und 0,54 at für H₂S erhält. Es ist nun noch der Zerfall des H₂S in H₂ und $\frac{1}{2}$ S₂ zu berücksichtigen. Wird der Partialdruck des Wasserstoffes mit x bezeichnet, so erhält man für $p_{S_2} = \frac{x}{2}$ und für $p_{H_2S} = 0,54 - x$, so daß:

$$\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{1/2}} = \frac{(0,54 - x)}{x \sqrt{\frac{x}{2}}} = K_p^5$$

Die Werte für K_p^5 sind in Tab. 2 aufgeführt.

Infolge der Vergrößerung der Molzahl (aus 1 Mol H₂S entstehen $1\frac{1}{2}$ Mol H₂ und S₂) ergibt sich ein Gesamtdruck von etwas mehr als 1 at, durch Division aller Partialdrucke durch diesen Gesamtdruck erhält man die Werte für den Druck von 1 at. Durch Einsetzen der Drucke von CS₂, H₂S und S₂ in die Gleichgewichtsgleichung für die Hexanzersetzung kann dann noch der Druck des Hexans berechnet werden:

Tabelle 12
Partialdrucke bei der Spaltung von Hexan

	800 ° C at	1200 ° C at
p_{H_2S}	0,482	0,288
p_{CS_2}	0,449	0,415
p_{H_2}	0,046	0,198
p_{S_2}	0,023	0,099
$p_{C_6H_{14}}$	$6 \cdot 10^{-32}$	$3,7 \cdot 10^{-33}$

Wie Tab. 12 zeigt, erfolgt die Spaltung des Hexans vollständig; vom gebildeten H₂S sind bei 800 ° 8,7 % und bei 1200 ° 19,8 % zerfallen. Wie die stark negativen Werte für die freien Energien der Zersetzung von Thiophen und Propylmercaptan mit Schwefel (Tab. 11) zeigen, ist auch die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten thermodynamisch nicht wahrscheinlich, so daß mit geeigneten Katalysatoren die Herstellung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff aus Kohlenwasserstoffen möglich sein sollte.

Chronique Chronik Cronaca

Nobelpreise. Der Nobelpreis für *Physik* wurde Prof. PATRICK BLACKETT von der Universität Manchester für seine Forschungen auf dem Gebiet der kosmischen Strahlen und seiner Entwicklung der «WILSON-Methode» zuerkannt. Der heute 51jährige Forscher arbeitete von 1923 bis 1933 unter RUTHERFORD und hat damit bedeutenden Anteil an den Forschungen über den Atombau. Mit dem italienischen Physiker OCCHIALINI zusammen bestätigte BLACKETT das Bestehen des Positrons.

Den Nobelpreis für *Chemie* erhielt der Schwede Prof. ARNE TISELIUS von der Universität Uppsala für die Entdeckung einer Meßmethode der Moleküle des Eiweißes. Prof. TISELIUS ist 1902 geboren. Dank seiner spezialisierten Forschungen hat er keinen besonderen Lehrstuhl inne, widmet sich also an der Universität Uppsala ausschließlich seinen Forschungen. Man glaubt, daß seine Ergebnisse die Behandlung von Blutkrankheiten erleichtern werden.

Ehrenpromotion. Die Universität Paris ernannte Prof. Dr. EMIL BRINER von der Universität Genf zum Ehrendoktor. Prof. BRINER ist Direktor des Institutes für theoretische, technische und Elektro-Chemie.

Die *Kaiser-Wilhelm-Institute* für Biologie, Biochemie, Physik und Chemie sollen endgültig in Süddeutschland verbleiben, wohin sie im Jahre 1943 aus Berlin-Dahlem verbracht worden sind. Das Institut für Chemie im besonderen,

das unter der Leitung des bekannten Atomforschers HAHN steht, soll in zu errichtende Neubauten nach Taillfingen kommen.

Neuer Rektor. An der Universität Lausanne übernimmt als Nachfolger des Theologen Meylan der Botaniker Prof. FLORIAN COSANDEY für die nächsten zwei Jahre das Rektorat.

Vereinigung Schweizerischer Petroleumgeologen und -ingenieure (VSP). Diese Vereinigung hielt am 19. und 20. Juni unter der Leitung ihres Präsidenten, dipl. Ing. J. GAY, in Basel ihre 15. Jahresversammlung ab. Sie beschloß die Herausgabe einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift «Bulletin der VSP».

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Die 68. Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie wurde am 2. Oktober in der Aula der Ecole polytechnique der Universität Lausanne abgehalten. Nach Erledigung der üblichen Vereinsgeschäfte und einstimmiger Bestätigung von Dr. A. WILHELM (Basel) als Präsident wurde ein Bericht von Prof. Dr. P. KARRER über die Tätigkeit der «Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie» verlesen. Von den 15 Stipendiaten arbeiten zurzeit 9 im Ausland, davon 4 in England (bei den Professoren RIDEAL, CHIBNALL, TODD und INGOLD), 2 in den Vereinigten Staaten (bei den Professoren UREY und

DU VIGNEAUD), einer in Schweden (bei Professor THEORELL) und einer in Italien (bei Professor BOVET). Die namentlich im Ausland immer mehr ansteigenden Lebenskosten werfen die Frage einer Erhöhung der Auslandsstipendien auf, die in einzelnen Fällen bereits gewährt werden mußte, um den Auslandsaufenthalt überhaupt zu ermöglichen, doch kann die Stiftung hierin nicht zu weit gehen, da es sehr unerwünscht wäre, deswegen die Zahl der Auslandsstipendien zu beschränken. Es ist sehr zu begrüßen, daß der Vorstand genügend Bewegungsfreiheit hat, die Stipendien von Fall zu Fall dem Bedürfnis anzupassen. Von den früheren Stipendiaten hat sich einer in Basel und ein zweiter an der ETH habilitiert. Ein dritter arbeitet in den USA wissenschaftlich weiter. Die Stiftung hat also die eine ihrer Aufgaben, den akademischen Nachwuchs zu fördern, in zufriedenstellender Weise erfüllt.

Sodann berichtete Prof. Dr. E. BRINER, Genf, über die Tätigkeit des «Verbandes der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften», dessen Aufgabe es ist, die Beziehungen zum Auslande, speziell zur «Union Internationale de Chimie», zu pflegen. Die zwanzig Kommissionen dieser Vereinigung haben auch dieses Jahr wieder wertvolle Arbeit geleistet zur Vereinheitlichung der Nomenklatur, zur Normung von

Apparaten, von Analysenverfahren und von Prüfungsverfahren, zur Festsetzung der Bezeichnungen und der Zahlenwerte chemischer und physikalischer Konstanten usw. Im Berichtsjahr wurden verschiedene Schweizer in diese Kommission berufen (vgl. Helv. Chim. Acta 1948, Heft 4, Beilage). An Veranstaltungen stehen bevor die XV. Konferenz der Internationalen Union (Amsterdam, 15. bis 21. September 1949), zu welcher die schweizerischen Delegierten und Kommissionsmitglieder eingeladen sind, und die XVI. Konferenz, verbunden mit dem XII. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie (New York und Washington, 8. bis 14. September 1951). Um den Besuch dieses Kongresses trotz der außerordentlich gestiegenen amerikanischen Lebenskosten zu erleichtern, ist von amerikanischer Seite ein Kostenbeitrag von \$ 200 für jeden der 500 Delegierten vorgesehen, wovon auch die 27 schweizerischen Delegierten profitieren werden.

1947 waren 24 Staaten der Internationalen Union angeschlossen. Mit den momentan noch pendenten Anmeldungen wird die Zahl im Laufe dieses Jahres auf nahezu 40 anwachsen. Die internationale Verständigung und Organisation auf dem Gebiete der Chemie ist also auf gutem Wege.
E. HERZOG

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Physikalisches Kolloquium der Universität Bern

Sitzung vom 21. Mai 1948

W. NOWACKI, *Die Verwendung von Lochkartenmaschinen zur FOURIER- und PATTERSON-Synthese von Kristallen*

Bei der Röntgenanalyse von Realkristallen ergibt sich, daß die Intensität I der abgelenkten Röntgenstrahlen zum Quadrat der Strukturamplitude F , dem sogenannten Strukturfaktor, proportional ist:

$$I_{hkl} \sim F_{hkl}^2; F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha} = \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$= V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \varrho(x, y, z) e^{2\pi i (hx + ky + lz)} dx dy dz \quad (1)$$

Dabei sind die f_j die Atomformamplituden und die x_j, y_j, z_j die Koordinaten des Teilchens j in der Elementarzelle vom Volumen V ; hkl = Indices der Ebene, an der die Reflexion der Röntgenstrahlen stattfindet; die Summation ist über alle Teilchen der Elementarzelle zu erstrecken. Der Kristall kann auch als Kontinuum mit stetig veränderlicher Elektronendichte $\varrho(x, y, z)$ aufgefaßt werden (die Integration ist über die Einheitszelle zu erstrecken). Eine FOURIER-Synthese ausführen heißt, diese Funktion ϱ in Abhängigkeit von x, y, z zu bestimmen. Man findet:

$$\varrho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} =$$

$$\frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left[A'_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz) + B'_{hkl} \sin 2\pi (hx + ky + lz) \right] =$$

$$\frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos \left[2\pi (hx + ky + lz) - \alpha_{hkl} \right] \quad (2)$$

mit $A'_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \alpha_{hkl}$ und $B'_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \alpha_{hkl}$. — Experimentell sind die I_{hkl} - und damit die F_{hkl}^2 -Werte ge-

geben, aus denen man lediglich die absoluten $|F_{hkl}|$ -Werte finden kann. Zur FOURIER-Synthese benötigt man aber die $F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\alpha}$ -Werte, d. h. auch die Phasen α_{hkl} . Diese zu bestimmen, ist eine Aufgabe für sich, die hier nicht besprochen werden soll. In letzter Zeit sind Methoden zur direkten α -Bestimmung ausgearbeitet worden, während man bisher indirekte Methoden verwenden mußte. Die α seien also alle bekannt. Die dreifachen Summen in (2) lassen sich auf einfache zurückführen, wobei die Summationen über h, k, l im konkreten Fall statt von $-\infty$ bis $+\infty$ nur über ein endliches Intervall, von $-H$ bis $+H$, bzw. von 0 bis $+H$ zu erstrecken sind, d. h. wir haben bei der FOURIER-Synthese Summationen der Form

$$(3a) \sum_{h=0}^H A_h \cos 2\pi hx \quad \text{oder/und} \quad \sum_{h=1}^H B_h \sin 2\pi hx \quad (3b)$$

auszurechnen. Die A_h und B_h sind experimentell bekannt und die Summen sind für möglichst viele (theoretisch: unendlich viele) x -Werte zu bestimmen. — Zu diesem Zwecke wurden besondere Rechenhilfsmittel, die sogenannten Rechenstreifen von C. A. BEEVERS/H. LIPSON (Phil. Mag. 17, 855 [1934]; Nature 137, 825 [1936]; Proc. Phys. Soc. London 48, 772 [1936]), J. M. ROBERTSON (Phil. Mag. 21, 176 [1936]; J. Sci. Instr. 25, 28, 216 [1948]) und A. L. PATTERSON/G. TUNELL (Amer. Mineralogist 27, 655 [1942]), erfunden. Die aufzuwendende Arbeit bleibt trotzdem erheblich; vollständige dreidimensionale Synthesen sind schwer zu bewältigen. Es war daher eine außerordentlich glückliche Idee, sich die Lochkartenmaschinen (System HOLLERITH) für diese Aufgabe nutzbar zu machen. Unseres Wissens wurden FOURIER-Synthesen von Kristallen mittels Lochkartenmaschinen bis jetzt nur an drei Stellen ausgeführt: im Laboratorium von Prof. LINUS PAULING (P. A. SHAFFER, V. SCHOMAKER und L. PAULING, J. Chem. Physics 14, 648 [1946], und Suppl. I, II, III; ibid. 659) in Pasadena (Calif./USA) [Verwendung der Maschinen der International Business Machines (IBM) Corporation], im Rechenbureau von Dr. L. J. COMRIE (Diskussion in C. A. BEEVERS, Proc. Phys. Soc. London 51,

660 [1939], und J. Sci. Instr. 21, 129 [1944]; L. J. COMRIE und C. B. HEY, A HOLLERITH Method for Computing X-Ray FOURIER Syntheses [1945] in London und im Laboratorium von Prof. E. G. COX (E. G. COX, L. GROSS und G. A. JEFFREY, Nature 159, 433 [1947]; Proc. Leeds Philos. Soc. [Sci. Sect.] 5, 1—13 [1947]) in Leeds (England) [HOLLERITH-Maschinen der British Tabulating Machine Co.]. (Anm. bei der Korrektur: Anlässlich einer Studienreise durch England, die ich im Oktober 1948 auf Einladung des «British Council» ausführte, erfuhr ich, daß auch im Crystall. Laboratory von Sir LAWRENCE BRAGG in Cambridge Lochkartenmaschinen zur FOURIER-Synthese verwendet werden.) Bei unserem letztjährigen Aufenthalt in Pasadena hatten wir Gelegenheit, die IBM-Maschinen kennenzulernen, und haben diese Methode u. W. zum ersten Male auf dem europäischen Kontinent eingeführt. — Das Prinzip ist folgendes: In eine Lochkarte (vgl. Abb. 1) werden für gegebene Werte von h und A_h (bzw. B_h) die Werte der Funktion $A_h \cos 2\pi hx$ (bzw. $B_h \sin 2\pi hx$) für $x = 0, 1/60, 2/60, \dots, 14/60, 15/60$ (L-Karten) eingelocht; negative Werte werden als Ergänzung zu 10000 angegeben. Um eine Summation vom Typus (3a) oder (3b) auszuführen, sucht man sich die passenden Karten heraus, legt sie zusammen und läßt sie durch die sogenannte Tabuliersmaschine hindurchgehen, wobei die verschiedenen Einzelterme gleichzeitig für 16 verschiedene Werte von x addiert werden. Das Resultat erscheint numerisch in gedruckter Form, was zur Kontrolle sehr wertvoll ist und einen großen Vorteil, z. B. gegenüber den elektronischen, optischen und photographischen Hilfsmethoden, die zur FOURIER-Synthese eronnen worden sind, darstellt. Der Bereich der Amplituden A_h und der Frequenz h ist bei den fast ausschließlich verwendeten «L-Karten»: $A_h = \pm 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 500$ und $h = 0$ (bzw. 1) bis 20. Die Gesamtheit dieser Karten bildet einen Mustersatz. Um irgendwelche Amplituden (z. B. 54) in Rechnung setzen zu können, benötigt man mehrere Karten (z. B. $54 = 50 + 4 = 40 + 10 + 4 = 30 + 20 + 4 = 20 + 20 + 10 + 4 = \dots$); daher verwendet man gleichzeitig etwa vier identische Mustersätze. Die Karten (Abb. 1) weisen 10 bedruckte Reihen und 80 Kolonnen auf; gelocht werden können auch noch die zwei Reihen über der 0-Reihe. In den Kolonnen 1—4 ist der A_h - (bzw. B_h -)Wert, in den Kolonnen 5—68 (= 16 mal 4 Kolonnen) der Wert der Funktion $A_h \cos 2\pi hx$ (bzw. $B_h \sin 2\pi hx$) eingelocht. Die Lochungen in den Kolonnen 69—80 dienen im wesentlichen zum Sortieren der Karten. Zum schnelleren Heraussuchen der Karten wurde

