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. König, 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. 4 · 1950

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

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

AUTORENVERZEICHNIS / TABLE DES AUTEURS

A

Abel, E. 145
Adams, R. 123
Ammann, H. 169

B

Bachmann, G.B. 123
Bailey, A.E. 266
Bayer, O. 94
Beyerle, K. 267
Biltz, H. 37
Biltz, W. 37
Bladergroen, W. 12
Boissonnas, R.A. 236
Bolle, P. 236
Booth, H.S. 95
Bouma, P.J. 221
Bragg, L. 238, 239
Briner, E. 36, 237
Burk, R.E. 122
Buser, W. 261

C

Carmen, P.C. 221
Cherbuliez, E. 36, 237
Chwala, A. 195, 219
Clusius, K. 143, 151, 260, 275
Cueilleron, J. 144

D

Dallwigk, E. 237
Danon, D. 238
Danon, M. 238
Deuschel, W. 262
Dushman, S. 96

E

Eggert, J. 169, 193
Elderfield, R.C. 241
Ercoli, N. 263

F

Faessler, A. 37
Feitknecht, W. 12, 142, 240, 261
Felber, N. 71
Fierz-David, H.E. 195
Fischer, F.G. 171
Flatt, R. 167
Flügel, W. 6
Frey-Wyssling, A. 238
Friedrich-Freska, H. 166

G

Gehret, J.P. 264
Gericke, S. 220
Giddey, Cl. 237
Goldstein, R.F. 220
Groth, W. 267
Gruber, W. 171
Grummit, O. 122
Guyer, A. 9

H

Hägg, G. 220
Hamilton, C.S. 123
Haenny, Ch. 264
Harteck, P. 267
Hartung, W.H. 66
Heise, M. 262
Hevesy, G. 96
Hitzig, F. 143
Hörler, A. 121, 145
Houwink, R. 12
Huber, K. 54
Hulstkamp, J. 35
Hultzsch, K. 266
Husmann, W. 267

I

Isler, O. 103

J

Jaag, E. 252
Jacobs, M.B. 123
Jander, G. 66
Jellinek, K. 221
Jellinek, P. 13
Jenkins, G.L. 66
Jensen, H. 267
Jolibois, P. 144

K

Kahn, F. 267
Kainer, F. 37, 220
Kaiser, H. 89
Kellenberger, E. 237, 238
Kirk, P.L. 267
Klement, O. 261
Kohlschütter, H.W. 171
Kortüm, G. 37
Kruyt, H.R. 13
Kuhn, H. 203

L

Langenbeck, W. 171
Lavine, I. 66, 267
Leber, J.P. 36
Lederer, E. 9
Lehmann, F.E. 238
Leu, K. 263
Löwe, F. 95
Lucas, H.J. 123

M

Mach, R.S. 64
Mann, F.G. 241
Mark, H. 266
Marrian, G.F. 167
Martin, D.R. 95
Matz, W. 221
Mayer-Kaupp, H. 171
Meyer, K.H. 36
Moiller, H. 284, 290
Moles, E. 167
Mollet, H. 143
Monnier, D. 36
Mörikofer, W. 260
Müller, F. 1, 83, 175
Müller, J. 63

N

Nachmansohn, D. 122
Naves, Y.-R. 227
Neuburg, E. 95
Niggli, P. 95
Nitschmann, H. 236
Nydegger, O. 288

P

Pascault, A. 240
Patterson, A.M. 267
Percival, E.G.V. 241
Plattner, Pl.A. 260
Polya, G. 171
Posternak, Th. 142
Pressmann, D. 123
Přibil, R. 160
Pringsheim, P. 66

R

Reichenbach, H. 124
Reichstein, T. 21, 47, 64
Riemschneider, R. 221
Riesenfeld, E. 266
Ritchie, P.D. 13
Römpp, H. 266
Rusconi, Y. 36

S

Saunders, K.H. 95
Scartazzini, H. 144
Schaad, E. 233
Schäfer, Kl. 171
Scharrer, K. 266
Schenk, P. 142
Schenkel, H. 137
Schmid, H. 144
Schopfer, W.H. 142
Schumacher, E. 143
Schwarzenbach, G. 142
Schweizer, Ch. 252
Signer, R. 142, 238
Skaupy, F. 267
Spreter, V. 36
Stieger, A. 12
Stoll, M. 236
Storsand, B. 75
Straumann, M. 13
Studer, H. 26
Sulzberger, R. 233

T

Thiele, H. 267
Tschappat, Ch. 264

U

Uber, Fr. M. 123
Urech, P. 233

V

Verwey, E.J.W. 266
Verzar, F. 64
Viscontini, M. 11
Vogel, H. 13

W

Waldschmidt-Leitz, E. 123
Warf, J.C. 142
Weese, H. 264
Wegmann, L. 26
Weissberger, A. 37
Wenger, P.E. 36
Wieland, K. 262
Wiss, O. 127
Wolf, K.L. 12
Wuest, H.M. 263
Wunderly, Ch. 154

Y

Yagoda, H. 13

Z

Ziegler, K. 10
Zimmermann, O.P. 66, 267

SACHVERZEICHNIS / TABLE DES MATIÈRES

B = Buchbesprechungen / V = Vortragsreferate / Z = Zeitschriftenreferate

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

A

Abbreviations, Scientific and Technical –, B 267
Abgase, Z 15
Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer, V 121, 145
Abwassertechnischen Vereinigung Deutschlands, Die Tagung der – – – in Stuttgart 1949, V 121, 145
Acetylenruß, Bemerkungen zum Aufsatz: – von J. Wotschike und E. Paasch, Z 67
Acide phosphorique, Le rôle physiologique de l'– – et de ses esters dans le règne animal et végétal, V 11
Acides aminés, Chromatographie d'– – sur papier, V 236
Acroleins, Synthese und Umwandlungsprodukte des –, Z 196
Acrylnitril, Rasche qualitative Methode zum Nachweis von –, Z 221
AlCl-Radikale im homogenen und heterogenen Gleichgewicht, V 262
Alcoolisme chronique, Le traitement biologique de l'– – par l'apomorphine, Z 244
Alcools usuels, Situation actuelle de la synthèse industrielle des – –, Z 96
Alkaliionen, Ein Schnellverfahren zur Trennung von –, V 261
Allergene, Verbindungen mit Chinonstruktur als – und krebserregende Substanzen, Z 269
Allgemeine anorganische Industrien, Z 14, 38, 67, 147, 196, 241, 268
– chemische Technik, Z 14, 38, 125
– organische Industrien, Z 39, 96, 148, 196, 243
– und physikalische Chemie, B 12
Alpenföhns, Zur Meteorologie und Meteorobiologie des –, V 260
Aluminium-Elektrolyse, Über die –, Z 260
Aluminiumknetlegierungen, Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in –, Z 124
Aluminiumlegierungen hoher Festigkeit, Zur Entwicklung von – – –, Z 148
Aluminiumpulver, Eigenschaften von warmgepreßten Sinterkörpern aus –, Z 242
Aluminiums, Beitrag zur Kenntnis der Elektrometallurgie des –, Z 242
Aluminiumüberzüge auf Stahl, Z 242
Aminosäuremischungen, Fraktionierung von – mit Dialysierkolonnen, V 142
Ammoniakwasser, Verwendung von – als Stickstoffdünger, Z 149
Amylopectine, L'état de l'– en solution, V 36
Analysen, Ausführung quantitativer –, B 37
Analytical Chemistry, The – – of Industrial Poisons, Hazards, and Solvents, B 123
Analytische Chemie, Z 14, 124, 221
Analytischen Chemie, Die theoretischen Grundlagen der – –, B 220
Anämie, Heilt Folsäure –? Z 199
Anorganischen Chemie, Lehrbuch der – –, B 266
Antiarthritisches Heilmittel, Z 244
Antihistaminika, Z 15
Antihistaminsubstanz Synopen (Geigy), Klinische Untersuchungen mit der – – –, Z 98
Appreturmittel, Technische Anwendung flammenverhindernder –, Z 197
Arbeitsmedizin, Spezialhefte der «Ärztlichen Monatshefte», B 123
Aromatic Diazo-Compounds, The – – and their Technical Applications, B 95
Aromatischer Verbindungen, Oxydation – – in Gegenwart von Bromwasserstoff, Z 97
Arsentrichlorid, Die durch Kupfer (I)-chlorid katalysierte Kondensation von – mit Acetylen, Z 39
–, Die durch Mercurichlorid katalysierte Kondensation von – mit Acetylen, Z 39
Arthritisbekämpfung zu niedrigem Preis, Z 244
Arthritis, Neue Heilmittel gegen –, Z 98
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe, Z 15, 98, 197, 244, 269
–, Radioaktive –, Z 197
Arzneipflanzen, Die Erforschung der Wirkstoffe von –, Z 16
Association des Chimistes de Genève, V 9, 35, 167, 236
Äthan, Oxydation von – und verwandten Verbindungen in Gegenwart von Bromwasserstoff, Z 97
Äthoxylin-Harze. Eine neue Gruppe von Kunstharzen für Klebverbindungen, für Überzüge und für Formstücke, Z 245
Äthylalkohol, Entwässern von – durch fraktionierte Flüssigkeitsextraktion, Z 270
Äthylens, Über die Polymerisation des –, Z 200
Atmosphärische Verunreinigungen, Tagung über – – und deren Beseitigung, Z 38
Atom, Das – ... endlich verständlich, B 267
Atomischer Prozesse, Das Studium – – mit der photographischen Platte, Z 268
Auxine und Nucleinsäuren, Z 99
Azulenkern, Direkte Substitution am –, V 260

B

Backhousia anisata Vickery, Note sur l'huile essentielle de – – et sur la présence d'anéthole, Z 270
Bakterien, Innenstruktur von –, V 237
Bakterizidie, Auswertung der –, Z 124
Barium-Kalium-Chromat-Pigment, Z 39
Basen (organischen), Die Titration von – – in Dioxan, Z 222
Baumwollgeweben, Behandeln von – mit schimmelpilztötenden Mitteln, Z 15
Bauxit, Beitrag zum kontinuierlichen Aufschluß von –, Z 268
Bauxitsorten, Über moderne Verfahren zum Aufschließen von SiO_2-reichen –, Z 242
Benzin, Synthetisches – aus Naturgas, Z 97
Benzins, Umlagerung der Kohlenwasserstoffmoleküle des – unter Einwirkung eines Platinkatalysators, Z 243
Biochemische Vereinigung Bern, V 166, 264
Biophysical Research Methods, B 123
Birnenkonserven, Behandlung von – mit Ascorbinsäure, Z 17
Blutegeln, Untersuchungen über antibiotische Wirkungen von –, Blutegelbakterien und deren keimfreiem Filtrat, Z 98
Blutersatzmittel, Chemie und Klinik der –, V 264
Böden, Einfluß von Ruß auf die Eigenschaften von –, Z 200
Bodenschädlingen, Neue Erfahrungen in der Bekämpfung von –, Z 245
Boron Trifluoride and its Derivatives, B 95
Bradosol, Bakterizide Wirkung und Pharmokologie von –, eines neuen invertseifenartigen Desinfektionsmittels, Z 99
Bücherbesprechungen, 12, 37, 66, 95, 122, 171, 220, 241, 266

C

Calciumaluminathydrate, Über den Bau der plättchenförmigen –, V 261
Calpatyl, ein p-Aminobenzoesäure- und Hesperidinpräparat bei internen Erkrankungen, Z 244
β-Carotins. Synthese von Carotinoiden II. Totalsynthese des –, Z 269
Cellulose, Die Elektronenmikroskopie der –, Z 268
Cellulosematerialien, Ein neues Verfahren zum dauerhaften Schwerverbrennbarmachen von –, Z 197
Cellulosenitraten, Über die Stabilisierung von –, Z 97

Cellulosephosphaten, Herstellung und Eigenschaften von –, Z 197
Chemie-Ingenieur. Der «Chemical Engineer» in der amerikanischen Textilindustrie, 6
–, Einige Gedanken zum Thema, 137
Chemie-Lexikon, B 266
Chemiewirtschaft, Die – der österreichisch-ungarischen Monarchie im Vergleich zu jener des heutigen Österreichs, mit Rückblick, Ausblick und Planung, Z 219
Chemiker, Der – I, B 12
Chemiker-Coloristen, Schweizer Verein der –, V 63
Chemische Gesellschaft, Basler – –, V 94
– –, Berner – –, V 195, 240
, Schweizerische – –, V 142, 260
– Zürich, V 9, 94, 195
– Industrie, Die – – der Schweiz und ihre Nebenprodukte, B 221
Chemischen Forschung, Fortschritte der – –, B 171
Chlor-Alkali-Industrie, Die – in den Vereinigten Staaten, Z 38
β-Chlorbutadiens, Über den Einfluß von β-Chlorbutadien-Peroxyd auf die Polymerisation des –, Z 199
Chlorwasserstoffgas, Synthese und Gewinnung von –, V 147
Chromatographie de dérivés des terpènes. 1re partie. Esters colorés d'alcools terpéniques, Z 270. IIe partie. Phénylazo-phényluréthannes d'alcools térpeniques, Z 270
Chromatographische Adsorption, Anorganische – –, Z 125
Chromophorbegriff, Wandel im –, 284
Chronik, 8, 34, 62, 87, 118, 137, 188, 258, 293
Colloid Chemistry, Frontiers in – –, B 122
– Science, Advances in – –, B 266
– – II. Reversible Systems, B 13
Constituants terpéniques, Sur quelques progrès récents de la chimie des – – des huiles essentielles, 227
Coprantinfarbstoffe, Wesen und Entstehung der –, Z 15
Coprosma foetidissima, L'odeur de – –, Z 270
Cortico-surrénale, Fonction sexuelle de la – –, V 64
Cortison, Z 16
Couleurs, Les – et leur perception visuelle, B 221

D

DDT, Übergang von – aus damit imprägnierten Säcken in Lebensmittel, Z 99
Dehydrierungsreaktionen, Verwendung von aktiviertem Bauxit für – in der organischen Chemie, Z 125
Delanium, die neue Kohlenstofform, Z 196
Desinfektionsmittels, Bakteriologische Beurteilung eines neuen – aus der Reihe der quarternären Ammoniumverbindungen (Bradosol), Z 98
Diagrammes moléculaires, Sur quelques difficultés rencontrées dans l'établissement des – – par la méthode «Valence-Bond», V 261
Dichloräthylbenzol, Bestimmung des Sättigungsgrades in dehydriertem – unter Anwendung von Quecksilberacetat, Z 221
Dictionary, A German-English – for Chemists, B 267
Diglykolsäure, Z 97
Diphenolen, Fungizide Wirkung von –, Z 40
Diphenylchlorarsin, Die Herstellung von – und Diphenylcyanarsin, Z 39
Dramamin, eine Neuerung in der Verhütung von Reisekrankheiten, Z 198
Düngemittel, Analytische Chemie der –, B 220