ihr oberer Rand je nach der Amplitude verschieden gefärbt. Die abgebildete Karte entspricht der \cos -Funktion mit $h = 9$ und $A_h = 20$. Die Werte von $x = 0$ bis $15/60 = 1/4$ bedecken den ersten Zyklus. Um die drei anderen Zyklen $1/4-1/2, 1/2-3/4, 3/4-1$ zu erhalten, kann man dieselben Karten benutzen, nur muß man vor das Kartenpaket spezielle Karten, sogenannte «tabulating cards» legen, welche die nötigen Vorzeichenwechsel vornehmen. — Das Schaltbrett der Tabuliersmaschine muß den speziellen Anforderungen entsprechend gesteckt werden. Ist es einmal eingerichtet, so kann es ständig wieder für analoge Berechnungen verwendet werden. — Die gebrauchten Karten können mit den unbenutzten zusammen mittels einer Sortiermaschine automatisch neu geordnet werden. Eine Lochungsmaschine gestattet, Karten neu zu lochen oder Daten für andere Probleme einzulochen. Mittels eines Duplikators kann jeder beliebige Kartensatz automatisch vervielfältigt werden (Abbildungen der verschiedenen Maschinen findet man z. B. in G. KIND-SCHAAD, Schweizer Archiv 13, 161 [1947], oder in W. J. ECKERT, J. Chem. Educat. 24, 54 [1947]). — Die mittels der Lochkartenmaschine gewonnene Zeitersparnis ist sehr beträchtlich: eine eindimensionale PATTERSON-Synthese (PATTERSON-Synthesen sind vom

$$\text{Typus } \sum_{h=0}^H A_h^2 \cos 2\pi hx, \text{ was rechnerisch auf dasselbe}$$

herauskommt) z. B. ist in etwa 15 Minuten ausgeführt, eine zweidimensionale FOURIER-Synthese in etwa 2 Tagen, eine dreidimensionale PATTERSON-Synthese in günstigen Fällen zu dritt in etwa 14 Tagen. Das zeitraubendste ist das Heraussuchen und das Rücksortieren der Karten.

Mein bester Dank gilt Herrn Prof. LINUS PAULING (Pasadena) für die gütige Überlassung eines Mustersatzes von L-Karten, Herrn Dr. R. B. COREY, Prof. V. SCHOMAKER und Dr. J. DONOHUE (Pasadena) für ihre hilfreiche Einführung in die FOURIER-Synthese und in das Rechnen mit den IBM-Maschinen, Herrn Dr. W. J. ECKERT (Director of the IBM-Department of Pure Science, New York) für seine vermittelnde Hilfe, Herrn W. F. HERZOG, Direktor der International Business Machines, Extension Suisse (Zürich), für sein großzügiges Entgegenkommen, dem Schweizerischen Metall- und Uhrenarbeiterverband (Bern) für die Erlaubnis zur Benutzung der HOLLERITH-Anlage und der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule für Unterstützung.

Autoreferat

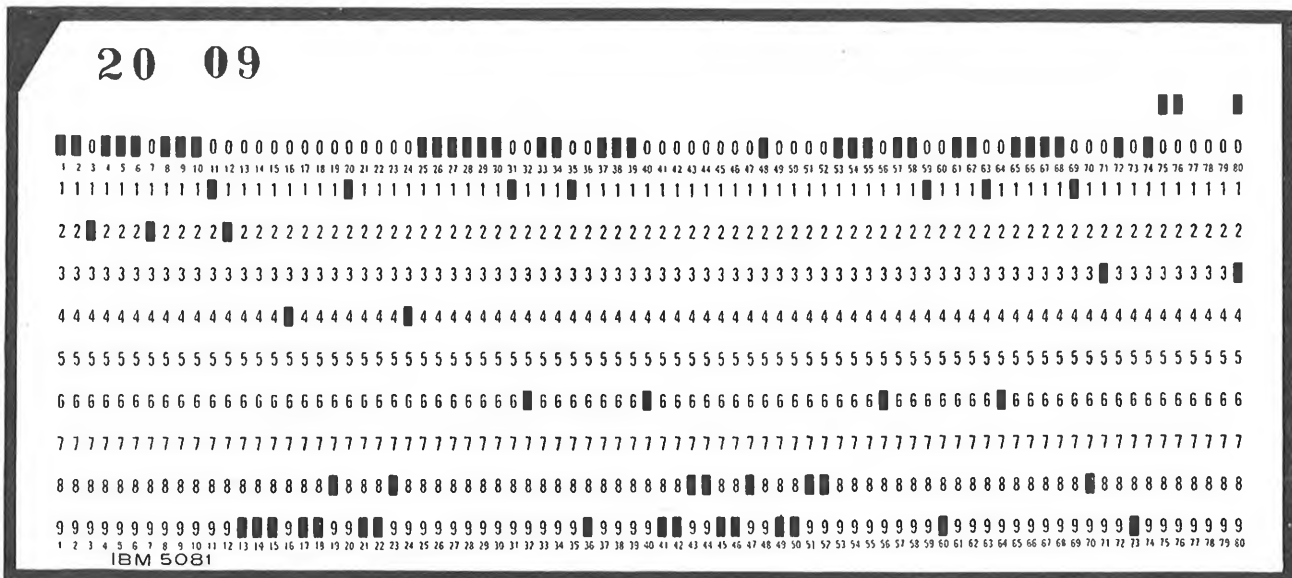


Abb. 1

Eidgenössische Technische Hochschule

Robert-Gnehm-Vortrag vom 14. Juni 1948

A. I. VITRANEN (Helsinki), *Die biologische Stickstoffbindung und ihre Bedeutung*

Seit der Entdeckung des Sauerstoffs galt der Stickstoff als ein reaktionsträges Gas, dessen einzige Aufgabe es sei, die Verbrennungsvorgänge zu mäßigen. Erst später wurde man sich darüber klar, daß Stickstoff in allen lebenden Organismen vorkommt und ein wesentlicher Bestandteil der Proteine ist. 1830 fand BOUSSINGAULT, daß Hülsenfrüchte Stickstoff aus der Luft aufnehmen. 1854 widerrief er dieses Ergebnis wegen vermeintlicher Analysenfehler. Etwa um die gleiche Zeit machten LAWES, GILBERT und BUCH Versuche mit negativem Resultat. 1886 zeigten HELLRIEGEL und WILFAHRT, daß Leguminosen nur dann in stande sind, auf stickstoffreichem Substrat zu wachsen, wenn in ihren Wurzeln von Bakterien hervorgerufene Knöllchen vorhanden sind. Fehlen diese Knöllchen, so brauchen die Leguminosen gebundenen Stickstoff wie andere Pflanzen. Dies erklärte die widerspruchsvollen Ergebnisse der älteren Versuche. Einige Jahre später isolierte BEBERINK Bakterien aus den Wurzelknöllchen und erzeugte solche Wurzelknöllchen durch Impfung mit Reinkulturen. Das ergab ein klares Bild von der Bedeutung spezifischer Bakterien für die Stickstoffbindung der Leguminosen. Später fand man dann ähnliche Wurzelknöllchen an der Erle und an einigen anderen Pflanzen außerhalb der Leguminosengruppe, und neuerdings zeigte es sich, daß auch gewisse Insekten durch Symbiose mit stickstoffbindenden Bakterien den Luftstickstoff nutzen. Schließlich gibt es frei im Boden lebende stickstoffbindende Bakterien. Bereits in den 1880er Jahren zeigte BERTHELOT, daß auch in vegetationsloser Erde der Stickstoffgehalt im Verlauf von Monaten in nachweisbarer Menge zunimmt. Die Hauptmenge des gebundenen Stickstoffes der Erde ist organischen Ursprunges. Der in den Niederschlägen gefundene gebundene Stickstoff stammt zum größten Teil von verdampftem Ammoniak, und nur zum kleinsten Teil von durch elektrische Entladungen entstehenden Stickstoffverbindungen. Alles dies führt zu der Auffassung, daß die Tätigkeit der stickstoffbindenden Bakterien für alles Leben auf der Erdkugel von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Selbst die im größten Maßstab durchgeführte HABERSche Ammoniaksynthese ändert hieran nicht viel. Sie liefert nur wenige Zehntelprozente des in der Ernte der ganzen Erde enthaltenen Stickstoffes. Die künstliche Düngung vermag wohl den Ertrag eng begrenzter, intensiv bewirtschafteter Gebiete ganz wesentlich zu steigern, auf die Nahrungsmittelproduktion der Erde, als Ganzes gesehen, ist sie fast ohne Einfluß. In ausgedehnten Gebieten wird Raubbau getrieben, so daß sich der Gesamtvorrat an gebundenem Stickstoff ständig vermindern muß. Nach Berechnungen von LIPMAN und CONYBAER (1936) enthält der in den USA jährlich verwendete Kunstdünger knapp 0,5 Millionen Tonnen Stickstoff, das macht knapp 0,3 % des durch die Ernte dem Boden entzogenen Stickstoffes aus. Der jährliche Stickstoffverlust beträgt 7 Millionen Tonnen. Andererseits liefern die Leguminosenkulturen, obwohl sie nur ca. 1,0 % des kultivierten Bodens umfassen, 2,9 Millionen Tonnen Stickstoff, das ist ein Drittel des Bedarfs und doppelt so viel als die Weltproduktion an künstlichem Ammoniak. Es ist ganz undenkbar, die Ammoniaksynthese so weit auszubauen, daß sie den Bedarf deckt, dagegen ließe sich durch Intensivierung des Leguminosenanbaues auf natürliche Weise das Stickstoffgleichgewicht erreichen und dem Raubbau ein Ende setzen. Es geht durchaus nicht darum, den künstlichen Stickstoffdünger einzusparen, der bei Nichtleguminosen gute Dienste leistet, sondern darum,

mehr Proteine und damit mehr Nahrungsmittel für Mensch und Tier zu erzeugen.

Der Vortragende hat die Probe auf dieses Exempel gemacht. Er bewirtschaftet seit fünfzehn Jahren in Finnland ein Landgut und hat ohne Zukauf von Stickstoffdünger oder von proteinreichen Futtermitteln einen maximalen Milchertrag und darüber hinaus eine deutliche Bodenverbesserung erreicht. 40 % des Areals dieses Landgutes sind Kleeäcker. Noch viel höhere Ausbeuten an Protein als im freien Felde erhielt der Vortragende bei seinen Versuchen (Topfkulturen in Quarzsand).

Über den Verlauf der Stickstoffbindung gab es vor wenigen Jahrzehnten nur Hypothesen ohne jede experimentelle Grundlage. Im Laboratorium des Vortragenden wurde in den 1930er Jahren die Sekretion der Stickstoffverbindungen in die Wachstumsunterlage der Leguminosen untersucht. Es wurden in mehreren Fällen bedeutende Mengen von Amidstickstoff, hauptsächlich in der Form von Asparaginsäure und β -Alanin gefunden. Glutaminsäure konnte zunächst nicht festgestellt werden; später wurde auch diese neben Asparaginsäure in geimpften Erbskulturen gefunden. Da Asparaginsäure und Glutaminsäure leicht ineinander übergehen, ist es schwer zu sagen, welche von beiden die primär gebildete ist. Immerhin ist zu beachten, daß in der Mehrzahl der Fälle nur Asparaginsäure gefunden wurde. Für die biologische Entstehung der Asparaginsäure kommen drei Wege in Frage:

1. aus Ammoniak und Fumarsäure mit Hilfe des Aspartase-enzym,
2. reduktive Aminierung aus Ammoniak und Oxalessigester,
3. Synthese aus Hydroxylamin und Oxalessigsäure mit Oxym als Zwischenprodukt.

Möglichkeit 1 scheidet aus, weil keine Aspartase in den Wurzelknöllchen gefunden wurde. Für Möglichkeit 3 spricht, daß Oxym in den Nährböden geimpfter Erbsen gefunden wurde. Es sind aber außerordentlich geringe Mengen. Es handelt sich also wohl nur um eine Nebenreaktion. Hauptreaktion wäre dann 2, welche über Ammoniak geht, welcher mit Hilfe von Enzymen Aminosäuren aus den entsprechenden Ketosäuren erzeugt. EULER und ADLER haben 1938 ein spezifisches Enzym für Glutaminsäure gefunden und den Mechanismus dieser reversiblen Reaktion aufgeklärt.

Hydroxylamin reagiert sehr rasch mit Oxalessigsäure und erfordert kein spezifisches Enzym. ARHIMO und SUNDMANN haben in Erbsen und Klee an wolkenfreien Tagen 50—100 γ Oxalessigsäure je Gramm Pflanzensaft gefunden. Dies würde für Möglichkeit 3 sprechen. Nun gibt es aber im Pflanzensaft noch andere Ketone, welche ebenfalls mit Hydroxylamin reagieren müßten. Um trotzdem nur Asparaginsäure zu erhalten, müßte die Reaktion enzymatisch gelenkt sein, ein entsprechendes Enzym ist aber bis jetzt nicht gefunden worden. Sollte sich in Zukunft herausstellen, daß ein solches existiert, so kommt dem Hydroxylamin eine ausschlaggebende Rolle beim Aufbau der organischen Substanz zu.

WILSON und Mitarbeiter, welche zum Studium der Stickstoffassimilation das Isotope N^{15} verwendet haben, konnten feststellen, daß dieses zuerst in der Aminocarbonsäurefraktion angereichert wird, in erster Linie in der Glutaminsäure, in zweiter Linie in der Asparaginsäure; am wenigsten N^{15} fand sich in der basischen Fraktion. Auf Grund dieser Ergebnisse sind diese Forscher jetzt der Meinung, daß die Aminocarbonsäuren aus Ammoniak und den entsprechenden α -Ketosäuren entstehen. Sicherheit über die erste Phase der Stickstoffbindung wird man aber erst gewinnen, wenn auch die enzymatische Seite der Reaktion aufgeklärt ist. Hierbei spielt Molybdän eine Rolle; es ist

notwendig, für die Assimilation von molekularem Stickstoff und von Nitratstickstoff, dagegen nicht zur Assimilation von Ammoniakstickstoff.

Solange die Leguminosebakterien frei im Boden leben, binden sie keinen Stickstoff. Dieser tritt erst ein, nachdem sie in die Wurzeln von Leguminosen eingedrungen sind und dort Knöllchen gebildet haben. Die Menge des gebundenen Stickstoffes ist aber je nach dem Bakterienstamm sehr verschieden. Bei künstlicher Infektion findet man Kulturen, die fast keinen Stickstoff binden, neben solchen, welche ihre Wirtspflanze reichlich mit Stickstoff versorgen. Diese Eigenschaft ist entgegen früheren Meinungen erblich. Wichtig ist auch, daß es auf die erste Infektion ankommt, denn diese macht die Wirtspflanze gegen weitere Ansteckungen weitgehend immun. Zwischen den wirksamen und unwirksamen Wurzelknöllchen besteht ein auffallender Unterschied. Die unwirksamen sind weiß, die wirksamen anfangs weiß und pigmentieren sich dann in dem Maße, wie ihre Wirksamkeit beginnt, rot. Das rote Pigment erwies sich durch sein Absorptionsspektrum als Hämoglobin, unterscheidet sich aber von Bluthämoglobin durch sein geringeres Molekulargewicht. Hält man Pflanzen mit roten Wurzelknöllchen zwei bis drei Tage im Dunkeln, so verfärbt sich das Pigment nach Grün und wird unwirksam. Das gleiche tritt gegen Ende der Wachstumsperiode ein.

Versuche über den zeitlichen Verlauf der Stickstoffbindung und über den Zusammenhang zwischen dem Hämoglobingehalt der Knöllchen und dem Stickstoffgehalt der Knöllchen und der Pflanzen ergaben, daß die Menge des gebundenen Stickstoffes dem Hämoglobingehalt einigermaßen proportional ist und daß die Knöllchen die Hauptmenge des gebundenen Stickstoffes an die Wirtspflanze abgeben zu Ende der Wachstumsperiode, wenn ihre Wirksamkeit nachläßt, sogar mehr, als in dieser Zeit noch neu gebunden wird.

E. HERZOG

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 15. September 1948

O. JORDAN (München), *Zur neueren Entwicklung der Kunststoffe*. Der Vortrag erscheint in der *Chimia*.

H. MOHLER

Sitzung vom 11. November 1948

G. SCHWARZENBACH, *Die Sonderstellung des Wasserstoffions*. Der Vortrag erscheint in der *Chimia*.

H. MOHLER

X. Kongreß der Internationalen Vereinigung für Limnologie

18.—25. August 1948 in Zürich

Die Limnologie ist ein junger Zweig der Naturwissenschaften und setzt sich die Erforschung des Süßwassers zum Ziel. Sie ist interessiert an der Wasserbeschaffung, Wasserveredlung, Wassernutzung sowie der Fischerei und am Gewässerschutz.

Sie gründet sich eigentlich auf das Werk des Waadtländers A. J. FOREL, dessen dreibändiges Buch «Le Léman» (1892—1902) noch heute als Vorbild wissenschaftlicher Gewässeruntersuchung gelten kann. In der Schweiz wurde FOREL'S Arbeitsrichtung, insbesondere nach der biologischen Seite hin, erweitert durch grundlegende botanische, zoologische und chemische Studien, wobei von den Hochschulen vor allem von Basel, Genf, Neuenburg und Zürich mächtige Impulse ausgingen.

Heute behandelt die Limnologie weitgehend ein Grenzgebiet, in das mehrere Wissenschaften, wie Hydrobiologie, Hydrochemie, Hydrophysik (Hydraulik und Hydromecha-

nik) auslaufen; aber auch Meteorologie, Topographie und Geologie macht sie sich zunutze. Die Limnologie hat jedoch selbständige Problemstellungen und damit den Charakter einer selbständigen Wissenschaft.

Die Schweiz mit ihrem Gewässerreichtum stellt der angewandten Binnengewässerkunde große Aufgaben. Im Vordergrund steht die Versorgung mit Trink- und Brauchwasser. Während die ursprüngliche Versorgung sich hauptsächlich mit Quellen behelfen konnte, reichen diese längst nicht mehr aus; nicht nur, weil viele Gemeinwesen an Einwohnerzahl zugenommen haben, sondern ganz besonders, weil der Wasserverbrauch in den letzten Jahrzehnten auch in ländlichen Verhältnissen sehr stark gestiegen ist. Deshalb ist man auf das Grundwasser angewiesen, zu dessen Erforschung geophysikalische und hydrochemische Methoden entwickelt werden mußten. Andererseits besteht Gefahr, daß die Kraftwerkbauten das Grundwasser nachteilig beeinträchtigen.

Dem Grundwasser im weitesten Sinne stellt die Gewässerkunde die Oberflächengewässer gegenüber, die Flüsse und Seen. Darunter sind die Seen bei uns zur Wasserversorgung jetzt schon weitgehend herangezogen worden, und man wird in nicht allzu ferner Zeit auch auf das Wasser der Flüsse greifen müssen. Für die Vorarbeiten zu solchen Projekten fällt eine beim Grundwasser maßgebende Frage, nämlich die über Ergiebigkeit, weg. Dafür tritt der Limnologe seenkundlicher Richtung in sein Recht, dem Oberflächenwasser bedarf im allgemeinen der Aufbereitung, und es sind ganze Reihen von Einzeluntersuchungen erforderlich, die der Ingenieur zum endgültigen Projekt nicht entbehren kann. Sie beziehen sich auf die Wahl der Reinigungssysteme, Größe der Filterflächen, Wahl der Werkstoffe mit Rücksicht auf die Aggressivität des Wassers und andere Fragen. Bedeutung und Verantwortung solcher Forschungen ergeben sich, wenn berücksichtigt wird, daß schon ein kleineres Werk für eine mittlere Landgemeinde leicht einen Kostenaufwand von mehreren hunderttausend Franken erfordert.

Im Kreislauf des Wassers erscheinen Trinkwasser und Industriewasser als Abwasser, das die Oberflächengewässer verunreinigt und sie belastet. Deshalb ist ein weiterer Zweig der Limnologie die Abwasserreinigung.

Im Jahre 1922 schlossen sich die führenden Hydrobiologen aus rund vierzig Ländern zusammen zur «Internationalen Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie» und in neun Kongressen, die, von Land zu Land wechselnd, jedes zweite Jahr durchgeführt wurden, gelangten aktuelle Probleme zur allgemeinen Diskussion.

Am letzten internationalen Kongreß (1939) in Schweden beauftragte der schweizerische Bundesrat seinen Landesvertreter, Dr. h. c. G. HUBER-PESTALOZZI, Zürich, den nächstfolgenden Kongreß nach der Schweiz einzuladen. Durch den Krieg wurde die Ausführung dieser Absicht bis zum Jahre 1948 verzögert.

Am Kongreß in Zürich, der von rund zweihundert Fachleuten aus mehr als zwanzig Ländern besucht worden war, wurden nahezu hundert Haupt- und Kurzreferate gehalten. Darunter sind besonders die Vorträge über den biologischen Zustand der Alpenrandseen (O. JAAG, Zürich, E. BALDI, Pallanza, und F. RUTNER, Linz), über das Coregonenproblem (P. STEINMANN, Aarau, und A. WILNER, Hamburg), über das Grundwasservorkommen in der Schweiz (J. HUG, Zürich) sowie über die Abwasserreinigung (F. W. MOHLMAN, Chicago) zu erwähnen. Von allgemeinem industriellem Interesse sind die Ausführungen über das letztere Gebiet. Wir geben daher im folgenden den wesentlichen Inhalt des Vortrages von Prof. F. W. MOHLMAN (Director of Laboratories of the Sanitary District of Chicago) wieder.

F. W. MOHLMAN, *Recent Developments in Industrial Waste Disposal*

Die industriellen Unternehmungen in den USA befassen sich heute mehr und mehr mit den Problemen, welche sich aus der Einleitung von Abwasser in Flüsse und Seen ergeben. Die Verschmutzung des Vorfluters durch industrielle Abwässer ist oft gleich oder sogar größer als die durch häusliche Abwässer. Trotzdem existieren zurzeit nur wenige industrielle Abwasserreinigungsanlagen, und es wurden nur geringe Anstrengungen unternommen, um die Fabrikationsprozesse mit kleinsten Materialverlusten durchzuführen oder entstehende Abgänge mittels bewährten Methoden zu behandeln. Kürzlich wurde nun allerdings vom Kongreß ein Gesetz verabschiedet, welches den «U. S. Public Health Service» (U. S. P. H. S.) als oberste Instanz zur Beaufsichtigung der Gewässer erklärt, aber zugleich den Industriern und dem U. S. P. H. S. eine Frist zu weiteren Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Beseitigung schwierig zu behandelnder oder neuer Typen von Abwässern setzt.

Zahlreiche Industriegruppen haben eigene Forschungsorganisationen gegründet zur Untersuchung der Maßnahmen gegen Fabrikationsverluste, der Abänderung von Verfahren zwecks Verringerung des Abwasseranfalles, der Abwasserreinigung, Prüfung von See- und Flußverunreinigungen sowie zur Aufstellung von Vorschlägen an die in der Forschungsgemeinschaft vertretenen Gesellschaften. Die Gruppe der Cellulose- und Papierindustrie ist sehr aktiv und besitzt ein sehr weitgestecktes Programm. Die Eisen- und Stahlindustrie zeigt ebenfalls ein großes Interesse am Studium ihrer Abwasserprobleme, aber es wurden bisher nur wenige Anlagen gebaut. Die Molkerieindustrie nahm vor kurzem ein allgemeines Forschungsprogramm über ihre Abwässer in Angriff. Die Fleischkonservenindustrie baute bereits eine größere Zahl von Reinigungsanlagen. Die Abwässer der Früchte- und Gemüsekonservenindustrie erfahren heute eine mehr oder weniger vollständige Klärung; auch die Abwässer der chemischen Industrie werden an einigen Orten gereinigt. Die Abgänge der Antibiotikafabrikation leitet man größtenteils in die Gemeindekanalisationen oder direkt in die Flüsse; allerdings stehen zurzeit einige Abwasserreinigungsanlagen vor der Vollendung. Die Abwässer der Kokereinebenproduktenindustrie werden meistens nur mittels Extraktionsverfahren behandelt. Erdölraffinerieabwässer leitet man zur Rückgewinnung des Öls in Ölabscheider, sie erhalten jedoch keine weitere Behandlung. Gerberei-, Textil-, Wäscherei- und Gärungsindustrieabwässer werden bis heute fast nicht behandelt, immerhin existieren vereinzelte Hefe- und Fermentfabriken, welche ihre Abwässer biologisch reinigen.

Zum Glück sind oft große Flüsse als Vorfluter vorhanden, so daß die Verdünnung zur Unschädlichmachung der Abwässer beiträgt. In vielen Fällen entstehen deshalb nur im Sommer kritische Situationen. In Chicago werden beispielsweise sämtliche Industrieabwässer zusammen mit dem häuslichen Abwasser von vier Millionen Einwohnern gereinigt, wobei die anfallenden Industrieabwässer dem Abwasser von zwei bis drei Millionen Einwohnern gleichzustellen sind. Die Sauerstoffverhältnisse im Drainage Canal und dem Des Plaines River unterhalb Chicago sind im Sommer heute noch unbefriedigend, obschon für die Abwasserreinigung bereits etwa 90 Millionen \$ und weitere 100 Millionen \$ für die Erstellung von Sammelkanälen ausgegeben wurden. Der im Abwasser verbleibende Stickstoff stellt immer noch ein ungelöstes Problem dar, und das Algenwachstum in den Vorflutern verursacht Schwierigkeiten. Die Vorflutbedingungen für Chicago werden sich nicht verbessern lassen, bevor nicht eine größere Menge Verdünnungswasser dem Michigansee entzogen werden darf.

Die erste Bedingung zur Verminderung der Vorflutverunreinigungen durch industrielle Abgänge besteht in den USA in der Verhinderung unnützer Materialverluste bei den Fabrikationsprozessen. Solche übertriebenen Fabrikationsverluste können immer noch in einigen Werken beobachtet werden.

Für die Reinigung von Beizereiabwässern werden heute chemische Verfahren angewendet. Für die Behandlung der Abwässer der Konserven- sowie Cellulose- und Papierindustrie hat sich die selbsttätige biologische Aufarbeitung in Teichen, welche mit NaNO_3 versetzt werden, bewährt. Hochbelastete Tropfkörper werden für die Abgänge aus Molkerie-, der Gärungs- und Antibiotika-Industrie verwendet. Die Abwässer der Fleischkonservenindustrie können in Belbtschlammanlagen gereinigt werden, sofern genügend Verdünnung mit häuslichem Abwasser möglich ist. Gerbereiabwässer werden bis jetzt lediglich einer mechanischen Reinigung mit Rechen und Absetzanlagen unterworfen. Für Kokereiabwässer sowie Färberei- und Textilindustrieabgänge sind keine biologischen Reinigungsverfahren im Gebrauch. Die Maisstärke-Industrie hat ihre Abwasserprobleme weitgehend mittels Rückzirkulation und nachherigem Eindampfen der verunreinigten Waschwässer gelöst. Die Eindampfrückstände werden als Futtermittel zu guten Preisen verkauft. Ähnliche Verfahren sind für die Alkohol- und andere Gärungsindustrien im Gebrauch.

Der U.S.P.H.S. wird in Zukunft während fünf Jahren einen jährlichen Kredit von 800 000 \$ für Forschungen auf dem Gebiete der Behandlung industrieller Abwässer zur Verfügung haben, sofern von den nächsten Kongressen die Mittel zur Durchführung der Verordnung, welche auf Grund des «Public Law 845» erlassen wurde, bewilligt werden. Die Cellulose- und Papierindustrie gibt jährlich etwa 200 000 \$ für Forschungszwecke auf dem Abwassergebiete aus, andere Industriegruppen kleinere Beträge. Die Forschungsarbeit muß natürlich in erster Linie durch die Ausführung der empfohlenen Anlagen gestützt werden, wenn sie produktiv sein soll, und erst in vielen Jahren werden nennenswerte Verbesserungen bei den Abwasserverhältnissen industrieller Betriebe zu erwarten sein. Das Problem der Industrieabwässer bleibt in den USA nach wie vor äußerst schwerwiegend.