E

Effluve, L'action chimique de l'– en rapport avec sa nature déterminée par des mesures oscillographiques, V 36
Egressin, Klinische Prüfung des –, Z 269
Eidgenössische Technische Hochschule, Photographisches Institut, V 169
– – –, Robert-Gnehm-Vortrag, V 219, 240
Eiweißkörper, Chemie der –, B 123
Elektrizität in der chemischen Industrie, 71
Elektrochemie, Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen –, II: 1; III: Galvanische Stromerzeugung in Primär- und Sekundärelementen, 83, 175
Elektronenmikroskop, Das – im Dienste der chemischen Forschung, 26
Elektronenmikroskopie, Schweizerische Arbeitsgruppen für –, V 237
Eleutherols, Über die Konstitution des –, V 144
Emulgierungsmittel, Wasserlösliche Celluloseester als –, Z 149
Energiequellen für die chemische Industrie, 71
Engineering Materials, Chemical Constitution and Properties of – –, B 221
Entsäuerung von Milch durch elektrolytische Behandlung, Z 149
Entschlichtungsmitteln, Die praktische Bedeutung der enzym chemischen Eigenschaften von enzymatischen –, Z 148
Epoxydes hydroaromatiques, Synthèses d'– –, V 236
Equilibres hétérogènes, Contribution à l'étude des – –, V 167
Erdöl, Symposium über im – vorkommende Schwefelverbindungen, Z 97
Erkältungen, Bekämpfung von – durch Antihistamine, Z 198
Esteri etilfosforici come insetticidi: vecchi e nuovi metodi di preparazione, Z 99
Esters, Sur la formation directe des – et leur transformation, V 36

F

Fabrikinspektoren, Berichte der eidgenössischen – und des Arbeitsarztes des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit über ihre Amtstätigkeit in den Jahren 1947 und 1948, B 66
Farben, Lacke und Firnisse, Technisches Komitee –, Internationale Organisation für die Normung, V 265
Farben- und Lackfabrikation, Z 38
Farbstoffe, Lichtabsorption organischer –, 203
Farbstoffen, Beziehungen zwischen den anorganischen und organischen –, V 195
Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie, Z 15, 40, 98, 148, 196, 243, 268
Fats, Melting and Solidification of –, B 266
Fer électrolytique, Z 39
Fetten, Chemikalien aus –, Z 148
Fette, Öle, Seifen und synthetischen Wasch-, Netz- und Dispergiermittel, Neuerungen auf dem Gebiete der Industrie der –, 252
Flotation, Grundlagen und Probleme der –, V 9
Fluorescence and Phosphorescence, B 66
Fluor vaginalis, Zur Therapie des entzündlichen – –, Z 198

G

$GaCl_3$ und $GaBr_3$, Gewinnung von – – – aus dem Metall und Metallhalogeniden, V 143
Gärungsindustrie, Die Rohstoffe der –, B 13
Gasdichtemessungen mit der Schwebewaage, V 143
Gaszentrifugen, Über –, B 267
Genfer Nomenklatur, Die – – in Chiffern und Vorschläge für ihre Erweiterung auf Ringverbindungen, V 171
Glänzung der Metalle, Betrachtungen zur anodischen – – –, 54
Grundoperationen, Literaturberichte über –, Z 125

H

Händedesinfektion und präoperative Hautdesinfektion mit dem neuen Desinfektionsmittel Bradosol Ciba, Z 99
Heparindepotpräparates, Über die Wirkungsdauer eines – im Tierversuch, Z 269
Herz-Extraktes «Recosen», Klinisch-experimentelle Untersuchungen über die Herzwirkung des – –, Z 199
Heterocyclic Compounds, B 241
– Derivates, The – – of Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth, and Silicon, B 241
Hexachlorcyclohexan, Die Analyse von Mischungen der Stereoisomere von – vermittels der Infrarotspektroskopie, Z 124
α-hexachlorcyclohexane, Surcharge lipidique de l'organisme dans l'intoxication du chien par le –, Z 269
Hochfrequenzgeneratoren in der Metallindustrie, Z 147
Holzcellulosen, Über Lockerstellen in oxydativ und hydrolytisch abgebauten –, Z 98
Holzverzuckerungsindustrie, Über den heutigen Stand der –, Z 100
Hormon Research, Recent Trends in – –, V 167
Huiles essentielles de la flore du Queensland, Z 270
Hydroxy-acétal, Scission inattendue d'un –, V 35

I

Indeno- (2', 1': 2, 3) fluoren, Über die Synthese von –, V 262
Indicators, Radioactive –, B 96
Induktionsofen, Der – zum Schmelzen von Aluminium, Z 196

Initial- und Brisanzsprengstoffe, Messung der elektrostatischen Aufladung und Zündempfindlichkeit verschiedener – – –, Z 38
Ionenaustauscher, Die verfahrensmäßige Anwendung von –, Z 38
Irones, Structures et synthèse des –, Z 17
Isochinolin als Reagens in der anorganischen Analyse, Z 14
Isotope, Die Trennung der – und ihre **Verwendung in der Forschung,** V 260
Isotopenanreicherung durch Austauschreaktionen, 275

J

Jod aus Erdölbohrwässern, Z 14

K

Katalysatoren, Die organischen – und ihre **Beziehung zu den Fermenten,** B 171
Kautschukderivate, Teilweise chlorierte –, Z 199
Kautschuk und Kunststoffe, Z 41, 99, 199, 245, 270
Klinischen Chemie, Von neuen Methoden **der – –,** 154
Kohlenstoffachtringe, Raumisomerie ungesättigter –, V 10
Kohlenwasserstoffe, Chlorierung gesättigter –, Z 97
Kohlenwasserstoffen, Oxydation von – in Gegenwart von Bromwasserstoff, Z 97
Kohlenwasserstoff-Synthese, Die – nach FISCHER-TROPSCH, B 220
Kolloidchemie, Kurzes Lehrbuch der –, B 13
–, Praktikum der –, B 267
Komplexone in der gravimetrischen Analyse, 160
Kontaktharze, Z 41
Kontakt-Insektizide, Zur Kenntnis der – II, B 221
Korrigenda, 20, 46, 70
Krebskrankheit, Chemie und Arzneiform der Medikamente zur Bekämpfung der –, Z 15
Kugelgraphit-Gußeisen, Z 147
Kulturpflanzen, Der Einfluß einer «Keimlingsdüngung» auf den osmotischen Wert einiger –, Z 245
Kunststoff, Ein neuer – für extreme Temperaturverhältnisse, Z 245
Kunststoffe, Neuartige hochelastische –, V 94
Küpenfarben, Grundlagenforschung und Praxis im Bereich der –, V 63
Küpensäureverfahrens, Kritik und Praxis des –, Z 243
Kupfereinkristallflächen, Zum Mechanismus **der Oxydation von –,** V 263
Kupferhydrid, Über –, insbesondere die Kinetik der Zersetzung, V 142
Kupfer und Quecksilber, Eine neue Makro- und Mikromethode zur Bestimmung von – –, Z 222

L

Lab, Das – und seine Wirkung auf das Casein **der Milch,** V 236
Laboratory Equipment, Chemical Engineering – –, B 66
Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene, Z 17, 99, 149, 200, 245, 270
Lävulosetherapie, Z 244
Lederbehandlung, Neueste Fortschritte auf dem Gebiet der –, Z 17
Leichtmetallegierungen, Schnellerkennung von –, Z 124
Lizenzvertrag, Der – und die internationale Patentverwertung, B 95
Lösungsmitteln, Die Chemie in wasserlöslichen –, B 66

M

Magnésium, Un dosage polarographique du –, V 36
Magnetochimie, La – et les problèmes de structure, V 240
Maladies nerveuses, Infusions intraveineuses **d'histamine dans les – –,** Z 98
Malaria, Neueres über Biologie und Chemotherapie der –, Z 17
Mammifères, Chimie et biochimie de quelques excrétions et sécrétions de –, V 9
Mannit und Sorbit, Technischer – – –, Z 39
Medizinisch-Biologische Gesellschaft, Schweizerische – –, V 64
Meningitis tuberculosa, Resultate der kombinierten **Behandlung der – – mit Streptomycin** und p-Aminosalicylsäure (PAS) im Vergleich zur Behandlung mit Streptomycin allein, Z 244
Metabolism and Function, B 122
Metallionen, Maßanalytische Bestimmung einer Reihe von – durch Phosphattitration, Z 14
Metallisch-keramische Gemische, Z 241
Metallkeramik, B 267
Metallkomplexe mit Polyaminen, V 142
Metallurgie, Z 14, 39, 96, 147, 241, 268
Metal Structure, A Bubble Model of – –, **V 238**
Méthode de séparation, Sur une – – – par électrolyse à haute tension, V 144
Methylmethacrylat aus Methylalkohol, Z 243
Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 34, 63, 89, 119, 139, 163, 190, 219, 235, 259
Munitionsindustrie, Technische Fortschritte der – während des Zweiten Weltkrieges, Z 268

N

Na-Monochromat, Prüfung einer neuen technischen Methode zur Überführung von – in Na-Dichromat, 288
α-naphtylamine-4-sulfonate de sodium, Etude **expérimentale d'un nouvel hémostatique: – – –,** Z 269
Natrium und Kalium, Bestimmung von – – – **unter Verwendung von Ionenaustauschern,** Z 222
Naturforschende Gesellschaft Bern und Berner Chemische Gesellschaft, V 236
– – Zürich, V 11
– –, Schweizerische – –, V 260
Naturwissenschaften, ABC der – und Technik, B 13
–, Probleme der –, B 95
Nebennierenrinden-Hormone, Chemie der –, 21, 47
Nebennierenrindenhormone, Steroide Sapogenine **als Ausgangsprodukte für –,** Z 16
–, Stoffwechselwirkungen der –, V 64
Nervs, Die Anwendung eines neuen Mikrotoms **auf das Studium des –,** V 238
Normung, Internationale Organisation für die –, V 265
Nylongeweben, Veredelung von – in den **USA,** Z 196

O

Operculatia aspera, Odeur de – –, Z 270
Optische Messungen des Chemikers und des **Mediziners,** B 95
Organic Chemistry, B 123
– –, Physical Methods of – –, B 37
– –, Principles and Practice in – –, B 123
– **Medicinal Products, The Chemistry of** – – –, B 66
– Reactions, B 123
– **Syntheses,** B 123
«Oxo»-Verfahren, Das –, Z 243
Oxydbestimmung, Betriebsmethode zur – in **Hütten-, Umschmelz-Aluminium und Raffinal,** Z 233
«Oxyl»-Verfahren, Das –, Z 243
Ozone, L'action de l'– sur les aldéhydes comportant une double liaison éthylénique, V 237

P

Papain wird zu einem bedeutenden Ausfuhrartikel Ostafrikas, Z 244
Papierchromatographie der Edelmetalle, Z 125
Papierstoffbereitung, Über die amerikanischen Anschauungen der –, Z 40
Papier-Verteilungschromatographie **organischer Anionen,** Z 222
Parfümeurs, Praktikum des modernen –, B 13
Patente, Neue Schweizer –, 18, 41, 69, 100, 126, 150, 172, 202, 224, 247, 272, 297
Patulin, Die Wirkung von – auf das myelo- **und lymphopoetische System der Maus,** Z 98
Patulins, Die Struktur des –, Z 244
Pentacrythrit, Über – und seine großtechnische Darstellung, Z 39
Petroleum Chemicals Industry, The – – –, B 220
Pflanzenschutz und Viruskrankheiten, Neuere Forschungen über – – –, B 171
Phenolgewinnung durch direkte Oxydation **von Benzol,** Z 243
Phenolharze, Chemie der –, B 266
4-Phenylpiperidin-4-alkylketone, Über eine **Synthese morphinähnlich wirkender – und** verwandter Verbindungen, Z 16
Phloroglucin aus Trinitrotoluol, Z 197
Phosphatierung, Theorie der –, Z 14
Phosphor, Oxydation von – mit Dampf, Z 268
Photographie, Neue Ergebnisse der –, V 193
Photographische Konferenz, Referat über die – – in Bristol, V 169

Physikalische Chemie in Medizin und Biologie, B 12
– Gesellschaft Zürich, V 193, 239
Plastics, A Chemistry of – and High Polymers, B 13
Poids moléculaires et atomiques, Revision des – par voie physico-chimique, notamment par la méthode des densités limites, V 167
Polyester-Kunststoffe, Fortschritte auf dem Gebiete der –, Z 199
Polygalacturonsäuremethylester, Über das Geliervermögen von –, Z 271
Polymerisation, Die Beschleunigung der – ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redoxsystemen, Z 99
Polymer Technology, Fundamentals of Synthetic – –, B 12
Polystyrolabdruckverfahren, Das –, angewendet auf Cellulosefasern, V 238
Polyvinylalkohole, B 37
Poudres d'aluminium et de magnésium, Combustion des – dans l'oxygène, V 144
Preßteilen aus Aluminiumpulver, Gestaltung in der Pulvermetallurgie zur Herstellung von – – –, Z 242
Provitamin D, Ein neues –: das $\Delta^{5,7}$-Norcholestadien-3β-ol, Z 16
Pyramidon-Pyrazilidin-Therapie, Parenterale – von Rheumatismus und Infektion mittels «Irgapyrin», Z 198

Q

Quantenmechanik, Philosophische Grundlagen der –, B 124

R

Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions, B 13
Redox-Reaktionen, Über den Mechanismus von – mit Sauerstoffsäuren als Partner, V 145
Referate, Z 14, 38, 67, 96, 124, 147, 196, 221, 241, 268
REICHSTEIN, TADEUS, Nobelpreisträger für Physiologie und Medizin, 251
Relativitätstheorie, Weltsystem, Weltäther und die –, B 221
Rheuma und Gicht, Kampf gegen – – –, Z 16
α-Rhodano-thiophène, Sur l'–, V 237
Rohzuckerraffination mittels Lösungsmittel, Z 17
Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung, V 37
Rostschutzanstriche für Metalle, Z 96
Rostschutz- und Rostumwandlungsverfahren, Neuartige Korrosionsbekämpfung beim Eisen durch – – –, Z 15