H. MOHLER

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Sitzung vom 2. Oktober 1948 in Lausanne

A. L. BADGER (Cambridge, Mass.), *Chemical Engineering*

Der Vortragende, welcher, wie der Vorsitzende Dr. WILHELM einleitend bemerkte, zu den maßgebenden Begründern und Förderern der Studienrichtung *Chemical Engineering* gehört, führte unter anderem aus: Der «Chemical Engineer» ist kein Chemiker technischer Richtung, er ist in erster Linie Ingenieur. Jeder chemische Prozeß läßt sich in eine Anzahl Grundoperationen zerlegen, wie Zerkleinern, Auflösen, Ausscheiden, Trocknen usw. Die meisten dieser Grundoperationen sind eher mechanisch oder physikalisch als chemisch. Die Ausbildung des «Chemical Engineer» ist darauf ausgerichtet, diese Grundoperationen herauszuschälen und jede für sich zu betrachten. Die Grundlagen des Studiums sind Mathematik, Physik und Chemie. Die ersten Semester sind größtenteils gemeinsam mit den Maschineningenieuren. Beide haben Mechanik, Konstruktionslehre, etwas Elektrotechnik, etwas Bauwesen, Zeichnen und Maschinenbau. Dazu kommt für den «Chemical Engineer» eine gute chemische Ausbildung. Die Chemieübersicht, die jeder Maschineningenieur haben muß, genügt nicht. Es kommt organische Chemie und vor allen Dingen physikalische Chemie dazu. Der «Chemical Engineer» muß es lernen, numerische Probleme

durchzurechnen. Dagegen wird bewußt auf eine Ausbildung als Analytiker verzichtet, Analysen zu machen, kann niemals die Aufgabe des «Chemical Engineer» sein; es erfordert eine ganz andere Geistesrichtung. Auch zum Arbeiten im chemischen Laboratorium hat der «Chemical Engineer» nur wenig Gelegenheit. Im Maschinenlaboratorium schätzt Professor BADGER das Arbeiten mit kleinen Modellen gar nicht. Er geht auch nicht darauf aus, seinen Schülern das Bedienen von Maschinen beizubringen. Er verwendet ziemlich große Maschinen, die aber mit mehr Ventilen und sonstigen Reguliervorrichtungen versehen sind als die Maschinen in der Praxis. Die Studenten, die, weil sie zu zahlreich sind, um jeden einzeln zu beschäftigen, in Gruppen von vier oder fünf Mann zusammenarbeiten, erhalten die Aufgabe, eine solche Maschine, die im Prinzip in der Vorlesung besprochen worden ist, in Gang zu setzen oder auch so zu regulieren, daß eine vorgeschriebene Leistung herauskommt. Sie sind dann ganz auf sich selbst angewiesen und können auf keinerlei Ratschläge rechnen. Der Kurs dauert normalerweise acht Semester. Darüber hinaus bleiben die Studenten im Institut zur Ausarbeitung einer Diplomarbeit. Es wird aber kein Wert darauf gelegt, die Studienzeit mehr als unbedingt notwendig zu verlängern. Die Studienzeit verteilt sich auf die einzelnen Fächer wie folgt:

Chemie	25—30 %
Chemisches Ingenieurwesen	20—15 %
Andere Ingenieurkurse	12 %
Mathematik	12 %
Physik	8 %
Andere Naturwissenschaften	2 %
Allgemeinbildende Fächer	15 %

Eine Statistik über die gegenwärtige Beschäftigung von 30—40 000 Absolventen verschiedener Hochschulen ergab folgendes Bild:

Versuche und Ausarbeitungen	30,6 %
Produktion und Anwendung	22,1 %
Geschäftsführung	10,5 %
Material- und Verfahrenskontrolle	1,9 %
Planung und Konstruktion	6,5 %
Technischer Verkaufsdienst	2,9 %
Lehrtätigkeit	1,6 %
Technische Beratung	1,2 %
Fachpresse und Verlag	0,5 %
Verschiedenes	16,2 %

Eine weitere Statistik über den gleichen Personenkreis betrifft den Altersaufbau. Das Überwiegen der jüngeren Jahrgänge deutet darauf hin, wie schnell sich die neue Disziplin entwickelt.

unter 29	50,1 %
30—39	30,8 %
40—49	12,6 %
50—59	5,1 %
60—69	1,3 %
70 und mehr	0,1 %

Die Zahl der «Chemical Engineers» in maßgebenden Stellungen ist verhältnismäßig groß, dagegen besteht in diesem Beruf sehr wenig Gelegenheit, sich selbständig zu machen und für sich allein zu arbeiten. Das chemische Ingenieurwesen bedingt das Zusammenarbeiten verschiedener Spezialisten, bei welchen Chemiker und Ingenieur gleich wichtig sind.

E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Traité de Chimie Organique. Par PAUL KARRER, Professeur à l'Université de Zurich. Traduit de la dixième édition allemande par PHILIPPE GRANDJEAN. 1000 pages, format 17,5 × 25 cm., Editions du Griffon, Neuchâtel 1948. Relié fr. 86.—, broché fr. 78.—.

Das Lehrbuch von Prof. PAUL KARRER besitzt in der ganzen wissenschaftlichen Welt eine bevorzugte Stellung, denn es dient nicht nur dem Studierenden, sondern es ist auch für den Forscher zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel geworden, und durch die rasch sich folgenden Auflagen ist es möglich, die neuesten Forschungserscheinungen zu berücksichtigen, so daß in einem handlichen Band von sehr praktischem Format das umfangreiche Wissen über die organische Chemie zusammengefaßt ist. In vorbildlicher Kürze und mit großer Klarheit wird das Wichtigste über Eigenschaften, Konstitution und Herstellung einzelner Verbindungen ausgesagt, wobei auch die Forschungsmethoden der Chemie klar dargestellt sind. Wenn man die Vorzüge der von angelsächsischer Seite geförderten elektronentheoretischen Interpretation chemischer Reaktionen kennt, möchte man allerdings wünschen, daß diesen Theorien mehr Platz eingeräumt würde, denn eine Reihe chemischer Fragen läßt sich nur unter Berücksichtigung der Elektronenkonfiguration befriedigend erklären. Gesamthaft liegt jedoch in PAUL KARRERS Werk ein Lehrbuch der organischen Chemie vor, das noch lange Zeit seine bevorzugte Stellung behalten wird. Nachdem bereits Übertragungen in verschiedene andere Sprachen vorliegen, fehlte bis jetzt eine französische Übersetzung. Diese große Lücke wurde nun durch die Herausgabe des Lehrbuches der organischen Chemie von PAUL KARRER in der unter der Leitung von Prof. E. CHERBULIEZ, Genf, ste-

henden «Bibliothèque scientifique» der Editions du Griffon, Neuchâtel, in hervorragender Weise ausgefüllt. Druck und Ausstattung des Buches sind ausgezeichnet, und das Verhältnis von Schriftgröße zu Formelgröße ist drucktechnisch eher besser gelöst als in der ursprünglichen deutschen Auflage. Man wird daher das Werk mit großer Freude benützen.

H. MOHLER

Makromolekulare Chemie und Biologie. Von HERMANN STAUDINGER. Verlag Wepf & Co., Basel 1947. Geb. Fr. 18.—.

Das 143 Seiten umfassende Buch ist aus einer Reihe von Vorträgen des Autors und aus Diskussionen mit dem Hirnforscher Prof. Dr. OSKAR VOGT erwachsen. Es hat zum Ziel, dem Biologen die Chemie der Makromoleküle näherzubringen.

Von den 22 Kapiteln handeln die ersten 20 von den Makromolekülen, die letzten sind betitelt: «Was ist Leben?» und «Über die Einmaligkeit des Lebens auf der Erde». Im chemischen Teil führt uns der Autor, einer der Begründer der Makromolekülchemie, in knapper, anschaulicher und leicht faßlicher Form in das neue Gebiet der organischen Chemie ein. Dieses Zusammenfassen vieler wichtiger Ergebnisse und noch zu lösender Probleme auf dem bescheidenen Raum ist sehr verdienstlich, insbesondere wenn es sich um die Vermittlung des Stoffes an den Fernerstehenden handelt.

Die Art, wie STAUDINGER seine Ergebnisse formulierte und interpretierte, war stets durch sein besonderes Temperament bedingt; dies gilt auch vom vorliegenden Buch. Man kann sich eine systematischere Behandlung denken, nicht leicht aber eine lebendigere. Einige vom Autor geschaffene Begriffe, wie Gruppen-Stoffe, Mischstoffe, wer-

den sich vielleicht nicht einbürgern. In gewissen Auffassungen, beispielsweise der über die Gestalt der Makromoleküle in Lösung, weicht STAUDINGER von andern Fachgenossen ab. All dies beeinträchtigt den Wert des Buches unseres Erachtens nicht, da es den Leser anregt, die Argumente des Autors selbst zu bewerten. Eine besondere Erwähnung verdient das 20. Kapitel «Übermolekulare Strukturen». Es ist mit mikroskopischen und elektronenmikroskopischen Bildern reich illustriert.

Im Kapitel «Was ist Leben?» knüpft der Autor an Gedanken von P. JORDAN und E. SCHRÖDINGER an. Für beide liegt eine stoffliche Eigenart der Organismen in einer Hierarchie der Strukturen, welche das mikrophysikalische, akasale Reich der Moleküle mit makrophysikalischen, kausalen Vorgängen verbindet. Die Bedeutung der Makromolekülchemie für die Biologie liegt nach STAUDINGER darin, diese Strukturen zu erforschen. Auch zur Frage, ob das biologische Geschehen bei genügender Berücksichtigung des Makromolekülbestandes der Zellen restlos mit physikalisch-chemischen Prinzipien erfassbar sein werde, nimmt der Autor kurz Stellung. Es scheint ihm, daß der Naturwissenschaftler vorerst nur zur äußeren Schale des Lebens vordringen und erst nach der Schaffung neuer Arbeitsrichtungen dem Lebendigen näherkommen könne.

Der Autor bemüht sich also, die auf seinem speziellen Forschungsgebiet gewonnenen Erkenntnisse zur Lösung eines der umfassendsten Probleme der Naturwissenschaften beizutragen. Jeder an biologischen Vorgängen Interessierte wird aus dem Buch wertvolle Aufschlüsse über die Eigenschaften der Makromoleküle, ihre Funktionen in den Zellen, aber auch über die Grenzen der physikalisch-chemischen Interpretation des Lebens gewinnen. R. SIGNER

Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation. Von MAX SCHENK. 1042 Seiten, 618 Abbildungen, 121 Tabellen, Verlag A. Francke AG., Bern 1948. Gebunden Fr. 138.—

Der Verfasser ist als Erfinder des Ematal-Verfahrens (eines Spezialverfahrens zur Erzeugung opaker Oxydschichten auf Aluminium) in Fachkreisen kein Unbekannter und war durch seine mehrjährige Tätigkeit in einem einschlägigen Betrieb dazu berufen, ein so umfassendes Buch über die anodische Oxydation des Aluminiums, für welches in der Praxis ein Bedürfnis vorlag, zu schreiben.

Von der Überlegung ausgehend, daß zum eingehenden Studium der anodischen Oxydation die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums bekannt sein müssen und auch Kenntnisse über Legierungstechnik, Verarbeitung und Wärmebehandlung der Aluminiumwerkstoffe hierfür von Nutzen sind, behandelt der Verfasser im ersten Teil seines Buches auf mehr als 500 Seiten zunächst den Werkstoff Aluminium. Obwohl es in der Literatur verschiedene gute Handbücher über Aluminium gibt — auch deutschsprachig, wie die bereits in fünfter Auflage erschienene Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen von A. v. ZEERLEDER —, hat der erste Teil des SCHENKschen Buches eine gewisse Berechtigung, da darin die für die anodische Oxydation wichtigen Fragen besonders ausführlich behandelt werden können.

Nach einer kurzen Einleitung, in welcher ein geschichtlicher Überblick über die anodische Oxydation gegeben und über deren verschiedene Anwendungszwecke berichtet wird, behandelt der Verfasser im 1. Kapitel auf etwa 60 Seiten metallographische und legierungstechnische Fragen des Aluminiums. Im 2. Kapitel mit etwa 90 Seiten werden die verschiedenen Verarbeitungsverfahren beschrieben und auf Fehler hingewiesen, die sich bei der anodischen Oxydation nachteilig auswirken. Im 3. Kapitel sind die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der gebräuchlichen Aluminiumwerkstoffe tabellenmäßig zusammenge-

stellt und zum Vergleich auch die Festigkeitswerte anderer Gebrauchsmetalle und nichtmetallischer Werkstoffe aufgeführt. Die Wärmebehandlung der Leichtmetalle, welche auf die Ausbildung der anodischen Oxydschichten ebenfalls einen erheblichen Einfluß hat, wird im folgenden, etwa 40seitigen Kapitel behandelt. Auf das chemische und elektrochemische Verhalten des Aluminiums, welches für die anodische Oxydation von ausschlaggebender Bedeutung ist, wird im 5. Kapitel auf über 240 Seiten sehr ausführlich eingegangen, wobei allerdings auf den ersten 50 Seiten Unterricht in Chemie und Elektrochemie erteilt wird. Kapitel 6 mit etwa 50 Seiten behandelt noch das Korrosionsverhalten des Aluminiums und seiner Legierungen im speziellen. Schließlich sind noch der Beschaffenheit der Oberfläche im 7. Kapitel 30 Seiten eingeräumt.

In der 2. Hälfte des Buches behandelt der Verfasser im 80seitigen Abschnitt über die künstliche Verstärkung der Oxydschicht nach einer Beschreibung der chemischen Sudverfahren zunächst die theoretischen Gesichtspunkte der anodischen Oxydation. In einem Abschnitt von etwa 100 Seiten werden die Eigenschaften der anodischen Oxydschichten und die Faktoren, durch welche diese beeinflußt werden, besprochen. Der folgende Abschnitt behandelt auf 120 Seiten die technischen Verfahren der anodischen Oxydation. Es werden neben den verschiedenen Oxydationsverfahren auch die Vor- und Nachbehandlungen und die zur technischen Ausführung der anodischen Oxydation erforderlichen Einrichtungen ausführlich beschrieben. Hier hat der Verfasser aus der Praxis geschöpft und gibt wertvolle Betriebserfahrungen bekannt. Der nächste Abschnitt von 30 Seiten befaßt sich mit den Fehlermöglichkeiten, und ein weiterer von etwa 30 Seiten gibt konstruktive Richtlinien. Auch diese beiden Kapitel sind für den Praktiker von großem Nutzen, werden doch hier die Ursachen für alle nur erdenklichen Fehler, sowohl die des Werkstoffs als die der Verarbeitung und auch die der Oxydationsbehandlung, aufgedeckt und nützliche Hinweise zu deren Verhütung gegeben.

Nach einem kurzen Abschnitt mit Anwendungsbeispielen für die anodische Oxydation werden auf 80 Seiten die Untersuchungs- und Prüfverfahren beschrieben, und zwar sowohl die chemisch-analytischen Methoden zur Kontrolle der verschiedenen Bäder als auch die Methoden zur Messung der Oxydschichteigenschaften und Verfahren zur Untersuchung des Werkstoffes selbst. Die unter Prüfung des Korrosionsschutzwertes der anodischen Schicht aufgeführten Kurzkorrosionsprüfmethoden sind in der beschriebenen Weise für die Prüfung des blanken Metalles bestimmt und mit einer Ausnahme für die Prüfung des oxydierten Aluminiums nicht anwendbar. Diese Methoden gehören, wenn sie überhaupt Erwähnung finden sollen, in das letzte Kapitel dieses Abschnittes über Werkstoffuntersuchungen. Zum Schluß folgen noch ein Abschnitt über Kostenberechnung, ferner einige Anweisungen über Reinigung und Unterhalt anodisch oxydierter Teile und schließlich eine tabellarische Zusammenstellung der erteilten schweizerischen, deutschen, amerikanischen, britischen und französischen Patente über die anodische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen. Leider sind nur die Nummern aufgeführt, ohne Angabe der Titel und Inhaber der Patente. Die bloßen Nummern sind für die meisten Leser jedoch nutzlos und hätten, wenn nähere Angaben aus Platzmangel nicht möglich waren, ebensogut weggelassen werden können. Vermißt wird eine Abhandlung über die kontinuierliche Draht- und Bandoxydation. Sie findet im Abschnitt über Einrichtungen zur technischen Anodisierung nur kurz Erwähnung mit der Bemerkung, daß es zu weit führen würde, darauf näher einzugehen. In einem Buch von über 1000 Seiten hätten ihr u. E. mindestens 5–10 Seiten eingeräumt werden dürfen.

Diese wenigen kritischen Bemerkungen sollen aber dem hohen Wert dieses Buches in keiner Weise Abbruch tun. Es kann allen, die mit der anodischen Oxydation des Aluminiums zu tun haben oder sich damit befassen wollen, nur empfohlen werden. Seiner allgemeinen Verbreitung steht leider der hohe Preis im Wege, der nicht zuletzt dadurch bedingt ist, daß der Verfasser keine Kenntnisse in Chemie voraussetzt und deshalb verschiedene Gebiete allzu ausführlich behandelt hat.

E. ZURBRÜGG

Synthetische Methoden der organischen Chemie. Repertorium 2. Von W. THEILHEIMER. S. Karger, Basel und New York 1948. Fr. 35.—.

Si l'on possède de nombreuses publications résumant les travaux parus dans tous les domaines de la chimie, et que le chimiste ne se trouve guère embarrassé lorsqu'il veut se documenter sur un corps déterminé, il n'en est pas de même quand il s'agit de s'orienter sur les méthodes et les procédés opératoires permettant de réaliser un type de transformation donné. C'était là une lacune qu'a comblée notamment M. THEILHEIMER par son ouvrage «*Synthetische Methoden der organischen Chemie*» dont un premier volume a paru en 1946 et dont le second est sorti récemment de presse. L'auteur a utilisé un système fort bien imaginé pour classer les diverses réactions selon un certain nombre de types, symbolisés par des signes conventionnels permettant un classement selon un ordre fixé une fois pour toutes. Pour utiliser cet ouvrage, il faut évidemment se familiariser avec la nomenclature et le classement adoptés; mais cet effort une fois fait, on retrouve très aisément la place où sont résumés les travaux se rapportant à un type donné de transformation chimique. D'ailleurs, une Table des Matières fort complète facilite beaucoup la recherche des références désirées. Chaque type de réaction comporte la description sommaire des applications publiées, avec références bibliographiques complètes. Les indications fournies permettent au lecteur de se rendre immédiatement compte si une réaction décrite peut présenter un intérêt pour le cas particulier qu'il envisage; c'est dire que cet ouvrage simplifie souvent énormément le travail bibliographique qui doit précéder toute recherche. Si le premier volume était consacré aux travaux publiés de 1942 à 1944, le volume que nous avons sous les yeux est consacré essentiellement aux travaux parus dans les périodiques anglais, français et suisses en 1945 et 1946. Les travaux publiés aux États-Unis et pour lesquels la recherche bibliographique n'a été rendue possible que depuis relativement peu de temps, seront résumés en majeure partie dans un troisième volume de cette collection, que nous annonce l'auteur.

E. CHERBULIEZ

La streptomycine et ses applications thérapeutiques (principalement dans la tuberculose). Par C. LEVADITI, Membre de l'Académie de Médecine, Directeur Scientifique de l'Institut Alfred Fournier. Presses Documentaires, Paris 1948. Fr. fr. 350.—.

Le Professeur LEVADITI, qu'il n'est guère besoin de présenter aux médecins et aux biologistes, nous offre en un volume de 200 pages un aperçu très complet sur l'état de nos connaissances dans le domaine de la streptomycine envisagée dans sa préparation et ses applications thérapeutiques. Cet ouvrage vient certainement à son heure pour les lecteurs de langue française, car après la pénicilline, la streptomycine constitue semble-t-il une des découvertes les plus intéressantes dans le domaine des antibiotiques biologiques. Les problèmes de fabrication, l'étude expérimentale des propriétés antibiotiques, les applications thérapeutiques, etc. sont exposés de façon succincte, mais très complète, avec un abondant index bibliographique allant jusque vers le milieu de 1947. C'est un ouvrage de référence qui rendra de grands services aux biologistes

et médecins. Quant au côté chimique du problème, on ne trouvera dans cet ouvrage que la formule telle qu'elle était établie en 1946.

E. CHERBULIEZ

Chimica e Tecnologia degli Oli, Grassi e Derivati. G. B. MARTINENGI. 746 pagine con 191 figure e 31 tabelle, Editore Ulrico Hoepli, Milano 1948. L. 2800.—.

Il campo chimico dei grassi ha assunto oggi un'importanza di primo piano a lato di altre branche chimiche. Questo libro di 746 pagine, imprinato in piccole lettere, rappresenta una collezione abbondante delle conoscenze scientifiche, tecniche e tecnologiche sui grassi e derivati. Si trattano in quattro parte i nozioni di chimica (costituzione chimica dei gliceridi naturali, artificiali e dei loro costituenti), la produzione (industria di estrazione degli oli e grassi con le presse ed i solventi), le origine, la classificazione, le caratteristiche, l'industria ed il commercio (rassegna di tutte le materie prime animali e vegetali destinate alle industrie di estrazione) ed i derivati (scissione dei grassi, frazionamento dei glicceridi e degli acidi grassi, distillazione degli acidi grassi, glicerine, oli induriti [idrogenati], alcoli grassi superiori di sintesi per idrogenazione, grassi solfonati e solforati, oli cotti standoli, oli ossidati) dei grassi. I saponi sono trattati in una sottoparte speciale. La presente edizione di questo libro molto interessante contiene le nuovissime radicali trasformazioni di questo ramo industriale, come l'estrazione continua con solventi anche polari, la raffinazione ed il frazionamento selettivo degli oli con solventi, la scissione idrolitica continua, l'idrogenazione ad alcoli superiori a pressione atmosferica, l'interesterificazione, la fabbricazione dei saponi per saponificazione o neutralizzazione continua.

CH. SCHWEIZER

Der schweizerische gewerbliche Rechtsschutz. Von ALOIS TROLLER. 288 Seiten, Verlag Helbing & Lichtenhahn, Basel 1948. Gebunden Fr. 18.—.

Der Verfasser vermittelt jedem erfindungstätigen Chemiker und Ingenieur in übersichtlicher Form die Kenntnisse über das schwierige Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes. Er füllt damit eine Lücke aus, die jeder Praktiker seit langem empfunden hatte. Daß neben den Entscheidungen des Bundesgerichts auch die Vorentwürfe des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum zur Revision des Bundesgesetzes betreffend die Erfindungspatente herangezogen werden, gibt dem Buche einen besonderen Wert. Außer der schweizerischen ist aber auch die ausländische Literatur gebührend berücksichtigt worden. Ein überaus nützliches Buch, das angelegentlich empfohlen sei.

O. KAISER

Die chemische Industrie und ihre Nebenprodukte. Mit einer Einleitung über den Schweizerischen Chemiker-Verband von Prof. Dr. H. MOHLER. 4. Auflage, 248 Seiten, Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH., Zürich 1948. Gebunden Fr. 15.—.

Wiederum erscheint, nun in der 4. Auflage, dieses wohl für jeden chemischen Betrieb unentbehrliche Nachschlagewerk. Es sind darin etwa 700 Betriebe der chemischen Industrie aufgeführt mit vielen Angaben über deren Fabrikationsprogramm, personelle Zusammensetzung usw. In einer kurzen Einleitung berichtet der Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über die von diesem herausgegebene Zeitschrift «Chimia» und über den Beschluß, zur Förderung der Standesinteressen eine Chemiker-Kammer zu gründen, die sich einer Dachorganisation wissenschaftlicher und technischer Berufe anzuschließen hätte.

H. FORSTER

Chemical and Physical Investigations on Dairy Products. Von H. EILERS, R. N. J. SAAL und M. VAN DER WAARDEN.

215 Seiten, Verlag Elsevier Publishing Company, Inc., New York und Amsterdam 1947. Kartoniert fl. 10.60.

Das in der Reihe «Monographs on the Progress of Research in Holland» erschienene Buch behandelt kolloidchemische Probleme der Milch, das Redoxpotential von Milch und Milchprodukten sowie Fragen nach der Ursache der geschmacklichen Veränderung der Butter. Das interessante Buch ist allen zu empfehlen, die sich mit der Grundlagenforschung auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie, besonders in physikalisch-chemischer Richtung, befassen.

H. MOHLER

Arithmetik und Algebra. Ausführliches Lehr- und Übungsbuch für Unterricht und Selbststudium. Von L. LOCHER-ERNST. 488 Seiten, Archimedes-Verlag, Kreuzlingen und Zürich 1945.

Die vorliegende Darstellung richtet sich in erster Linie an reifere Anfänger, die sich eine gründliche Kenntnis der Arithmetik und Algebra erwerben möchten. Sie wurde aber auch verfaßt für solche, die sich die Arithmetik selbständig erarbeiten und den inneren Aufbau kennenlernen wollen. Das Buch umfaßt fünf Teile (I. Die drei Operationsstufen, II.—IV. Die Umkehroperationen erster, zweiter und dritter Stufe, V. Algebra) und enthält einige tausend gelöste Beispiele und 1000 Übungen. Die Darstellung ist anregend und zeugt vom pädagogischen Talent des Verfassers. Es ist mehr als ein bloßes Lehrbuch, es ist für jeden Freund der Mathematik eine anregende Lektüre, weil es auch auf Fragen hinweist, deren Lösung nicht gegeben ist. H. MOHLER

Differential- und Integralrechnung im Hinblick auf ihre Anwendungen. Ein Lehr- und Übungsbuch zur Infinitesimalrechnung und zur analytischen Geometrie. Von L. LOCHER-ERNST. 595 Seiten, Verlag Birkhäuser, Basel 1948. Gebunden Fr. 48.—.

Während das im gleichen Verlag erschienene Buch von A. OSTROWSKI: «Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung» (vgl. *Chimia* 1, 68, 1947) sich an den Fachmathematiker wendet, ist das vorliegende Werk im Hinblick auf die Anwendungen besonders in den Ingenieurwissenschaften geschrieben worden. Dabei werden die mathematischen Begriffe nicht an Beispielen aus der Mechanik, Thermodynamik, Hydraulik usw. entwickelt, sondern derart herausgearbeitet, daß sie angewendet werden können. Das Buch eignet sich als Lehrmittel und für den Selbstunterricht, letzteres besonders in Verbindung mit dem Lehr- und Übungsbuch zur Arithmetik und Algebra, das vom gleichen Verfasser im Archimedes-Verlag erschienen ist. Behandelt werden die Elemente der Differentialrechnung, der Integralrechnung und der analytischen Geometrie, ferner sind 1007 Übungen mit beigegebenen Lösungen neben 406 Abbildungen im Text eingefügt. Am Schluß finden sich kurze biographische Hinweise über die im Text genannten Mathematiker von Dr. J. O. FLECKENSTEIN. Das vorzügliche Buch dürfte rasch einen großen Leserkreis finden, und es wäre zu wünschen, daß der Verfasser, der an einer technischen Lehranstalt tätig ist, dem vorliegenden Band bald einen zweiten Band mit Beispielen aus der Technik folgen lassen würde. H. MOHLER

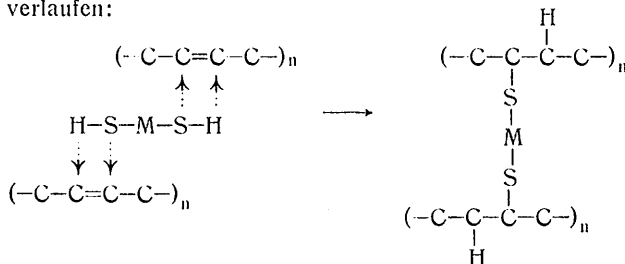
Extraits Referate Relazioni

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678.19... *Herstellung von Latex-Schaum. Ausschaltung von Kautschuklösungsmitteln.* J. LAWRIE, *Times Rev. Ind.* 2, Nr. 20, 25 (1948). — Anstelle von Rohkautschuk (vgl. *Chimia* 1, 232, 1947) verwendet man heute in manchen Fällen vorteilhafter Latex, namentlich, wenn man sich Lösungsmittel und deren Wiedergewinnung ersparen will. Zur Verhinderung der Koagulation wird dem Latex Ammoniak zugesetzt. Der flüssige Latex kann aufgerahmt werden, so daß man ihn durch Zentrifugieren von 40 auf 60 % feste Bestandteile anreichern kann, während gleichzeitig der unerwünschte Nichtkautschuk-Anteil herabgesetzt wird (Herabsetzung der Transportkosten). Ein Hauptanwendungsgebiet des Latex bildet das Tauchverfahren, bei welchem Formstücke in mit Vulkanisierungs-, Dispergierungs-, Färbe- und andern Mitteln versetzten Latex eingetaucht werden. Dann wird das Formstück in eine koagulierende Flüssigkeit gebracht. Überziehen und Koagulieren kann auch in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen werden. Hierauf erfolgt Vulkanisieren in Heißluftöfen oder Autoklaven. Auch die Herstellung von Kautschukschaum ist mit Latex bedeutend einfacher als mit dem zuerst wieder zu lösenden Rohkautschuk. Der mit den obenerwähnten Ingredienzien versetzte Latex wird zu Schaum geschlagen und dann in Formen gegossen, worauf er vulkanisiert wird. Ein Vorteil des so erhaltenen schwammigen Materials besteht in seiner Geruchlosigkeit, auch schmeckt es weder nach Kautschuk noch nach Chemikalien. Seine Haltbarkeit ist sehr groß, so daß auch nach zehn Jahren keine Veränderung festgestellt werden kann. Dieses weiche Material wird namentlich als Kissen und als Verpackungsmaterial für zerbrechliche Waren geschätzt. Durch Hindurchpressen von Latex durch Düsen in ein koagulierendes Bad können Kautschukfäden erhalten werden. Das leichte Verbindungs-

vermögen von Kautschuk mit Metall dürfte weitere Möglichkeiten für die Verwendung von mit Latex hergestellten Erzeugnissen ergeben. CH. SCHWEIZER