S

Salicylamid, Klinische Erfahrungen mit –, Z 198
Samica, ein neuer Mica-Isolierstoff für die Elektrotechnik, Z 241
Saran, das Ausgangsmaterial, seine Ausrüstung und Verwendung, Z 149
Sauerstoff, Entfernung von in Wasser gelöstem –, Z 67
Schmierfette für extreme Temperaturen, Z 99
Schmierölzusätze, Neuzeitliche –, Z 148
Schule des Denkens, B 171
Schutzanstriche auf Erdölbasis, Z 97
Schweizerisch-Britische Gesellschaft, V 167, 238
Seidenfibroins, Über den Feinbau des –, Z 98
Seifen, Neuere Erkenntnisse über Seifen und seifenartige Stoffe, V 195
Sikkativseifen, Herstellung von –, Z 38
Silikose, Neue Erkenntnisse über – und ihre Behandlung, Z 14
Solfuro di carbonio, Ottenimento di – – – da metano e zolfo, Z 67
Spektralanalyse, Erfahrungen mit der routinemäßigen – von niedriglegierten Stählen, V 237
–, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für –, V 89, 237
Spektrochemischer Lichtquellen, Physik und Technik – –, V 89
Spektrophotometrischen Analyse, Eine neue Methode der quantitativen – – im Infrarot, Z 14
Steroidhormone, Zwei neue – mit antiarthritischer Wirkung, Z 199
Stickstoffisotops, Reindarstellung des schweren – $^{15}N_2$ im Trennrohr, V 143
Structural Carbohydrate Chemistry, B 241
Strukturabwandlungen bei Kristallverbindungen höherer Ordnung, erläutert am Beispiel der Hydroxysalze, V 240
Superpolyamide, Einige neuere Erkenntnisse über das Färben der –, Z 40

T

Taoryl, ein neues hustenstillendes Mittel, Z 244
Terramycin bei venerischen Krankheiten, Z 269
–, ein neues Antibiotikum, Z 269
Terpènes, Densités et indices de réfraction des –, Z 270
Terylen, Über die färberischen Eigenschaften von –, Z 149
Tetraäthylammoniumbromid gegen arthritische Schmerzen, Z 244
Tetranitromethan, Z 39
Textilien, Die relative Wirksamkeit von Bitumen als verrottungsverhütendes Mittel für –, Z 243
Theoretische Chemie, B 12
Thermodynamik, Einführung in die chemische –, B 37
Tierernährungslehre, Die biochemischen Grundlagen der –, B 266
Titanatkeramik für elektromechanische Zwecke, Z 147
Titan in Porzellanemaillen, Z 147
–, Korrosionswiderstandsfähigkeit von technisch reinem –, Z 96
Titanreicher Legierungen, Fabrikation – –, Z 147
Titantetrajodid, Z 242
Titanverbindungen, Organische –, Z 148
Titan, Verwendungsmöglichkeiten für metallisches –, Z 96
Tonerde, Das Turmaufschlußverfahren von Bauxit zur Herstellung von –, Z 242
Treibstoffe, Korrosionsverhindernde –, Z 97
Trichloräthylidenketone, Bakteriostatisch wirksame –, Z 269
Tuberkulosebekämpfung mit Thiosemicarbazonen, Z 198
Tuberkulose, Erfahrungen mit der p-Aminosalicylsäure-Therapie der –, Z 244

U

Ultramicroanalysis, Quantitative –, B 267
Ultraschall, 290
Unkraut, Chemische Bekämpfung von – in Obstgärten und Weinbergen, Z 245
Uvitex RS, ein Mittel zur Erzielung eines verbesserten Weiß auf Papier, Z 15

V

Vacuum Technique, Scientific Foundations of – –, B 96
Vanadio, Il –, sottoprodotto da scorie, ceneri, residui, Z 39
Verbindungen mit gerader Kette, Oxydation **von – in Gegenwart von Bromwasserstoff**, Z 97
Verbindungen mit Seitenketten, Oxydation von – – – in Gegenwart von Bromwasserstoff, Z 97
Verfahrenstechnik, Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der –, B 221
Versammlungen, Kongresse, 9, 35, 63, 89, 121, 142, 193, 219, 236, 260
Viburnitol, Sur le –, V 142
Vicara, eine neue Textilfaser aus Zein, Z 15
Virusstoffe, Über –, V 166
Viscoseseide, Eine elektronenmikroskopische Studie über die Struktur der –, Z 244
Vitamin A, Activity and Biological Behavior of Synthetic – –, V 263
– –, Die Chemie des – –, 103
– A-haltigen Ölen, Die Alkaliraffination von – –, Z 245
– B_{12}, Z 16, 98
– B_{12}, Antihistamin-Wirkung von – –, Z 244
– –, Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von – –, Z 269
– **B_{12a} und Vitamin B_{12b}**, Z 198
– E, Neuere Übersicht über – –, Z 198
Vitaminbestimmungsmethoden, Übersicht über die gebräuchlichen –, 127
«Vulcollan», Über neuartige hochelastische Stoffe –, Z 199
Vulkanisation von Kautschuk, Verwendung von Oxydationsmitteln bei der – – –, Z 270

W

Wasser, Der Stand der Fluorbehandlung von – im Jahre 1949, Z 200
–, Vom –, B 267
Wasserstoff, Bestimmung von –. Eine universelle gasometrische Mikromethode, Z 14
Wasserstoffherstellung, Die elektrolytische – in der Industrie, 75
Wasserstoffsuperoxyd, Hundertprozentiges –, Z 196
Wasserstoffverbrennung, Die Verwendung von Deuterium und «Flammenfärbern»

zur Aufklärung des Mechanismus der – in der Nähe der unteren Zündgrenze, 151
Weinsäure, Einige neue Reaktionen auf – zur Differenzierung zwischen Zitronen- und Oxalsäure, Z 222
Werkstoffe, Fortschrittsberichte über – für die chemische Industrie, Z 38
Wirkstoff, Antirachitischer –, Z 98
Wirtschaft, 17, 67, 125, 149, 171, 200, 222, 245, 271, 293
Wolle, Das Färben von – mit Indigosolen nach einem neuen Kurzfärbe-Verfahren, Z 197
–, Mineralische – aus Gesteinsprodukten, Z 197
–, Schutz von – gegen Insekten durch Mitin FF und DDT, Z 15

X

X-Ray Crystallography in the Cavendish Laboratory, V 239
Xylocain. Klinische Versuche mit einem neuen Lokalanästhetikum, Z 199

Y

Yuccaanbau und Yuccafaser, Z 269

Z

Zahnpflege, Wandlungen der –, Z 99
Zement, das Produkt und seine Fabrikation, Z 241
Zinc, Potentiels critiq es de dépôt du – aux grandes dilutions, V 264
Zink als Konstruktionsmaterial, Z 242
Zirkonsalze als wasserabstoßende Mittel für Gewebe, Z 243
Zuckerrübensäften, Entfärben von – durch synthetische Harze, Z 99
Zuckerrübensaft, Entfernen von Stickstoffverbindungen durch Ionenaustauschbehandlung von –, Z 99
Zytoplasma, Globuläre Partikel im tierischen –, V 238

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 1 1950 PAG. 1—20

Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie (II)

Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Domat / Ems

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Holzverzuckerungs-AG.

(Schluß*)

Nichtmetallische Elektrolyse im Schmelzfluß

Eine der interessantesten und zukunftsreichen Entwicklungen ist die Gewinnung des Fluors. Dieses elektropositivste Element — sein Normalpotential beträgt + 2,85 V gegenüber 1,36 V beim Chlor — wurde vor dem Kriege nur in kleinsten Mengen im Laboratorium zu sehr hohen Preisen hergestellt. Heute produzieren die Vereinigten Staaten monatlich mehrere tausend Tonnen zu sehr billigen Preisen, nachdem sie erst im Krieg im Zusammenhang mit dem Manhattan-Projekt für die Atombombe mit der Entwicklung begonnen hatten. Die erfolgreiche und schnelle Durchführung des Verfahrens basiert zum großen Teil auf der vorzüglichen Zusammenarbeit und dem gegenseitigen Erfahrungsaustausch aller beteiligten Stellen. Die «American Chemical Society, Section Industrial and Engineering Chemistry», hatte auf ihrer Septembertagung 1946 als Hauptthema die Behandlung der Fluorchemie gewählt. Weitere Referate über Fluorchemie wurden zur Septembertagung 1949 gehalten. Die dabei gehaltenen Referate sind in eindrucksvoller vorbildlicher Weise und Vollständigkeit im Märzheft 1947 von «Industrial and Engineering Chemistry» publiziert[72], gegliedert in drei große Hauptabschnitte: Erzeugung und Handhabung / Industrielle Entwicklung der Fluorocarbon-Verfahren / Chemie des Fluors und seiner Verbindungen.

Den eigentlichen Anstoß für die rapide und erfolgreiche Durchbildung der Fluorerzeugung gab in Deutschland die Entdeckung und Verwendung des Chlortrifluorids, in Amerika die Notwendigkeit, für die Atombombenforschung Uranhexafluorid herzustellen, welches in größtem Maßstabe bei der Diffusionstrennung U_{235}/U_{238} verwendet wurde. In Deutschland wurden im Zweiten Weltkrieg bemerkenswerte Anlagen zur elektrolytischen Fluorgewinnung mit einer Monatsproduktion von 50 t in Falkenhagen und Leverkusen geschaffen[73]. Dabei wurde in Falkenhagen bei höherer Temperatur (245 °C), Graphitanoden (d_A bis 800 A/m²) und Silberkathoden mit KHF_2/Elektrolyten, in Leverkusen bei 70—85 °C, besonders präparierten Kohleelektroden und Elektronmetallkathoden mit einem Elektrolyten von KF · 2,5 HF bei anodischen Stromdichten von 1000 A/m² gearbeitet. Die Belastung der Einzelzellen war 2000 A, die Betriebsperiode betrug bis zu zwei Jahren. In Falkenhagen wurden perforierte Elektrondiaphragmen verwendet, in Leverkusen nur Trennwände zwischen der Anoden- und Kathodengaskammer.

Bei der Auswahl eines geeigneten Elektrolyten muß darauf Rücksicht genommen werden, daß dieser einen niedrigen Schmelzpunkt, geringen HF-Partialdruck und eine gute Leitfähigkeit zeigt. Geeignet sind dafür nur die Alkalipolyfluoride. Bei der Untersuchung derselben wurde übrigens in Deutschland eine Reihe bisher unbekannter Verbindungen entdeckt, wie z. B. Rb · 2 HF, Rb · 3 HF und Rb · 4 HF (Schmelzpunkte von 62,5—32 °C) u. a. Von vielen geprüften Elektrolyten erwiesen sich schließlich nur KF · HF und KF · (2—2,5 HF) als geeignet. Das eutektische KF · HF hat den niedrigsten HF-Partialdruck; sein Schmelzpunkt ist aber sehr empfindlich gegen Änderungen der Schmelzzusammensetzung, was leicht zum Einfrieren des Elektrolyten führen kann. KF · 2 HF dagegen bleibt bei 65—75 °C über einen Bereich von 68—65 % HF flüssig, besitzt aber den Nachteil, daß der Dampfdruck mit steigender Schmelztemperatnr stark ansteigt.

Die bemerkenswerten Kriegsarbeiten der Amerikaner[74] benutzen meist als Elektrolyten KF · 2 HF

* Der erste Teil erschien in Chimia **3**, 285—92 (1949).

[72] Ind. Eng. Chem. **39**, 5 A—14 A, 91 A, 243—434 (1947).

[73] NEUMARK, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 367 (1947); R.L.D., Ind. Eng. Chem. **39**, 5 A (1947); ferner: FIAT Final Rep. No. 838; P. B. 44659, Office of Technical Services, US Department of Commerce, 1946.

[74] a) SCHUMB, YOUNG und RADIMER, Ind. Eng. Chem. **39**, 244 (1947).
b) MURRAY, OSBORNE und KIRCHER, Ind. Eng. Chem. **39**, 249 (1947);
c) PINKSTON, Ind. Eng. Chem. **39**, 255 ff. (1947);
d) DOWNING, BANNING, B. DOWNING, MCHARNESS, RICHARDS und TOMKOWIT, Ind. Eng. Chem. **39**, 259 (1947);
e) GALL und MILLER, Ind. Eng. Chem. **39**, 262 (1947);
f) FOWLER, BURFORD, ANDERSON, HAMILTON und WEBER, Ind. Eng. Chem. **39**, 266 (1947);
g) MCBEE und BECHTOL, Ind. Eng. Chem. **39**, 380 (1947); PORTER, Chem. Eng. News **55**, 102 (1948);
h) MILLER, EHRENFELD, PHELAN, PROBER und REED, Ind. Eng. Chem. **39**, 403 (1947);
weitere: siehe z. B. FREDENHAGEN und KREFFT, Z. Elektrochem. **35**, 670 (1929); CADY, ROGERS und CARLSON, Ind. Eng. Chem. **34**, 443 (1942).

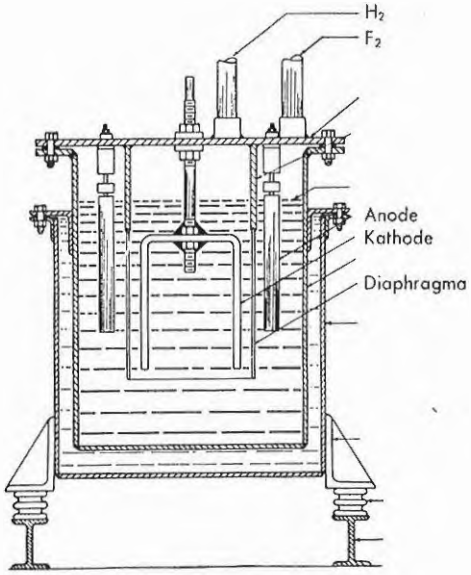


Abb. 2

bei 100 °C — einzelne[74f] auch KHF_2 bei etwa 275 °C — teilweise unter Zusatz von 1—1,5 % Lithiumfluorid, welches gewisse Störungen, ähnlich wie beim Anodeneffekt in der Aluminiumelektrolyse, durch bessere Benetzbarkeit der Anoden beseitigt. Die Belastungen der Einzelzellen betragen 1000—2000 A, daneben wurden auch Elektrolyseure für laboratoriumsmäßige Herstellung[74g] mit 50 A[74c] und 250 A[74e] und etwas größere für 600—800 A[74f] geschaffen; die

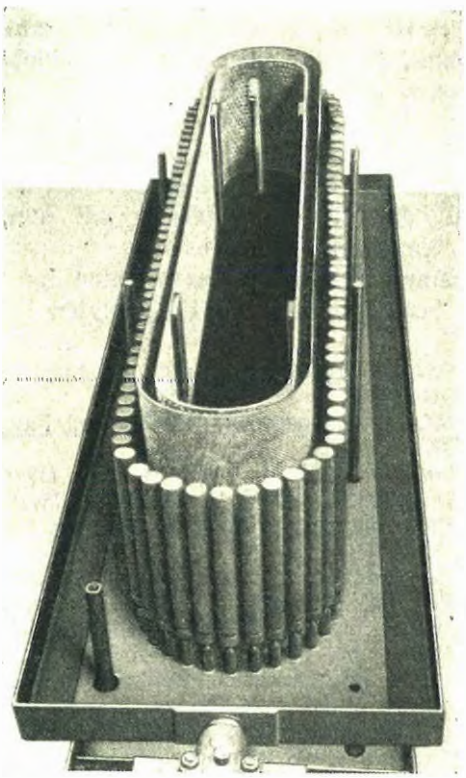


Abb. 3

Betriebsperioden erstrecken sich mit mehreren Millionen Ah ohne Störungen über ein Jahr und länger.