678... *Schwefelbindungen in Vulkanisaten. Vulkanisation mit Dithiolen.* C. M. HULL und 3 Mitarbeiter. *Ind. Eng. Chem.* 40, 513—7 (1948). — In den vorangehenden Arbeiten (vgl. *Chimia* 1, 96, 1948) wurde es wahrscheinlich gemacht, daß beim Vulkanisieren mit S teilweise (oder ganz, wenn Metalle fehlen) Thiole (Mercaptane oder RS—) an die Doppelbindungen angelagert werden. Nun konnte der Querverbindungseffekt auch mit Dithiolen von der allgemeinen Formel $M(SH)_2$ ($M =$ ein Kohlenwasserstoff- oder anderes zweiwertiges Radikal) erzielt werden. Auf diese Weise wurde sowohl natürlicher sowie auch künstlicher (namentlich GR—S) Kautschuk vulkanisiert. An einem einfachen Polybutadien dürfte die Reaktion etwa wie folgt verlaufen:



Es wurden sowohl aliphatische als auch aromatische Dithiole auf ihre Wirksamkeit geprüft. CH. SCHWEIZER

679.5...: 667.6/.8... *Kunststoffe aus Milchsäure.* P. D. WATSON, *Ind. Eng. Chem.* 40, 1393—7 (1948). — Milchsäure (vgl. DK 661.733) wird zur Herstellung von Kunststoffen verwendet, von denen namentlich ein Kondensationsprodukt aus Milchsäure und trocknenden fetten Ölen

sowie ein Polymerisationsharz aus Metallsalzen der Milchsäure besprochen werden. Beide können als äußerst dauerhafte Anstrichmittel verwendet werden. CH. SCHWEIZER

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

631.84... *Le gaz ammoniac, nouvelle source d'azote pour l'agriculture.* F. PELLET, Ind. Agric. Aliment. 65, 160 (1948). — Des expérimentateurs américains, sous la conduite de W. B. ANDREWS, ont entrepris des essais de fertilisation avec des engrais liquides ou gazeux, en particulier à l'aide de NH_3 . On transporte l' NH_3 liquéfié dans des réservoirs sous pression et on le laisse s'échapper dans le sol où il redevient immédiatement gazeux. Il se combine aussitôt aux colloïdes humiques et argileux, ce qui fait disparaître au maximum les risques de lessivage tant que l'N reste sous forme ammoniacale. Ce nouveau engrais semble présenter plusieurs avantages: l' NH_3 est la source d'azote la meilleure marché (trois fois moins cher que NaNO_3), sa distribution et son enfouissement se font en une seule opération, son action sur les rendements est au moins égale à celle du NH_4NO_3 . CH. SCHWEIZER

631.86... *Stickstoffbindende Mikroorganismen im Verdauungstraktus pflanzenfressender Haustiere.* L. TÓTH, Experientia 4, 395-6 (1948). — Allgemein bekannt dürfte das Vorkommen stickstoffbindender Bakterien in den Wurzelknöllchen der Leguminosen und in der Erde sein. Nachdem sie auch bei Insekten gefunden wurden, konnten sie nun außerdem im Pansen vom Rind und Schaf, sowie im *Colicum* des Pferdes nachgewiesen werden. Es dürfte dies die Tatsache erklären, daß Wiederkäuer während langer Zeit mit stickstoffarmer Nahrung auskommen können, und daß die in *Faeces* und Urin ausgeschiedene Stickstoffmenge oft größer ist als die mit der Nahrung aufgenommene. Mit den isolierten Bakterien wurde der Höchstwert der Stickstoffanreicherung mit 1,8 mg N pro 100 ml Nährlösung (mit Glucose und Bernsteinsäure als C-Quellen) gegenüber einem Ausgangswert von 0,18 mg N pro 100 ml erreicht. Ähnliche stickstoffbindende Mikroorganismen konnten ferner aus frisch gesammelten *Faeces* des Rindes gezüchtet werden. Der Wert des Kuhdüngers dürfte also nicht bloß durch seinen Stickstoffgehalt, sondern auch durch sein Stickstoffbindungsvermögen bedingt sein.

CH. SCHWEIZER

631.86... *Der Einfluß organischer Dünger auf den Auxingehalt und das «Auxingleichgewicht» der Böden.* J. H. HAMENCE, J. Soc. Chem. Ind. 67, 277-81 (1948). — Reichert man normale Böden mit dem Auxin (Wurzelhormon) β -Indollessigsäure an, so fällt der Auxingehalt des Bodens rasch wieder auf seinen Normalwert zurück. Andererseits steigt in einem durch Auswaschen auxinarum gemachten Boden der Auxingehalt wieder bis zum Normalwert an. Es scheint also im Boden eine Art «Auxingleichgewicht» zu herrschen. Der Auxingehalt eines Bodens kann allerdings durch Zugabe von organischen Düngern, wie Stallmist oder getrocknetem Blut, für einige Monate über den Normalwert erhöht werden. Auxin scheint sich also beim Abbau dieser Dünger zu bilden, wahrscheinlich infolge Bakterientätigkeit.

CH. SCHWEIZER

632.9... *Nageltiertötende Wirkung von 2-Chlor-4-dimethylamin-6-methylpyrimidin (Castrix).* K. P. DU BOIS und 2 Mitarbeiter, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 67, 169-71 (1948); Ref. Chem. Abstr. 42, 4712 (1948). — Bei Ratten, Mäusen, Meerschweinchen und Kaninchen, aber auch bei Hunden, zeigte *Castrix* eine anregende Wirkung auf das zentrale Nervensystem. 15-45 Minuten nach oraler oder intraperitonealer Verabreichung traten Krämpfe auf. *Castrix* ist für Mäuse giftiger als α -Naphthylthioharnstoff oder

Natriumfluoracetat. Futtermittel mit 0,25-1,0 % *Castrix* werden anstandslos angenommen. Natriumpentobarbital wirkt als Gegengift (z. B. bei Hunden).

L. E. GILSON / CH. SCHWEIZER

632.9... *Leichte Unkrautvertilgung.* B. McDOWELL, Public Works 79, Nr. 5, 24-5 (1948); Ref. Chem. Abstr. 42, 5154 (1948). — Holzige Pflanzen sowie einjährige und ausdauernde Unkräuter können mit Lösungen von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) bekämpft werden. Kürzlich durchgeführte Versuche scheinen vielversprechend für die Bekämpfung von Dornsträuchern (wilden Rosen) mit 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure zu sein.

C. L. CAMPBELL / CH. SCHWEIZER

(Ann. Vom Fabrikanten wird angegeben, daß «2,4-D» auch den Ertrag der Ernte steigert und die Pflanzen kräftigt.) CH. S.

634... *Verwendung von wachstumanregenden Substanzen.* J. H. M. STUIVENBERG, Voeding 7, 75-84 (1946); Ref. Chem. Abstr. 42, 2712 (1948). — Die Verwendung von α -Naphthyllessigsäure verhindert das Abfallen unreifer Früchte (welches gewisse Apfelsorten zeigen) und beschleunigt auch das Ausreifen (wodurch einerseits gewisse Obstsorten früher auf den Markt gebracht werden können und andererseits späte Birnensorten besser ausreifen).

P. J. VAN DER LEE / CH. SCHWEIZER

664.1... *Le sucre blanc dans l'alimentation humaine.* P. MORIZOT, Ind. Agric. Aliment. 64, 377-8 (1947). — Des notices de propagande commerciale ont vanté la grande valeur alimentaire de sucres insuffisamment raffinés. L'auteur est de l'avis que la quantité de sucre consommé est trop petite pour influencer, autrement que théoriquement, notre balance alimentaire en sels minéraux et vitamines. Le sucre blanc est d'ailleurs nettement préféré par certaines industries (chocolats, confitures, conserves sucrées de fruits, sirop divers, laits concentrés, vins mousseux, etc.) ainsi que par le commerce (hygroscopicité moindre).

CH. SCHWEIZER

664.15... *Demineralisierung von Rohrzuckersirup und Melasse durch Ionenaustausch.* E. BLOCH und R. J. RICHIE, Ind. Eng. Chem. 39, 1581-4 (1947). — Es ist bekannt, daß die anorganischen (namentlich K) und organischen Nichtzucker neben vielen andern Unannehmlichkeiten die Ursache der Melassebildung sind, wobei eine enorme Zuckermenge für den menschlichen Verbrauch verlorengeht. Die *Industriele Maatschappij Activit N. V.* in Amsterdam hat deshalb 1939 ein Patent eingereicht, wonach Zuckerlösungen hintereinander mit Kationen- und Anionenaustauschern behandelt werden. Dieses Verfahren wird allgemein Demineralisierung genannt, obgleich es in Zuckersäften wenig mineralische Salze gibt, dagegen viel organische Salze und Kolloide. Seine Anwendung sollte es ermöglichen, raffinierten Zucker direkt aus dem Rohsaft zu erhalten. Es wurde nun ein Großversuch durchgeführt, bei dem zwischen den Kationen- und den Anionenaustauschern noch ein Filter mit gekörnter Kohle eingeschaltet wurde. Dabei ergaben sich Schwierigkeiten im Kationenaustauscher, indem sich auf dem Füllmaterial ein gummiartiger Überzug bildete, der das weitere Durchfließen von Flüssigkeit verhinderte. Außerdem entstanden in den oberen Schichten große Zuckerverluste durch Bakterienentwicklung. Vorläufig hat es nicht den Anschein, daß aus Melasse mit der erwähnten Einrichtung ein genießbarer Sirup gewonnen werden kann. Dagegen könnte sich das Verfahren vielleicht zur Demineralisierung von Rohrzucker und teilweise raffiniertem Zucker eignen. Die Möglichkeit der Rückgewinnung organischer Säuren (namentlich Aconitsäure) aus dem Anionenaustauscher sollte im Auge behalten werden.

CH. SCHWEIZER

Economie Wirtschaft Economica

**Die chemische Industrie Frankreichs
nach dem Kriege**

Einem Bericht von F. BOMMER (Angew. Chem. B 20, 105-6, 1948) entnehmen wir, daß Ende 1946 die französische chemische Industrie wieder 80 % der Vorkriegserzeugung erreichte, nachdem diese nach Abzug der deutschen Truppen nur noch 20 % betragen hatte. Bei verschiedenen Produkten, wie Soda, Ätznatron, Calciumcarbid und Teerfarben, wurde der Vorkriegsstand sogar überschritten. Auch die Ausfuhr chemischer Erzeugnisse konnte wieder aufgenommen werden; sie umfaßt vorwiegend Natriumverbindungen, Düngemittel, pharmazeutische Produkte, Teerfarben, Kunststoffe, Anstrichfarben und Lacke. Mit 1,43 Millionen Tonnen erreichte die Gesamtproduktion im Jahre 1946 annähernd die Höhe von 1938 (1,64 Millionen Tonnen). Die Erzeugung der mengenmäßig wichtigsten Produkte betrug in Millionen Tonnen:

	1938	1946 bzw. 1947
Schwefelsäure	1,2	0,98
Schwefel	0,1	> 0,1
Soda	0,48	0,48
Ätznatron	0,114	> 0,114
Chlor	0,047	> 0,047
Natriumsulfat	0,06	0,06
Kupfersulfat	0,08	0,0924
Schwefelkohlenstoff	0,0096	0,0168
Calciumcarbid	0,154	0,228
Stickstoffdüngemittel	0,21	0,15
Superphosphat	1,35	1,1
Kalidüngemittel	0,565	0,59
Misch- und Volldünger	1,37	0,96
Teerfarben	0,0115	0,156
Terpentinharz	0,08	0,05
Haushaltseife	0,229	0,675
Toiletteseife	0,0164	0,0087
	1938	1947
Sauerstoff wurde erzeugt	22 200 m ³	42 000 m ³

Die Erholung der Schwefelsäureindustrie wurde dadurch verzögert, daß die Bleikammern verschiedener Fabriken während des Krieges zerstört worden sind und die Beschaffung von Blei zu ihrer Ausbesserung Schwierigkeiten bereitet.

Die Schwefelerzeugung deckt den Bedarf der französischen Landwirtschaft.

Seit November 1946 liegt die Sodaproduktion um etwa 40 % über dem Jahresdurchschnitt von 1938. Infolge dieser Zunahme befinden sich die Hersteller von Waschlauge in einer günstigen Lage.

Bei dem stark gestiegenen Bedarf an Chlor für die Herstellung organischer Lösungsmittel wird eine Verdoppelung der Erzeugung in naher Zukunft für notwendig erachtet. Da andere Verwendungszwecke vorliegen, wird der Chlorbedarf der Hersteller von *Eau de Javelle* vorläufig nicht gedeckt.

Die Kupfersulfatproduktion deckt ungefähr den Bedarf der französischen Weinbauern.

Der französische Bedarf an Calciumcarbid ist nicht ganz gedeckt. Er liegt bei etwa 250 000 Tonnen, dürfte aber, wenn man die Aufnahme neuer synthetischer Erzeugnisse, wie Kunstkauschuk, in Betracht zieht, noch wesentlich höher werden.

Der MONNET-Plan sieht für das Jahr 1950 eine wesentliche Steigerung des Verbrauches von künstlichen Düngemitteln vor. An Stickstoff sollen 500 000 Tonnen, an Superphosphat 2 000 000 Tonnen benötigt werden.

Die Teerfarbenerzeugung hat zwar mengenmäßig den Vorkriegsstand überschritten, sortenmäßig hat sie ihn aber noch nicht erreicht. Der französische Verbrauch beträgt in normalen Jahren 10 000 Tonnen. Da aber die französische Textilindustrie die Vorkriegsbeschäftigung noch nicht erreicht hat und auch die Teerfarbenausfuhr hinter dem Vorkriegswert zurückbleibt, ergibt sich hier eine gewisse Überproduktion.

Die Fabrikation von Anstrichfarben und Lacken leidet noch erheblich unter Rohstoffschwierigkeiten.

Infolge starker Preissteigerungen stößt die Ausfuhr pharmazeutischer Produkte auf Schwierigkeiten. Die Fabrikation von Jod aus Algen an der atlantischen Küste erreicht heute kaum die Hälfte der Vorkriegserzeugung von 57 Tonnen. Im Jahre 1946 wurden etwa 100 Tonnen verschiedener Wismutsalze hergestellt, doch leidet ihre Erzeugung unter dem internationalen Wismutmangel. Die Produktion von Äthyläther war 1946 mit 2000 Tonnen höher als vor dem Krieg. Während an Cocain der Vorkriegsstand erreicht wurde, lag die Morphinerzeugung bei 75 % von 1938. In Theobromin-Coffein und Theophyllin wurde die Vorkriegserzeugung überschritten. Acetylsalicylsäure wurde genügend für den Inlandbedarf und die Ausfuhr hergestellt. Die Erzeugung von Sulfonamiden belief sich 1946 auf 168 Tonnen und war damit ausreichend für die Deckung des Inlandbedarfs; kleine Mengen konnten ausgeführt werden. Im Frühjahr 1947 wurde mit der Produktion von Penicillin in industriellem Maßstab begonnen.