Der Frage eines geeigneten Anodenmaterials wurde große Aufmerksamkeit geschenkt. Graphitanoden werden bei Temperaturen unterhalb von 100 °C schnell korrodiert, sind aber in HF-freien Schmelzen zwischen 150 und 300 °C beständig, in HF-armen bis 250 °C. Nickelanoden haben eine Reihe guter Eigenschaften, aber den Nachteil einer relativ niedrigen Stromausbeute von maximal 70 %; zudem korrodieren sie nach längerer Elektrolysedauer. Gute Erfahrungen wurden auch in Bädern bei 100 °C mit nichtgraphitierten Kohlenstäben gemacht, die mit Kupfer imprägniert waren; sie waren auch relativ unempfindlich gegen Schwankungen des HF-Gehalts.

Abb. 2 zeigt eine Schnittzeichnung der Zelle von PINKSTON[74c]. Die Anoden, das Diaphragma aus perforiertem Monelmetall (metallische Diaphragmen wirken nach kurzer Zeit hier schon deshalb nicht als Mittelleiter, weil sie sich mit einer schlecht leitenden [und schützenden] Schicht überziehen) und die Stahlkathode — ebenfalls zur Erleichterung der Zirkulation der Schmelze perforiert — sind alle in der oberen Verschlußplatte aufgehangen. Abb. 3[74c] zeigt eine solche um 180° nach oben gedrehte Anordnung in der Ansicht. Die aus Stahl konstruierte Elektrolysierwanne wird in ein anfänglich von Dampf, später von heißem Wasser durchströmtes Bad eingesetzt. Die Schmelze enthält 37—40 % HF, sie wird fortlaufend etwa alle vier Stunden ergänzt und zwischen 95 und 115 °C mit 750—1500 A belastet. Dies entspricht einer anodischen Stromdichte von 1000 bis 2000 A/m²; die Badspannung beträgt bei 1000 °C rund 9 V, die Stromausbeute 95 %. Auf weitere interessante Einzelheiten dieser und anderer Zellenkonstruktionen kann hier aus Raummangel nicht eingegangen werden — Abb. 4 zeigt eine Zelle für 50 A für den Laboratoriumsgebrauch[74c] —, auch nicht auf die weitentwickelte Technik der Aufbewahrung, Reinigung, Kompression, die physikalischen und chemischen Besonderheiten und die Analyse des Fluors usw.[75] Ebensowenig können die bis ins Einzelne gehenden vorzüglichen Arbeiten über die neuere Entwicklung der Chemie des Fluors und seiner Verbindungen und die industrielle Entwicklung der Fluorocarbon-Verfahren besprochen werden[76]. Diese aliphatischen und aromatischen Fluorocarbone mit ihrer stabilen C—F-Bindung zeigen eine ungewöhnliche chemische und thermische Beständigkeit

[75] Siehe [72], S. 273—88; Anal. Chem. **19**, 146—57, 193, 1035 (1947); WILSON, Annu. Rep. Progr. Chem. **41**, 283 (1945).

[76] Siehe [72], S. 8 A, 236, 242, 289—434, 91 A; ferner: SIMONS, Chem. Eng. News, 107 (1949); SMITH, Annu. Rep. Progr. Chem. **44**, 86 (1948); TEWKSBURY und HAENDLER, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2336 (1949).

und Widerstand gegen Oxydation. Sie besitzen etwa die doppelte Dichte wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, einen bemerkenswert niedrigen Brechungsexponenten und Oberflächenspannung, sie sind nicht entzündlich und ihre Siedepunkte im Verhältnis zum Molekulargewicht sehr niedrig. Die Fluorierung von Kohlenwasserstoffen zu Fluorocarbonen erfolgt mit verschiedenen Katalysatoren, wie Silber-, Kobalt-, Mangan-, Cer- u. a. Fluoriden in den höchsten Wertigkeitsstufen. Über elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorocarbonen siehe SIMONS[77].

Eine in letzter Zeit mehr bekanntgewordene Verbindung ist das «Teflon», ein polymerisiertes Tetrafluoräthylen mit hervorragenden korrosionsbeständigen und elektrischen Eigenschaften[78], dessen Verwendung im Großen vorläufig nur sein noch hoher

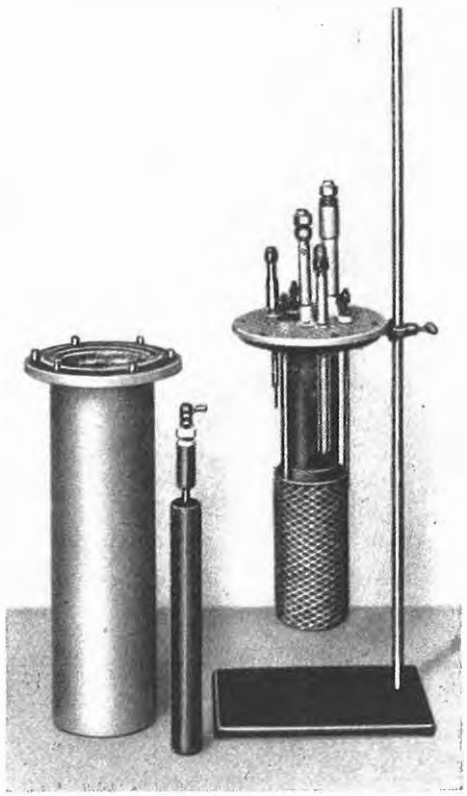


Abb. 4

Preis und die etwas schwierige Verarbeitbarkeit entgegenstehen. Ähnlich liegt es beim «Kel-F», zu dessen Herstellung man vom Trifluorchloräthylen ausgeht.

Die in voller Weiterentwicklung befindliche Fluorchemie läßt für die bisherigen und weiterhin zu synthetisierenden Fluorocarbone die Erschließung von Anwendungsgebieten erwarten, deren Umfang heute noch gar nicht abzusehen ist. So z. B. Schmiermittel für extreme Temperatur- und Druckgebiete, inerte Lösungsmittel, temperatur- und korrosionsbeständige Schutzüberzüge (wovon man bei den Apparaturen zur Gewinnung und Weiterverarbeitung des Fluors selbst Gebrauch macht), Kühlmittel (z. B. Freon 12: CCl_2F_2), Wärmeübergangsmittel bei Hochtemperaturprozessen und viele andere mehr[79]. Metallfluoroborate finden in der Electrochemie selbst vorteilhafte Anwendungen in der Galvanotechnik.

Die steigende Anwendung der Fluorverbindungen wird zu Preisreduktionen und damit zu einer weiteren erheblichen Ausdehnung dieser äußerst interessanten Fluorchemie führen, für deren Entwicklung die elektrochemische Fluorgewinnung die Grundlage bildet.

Elektrothermische Verfahren

Von den elektrothermischen Verfahren soll unter Weglassung der Eisen- und Stahl- bzw. Eisenlegierungsherstellung[80] nur auf einige mehr den Chemiker interessierende Verfahren hingewiesen werden. Auch auf diesem Gebiet stieg die Produktion durch den Kriegsbedarf seit 1939 sehr stark an.

Von den nichtmetallischen Produkten gilt dies für Phosphor[81], Graphit, Korund, Quarz, Schwefelkohlenstoff und vor allem für Calciumcarbid. Von letzterem wurden in Deutschland bereits 1942 800000 Jahrestonnen allein für die Weiterverarbeitung auch Acetylen produziert[82], bedingt durch die enorme Entwicklung der

[77] Elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorocarbonen: siehe SIMONS und Mitarbeiter, J. Electrochem. Soc. **95**, 47 (1949).

[78] YELTON, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 331 (1946); RENFREW und LEWIS, Ind. Eng. Chem. **38**, 870 (1946).

[79] Siehe auch Überblick von FINGER und READ, Report of Investigation No. 14, State of Illinois, Department of Registration and Education, 30 (1949); Fluorierung anorganischer Verbindungen: siehe EMELÉUS, Annu. Rep. Progr. Chem. **37**, 150 (1941); J. Barksdale, Titanium (New York 1949).

[80] GARTLAND, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 121 (1945); CHESTNUT, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 135 (1945); WISSMANN, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 143 (1945); ELLEFSEN, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 307 (1946); MERRITT, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 147 (1947); CARTER und DONOHO, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 167 (1947); OEHLER, Schweiz. Bauztg. **66**, 387 (1941); KOEHLER, Principles and Applications of Electrochemistry, 384 ff. (New York 1947); VON PASCHKIS, Industrial Electric Furnaces (New York 1948); BARTH, Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen **1**, 244 (1948); RAIT und Mitarbeiter, J. Iron Steel Inst. (London) **162**, 57 (1949); DURRER, J. Iron Steel Inst. **156**, 257 (1949); FARMOUTH, J. Electrochem. Soc. **93**, 58 N (1948).

[81] ZERGIEBEL und LUCAS, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 97 (1942).

[82] MCCLURE und BATEMANN, Chem. Eng. News **25**, 3208, 3286 (1947); HARRLEY, Chem. Eng. News **27**, 2062 (1949); Erzeugung von Acetylen nach dem Lichtbogenverfahren: siehe BAUMANN, Angew. Chem. B **20**, 257 (1948); ZOBEL, Angew. Chem. B **20**, 260 (1948); FRITZ, Z. Ver. dtsch. Ing. **91**, 335 (1949).

neuen Acetylen-(REPPE-)Chemie. Die amerikanische und kanadische Erzeugung zusammen im Zweiten Weltkrieg betrug jährlich etwa 1 Mill. t.

Bei der elektrothermischen Gewinnung — und Weiterverarbeitung — der Metalle sind die Fortschritte der Vakuummetallurgie wesentlich ausgebaut worden[83].

Kalium läßt sich thermisch durch Reduktion seines Fluorides bei 1000—1150 °C mit CaC_2 gewinnen[84], Calcium durch Reduktion von CaO mit Al im Vakuum bei 1200 °C[85]. Über die thermische Gewinnung von Beryllium wurde schon berichtet (Chimia 3, 292, 1949). Die elektrothermische Zinkgewinnung durch Reduktion seines Oxydes ist einwandfrei durchgebildet und liefert ein höchst reines Metall[86]. Kobalt wird in Belgisch-Kongo elektrothermisch durch Reduktion als eine Legierung von 42 % Kobalt, Rest Kupfer, Eisen und Silicium, gewonnen und diese dann elektrolytisch raffiniert[87].

Die zahlreichen Versuche, Aluminium durch elektrothermische Reduktion von Tonerde herzustellen[88], haben bisher noch zu keinem Erfolg geführt. Die Schwierigkeiten sind vor allem darin begründet, daß die notwendige Reduktionstemperatur bereits zu nahe am Siedepunkt des Aluminiums liegt, und daß die Bildung von Aluminiumcarbid durch Rückoxydation des Aluminiums schwer zu vermeiden (wenn auch durch Silicium zu verringern) ist. Oberhalb 2300 °C zerfällt zwar das Al_4C_3, so daß man theoretisch in diesem Temperaturgebiet arbeiten und den Aluminiumdampf schnell abschrecken könnte, doch sind die technischen Schwierigkeiten sehr groß. Es kommt dazu, daß im primären Reaktionsprodukt Al_2O_3 und Al_4C_3 sehr schwer zu trennen sind und zudem eventuell neben Al_4C_3 noch andere Verbindungen bzw. Mischkristallphasen vorhanden sein können. Phasentheoretische und thermodynamische Berechnungen und Untersuchungen darüber sind auch in der Schweiz mehrfach durchgeführt worden[89]. Interessant ist auch die Bildung eines flüchtigen Aluminiumsuboxydes AlO[90], welche vielleicht neue Wege bei der thermischen Reduktion weist.

Die geschilderten Schwierigkeiten der direkten thermischen Aluminiumerzeugung haben zu dem Ausweg geführt, Aluminiumlegierungen zu erschmelzen, z. B. nach einem Verfahren der LURGI-Thermie durch thermische Reduktion eines Gemisches von Kaolin-Tonerde-Quarz, wobei eine Al-Si-Legierung mit 30 % Silicium entsteht, die man in die eutektische «Silumin»-Legierung umwandeln kann[91]. Man hat in Deutschland auch Verfahren entwickelt[92], bei welchen Aluminiumsilikate mit Kohle in einem elektrischen Flammenbogenofen zu Silumin mit etwa 60 % Al, Rest Si und etwas Fe, reduziert wurden. Aus der Legierung wird dann nach dem Zerkleinern das Aluminium mit Quecksilber oder geschmolzenem Mg extrahiert, wobei bei höheren Temperaturen und Drucken das Quecksilber etwa 40 % Al aufnimmt, das beim Abkühlen ausfällt. Verwendet man Magnesium, so wird dieses von der Legierung direkt durch Vakuumdestillation abgetrennt, der Si/Fe-Rückstand kann für die thermische Reduktion von MgO eine wirtschaftliche Verwendung finden. Eine andere bedeutungsvolle Quecksilber-Extraktionsmethode zur Gewinnung von Reinaluminium aus Leichtmetallschrot oder aus thermisch hergestellten Al-Vorlegierungen beschreibt SCHMIDT[93].

Im Gegensatz zum Aluminium ist die direkte thermische Gewinnung des Magnesiums durch Reduktion von MgO nach erheblichen Schwierigkeiten technisch mit Erfolg durchgeführt worden[94]. Das dampfförmig anfallende Mg muß zur Verhinderung der Rückoxydation raschestens auf etwa 250 °C abgekühlt werden, was entweder mit Wasserstoff, Naturgas oder Mineralöl geschehen kann. Schwierig

[83] Siehe z. B. KROLL, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 571 (1945); KROLL und SCHLECHTER, J. Electrochem. Soc. **93**, 247 (1948); BAUKLOH, Technik **3**, 471 (1948); über reinste Metalle: siehe GIESEN, Technik **2**, 393 (1947); Ca-Carbid als Reduktionsmittel: siehe MOUTET, Bull. Soc. Chim. France, 237, 881 (1947); NELSON, Met. Ind. (London) **73**, 343, 369, 373 (1948).

[84] FIAT Final Report No. 695.

[85] LOOMIS, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 207 (1946); MANDERLI, Diss. ETH Zürich (1947).

[86] FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. **51**, 221 (1938).

[87] WHITTMAN, J. Four Electr. **50**, 55 (1947).

[88] SCHNEIDER, Metall u. Erz **39**, 7 (1942).

[89] BRUNNER, Z. Elektrochem. **38**, 55 (1932); BAUR, Z. Elektrochem. **38**, 69 (1932); BAUR und BRUNNER, Z. Elektrochem. **40**, 154 (1934); TREADWELL und TEREBESI, Helv. Chim. Acta **16**, 922 (1933); TREADWELL und GYGER, Helv. Chim. Acta **17**, 804, 896, 1420 (1934); TREADWELL und HARTNAGEL, Helv. Chim. Acta **17**, 1384 (1934); TEREBESI, Helv. Chim. Acta **17**, 804 (1934); HÄRTER, Diss. TH Aachen (1936); TREADWELL, Schweiz. Arch. **6**, 69 (1940); BRUNNER, Schweiz. Chem.-Ztg. 1945, 331.

[90] ZINTL, MORAWITZ und GASTINGER, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 12 (1940).

[91] Siehe z. B. FIAT Final Rep. No. 992, 731; BIOS Final Rep. No. 279; Chem. Abstr. **43**, 6146 (1949).

[92] CIOS Final Report XXXII—21.

[93] SCHMIDT, Metall (Berlin) **3**, 10 (1949), Referat: Chimia **3**, 91 (1949); ferner MESSNER [42a], HOHN [42a].

[94] HANSGIRG, Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch **82**, 111 (1934); FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. **51**, 221 (1938); SCHNEIDER, Metall u. Erz **39**, 3 (1942); WELCH, Annu. Rep. Progr. Chem. **43**, 131 (1947); DUNCAN, Amer. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. 1671 (1944); TEED, Bull. Inst. Min. Met. No. 479, 25 (1946); TREADWELL, AMMANN und ZÜRRER, Helv. Chim. Acta **19**, 1255 (1936); MOSER und HEMMLER, Helv. Chim. Acta **26**, 398 (1943); MANDERLI, MOSER und TREADWELL, Helv. Chim. Acta **27**, 105 (1944); PERRET und RIETMANN, Helv. Chim. Acta **30**, 218 (1947); IRMANN und TREADWELL, Helv. Chim. Acta **30**, 775 (1947); IRMANN, Helv. Chim. Acta **31**, 1584 (1948).

dabei ist noch die Überführung des entstehenden feinen Magnesiumstaubes in kompaktes Metall.

Von anderen Reduktionsverfahren kommen solche mit Calciumcarbid, Aluminium[95] und vor allem Silicium bzw. Ferrosilicium in Frage, von denen das letztere eine bedeutende Verwendung gefunden hat[96]. Man kann dabei direkt von gebranntem Dolomit ausgehen und diesen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (etwa 1150° bis herunter zu 1000 °C) nach

$$2\,(CaO \cdot MgO) + Si \rightarrow 2Mg + Ca_2SiO_4$$

reduzieren, während das Calciumoxyd das primär entstehende SiO_2 zu Calciumorthosilikat bindet. Der calcinierte Dolomit und Ferrosilicium bzw. Silicium werden mit etwas Calciumfluorid brikettiert und in auf die Reaktionstemperatur erhitzten Stahlretorten unter Vakuum eingebracht.

Weitere technisch noch nicht durchprobte Möglichkeiten liegen in der Reduktion von $MgCl_2$ mit Wasserstoff oberhalb von 1000 °C und schließlich in der Verwendung von Siliciummonoxyd[97] vor, welches bei 1300 °C im Vakuum mit 99 % Mg nach

$$MgO \cdot CaO + CaO + SiO \rightarrow Mg + Ca_2SiO_4$$

liefert.

In den letzten Jahren sind wichtige Arbeiten über die Herstellung von Titan und Zirkonium[98] durchgeführt worden. Laboratoriumsmäßig wurde Titan hohen Reinheitsgrades durch Zersetzung von Titanjodiden hergestellt[99], jetzt technisch meist durch Reduktion von $TiCl_4$ (aus TiO_2) mit Magnesium bei etwa 750 °C unter He- oder Ar-Atmosphäre. Das Reduktionsprodukt wird mit verdünnter HCl ausgelaugt und der Pulverrückstand bei 1000 °C unter hohem Vakuum gesintert. Zirkon gewinnt man auf ähnlichem Wege durch Reduktion von $ZrCl_4$[100], welches man aus Zirkonsand über die anschließende Chlorierung des Carbids gewinnt. Nur läßt man hier $ZrCl_4$ in Dampfform mit Mg reagieren und trennt das entstehende Gemisch nicht durch Auslaugen, sondern durch Destillation im Hochvakuum[101].

Zweifellos besitzen Titan und Zirkonium, wenn ihre Herstellung verbilligt wird, große Entwicklungsmöglichkeiten. Titan hat große Bedeutung[102] als Bestandteil für Legierungen mit hoher Warm- und mechanischer Festigkeit, ferner zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften von Permanentmagneten, zur Kornverfeinerung von Al-Legierungen, als sparsamer Ersatz von Vanadium in der Stahlerzeugung (0,04 % Ti ersetzen 0,1 % V) usw. Von Vorlegierungen sind Ferrotitan (mit 20—40 % Ti) und Titanaluminium wichtig. Das äußerst harte Titancarbid benutzt man in der Hartmetallerzeugung. Die wichtige kornverfeinernde Wirkung von Zirkon in Magnesiumlegierungen wurde schon erwähnt (siehe Chimia **3**, 291, 1949).

Titan überzieht sich ähnlich wie Aluminium an der Luft mit einer schützenden Oxydschicht und läßt sich auch anodisch oxydieren. Gegen Salz- und Schwefelsäure ist es nur in niederen Konzentrationen ganz beständig, dagegen beständig gegen konzentrierte Salpetersäure. Zirkon ist relativ beständig gegen HCl, HNO_3, und gegen Phosphorsäure wesentlich beständiger als V2A-Stahl, gegen Alkali beständiger als Tantal. Von konzentrierter H_2SO_4 wird es bei höherer Temperatur angegriffen.

Tantal und Niob, die durch eine Reihe hervorragender Eigenschaften ausgezeichnet und sehr korrosionsbeständig sind, lassen sich nach neueren Untersuchungen durch Reduktion ihrer Pentachloride als Metall und auch als Legierungen nicht nur auf Drähten, sondern auch auf metallischen und nichtmetallischen größeren Werkstücken festhaftend abscheiden.

Elektrochemische Gasreaktionen

befinden sich noch im Anfangsstadium der Durchforschung, so daß hier nur auf einige Sammelreferate verwiesen werden soll[103, 104].

[95] Siehe TEED [14].

[96] SCHNEIDER [94]; theoretische Untersuchungen: siehe auch PIDGEON und KING, Disc. Faraday Soc. No. 4, 197 (1948).

[97] ZINTL und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 1 (1940).

[98] KROLL, SCHLECHTER und YARKES, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 263 (1946); KROLL und SCHLECHTER, Met. Ind. (London) **69**, 329 (1946); VON ZEPPELIN, Metall u. Erz **40**, 252 (1943); KROLL und SCHLECHTER, US Bur. Min. Inform. Circ. 7341 (1946); WAGGAMAN und GEE, Chem. Eng. News **26**, 377 (1948); WYSS, Ann. Chim. [2] **3**, 215 (1948); BRACE, J. Electrochem. Soc. **94**, 170 (1948); POTVIN und FARNHAM, Trans. Canad. Inst. Min. Met. **49**, 516 (1946); GEE und GOLDEN, Ind. Eng. Chem. **41**, 1668 (1949) [Korrosionsverhalten]; LILLIENDAHL und RENTSCHLER, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 285 (1947); WORNER, Metallurgia **40**, 69 (1949); JAFFEE, J. Metals **1**, No. 7, 6 (1949).

[99] CAMPBELL und Mitarbeiter, J. Electrochem. Soc. **93**, 271 (1948) [mit Angabe der physikalischen Eigenschaften].

[100] Reinigung von $ZrCl_4$: Säurefabrik Schweizerhall, Schweiz. Pat. 250 071.

[101] Weiteres über Zr, auch Eigenschaften: siehe z. B. KROLL und Mitarbeiter, Trans. Electrochem. Soc. **92** 99 (1947); J. Electrochem. Soc. **94**, 1 (1948), **96**, 158 (1949); GULDNER und WOOTEN, J. Electrochem. Soc. **93**, 223 (1948); ALUUTT und SCHEER, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 195 (1945); ROGERS, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 207 (1945) [in Vakuumröhren, und Zirkonhydrid]; HAYES und ROBERSON, J. Electrochem. Soc. **96**, 142 (1949).

[102] Siehe auch Techn. Rdsch. Nr. 35 (1949); FONTANA, Ind. Eng. Chem. **41**, 77 A (1949).

[103] POWELL, CAMPBELL und GONSER, J. Electrochem. Soc. **93**, 258 (1948).

[104] GLOCKLER, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 34 (1946), **91**, 37 (1947); COTTON, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 3 (1946).

Chemie-Ingenieur*

Der «Chemical Engineer» in der amerikanischen Textilindustrie

Von Dr. W. FLÜGEL, Basel

Letztes Jahr hatte ich Gelegenheit, während einer dreieinhalbmonatigen Reise eine große Anzahl von Textilbetrieben aller Art in den Vereinigten Staaten zu besuchen.

Das Tätigkeitsfeld des «Chemical Engineers» in der Textilindustrie umfaßt nur einen relativ kleinen Sektor. Bei den Vertikalbetrieben, die das Textilgut vom losen Zustand bis zum fertigen Material verarbeiten, hat ganz selbstverständlich der Spinnerei- und Webereifachmann mindestens eine ebenso große Bedeutung wie der «Chemical Engineer», der sich mit der Reinigung des Rohmaterials, sowie mit dem Färben und Ausrüsten befaßt.

Alle größern amerikanischen Textilbetriebe besitzen sehr gut eingerichtete Untersuchungs- und Forschungslaboratorien. Das Personal unterscheidet sich nicht wesentlich von unserem in Europa. Es sind eine ganze Anzahl Leute beschäftigt, vom einfachsten Hilfsarbeiter, ungelernten Laboranten, Fachschüler eines Spezialgebietes bis zum akademisch gebildeten Chemiker. Die Leitung selbst ist in den Händen des Akademikers, wobei er nicht unbedingt den Grad eines Doktors der Chemie haben muß.

Im Betriebe selbst sind ebenfalls Chemiker angestellt, die, nebenbei bemerkt, sehr eng mit den Laboratorien zusammenarbeiten. Bei diesen Herren handelt es sich vorzugsweise um Leute, die eine sogenannte «Chemical Engineering School» hinter sich haben, also um ein Chemiestudium mit dem stärkeren Akzent auf Ingenieur als auf Chemiker.

Ich will nun versuchen, Ihnen anhand einiger Beispiele den Tätigkeitsbereich eines «Chemical Engineers» näher zu umschreiben.

Die amerikanischen Produktionsmethoden verlangen eine grundsätzliche Umstellung in der Art und Weise, wie ein Textilgut behandelt wird. Es ist ganz selbstverständlich, daß bei Arbeitslöhnen, wie sie in den USA bezahlt werden müssen, das Maschinelle absolut in den Vordergrund gestellt wird. Die Losung heißt: Produktion und nochmals Produktion! Die Betriebe sind aus diesem Grunde gezwungen, 24-stundenweise zu arbeiten. Wenn ich Ihnen sage — um den Baumwollsektor vorweg zu nehmen —, daß sie bis eine Million Meter Stoffe im Tag spinnen, weben, färben und bedrucken, so kann ein solches Arbeitspensum nur mit rationellsten Arbeitsmethoden bewältigt werden.

Nehmen wir Baumwollstückware: In Europa wird eine solche Ware in der Regel in Autoklaven abgekocht und nachträglich gebleicht. Es erfordert dies auch die entsprechende Zeit. Der Amerikaner ist dagegen gezwungen, diese Operation im Continue zu machen, und zwar werden Hunderttausende von Metern abgekocht, gebleicht und eventuell gefärbt. Daß zur Durchführung solcher Arbeitsmethoden die Verhältnisse der Abkoch- und Bleichdauer vorerst im Laboratorium sorgfältig studiert werden mußten, versteht sich ganz von selbst, und es war dann die Aufgabe des «Chemical Engineers», die notwendigen Installationen zu konstruieren, mit denen man diese Operationen auch sachgemäß durchführen kann. Daß der ganze Arbeitsgang mit Registrierapparaten automatisch kontrolliert wird, ist eine zwangsläufige Folge davon, denn ohne Kontrolle sind solche Arbeitsgänge gar nicht denkbar. Verschiedene größere Textilbetriebe besitzen einen Kommandoraum mit Registrierapparaten, der aussieht wie bei uns der Schaltraum eines Elektrizitätswerkes. Uhren registrieren den Zufluß der verschiedenen Chemikalien, die Temperaturen werden kontrolliert, die *p*H-Werte, ja in gewissen Fällen wird sogar der Zufluß von Farbstofflösungen mit modernsten Spektrophotometern gemessen.

Wenn wir heute in ein Geschäft gehen und ein Hemd kaufen, das nicht eingeht, so trägt dieses die Bezeichnung «sanforisiert». Es handelt sich dabei zwar schon um eine recht alte Erfindung, aber sie resultiert doch aus dem Tätigkeitsgebiet eines «Chemical Engineers» aus der Textilindustrie. Es wurde in den Laboratorien zuerst festgestellt, wie weit eine Baumwolle durch mehrmaliges Waschen eingeht, und es war nachträglich eine maschinentechnische Angelegenheit, ein gegebenes Gewebe künstlich derart eingehen zu lassen, daß es auch nachträglich bei der Hauswäsche nicht mehr einzugehen vermag.

Alle, die an der Universität Gelegenheit hatten, ein Färbereipraktikum mitzumachen, wissen noch, daß eine gewöhnliche Baumwollfärbung ungefähr eine Stunde dauert. Bei amerikanischen Produktionsverhältnissen wäre dies unmöglich. Der Farbstoff muß sofort auf der Faser fixiert werden. Um dies zu erreichen, werden sehr lange Maschinen verwendet, mit denen man im Continue-Betrieb das Gewebe mit den Farbstoffen imprägniert und nachträglich fixiert.

Für echteste Färbungen werden für Baumwolle bekanntlich die Küpenfarbstoffe herangezogen. Ich hatte Gelegenheit, eine der modernsten Färbearten für diese Farbstoffklasse zu sehen, das sogenannte «Steam-padding»-Verfahren. Die theoretische Überlegung und Ausarbeitung im Laboratorium hatten

* Siehe auch Chimia **3**, 293 (1949).

gezeigt, daß es möglich ist, den Küpenfarbstoff, der in feinster Verteilung im Gewebe vorhanden ist, in kurzer Zeit mit Hydrosulfitpräparaten zu reduzieren und nachträglich in die unlösliche Form überzuführen. Die Ausführung dieses Verfahrens in der Praxis bot vorerst recht große Schwierigkeiten, ist dann aber doch mit Erfolg fertig entwickelt worden. Der Küpenfarbstoff wird zuerst aufgetragen, passiert eine Walze, auf welcher Hydrosulfitpräparate mit einer Verdickung aufgetragen werden. Das Stück geht weiter in einen Dämpfkasten, kommt heraus, wird gespült und geseift. Es handelt sich im Grunde genommen um einen Druckvorgang, übertragen auf Färbung. Auch hier wiederum: Ausarbeitung im Laboratorium, Übertragung in die Praxis durch den «Chemical Engineer».