Das Interesse an Spezialpräparaten für Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung hat in Frankreich stark zugenommen.

Obwohl für französische Parfümrien wesentlich bessere Preise bezahlt werden als für solche anderer Länder, hat diese Industrie in Frankreich unter den hohen Blütenpreisen in Grasse, dem französischen Blütenzentrum, zu leiden.

Die Seifenindustrie leidet unter Rohstoffmangel, so daß der Herstellung von Fettalkoholen und Fettalkoholsulfonaten vermehrtes Interesse entgegengebracht wird.

Die Gewinnung von Kunststoffen hat sich während des Krieges wegen Rohstoffmangels nur wenig entwickeln können. Auch die Weichmacher waren knapp. Eine gute Entwicklung glaubt man der Nylonfaser voraussagen zu können.

Die weitere Entwicklung der französischen Chemieproduktion dürfte weitgehend davon abhängen, welche Mengen Kohle und elektrische Energie zur Verfügung gestellt werden können. Bei dem großen, bisher nicht gedeckten Bedarf und den vielseitigen Ausbauplänen der französischen Wirtschaft muß es jedoch fraglich erscheinen, ob der Energiebedarf der chemischen Industrie voll befriedigt werden kann. Eine weitere, insbesondere für die Stickstoffindustrie wichtige Frage ist, ob und in welchem Umfang industrielle Apparate und Fabrikationsausrüstungen in den nächsten Jahren für den Ausbau der Produktion erhältlich sein werden, und ob der geplante Ausbau der Kokereien, die den Wasserstoff für die neuen

Ammoniak-synthesen liefern sollen, zustande kommt. An Rohstoffquellen besitzt Frankreich in den Salzvorkommen im Osten Frankreichs, den elsässischen Kalilagern und den Phosphatgruben Nordafrikas ausgedehnte Grundlagen, die durch Ausnützung der in den Kolonien gebotenen weiteren Möglichkeiten noch wesentlich ergänzt und verbessert werden können.

CH. SCHWEIZER

Lo sviluppo dell'industria chimica in Italia

Secondo «La Chimica e l'Industria» (30, 107, 1948), il dott. L. MORANDI, consigliere delegato della «Montecatini», disse alla radio italiana:

«Con riferimento ai dati progressivi consolidati nel dicembre 1947, la produzione chimica italiana presenta i seguenti risultati rispetto al gennaio 1946: il settore dei fertilizzanti e prodotti chimici vari per l'agricoltura ha quadruplicato la sua produzione; il settore dei prodotti chimici fondamentali l'ha elevata a 3,7 volte; il settore dei prodotti chimici vari a 2,9 volte.»

«La questione delle materie prime è ancora oggi dibattuta. È vero che molte debbono essere da noi importate, ma questa non è una ragione che ci metta in posizione di inferiorità rispetto ad altri paesi agli effetti del bilancio

economico del settore che stiamo esaminando. Infatti, l'industria chimica, che è una attività trasformatrice in sommo grado della materia, è fra quelle che maggiormente valorizzano, nei processi produttivi, l'apporto del lavoro e dell'intelligenza: nei cicli complessi l'incidenza sul prezzo di costo del valore delle materie prime è modesta. Per questa ragione noi possiamo oggi produrre ed esportare fertilizzanti azotati, per i quali la materia prima è il carbone, del quale siamo privi. Per i prodotti di qualità, come i farmaceutici, i coloranti, le materie plastiche, la maggiorazione di valore delle materie prime, che noi dobbiamo importare, è il più delle volte di incidenza trascurabile.»

«Non vi sono quindi ragioni, a mio parere, per considerare l'industria chimica italiana in uno stato di cronica inferiorità. È ciò tanto più se teniamo presente la nostra capacità di energia idro-elettrica, le nostre inviadate miniere di pirite, la larga disponibilità di cloruro di sodio: materie prime fondamentali, quest'ultime, per la produzione, fra l'altro, dei tre grandi reagenti: acido solforico, acido cloridrico, soda caustica.»

Il dott. MORANDI chiudè la sua succinta esposizione, esprimendo l'assoluta e profonda fiducia nelle possibilità italiane per un sano divenire dell'industria chimica.

CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfungsmittel, Pflanzenvertilgung, Förderung des Pflanzenwuchses

1. Kupferhaltige Mittel

Sirco AG., Zürich:

HP 248 151. Pflanzenschutzmittel, das Kupferoxydul und Kupferoxychlorid enthält. Eignet sich hauptsächlich für den Weinbau und hat gegenüber nur Kupferoxydul enthaltenden Mitteln den Vorzug, während aller Entwicklungsstadien der Rebe bzw. der Trauben wirksam zu sein.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 248 389. Spritzbares, kolloidal dispergiertes Cuprioxychlorid enthaltendes Pflanzenschutzmittel, das sehr beständig ist und auf den Pflanzen besonders gut haftende Beläge ergibt. Eine durch Umsetzung einer Cuprichloridlösung mit einem Kupferoxyhydrat hergestellte Cuprioxychlorid-Dispersion wird unter Mitverwendung einer sauer reagierenden Substanz zu einer ein pH von höchstens 6,5 aufweisenden Flüssigkeit verdünnt, wobei außerdem dafür gesorgt wird, daß diese Flüssigkeit keine SO_4 -Ionen enthält.

Gignoux & Cie., Société à responsabilité limitée, Lyon:

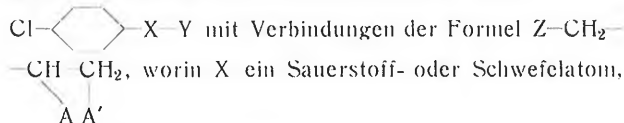
HP 248 391. Fungizides Mittel, das eine gute Beständigkeit besitzt und in Form von wässrigen Spritzbrühen verwendet wird. Besteht aus einer unlöslichen Kupferverbindung (z. B. gelbem Kupferoxyd) und einem Produkt, das bei der Herstellung der Spritzbrühe bewirkt, daß eine kleine Menge Kupfer in Lösung geht.

2. Halogenhaltige organische Verbindungen, insbesondere Kontaktinsektizide

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 247 633. Schädlingsbekämpfungsmittel, das sich hervorragend zur Bekämpfung von Acariden (Milben) eignet.

Durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



A und A' eine Hydroxylgruppe oder ein Halogenatom und Y und Z bei der Reaktion sich abspaltende Reste bedeuten.

HP 248 399. Milbenbekämpfungsmittel. Durch Umsetzung eines 4-Chlorbenzolsulfonsäurehalogenids mit einer Metallverbindung des N-Äthylacetamids und Verseifung des entstandenen 4-Chlorbenzolsulfon-N-äthyl-N-acetylamids.

HP 248 720. Verfahren zur Schädlingsbekämpfung, durch Verwendung von Diarylketonen der allgemeinen Formel $\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ar}'$, worin Ar einen mindestens in o-Stellung halogenierten Benzolrest und Ar' einen Arylrest bedeuten. Die verweideten Diketone zeigen besonders starke Giftwirkung gegen Insekten und deren Entwicklungsstadien.

HP 248 721. Zum Schutz von pflanzlichen Produkten gegen Schädlingsbefall geeignetes Packmaterial, das mit

kontaktinsektiziden Verbindungen der Formel $\text{X}_3\text{C}-\text{CH}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$,

worin X ein Halogen und Y und Z einwertige carbozyklische Reste bedeuten, imprägniert ist. Mit solchen Verbindungen imprägnierte Säcke eignen sich besonders zum Transport von Getreide, da sie letzteres gegen den Angriff von Insekten schützen und trotzdem luftdurchlässig sind.

HP 248 800. Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Milben. Durch Umsetzung einer Verbindung

der Formel $\text{Z}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{S}(\text{O})_n-\text{X}$ mit einer Verbindung

der Formel $\text{Y}-\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$, wobei X und Y bei der Reaktion

sich abspaltende Reste, n die Zahlen 0-2, Z ein Chloratom, R' Wasserstoff, einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder eine Acylgruppe und R'' Wasserstoff, einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest bedeuten.

HP 249 304. Kontaktinsektizide Mittel. Durch Umsetzung von fluorhaltigen organischen Verbindungen mit ersetzbarem Wasserstoffatom mit Chloral oder Bromal.

Zusatzpatente 252 054—56 zum HP 246 205. Halogenhaltige Insektizide. Durch Kondensation von Trichlor- oder Tribromacrolein oder deren reaktionsfähigen Derivaten, wie z. B. Pentachlorpropan, mit 1 oder 2 Molen von aromatischen Verbindungen, welche reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten.

ZP 252 057—62 zum HP 247 177. Hervorragende Milbenbekämpfungsmittel, bestehend aus 4-Chlorphenyläthern. Durch Behandlung von 1-(4'-Chlorphenoxy)-2,3-dioxypropan, das gegebenenfalls im Benzolkern noch weitere nicht salzbildende Substituenten enthält, mit Mitteln, die eine oder beide Hydroxylgruppen durch Chlor oder Brom ersetzen.

ZP 252 063—65 zum HP 247 178. Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere zur Milbenbekämpfung. Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an 3-Methyl-4-chlor-phenyl-epihydrinäther bzw. durch Anlagerung von Chlor an 2,4-Dichlorphenyl-allyläther.

ZP 250 799—802 zum HP 244 274. Trihalogenacrylsäureester, welche mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweisen und sich durch ihre Giftigkeit gegenüber Insekten und deren Entwicklungsstadien auszeichnen. Durch Umsetzung von Trihalogenacrylsäuren oder deren funktionellen Derivaten, wie Halogeniden, Anhydriden, Salzen, Estern, Nitrilen usw. mit entsprechenden Alkoholkomponenten oder funktionellen Derivaten derselben.

HP 250 287. Herstellung von insektiziden künstlichen faser- oder flächenförmigen Gebilden, indem man den zur Herstellung dieser Gebilde bestimmten Massen insektizide

Verbindungen der allgemeinen Formel
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ CH-C \\ \diagup \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} X \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ X \\ X \end{array}$$

worin R_1 und R_2 aromatische, keine salzbildende Substituenten tragende Reste und X Halogen (Chlor oder Brom) bedeuten, einverleibt und die so behandelten Massen zu faser- oder flächenförmigen Gebilden verarbeitet.

Koninklijke Industriele Maatschappij voorheen Noury & van der Lande N.V., Deventer (Niederlande):

HP 250 585. Verfahren zur Behandlung von lebendem pflanzlichem Material zur Beeinflussung seiner Lebensvorgänge, wobei man das pflanzliche Material der Einwirkung einer den Rest einer Phenoxyessigsäure, welche im Benzolring durch eine Alkylgruppe und ein Halogenatom substituiert ist, enthaltenden Verbindung aussetzt. Die verwendeten Substanzen haben sich als gute «Pflanzenwachsstoffe» erwiesen.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

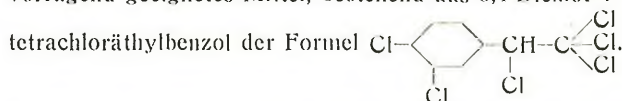
HP 251 119. Unkrautvertilgungsmittel, bestehend aus dem Calciumsalz der 2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure, das eine selektive herbizide Wirkung auf wachsende Pflanzen besitzt. Durch Umsetzung von 4-Chlor-o-kresol mit einer Monohalogenessigsäure in Gegenwart einer Alkalimetallverbindung und Ausfällung des Calciumsalzes.

Rasmus Chresten Severin Marius Rasmussen, Frederiksberg (Dänemark):

HP 247 938. Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, das gegenüber allen Arten von Insekten wirksam ist, selbst wenn diese neben einer Chitinbekleidung auch noch eine Wachsschicht tragen. Enthält ein Cellulosederivat und mindestens ein als Kontaktgiftstoff wirkendes Halogenderivat eines Kohlenwasserstoffes.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 251 120. Zur Bekämpfung tierischer Schädlinge hervorragend geeignetes Mittel, bestehend aus 3,4-Dichlor-1-



Durch Umsetzung von o-Dichlorbenzol mit Chloral und Ersetzung der OH-Gruppe im erhaltenen Carbinol durch Chlor.

HP 249 067. Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Motten, unter Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel $R-CO-CH=CHX$, worin R einen aromatischen Rest und X ein Halogenatom bedeutet.

HP 251 388. Überführung von Tetrahalogenäthylverbindungen der allgemeinen Formel $R-C \begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ Hal \end{array} \begin{array}{c} Hal \\ | \\ Hal \\ | \\ Hal \end{array}$, worin R

einen aromatischen Rest und Hal je ein Halogenatom bedeuten, in beständiger Form durch Unschädlichmachen der Begleitstoffe. Die genannten Halogenverbindungen wirken als Kontakt-, Fraß- oder Atemgifte auf Schädlinge tierischer Art.

3. Andere Mittel und Verfahren

Jean Mayor, Lausanne:

HP 251 064. Desinfizierendes Mittel für Kulturböden, enthaltend einen Aldehyd der Formel $C_nH_{2n}O$, der auf einem pulverförmigen Träger, z. B. Infusorienerde, fixiert ist.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 248 396. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, durch Verwendung von Spritzbrühen, die neben Schädlingsbekämpfungsmitteln härtbare Aminoplaste und Härtingbeschleuniger enthalten, wobei letztere in solchen Mengen und in solcher Beschaffenheit verwendet werden, daß einerseits keine Schädigung der Pflanzen und andererseits eine starke Erhöhung der Haftfestigkeit der Beläge eintritt.

J. Delpech & ses Fils, Toulouse, et Compagnie de Produits Chimiques Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Lyon:

HP 250 288. Mittel, das beim Verdünnen mit Wasser eine arsenikhaltige Brühe ergibt, die sich gut für insektizide Zwecke eignet. Durch innige Mischung von Arsenigsäureanhydrid mit Kalk.

Textilhilfsmittel, Veredlung von Faserstoffen

Öl- und Chemie-Werk AG., Hausen bei Brugg:

HP 252 999. Herstellung verbesserter Waschmittel, indem man den Waschmitteln die durch Umsetzung von Monochloressigsäure oder deren Alkalisalzen mit Alkalicellulose gewonnenen, neben den Alkalisalzen der Celluloseglykolsäure die wasserlöslichen Nebenprodukte der Umsetzung mindestens zum Teil enthaltenden Produkte zusetzt.