Kunstseidengewebe werden bekanntlich heute fast alle knitterfrei ausgerüstet. Daß dies mit Hilfe von Kunstharzen auf Basis von Harnstoff und Melamin geschieht, dürfte bekannt sein; daß aber auch für solche Verfahren (die Grunderfindung war nun allerdings nicht amerikanischen Ursprungs, sondern kommt aus England) das Laboratoriumsmäßige mit der technischen Ausführung in Einklang gebracht werden muß, versteht sich von selbst. Auch hier wiederum ausgedehnte Kontrolle durch Instrumente in weit höherem Maße, als bei uns in Europa, wo man sich bekanntlich noch immer sehr stark auf seine eigenen alten Erfahrungen verläßt.

Hier beim Sektor Baumwolle / Kunstseide möchte ich kurz ein Verfahren erwähnen, das noch nicht in die Praxis eingeführt worden ist, aber nach dem man mich gefragt hat. Ein «Chemical Engineer» hat mich ganz allen Ernstes gefragt, was ich davon halte, wasserunlösliche Farbstoffe, also Pigmente, durch Ultraschallwellen in die Cellulosefaser hineinzuschleudern. Ich zweifle nicht daran, daß sich gewisse Herren mit solchen Problemen befassen. Pigmente werden allerdings schon gebraucht zum Färben, aber in Kombination mit Kunstharzen, die als Träger funktionieren.

Wie bei der Baumwolle, sind auch auf dem Gebiete der Wolle Arbeitsmethoden gebräuchlich, wie wir sie hier in Europa nicht kennen. Ich muß zwar betonen: immer mehr im Sinne des Mechanischen. Wolle, die zum Färben gelangt, sei es nun im losen Zustande oder im Stück, muß vor dem Färben gewaschen werden. Auch hier wiederum in vielen Firmen irrsinnige Tagesproduktionen. Daß dabei dem Waschen größte Aufmerksamkeit geschenkt werden muß, wie und mit was gewaschen werden soll, ist selbstverständlich. Ich habe beispielsweise eine Wollstückwäscherei mit einer Produktion von einem Stück in der Minute gesehen. Durch eine sinnreiche Konstruktion im Gegenstromprinzip erreichte der Betriebsleiter eine einwandfreie Wäsche der Stücke.

Eine große Teppichfabrik ist gezwungen, einzelne Partien im genau gleichen Farbton in einer Menge bis zu 2500 kg zu färben. Wäre die Nuance nicht 100prozentig egal, würde man dies bei einem Spannteppich sehen. Der entsprechende Färbeapparat wurde konstruiert, und es war notwendig, bei diesen Mengen von Ware, die zur Behandlung kommen, zunächst im Laboratorium der Farbstoffe ganz genau das Ziehvermögen zu studieren, um auch auf dem übersetzt großen Apparat einwandfreie Resultate zu erzielen.

Damit Wolle nicht schrumpft, nicht filzt, wird diese schon seit langem mit Chlor behandelt, und — wiederum übersetzt auf amerikanische Verhältnisse — mußten die Bedingungen vorerst laboratoriumsmäßig festgelegt werden, und der «Chemical Engineer» stellte sich die maschinellen Einrichtungen zusammen, die ihm einen sichern Arbeitsgang gewährleisteten. Auch hier wieder Kontrolle in jedem Stadium der Behandlung.

In einer großen Hutfirma werden die fertigen Hüte genauestens auf ihre Eigenschaften kontrolliert, auf Tragfähigkeit, Knitterung usw. Aber nicht nur das; das Laboratorium betreibt Forschung im eigentlichen Sinne des Wortes, indem die Abbauprodukte der Wolle, die sich in den Färbebädern anreichern, untersucht werden, und zwar werden die Ergebnisse in dem Sinne ausgewertet, daß die isolierten Produkte an die pharmazeutische Industrie weiterverkauft werden können. Auch dort wiederum Einschaltung des «Chemical Engineers», der die entsprechenden Installationen bauen mußte, um die Produkte isolieren zu könen; bei den riesigen Mengen von Flüssigkeit keine so einfache Sache.

Anknüpfend an das Färbereipraktikum an der Universität, wissen wir, daß Wolle mit Säurefarbstoffen während einer Stunde kochend gefärbt wird. Dies paßt nicht gerade in das Produktionsprogramm der amerikanischen Färberei, und es sind tatsächlich ernstliche Versuche im Gange, Wolle ebenfalls im Continue zu färben, immer mit dem Gedanken, die Zeit abzukürzen. Dies wurde von zwei Firmen erreicht und zwar in dem Sinne, daß die Ware unter Druck gefärbt wird. Die entsprechenden Apparate sind konstruiert worden, nachdem im Laboratorium festgestellt wurde, daß es möglich ist, in sehr kurzer Zeit — etwa fünf Minuten — Wolle unter Druck zu färben. Ich habe Ware gesehen, die auf diese Weise gefärbt worden ist. Sie machte mir keinen schlechtern Eindruck als eine auf normale Weise gefärbte. Auf diesem Gebiete dürften wir in den nächsten Jahren noch eine weitere Entwicklung erleben.

Der Chemismus der Wolle wurde in den letzten Jahren eingehend studiert. Ich erinnere an die Arbeiten von Professor SPEAKMAN in Leeds. Daß sich verschiedene Chemiker und «Chemical Engineers» ernstlich mit dem Studium befassen, wie zur Ver-

edlung und Veränderung der Wolle ganz neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Wolle ausgearbeitet werden könnten, erwähne ich nur nebenbei.

Können die Amerikaner auf dem Gebiete der Textilchemie mehr als wir? Nein, sie kochen genau wie wir mit Wasser. Wir besitzen hier in Europa und besonders in der Schweiz Textilbetriebe, die sich jederzeit in den USA zeigen könnten, besonders auch auf erfindungstechnischem Gebiete. Wo wir aber den Amerikanern unterlegen sind, ist es bei der Möglichkeit, aus dem Vollen zu schöpfen und Arbeitsmethoden einzuführen, für die hier die Voraussetzungen fehlen.

Stoffe, wie wir sie an der Mustermesse in der «Création textile» zu sehen bekommen, stellen die Amerikaner kaum her. Wir dürfen uns aber in keiner Weise irgendwelchen Illusionen hingeben, daß die Amerikaner nicht auch solche Stoffe herstellen könnten, wenn sie für eine Qualitätsware genügend Aufträge erhalten würden.

Meine Ausführungen über den «Chemical Engineer» in der Textilindustrie geben vielleicht nicht die Basis zu einer Aussprache, was eigentlich der «Chemical Engineer» ist. Es liegt in der Natur der Sache, daß sich in der Textilindustrie die Arbeitsgebiete zwischen «Research Chemist» einerseits, «Chemical Engineer» andererseits und Fachschülern dritterseits sehr stark überschneiden. Arbeitsgebiete, wie diejenigen der Petrolindustrie, wären als Ausgangspunkt für eine Diskussion wahrscheinlich interessanter gewesen, da auf diesem Gebiet der Chemiker und «Chemical Engineer» mit absolut neuen Ausgangsprodukten und -methoden arbeiten müssen. Ähnliches gilt bei den Gebieten der Antibiotika, wie Herstellung von Penicillin, Streptomycin und ähnlichen Produkten.

Chronique Chronik Cronaca

WERDER-*Preis und* WERDER-*Medaille 1948/49*

Am 16. Dezember 1949 verlieh der Stiftungsrat der Prof. J. WERDER-Stiftung unter dem Vorsitz seines Präsidenten, Fürsprech ARMIN HODLER, Bern, in einem feierlichen Akt WERDER-Preis und WERDER-Medaille für 1948 und 1949 an die Herren Prof. Dr. W. D. TREADWELL, Dozent an der ETH, in Anerkennung seiner grundlegenden Forschungen auf verschiedensten Gebieten der analytischen Chemie, die auch die wichtigste Grundlage für die Untersuchung der Lebensmittel bilden, und Dr. J. TERRIER, Genf, in Anerkennung seiner Arbeiten auf verschiedenen Gebieten der analytischen Chemie, insbesondere der Kohlehydrate und der Fette.

WALTER FEITKNECHT *fünfzigjährig*

Am 14. Dezember feierte Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Vorsteher des Instituts für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, seinen 50. Geburtstag. WALTER FEITKNECHT studierte in Bern Chemie und erwarb 1922 den Doktorgrad unter der Leitung von Prof. V. KOHLSCHÜTTER, bei dem er in der Folge als Assistent tätig war. 1924/25 ging er als Stipendiat an die *Royal School of Mines* nach London zu Prof. CARPENTER und kehrte darauf in das Institut von KOHLSCHÜTTER zurück. Nach der Habilitation 1930 arbeitete er ein Jahr an der Universität und am *Bureau of Mines* in Pittsburg. Im Jahre 1936 wurde er zum Extraordinarius für analytische und physikalische Chemie gewählt und übernahm dann 1938, nach dem Tode KOHLSCHÜTTERS, den Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie. 1945 wurde er zum Ordinarius und Direktor des Instituts ernannt.

In der wissenschaftlichen Leistung von Prof. FEITKNECHT nehmen seine Arbeiten über die Hydroxyde und basischen Salze der zweiwertigen Metalle eine zentrale Stellung ein. Ganz besonders hat er die chemische Natur, die Bildungsbedingungen und die Struktur dieser Verbindungen abgeklärt. Wie das umfangreiche Material zeigt, das er gesammelt und in rund neunzig Veröffentlichungen bearbeitet hat, ist er als der führende Forscher auf diesem Gebiet zu betrachten. Eng verknüpft mit diesen Untersuchungen sind seine Arbeiten über die Vorgänge beim Abbinden von Kalk, Gips und Sorelzement. Sehr fruchtbar erwies sich seine Arbeitsrichtung bei der Aufklärung von Korrosionserscheinungen. Er konnte zeigen, daß zwischen den Korrosionsprodukten und der Korrosion sehr nahe Beziehungen bestehen. In weiteren Arbeiten befaßte er sich mit der Autoxydation, mit gaskinetischen und kolloidchemischen Problemen, mit den Reaktionen an den Elektroden im Bleiakkumulator und neuerdings mit dem Einbau organischer Farbstoffionen in das Schichtengitter basischer Salze. Darüber hinaus hat er sich mit seinen Arbeiten an der in den letzten Jahrzehnten erfolgten tiefgreifenden Änderung der Anschauungen in der anorganischen Chemie maßgebend beteiligt.

Als Lehrer hat er von jeher die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Ausbildung der jungen Chemiker hervorgehoben, was auch in seinem soeben erschienenen «Grundriß der allgemeinen und physikalischen Chemie» zum Ausdruck kommt. Die Entwicklung der Chemie in den letzten Jahren hat ihm vollauf recht gegeben. Seit dem Erscheinen der Chimia gehört er deren Redaktionskommission an. Wir wünschen ihm noch manches erfolgreiche Jahr in voller Schaffenskraft.

Universität Basel. Die Regenz hat für 1950 Prof. Dr. A. SPEISER als Rektor gewählt.

Die Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät wählte als Dekan Prof. Dr. R. WIZINGER.

Ordinariat. Der Regierungsrat von Basel-Stadt hat auf den seit dem Tode von Prof. EDLBACHER vakanten gesetzlichen Lehrstuhl für chemische Physiologie an der Universität Prof. Dr. K. BERNHARD, von Winterthur, Professor an der Universität Zürich, berufen.

Prof. HEINRICH ZANGGER *75jährig.* Am 6. Dezember 1949 beging in Zürich Prof. Dr. H. ZANGGER, Gründer des Gerichtsmedizinischen Instituts der Universität Zürich, seinen 75. Geburtstag. Der Jubilar, der bereits 1926 mit dem

MARCEL-BENOIST-Preis ausgezeichnet wurde, hat sich große Verdienste um die Zusammenarbeit zwischen Medizin und Recht erworben.

Dr. LOUIS-MARCEL SANDOZ †. In Basel ist Dr. L.-M. SANDOZ im Alter von 42 Jahren nach kurzer Krankheit gestorben. Dr. SANDOZ beschäftigte sich hauptsächlich mit Mikrobiologie, mit Gärungsfragen, Ernährungshygiene, Vitaminen usw. Nach Reisen, die ihn nach Algerien, Marokko, Dänemark, Italien, den Niederlanden, Schweden und Deutschland geführt hatten, wurde er zum wissenschaftlichen Mitarbeiter einer großen chemischen Fabrik Basels ernannt. Er hat sich auch als wissenschaftlicher Schriftsteller betätigt.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Association des Chimistes de Genève

Séance du 4 novembre 1949

E. LEDERER (Paris), *Chimie et biochimie de quelques excrétions et sécrétions de mammifères*

Les matières suivantes ont été étudiées: castoréum, urine de jument gravide, graisse de laine et ambre gris. Un résumé détaillé de ces travaux vient de paraître (J. Chem. Soc. **1949**, 2115—25).

Castoréum. Les glandes à parfum du castor, connues dans le commerce sous le nom de castoréum et encore très appréciées en parfumerie, contiennent une centaine de substances diverses provenant, pour la plupart, de la nourriture végétale du castor et déposées dans ces glandes au lieu d'être excrétées par l'urine. Les substances les plus intéressantes, isolées du castoréum, sont: le p-éthylphénol, le p-propylphénol, le bétuligénol (p-hydroxy-phényl-1,butanol-3), le 2,4′-dihydroxy-diphénylméthane, deux pigments jaunes $C_{13}H_8O_4$ et $C_{14}H_6O_6$, apparentés à l'acide ellagique, l'aldéhyde salicylique, l'acétophénone, des glycols et cétols dérivés de l'ionone et une série d'acides aromatiques, dont les acides m-hydroxybenzoïque et gentisique. L'origine biochimique de ces différentes substances a été discutée.

Urine de jument gravide. L'analogie entre les constituants du castoréum et ceux de l'urine des vertébrés a amené l'auteur a rechercher le p-éthylphénol et l'acide m-hydroxybenzoïque dans l'urine de jument gravide. Ces deux substances y ont été effectivement trouvées. On a isolé en outre les acides suivants: benzoïque, phénylacétique, p-hydroxy-benzoïque, salicylique, azélaïque, dihydroférulique, férulique, vanillique, cinnamique, m-méthoxybenzoïque, décane-1,10-dicarboxylique. L'intérêt biochimique de ces résultats a été traité en détail.