Heberlein & Co. AG., Wattwil:

HP 248 456. Herstellung haltbarer, nicht gelatinierender Celluloselösungen, indem man native oder regenerierte Cellulose in mindestens 20prozentiger Natronlauge, die Zinkoxyd gelöst enthält, in Gegenwart geringer Mengen von die Cellulose veräthernden Substanzen quillt und durch Verdünnen löst.

HP 249 341. Haltbares Produkt zum Transparentieren von Textilien, enthaltend verätherte Aminoharze in 20–70-prozentiger hochdisperser Verteilung.

J. R. Geigy AG., Basel:

ZP 248 681/2 zum HP 244 021. Mittel, die sich zum Wasserabstoßendmachen von Textilien eignen. Durch Umsetzung von höhermolekularen Kohlensäurederivaten mit Guanylharnstoff oder Biguanid und Behandlung des Kondensationsproduktes in saurem Medium mit einem Überschuß von Formaldehyd bis zur Bildung eines wasserlöslichen Produktes.

Mario Calosso, Turin:

HP 248 780. Verfahren, um aus tierischen, Pflanzen- oder Kunstfasern hergestellte Erzeugnisse gegen Säuren, Basen und andere feste, flüssige oder gasförmige Chemikalien, die diese Erzeugnisse angreifen, beständigzumachen, indem der zu behandelnde Gegenstand in eine aus Phenol, Formaldehyd, verdünnter Ätznatronlauge und Hexamethyltetramin hergestellte Kunstharzlösung eingetaucht wird.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 250 633. Trockenes Farbstoffpräparat aus schwerlöslichen, zum Färben der Wolle aus neutralem bis ameisensaurem Bade geeigneten Wollfarbstoffen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Harnstoff. Letzterer bewirkt eine größere Löslichkeit des Präparates.

ZP 249 001–04 zum HP 243 597. Herstellung von Amidderivaten, die sich als Netz- und Schaummittel eignen, indem man Amide von höheren Fettsäuren, die an mindestens einem Stickstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom aufweisen, mit Crotonaldehyd und Thioglykolsäure umsetzt und gegebenenfalls schweflige Säure an das erhaltene Kondensationsprodukt addiert.

ZP 249 005–07 zum HP 243 598. In Wasser stark schäumende, als Netzmittel geeignete Ammoniumverbindungen. Durch Umsetzung von quaternären Dioxalkylammoniumsalzen mit Capronsäure oder deren funktionellen Derivaten.

ZP 248 685–87 zum HP 244 048. Acylierte Polyglykolester, die sich z. B. zum Avivieren von Zellwolle eignen. Durch Umsetzung von höheren Fettsäuren mit Äthylendioxyd bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators.

ZP 248 683/4 zum HP 243 596. Herstellung von Textilhilfsstoffen, z. B. stark schäumenden Waschmitteln, indem man technisches Stearinsäuremonohydrazid mit Acetonsulfonsäure oder Benzaldehyddisulfonsäure kondensiert und das erhaltene Produkt reduziert.

HP 248 209. Herstellung eines Halbesters, der sich z. B. als sehr wirksames Weichmachungsmittel für Cellulosefasern eignet, durch Umsetzung von 1 Mol N-(β -Oxyäthyl)-stearinsäureamid mit 1 Mol Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid.

ZP 247 918/9 zum HP 237 621. Herstellung von Amidderivaten, deren Acetate gut schäumende Lösungen ergeben und als Textilhilfsstoffe geeignet sind, durch Umsetzung von Amidn höherer Fettsäuren mit Formaldehyd und Triäthanolamin oder einem Oxyäthyläther des letzteren.

ZP 247 920 zum HP 242 834. Stark schäumende, als Waschmittel geeignete sulfonierte Äther. Durch Umsetzung von 2 Mol 2-Chlormethylcymol mit 1 Mol der technischen 2,8-Dioxynaphthalinsulfonsäure-(6).

HP 248 208. Herstellung eines Produktes, dessen Natriumsalz sich zum Wasserabstoßendmachen von Textilien eignet. Durch Umsetzung des von der technischen Stearinsäure sich ableitenden N,N'-Di(chlormethyl)-N,N'-distearoylmethyldiamins mit Glykolsäure.

ZP 252 068–71 zum HP 246 668. Amidabkömmlinge, die sich z. B. als Waschmittel eignen. Durch Umsetzung von Amidn, die an mindestens einem Amidstickstoffatom ein Wasserstoffatom aufweisen, mit Natriumbisulfit und Aldehyden, die gegebenenfalls eine Sulfogruppe enthalten.

HP 249 633. Herstellung einer stickstoffhaltigen Verbindung, die sich z. B. als Waschmittel, Weichmachungsmittel und als Zusatz zu Farbbädern eignet, indem man einen acetalartigen zyklischen Äther des Bis-[α,β -dioxypopyl]-amins, in welchem Äther die beiden am gleichen Propylrest haftenden Sauerstoffatome dem gleichen heterozyklischen Ring angehören, mit einer den Acylrest der technischen Stearinsäure abgebenden Verbindung acyliert und anschließend den Äther verseift.

HP 252 133. Herstellung von Produkten, die z. B. zum Wasserabstoßendmachen von Textilien verwendbar sind, indem man Stearinsäureanilid mit Formaldehyd und Chlorwasserstoffgas behandelt und Thioharnstoff auf das erhaltene Produkt einwirken läßt.

HP 248 194. Herstellung eines härtbaren, vorzugsweise zur Fixierung von Pigmenten auf Faserstoffen geeigneten Emulsionsbindemittels, indem man eine Emulsion herstellt, die als äußere, wäßrige Phase eine Lösung, enthaltend mittels einer alkalischen Substanz aufgelöstes Säurecasein und eine mit Methylalkohol verätherte Methylolverbindung einer Substanz von Amid-Charakter, die mit Formaldehyd härtbare Amid-Formaldehydharze zu bilden vermag, und als ölige, innere Phase eine organische, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Flüssigkeit enthält, die zwischen 80 und 220° siedet.

HP 248 849. Bedrucken von Leder, indem man letzteres mit Emulsionen bedruckt, die als wässrige Phase eine formaldehydhaltige Alkalicaseinatlösung und als ölige Phase eine unter den angewandten Bedingungen indifferente, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit sowie Farbstoffe enthält, das so behandelte Leder trocknet, hierauf mit einer wässrigen Lösung behandelt, die Formaldehyd und eine gerbend wirkende Metallverbindung enthält, und schließlich von neuem trocknet.

Lever Brothers & Unilever Limited, Port Sunlight (Großbritannien):

HP 252 517. Reinigungsmittel für weiße Textilwaren, das außer mindestens einer reinigend wirkenden Komponente eine kleine Menge einer substantiven blaufluoreszierenden Substanz enthält, welche ein Derivat einer Diaminobenzoylaminostilbensulfonsäure oder eines Salzes derselben ist, welches Derivat durch Substitution mindestens eines der Wasserstoffatome in den beiden an die Endringe gebundenen NH_2 -Gruppen durch organische Reste, die keine direkt an einen aromatischen Kern gebundene NH_2 -Gruppen enthalten und die die Substanz nicht gegen Licht und Sauerstoff unbeständig machen, entsteht. Dieses Mittel gibt einen guten Weisseffekt, der durch Hypochlorite und ähnliche Bleichmittel nicht beeinträchtigt wird.

Frau Jenö Kornis geb. Katalin Despic, Budapest:

HP 251 101. Verdickungsmittel für in der Textilindustrie zu verwendende Druckfarben, bestehend ganz oder zum Teil aus Johannisbrotkernmehl.

Sprengstoffe, Zündwaren

Aktiebolaget Siefert & Fornander, Kalmar (Schweden):

HP 252 757. Zündhölzchen, dessen Zündkopf eine dünne Schutzhaut aus einem wachsartigen Stoff besitzt. Durch die Schutzhaut wird die Gefahr eines unbeabsichtigten Entzündens der Zündhölzchen wesentlich herabgesetzt.

American Cyanamid Company, New York:

HP 249 380. Explosivgemisch, das gegen autokatalytische Zersetzung beständig ist. Enthält Bleinitroamino-guanidin und ein wasserfreies Metallsalz, das Wasser und Ammoniak zu binden vermag (z. B. ein Sulfat oder Nitrat von Kupfer, Nickel oder Kobalt).

De Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelende voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerlen:

HP 250 378. Herstellung von Trinitrotoluol aus Toluol, indem man die Nitrierung kontinuierlich in mehr als 2, aber höchstens 5 Stufen durchführt, ausgehend von einer Mischsäure, welche freies SO_3 enthält, wobei das in jeder Stufe anfallende Nitrierungsprodukt von der Mischsäure abgetrennt wird, um sodann in der nächstfolgenden Stufe mit einer stärkeren Säure behandelt zu werden, dergestalt, daß frische Mischsäure in der höchsten Stufe verwendet wird und gebrauchte Säure von mindestens einer höheren Stufe, verstärkt durch Salpetersäure, in jeder niedrigeren Stufe verwendet wird: in jeder Stufe wird im Gleichstrom gearbeitet.

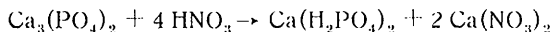
Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 248 483. Detonationssichere Zündkomposition, enthaltend ein feinverteiltes Gemisch von Kaliumnitrat, Bleimennig und Silicium. Eignet sich z. B. für Spreng- oder militärische Zwecke.

Düngemittel

De Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelende voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerlen:

ZP 249 796 zum HP 240 229. Herstellung von Monocalciumphosphat unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumnitrat aus Rohphosphat und Salpetersäure, bestehend aus einem Kreislaufverfahren, bei dem einer sauren Reaktionsflüssigkeit Rohphosphat und im Mittel eine derartige Menge Salpetersäure zugegeben wird, als etwa nach folgender Reaktionsgleichung:



zur Umsetzung des zugefügten Phosphats nötig ist, wobei zugleich dem Salpetersäureverbrauch durch Beimischungen des Phosphates Rechnung getragen wird und im Mittel die der zugefügten Menge Rohphosphat etwa entsprechenden Mengen Monocalciumphosphat und Calciumnitrat entfernt werden, worauf die Reaktionsflüssigkeit wieder in den Prozeß zurückgeführt wird.

HP 250 078. Verfahren zur Neutralisation einer sauren Phosphat enthaltenden Lösung oder Schmelze von Calciumnitrat mit Calciumoxyd oder -hydroxyd, indem die erforderliche Menge Calciumoxyd oder -hydroxyd vor ihrem Zusatz zur sauren Flüssigkeit in einer besonderen Menge Calciumnitratlösung oder -schmelze aufgelöst wird, die wenig oder keine Phosphationen enthält.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel:

HP 250 380. Herstellung wasserarmer Nitrophosphate in gekörnter Form durch Aufschluß von Rohphosphaten mit Salpetersäure ohne Zusätze, wobei vor oder während der Körnung gebildeter, aus der verdichteten und zerteilten Aufschlußmasse bestehender Staub zugeführt wird. Der Aufschluß wird mit solchen Säuremengen durchgeführt, daß die Aufschlußprodukte 80—85 % wasserlösliche Phosphorsäure, als P_2O_5 berechnet, enthalten. Die Zerteilung der Aufschlußprodukte erfolgt durch Pressen durch gelochte Platten, wobei weiche bis halbflüssige Produkte entstehen, und die darauffolgende Körnung wird unter

einer solchen Verdichtung der Massen durchgeführt, daß ein hartes, streu- und lagerfähiges Korn entsteht, welches ein Volungewicht von mindestens 1000 g pro Liter, bezogen auf gelagerte Körner von 2 mm Durchmesser, und eine Druckfestigkeit von mindestens 900 g/mm² aufweist.

HP 251 401. Herstellung von wasserarme Nitrophosphate enthaltenden Produkten in gekörnter, streu- und lagerfähiger Form durch Aufschluß von Rohphosphaten mit Salpetersäure und Zerteilung der Aufschlußmassen. Die durch Behandlung der Phosphate mit der Säure erhaltenen Aufschlußmassen werden unter Zuführung von gekühltem Staub, der durch Ausiebung des bei der Zerteilung anfallenden Korngemisches erhalten wurde, bis zur Verdichtung durchgeknetet und auf Temperaturen abgekühlt, welche unterhalb der Aufschlußtemperatur, jedoch noch über dem Erweichungspunkt liegen. Die so abgekühlten Massen werden der zerteilenden Behandlung unterworfen, wobei mindestens die Körnung unter weiterer Zugabe von gekühltem Staub erfolgt, so daß man ein Korngemisch erhält, in welchem der Anteil an Endkorn der gewünschten Größe praktisch gleich groß ist wie die Menge an frisch zugeführtem Aufschlußprodukt.

ZP 253 165 zum HP 231 902. Herstellung eines Mischdüngers in streufähiger, körniger Form, indem man eine heiße, konzentrierte und mit an Spurenelementen besonders reichen Gesteinsmehlen innigst vermischte Ammoniumnitrat-schmelze in zerteilter Form direkt in eine Körnungsvorrichtung einführt und in letzterer unter Zuführung von aus dem Endprodukt stammendem Fein- und Überkorn und unter Verdampfung des Wassers direkt in körnige Form überführt.

Photographie

Kodak (S. A.), Lausanne:

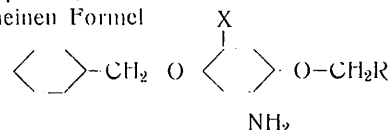
HP 251 893. Verfahren zur Herstellung einer Halogensilberemulsion von großer Empfindlichkeit (sogenannter Entwicklungsemulsion), indem man der Emulsion während ihrer Herstellung ein anorganisches Thiocyanat einverleibt. Die genannte Substanz erhöht die Empfindlichkeit der Emulsion beträchtlich, ohne eine Vergrößerung des Silberkorns zu bewirken.

Wilhelm Pleyer, Zürich:

HP 252 779. Herstellung polychromer Aufsichtsbilder, indem man von mehrfarbigen Objekten unter selektiver Auslese der einzelnen Farbenbezirke auf mindestens drei panchromatischen Platten oder Filmen unter Vorschaltung entsprechender Lichtfilter schwarzweiße Teilnegative herstellt, einen zweiseitig lichtempfindlichen Schichtträger zwischen zwei von den Teilnegativen belichtet, entwickelt und in ein Zweifarbandiapositiv überführt, die beiden Farbandiapositive richtig aufeinanderpaßt und auf einer weißen Unterlage befestigt.

Charles Bruning Company, Inc., New York:

HP 253 027. Lichtempfindliches Diazotypiematerial, das beim Entwickeln nicht «blutet» und daher sehr scharfe Bilder ergibt. Weist auf einem Träger eine Schicht auf, die ein lichtempfindliches Diazoniumderivat einer Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest und X ein organischer Carbonsäureamidrest, mit seinem Amidstickstoffatom an ein Benzolkohlenstoffatom gebunden, ist.

A. HALTER