Graisse de laine. Une étude chromatographique de l'insaponifiable de la graisse de laine a permis d'isoler, outre les substances déjà connues, des paraffines, des cétostéroïdes dextrogyres et la $\Delta^{3,5}$-cholestadiénone. Cette dernière se forme au cours de la saponification à partir d'esters de 7-céto-cholestérol. Après mise au point d'une méthode colorimétrique de dosage des alcools triterpéniques de la graisse de laine (lanostérol, agnostérol et dérivés dihydrogénés), il a été trouvé que ces alcools se trouvent aussi dans la graisse de poil de quelques ruminants (chèvre, dromadaire, lama), mais pas dans celle du chien, du lapin, du bœuf ou dans la graisse de cheveux. Une étude sur la biochimie des alcools triterpéniques de la graisse de laine a montré que ceux-ci sont synthétisés dans les glandes sébacées et excrétés directement sur la laine.

Ambre gris. Deux nouveaux constituants majeurs ont été isolés: le pristane, hydrocarbure saturé, ramifié, $C_{18}H_{38}$ et la coprostanone-3. Cette dernière est sans doute un intermédiaire dans la formation du coprostérol et de l'épicoprostérol (tous deux présents dans l'ambre gris) à partir du cholestérol. Une étude approfondie de la chimie de l'ambréine, effectuée souvent parallèlement avec des travaux de RUZICKA et coll. (voir les Helv. Chim. Acta de 1946 à 1949) a permis d'éclaircir tous les détails de la structure de ce triterpène tricyclique et de le relier avec des di- et triterpènes des plantes.

L'ambraporphyrine d'OKAHARA n'est qu'un mélange de proto- et de mésoporphyrine, séparables par chromatographie. De tels mélanges se forment dans l'intestin des vertébrés après hémorragie ou absorption de sang. La présence, dans l'ambre gris de ces deux porphyrines et de becs très pointus de céphalopodes fait penser que la formation de l'ambre gris est un processus pathologique consécutif à des blessures de l'intestin du cachalot.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 9. November 1949

A. GUYER, *Grundlagen und Probleme der Flotation*

Die Flotation, auch Schaumschwimmverfahren genannt, wird im Hüttenwesen in größtem Maßstab zur Anreicherung der Nichteisenerze angewendet. Deren Hauptvorkommen liegen als Sulfide vor, die für dieses Aufbereitungsverfahren besonders geeignet sind. Weniger leicht lassen sich oxydische Erze flotieren, aber auch sie und viele andere Rohstoffe der Industrie, wie Bauxite, Phosphate, Schwefel, Graphit, Kohle, Flußspat usw., werden heute durch Flotation aufbereitet.

Das anzureichernde Erz wird auf geeignete Korngröße gebrochen, d. h. zu einer Feinheit, die einem Aufschluß in die einzelnen Bestandteile entspricht. Zu feine Vermahlung führt zu Schlämmen, die wegen ihrer großen wirksamen Oberfläche die Flotation erschweren oder gar unmöglich machen. Die übliche Korngröße liegt bei etwa 0,1—0,3 mm.

Von den Erzbestandteilen muß nun die im Flotationskonzentrat gewünschte Komponente mit einem Reagens behandelt werden, das ihre Affinität zur Luft gegenüber derjenigen zu Wasser bedeutend erhöht, welcher Vorgang einer Hydrophobisierung entspricht und durch die sogenannten Sammler bewirkt wird. Die wäßrige Aufschlämmung des zerkleinerten Materials, die Trübe, wird außer mit dem Sammler mit einem Schäumer versetzt. In verschiedensten Apparatetypen wird in diese Trübe mechanisch oder rein pneumatisch Luft eingeschlagen oder eingepreßt, so daß sie sich darin in feinen Luftblasen verteilt. Die hydrophobisierten Erzteilchen lagern sich an die Luftblasen an, kommen aus dem Rührraum in einen sogenannten Beruhigungsraum, wo die erzbeladene Luft an die Trübeoberfläche steigt und dort dank des Schäumers als dreiphasiger Schaum abfließt oder abgeschöpft werden kann. Die zur Luft nicht affinen Gangartteilchen sinken dabei auf den Grund der Trübe. In mehrzelligen Apparaten wird dieser Trennungsvorgang wiederholt vorgenommen.

Die Sammler, die eine solche Trennung überhaupt ermöglichen, sind heterogene Substanzen, die durch selek-

tive Adsorption an bestimmten Stoffen deren Benetzbarkeit entscheidend beeinflussen. Als Vertreter werden genannt: die Salze der höhern Fettsäuren, der Naphtensäuren, der oxydierten Teeröle, die Xanthogenate, die Alkoholsulfonate usw.

Im besonderen behandelte der Vortragende eigene, mit seinen Mitarbeitern durchgeführte Versuche zur Trennung von Salzen der Alkalien und Erdalkalien. Die Eigenart dieser Flotationsversuche besteht darin, daß ihre Trüben gesättigte Lösungen dieser Salze sind und damit besondere Vorbedingungen schaffen. Der Einfluß verschiedenster Anionen und Kationen als Partner in zu trennenden Salzgemischen wurde an vielen Versuchen gezeigt und besprochen. Ein technisch gelöstes Problem dieser Art ist die Trennung des Sylvinits in seine Bestandteile Chlorkalium und Chlornatrium.

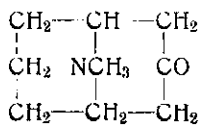
Es wurde weiterhin berichtet von einem dritten neu erschlossenen Gebiet der Flotation, nämlich der Trennung organischer Stoffgemenge. Während die meisten anorganischen Materialien eine natürliche Leichtbenetzbarkeit aufweisen, handelt es sich bei organischen Stoffen in vielen Fällen um ausgesprochen schwerbenetzbare Körper, denen für den Flotationsprozeß durch selektiv wirksame Netzmittel eine unterschiedliche Leichtbenetzbarkeit mit Wasser verliehen wird.

Bei Salzgemengen und organischen Gemischen wurde der Einfluß der physikalischen Bedingungen und der Flotationsmittel besprochen. Zur Erfassung von Benetzungsgrößen wurde die Messung von Randwinkeln und Benetzungsgeschwindigkeiten herangezogen. Aus den Ausführungen ist zu entnehmen, daß diese beiden Größen zwei der wichtigsten Faktoren für den Grad der Flotierbarkeit eines Körpers sind. Mit ihrer Bestimmung wird es möglich, gewisse Schlüsse auf die Flotierbarkeit und Trennbarkeit chemischer Substanzen zu ziehen. Lichtbilder zeigten eine große Reihe von Messungen an anorganischen und organischen Stoffen und ihre Parallelität mit den Flotationsversuchen. E. HERZOG

Sitzung vom 7. Dezember 1949

K. ZIEGLER (MAX-PLANCK-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr), *Raumisomerie ungesättigter Kohlenstoffachtringe*

Es gibt zwei grundverschiedene Cyclooctadiene-(1,5). Das eine wurde 1905 im Laboratorium der ETH von WILLSTÄTTER und VERAGUTH aus Pseudopelletierin, einem Alkaloid aus Granatapfelbaumrinde hergestellt. Dieses hat die Konstitution:

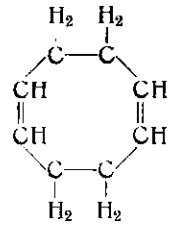


Der Achterring ist also darin bereits vorgebildet.

Das WILLSTÄTTERsche Cyclooctadien-(1,5) hat den Schmelzpunkt —62 °C; es ist ein äußerst reaktionsfreudiger Körper und polymerisiert schon bei gelindem Erwärmen. Mit Phenylazid, dem Reagens auf Doppelbindungen in gespannten Ringen, reagiert es lebhaft unter Bildung eines kristallinen Adduktes. Die Lage der Doppelbindungen wurde von HARRIES durch Ozonabbau bestimmt.

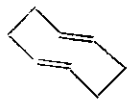
Das andere Cyclooctadien-(1,5) wurde vom Vortragenden zusammen mit H. WILMS 1947 aus den bei der Dimerisation des Butadiens bei 300 °C erhaltenen Produkten abgetrennt, worin es in Mengen von etwa 10 % enthalten ist. Es hat den Schmelzpunkt —70 °C und ist so stabil, wie man das von einem Cycloolefin seiner Konstitution erwarten kann. Mit Phenylazid reagiert es auch bei wochenlanger Einwirkung nicht. Die Stellung der Doppelbindungen wurde ebenfalls durch Ozonabbau bestimmt.

Die beiden so verschiedenen Cyclooctadiene haben also die gleiche Strukturformel.



Die Unterschiede der Substanzen müssen somit sterischer Natur sein.

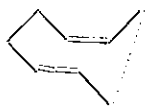
Der Vortragende erläutert, daß von verschiedenen denkbaren Möglichkeiten eine durch die Doppelbindungen verursachte cis-trans-Isomerie am wahrscheinlichsten sei. Dafür spricht, daß, wie der Vortragende und H. WILMS weiter fanden, auch beim Cycloocten 2 in ähnlicher Weise verschiedene Isomere existieren, die sich im übrigen genau so unterscheiden wie auch sonst 2 cis-trans-Isomere. Hiernach wird für das labile Cyclooctadien die Formel



eines trans-trans-Cyclooctadiens aufgestellt. Das stabile wäre eine cis-cis-Form, also etwa:

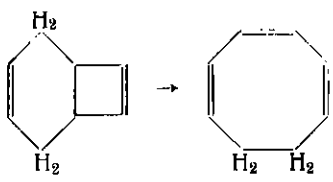


Diese ist spannungsfrei, während im trans-trans-Produkt modellmäßig dieselbe Spannung wie im Cyclobutan herrschen müßte. Die trans-trans-Form ist von den überhaupt denkbaren gespannten Formen zugleich diejenige mit der geringsten Spannung. Eine cis-trans-Form ist modellmäßig nicht konstruierbar, was man figürlich hier etwa so



zum Ausdruck bringen kann. Die beiden durch ..... verbundenen Valenzenden könnten nur unter starken Verrenkungen (= Spannungen) des ganzen Modells zur Bindung gebracht werden.

Bei Versuchen, die Cyclooctadiene auch aus Cyclooctatetraen herzustellen, fand der Vortragende ein Dihydrocyclooctatetraen der Formel A, **das sich außerordentlich leicht schon bei gelindem Erwärmen in Cyclooctatrien (B) umlagert. Er hält es für wahrscheinlich, daß derartige Rückumlagerungen eines bizyklischen Primärprodukts in** das echte Achtringsystem in der Mehrzahl der Fälle übersehen worden sind, in denen REPPE und Mitarbeiter Reaktionen des Cyclooctatetraens in der echten Achtringformel beobachtet zu haben glauben. Daraus ergeben sich für das Cyclooctatetraen-Problem bestimmte neue Gesichtspunkte.



A B E. HERZOG

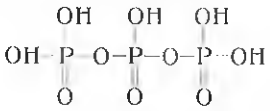
Naturforschende Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 5. Dezember 1949

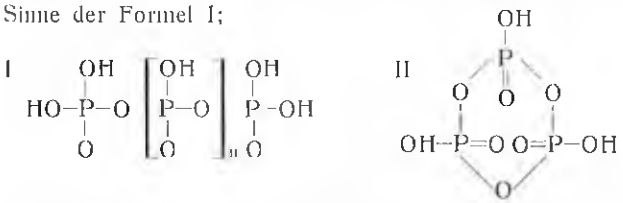
M. VISCONTINI (Zürich), *Le rôle physiologique de l'acide phosphorique et de ses esters dans le règne animal et végétal*

Der Phosphor wurde bereits im 17. Jahrhundert in einer biologischen Flüssigkeit, nämlich im Urin, entdeckt. Seiner überaus merkwürdigen Eigenschaften wegen wurde aber diese Entdeckung geheimgehalten, so daß er mehrfach wiederentdeckt werden konnte. Heute wissen wir, daß Phosphor zu den lebenswichtigen Elementen gehört und daß man ihn im Tier- und Pflanzenreich so gut wie überall findet, wenn man sich die Mühe nimmt, danach zu suchen. Es geht dabei um relativ ansehnliche Mengen; so beträgt der Phosphorbedarf des Menschen etwa vier Gramm täglich. Menschen und Tiere entnehmen ihren Phosphorbedarf der Nahrung, also letzten Endes dem Pflanzenreich. Die Pflanzen entnehmen ihn dem Boden, und da die Ackererde meist relativ arm an Phosphaten ist, läßt sich der Ertrag an Pflanzenprodukten durch Düngung mit «Superphosphat» in vielen Fällen beträchtlich steigern. Die Quellen für die Phosphatdünger sind einerseits die reichen Phosphatablagerungen Nordafrikas, andererseits die Thomasschlacken der Eisenindustrie.

Im Tier- und Pflanzenreich findet sich der Phosphor in Gestalt von Phosphorsäuresalzen und von Phosphorsäureestern. Bekanntlich gibt es mehrere Phosphorsäuren, welche sich durch einen Mehr- oder Mindergehalt an Wasser unterscheiden. Die einfache Phosphorsäure H_3PO_4 gibt beim Erhitzen die Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_6$. Aus dieser entsteht bei noch stärkerem Erhitzen die Triphosphorsäure



Erhitzt man diese noch höher, so entsteht die Metaphosphorsäure, über deren Formulierung die Gelehrten nicht einig sind. Die einen betrachten sie als Fadenmolekül im Sinne der Formel I;

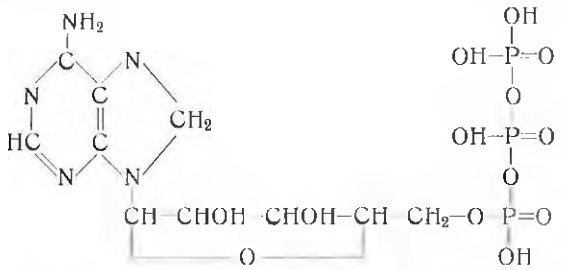


andere ziehen die zyklische Formulierung II vor. Der Vortragende ist für diese Ringformel.

Außer in den Knochen und Zähnen, in welchen die Phosphorsäure als mineralisches Phosphat vorliegt, finden wir die Phosphorsäure und ihre Kondensationsprodukte in sehr vielen biologischen Produkten in veresterter Form. Wir finden Phosphorsäureester von Glycosiden, Lipoiden, Proteiden und Vitaminen. Im allgemeinen verestern sich die Phosphorsäuren nur mit einem Alkoholmol. Diese Veresterung führt die Bezeichnung «Phosphorylierung». Einzig von den Hormonen hat man bis jetzt keine Phosphorsäureverbindungen aufgefunden.

Wichtig sind in der Reihe der Kohlehydrate die Phosphorsäureester der Glycose, des Glycerinaldehyds und des Inositols; unter den Lipoiden das Lecithin des Eidotters, das Sphingomyelin und das Cephalin im Hirn und im Nervensystem; in der Reihe der Proteide die Nucleoproteide in den Zellkernen und das Casein in der Milch. Ganz besondere Aufmerksamkeit verdienen die Phosphorsäureverbindungen der Vitamine, denn die Phosphorsäure ist ein integrierender Bestandteil der Coenzyme oder Cofermente. Sie wurden, da man ihre ausschlaggebende Rolle in vielen biologischen Prozessen erkannte, besonders eingehend studiert. Zurzeit kennt man die Phosphorsäureester des Vitamins B_1, des Vitamins B_2, des Vitamins B_6 und die etwas komplizierter zusammengesetzten Coenzyme, in welchen man neben Nucleotiden Vitamin B_2 oder Nicotinsäureamid findet.

Biologisch ganz besonders wichtig ist der Adenosin-Triphosphorsäureester, für welchen die Abkürzung ATP üblich ist.



Dieser dient im Organismus als Transportmittel für die Phosphorsäure; außerdem dient ATP als Reserve potentieller Energie. Bei der Aufspaltung der Triphosphorsäure, wie sie bei der Veresterung eintritt, wird eine beträchtliche Energiemenge frei, welche dazu dienen kann, stark endothermische Reaktionen, die sonst unter biologischen Bedingungen nicht möglich wären, auszulösen.

Eine sehr wichtige Rolle spielt die Phosphorsäure bei der alkoholischen Zuckervergärung. Ohne Phosphorsäure kommt überhaupt keine Gärung zustande. So lange die Gärung im Gange ist, ist keine anorganische Phosphorsäure mehr nachzuweisen, dagegen wieder nach vollendeter Gärung. Um in einfachere Verbindungen gespalten zu werden, muß der Zucker zunächst durch ATP phosphoryliert werden. Beim weiteren Abbau zu Alkohol und Kohlensäure aber spielen eine ganze Reihe von ebenfalls phosphorsäurehaltigen Enzymen eine Rolle, wie der Vortragende anhand eines stark vereinfachten Schemas der alkoholischen Gärung zeigte.

Ganz ähnlich ist der Vorgang bei der Muskelkontraktion, wo ebenfalls Glycose abgebaut und als Endprodukt Milchsäure gebildet wird.

Die Cocarboxylase, der Phosphorsäureester des Vitamins B_1, führt Brenztraubensäure in Aldehyd über. Die Codecarboxylase, der Phosphorsäureester des Vitamins B_6, bewirkt die Abspaltung einer Carboxylgruppe aus den natürlichen Aminosäuren. Der Phosphorsäureester des Vitamins B_2 ist eine Oxydase und wirkt oxydierend. Etwas komplizierter sind die Coenzyme I und II. Beide enthalten eine Purinbase, zwei Mol des Zuckers, der Ribose, Nicotinsäureamid und Phosphorsäure. Der Unterschied ist, daß Coenzym I Pyrophosphorsäure und Coenzym II Triphosphorsäure enthält. Beide Coenzyme haben die Eigenschaft, einer organischen Substanz Wasserstoff zu entziehen, um diesen einer anderen Substanz zuzuführen; sie verursachen somit die biologisch so überaus wichtigen Oxydo-Reduktionsreaktionen.

Die sehr zahlreichen Enzyme, welche die Phosphorylierung beherrschen, faßt man unter der Sammelbezeichnung Phosphatasen zusammen. Es gibt eine große Anzahl verschiedener Phosphatasen in jedem lebenden Gewebe, und jede davon ist für eine ganz bestimmte biologische Reaktion verantwortlich.

Die Phosphorsäure ist für Tiere und Pflanzen lebenswichtig. Den Pflanzen führt man Phosphorsäure in Gestalt von Superphosphat als Dünger zu. Mensch und Tier müssen genügend Phosphor in ihrer Nahrung vorfinden. Kinder und schwangere Frauen haben einen erhöhten Phosphorbedarf. Phosphormangel führt zu schweren Entwicklungsstörungen, deren Behebung sehr gute medizinische und biologische Kenntnisse verlangt. E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Allgemeine und physikalische Chemie

Bei der Darstellung des Gebietes der allgemeinen und physikalischen Chemie kann man den von NERNST in seinem Buch «Theoretische Chemie» vertretenen Standpunkt einnehmen. NERNST stellte die Regel von AVOGADRO und die Thermodynamik in den Vordergrund, wodurch die physikalische Chemie eine thermodynamische Prägung erhielt, die in erster Linie nach dem Anfangs- und Endzustand der stofflichen Umwandlung fragt. Daneben gibt es die kinetische Betrachtungsweise, die sich für Weg und Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes interessiert. Dazu kommt neuerdings die Atomistik, die alles beobachtbare Geschehen auf das Kräftespiel der Elementarbausteine zurückzuführen sucht. Wir besprechen im folgenden einige Neuerscheinungen im Hinblick auf die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten.

Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Von K. L. WOLF. Zweite, umgearbeitete Auflage. 734 Seiten. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1948.

Schon in der ersten Auflage, die 1941/42 in drei Teilen (Das Atom; Das Molekül; Das gebundene Molekül) erschien, zeigte der Verfasser bewußt einen anderen Weg für die Darstellung der allgemeinen und physikalischen Chemie, als ihn NERNST eingeschlagen hatte, indem er betont die atomistische Betrachtungsweise in den Vordergrund stellte und das Stoffgebiet vom «Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre» entwickelte. In der vorliegenden zweiten, HANS MEERWEIN zum 70. Geburtstag gewidmeten Auflage wird die frühere Gliederung im Prinzip beibehalten. Die drei Teile sind nun in einem Band vereinigt; in der Anordnung des Stoffes und in Einzelheiten wurden zahlreiche Änderungen vorgenommen. Das Buch von K. L. WOLF, das auf fast 150 Seiten sehr wertvolle Anmerkungen und Ergänzungen enthält, ist nicht leicht verständlich, weil der Verfasser neue Wege geht; es muß regelrecht erarbeitet werden, was man aber bei seinem Ideenreichtum nicht bereuen wird.

Physikalische Chemie in Medizin und Biologie. Von W. BLADERGROEN. Zweite, neu bearbeitete und erweiterte Auflage. 675 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1949. Gebunden Fr. 45.—.

In der Physiologie und physiologischen Chemie spielen physikalisch-chemische Prozesse eine große Rolle, die in den einschlägigen Lehrbüchern meist nur nebenbei behandelt werden. Der Verfasser unternimmt daher in seinem Buch den Versuch, diese Lücke auszufüllen, wobei er die atomistische Betrachtungsweise in den Vordergrund stellt. Schon die erste Auflage fand durch die übersichtliche und leicht verständliche Gliederung und Darstellung des Stoffes eine günstige Aufnahme. In die vorliegende zweite Auflage wurden einige Themata, die in der ersten Auflage noch nicht behandelt werden konnten, einbezogen, wie Dipolmoment, Parachor, Ionenstärke, BRÖNSTEDsche Theorie, Polarographie und Grundlagen der Wellenmechanik. Das von Prof. M. ROCH, Genf, eingeleitete und Prof. A. STOLL, Basel, gewidmete Buch richtet sich in erster Linie an Mediziner und Biologen, es wird aber auch dem Chemiker, selbst dem Physikochemiker wertvolle Dienste leisten.

Allgemeine und physikalische Chemie. Von W. FEITKNECHT. 301 Seiten. Verlag Ernst Reinhardt AG., Basel 1949. Gebunden Fr. 8.60.

In dem Buch von WALTER FEITKNECHT, o. Professor der Chemie an der Universität Bern, das kurz vor dem 50. Geburtstag des Verfassers in der Sammlung «Reinhardts Grundrisse» erschienen ist, wird grundsätzlich die ältere Darstellung, die von den makroskopischen Erscheinungen ausgeht, gewählt, und so stehen chemische Thermodynamik und Gleichgewichtslehre, die zweifellos ein sicheres Fundament bilden, im Vordergrund. Daneben finden jedoch periodisches System, Atombau, chemische Bindung und Kristallchemie eine dem heutigen Stand der Wissenschaft entsprechende Behandlung. Das große Gebiet der allgemeinen und physikalischen Chemie grundrißartig darzustellen, ist sicher nicht leicht, besonders wenn man von eingehenden mathematischen Formulierungen absieht. Daß es aber Prof. FEITKNECHT dennoch gelungen ist, das Wesentliche eines Wissensgebietes in kürzester Form klar und verständlich darzustellen, ist in erster Linie seiner langjährigen Dozenten- und Forschertätigkeit zu verdanken, die es ihm ermöglichte, das behandelte Gebiet allseitig zu studieren und zu beleuchten. Das sehr verständlich geschriebene Bändchen eignet sich besonders für Studierende, die physikalische Chemie als Nebenfach betreiben.

Der Chemiker. I. Eine neuzeitliche, anschauliche Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie. Von A. STIEGER. 507 Seiten. Morgarten-Verlag / Conzett & Huber, Zürich 1949. Gebunden Fr. 23.—.

Das Buch von Dr. A. STIEGER, Professor für Chemie am Technikum in Winterthur, ist als «Einführung in die Chemie für jedermann bestimmt, der sich ernstlich mit Chemie befassen will». Es richtet sich daher ebensosehr an Chemiestudierende, Mediziner und Biologen als auch an Hilfskräfte in chemischen Laboratorien. Der Verfasser stellt die atomistische Betrachtungsweise in den Vordergrund, wobei jedoch nur soweit in die moderne Atomphysik und Kristallchemie Einblick gegeben wird, als dies für die erste Stufe der Chemie notwendig ist. So wird zwar bald, nach der üblichen Einführung über chemische Stoffe und chemische Reaktionen, mit dem Begriff der Valenzelektronen gearbeitet, aber erst in einem späteren Kapitel etwas Näheres über den Atombau gesagt. Ebenso werden energetische Betrachtungen nur kurz behandelt. Das sehr leicht faßlich geschriebene Buch enthält zur Verständlichmachung der Vorgänge in der Elektronenhülle instruktive Abbildungen. Das chemische Wissen muß jedoch verarbeitet werden und deshalb ist auch das Buch von STIEGER als Hilfsmittel für solche bestimmt, die einen Chemieunterricht besuchen. Hier wird es dem Anfänger ein wertvoller Führer sein. Das Buch gewinnt auch dadurch, daß es trotz der bewußten Betonung der atomistischen Betrachtungsweise die sicheren experimentellen chemischen Tatsachen immer wieder hervorhebt.

H. MOHLER

Fundamentals of Synthetic Polymer Technology. Von R. HOUWINK. 258 Seiten, 194 Abbildungen. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam, New York, London und Brüssel 1949. Gebunden fl. 12.60.

Dieses Buch ist der erste Band der «Elsevier's Polymer Series on the Chemistry, Physics, and Technology of High Polymeric and Allied Substances» und führt anhand der bekanntesten Typen in die Grundlagen der Technologie der synthetischen Polymeren ein. Die für die Schweiz wichtigen Äthylenoxydderivate («Araldite») werden nicht besprochen. Melaminharze werden erwähnt,

doch wird weiter nicht auf sie eingegangen. Dagegen ist hervorzuheben, daß auch die Fabrikation der monomeren Ausgangsprodukte behandelt wird. Bei den allgemeinen Herstellungsverfahren wurde nicht auf die immer mehr an Bedeutung gewinnende Polymerisation bei tiefen Temperaturen eingegangen. Trotzdem das verwendete Papier etwas stark durchscheinend ist, kann doch die Ausstattung als gut bezeichnet werden. CH. SCHWEIZER

A Chemistry of Plastics and High Polymers. Von P. D. RITCHIE. 288 Seiten. Clever-Hume Press, Ltd., London 1949. Gebunden 25 s.

Es ist erstaunlich, was in diesem gepflegten, handlichen Bändchen, das sich in einer großen Rocktasche unterbringen ließe, alles zu finden ist. In möglichst knapper Weise werden natürliche und synthetische organische sowie auch anorganische Makromoleküle besprochen. Für den Leser, der sich für weitere Einzelheiten interessiert, sind am Schluß jedes Kapitels Monographien und Fortschrittsberichte aufgezählt, die den Weg zur Originalliteratur öffnen. Es ist dem Drucker in vorbildlicher Weise gelungen, die zahlreichen Formeln möglichst raumsparend darzustellen, ohne daß die Lesbarkeit darunter gelitten hätte. Man möchte nur wünschen, daß sich der Verlag dazu entschließen könnte, auch andere Gebiete der chemischen Industrie in so übersichtlicher Weise behandeln zu lassen. Dem Chemiker würde damit eine kleine Handbibliothek zur Verfügung gestellt, in der er sich rasch über die verschiedenen Gebiete orientieren könnte.

CH. SCHWEIZER

Colloid Science II. Reversible Systems. Herausgegeben von H. R. KRUYT. 753 Seiten. Verlag Elsevier Publishing Company, Ltd., Amsterdam, New York, London und Brüssel 1949. Gebunden fl. 38.50.

In diesem Werk werden die Erscheinungsformen der Kolloide (und nicht besondere Substanzen und Systeme, wie z. B. Proteine) in Form von Monographien von verschiedenen Verfassern behandelt. Die Einteilung der Kolloide erfolgt nach ihrer thermodynamisch definierbaren Stabilität in reversible und irreversible Systeme. Dies wird als logischer betrachtet als die alte Einteilung in lyophobe und lyophile Systeme oder gar die in Suspensoide und Emulsoide. Aus zufälligen Gründen erscheint zuerst der zweite Band, in welchem die einzelnen Kapitel über reversible Systeme von H. L. BOOY, H. G. BUNGENBERG DE JONG, J. J. HERMANS, P. H. HERMANS, R. HOUWINK und J. TH. G. OVERBECK geschrieben sind. Themen, für die kein geeigneter Referent vorhanden war (z. B. disperse Gassysteme) oder über welche bereits ausgezeichnete Monographien bestehen (z. B. Anwendung der Ultrazentrifuge), wurden nur soweit berücksichtigt, als sie zum Verständnis der übrigen Kapitel notwendig sind. Besonderes Gewicht wurde darauf gelegt, den Zusammenhang zwischen der alten FREUNDLICHschen Kolloid- und Kapillarchemie mit dem modernen Gebiet der makromolekularen Verbindungen herzustellen. Der Band stellt auch äußerlich eine Zierde der Bibliothek des Kolloidwissenschaftlers dar. CH. SCHWEIZER

Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie. B. JIRGENSONS und M. STRAUMANN. 282 Seiten. Verlag J. F. Bergmann, München 1949. Geheftet DM 18.60, gebunden DM 21.60.

Endlich ist auch eine kurze Zusammenstellung der Ergebnisse und Probleme der Kolloidwissenschaft in deutscher Sprache erschienen, in welcher die wichtigsten neuen Literaturangaben bis Ende 1948 berücksichtigt wurden. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, bei Behandlung verschiedener Fragen außer der Teilchengröße besonders die Teilchenform zu berücksichtigen. Als Beispiele wurden einerseits die praktisch wichtigen und anderseits die höchstgereinigten und chemisch gut definierten Kolloide, die anorganischen meist nach Arbeiten der Schule von WO. PAULI, die organischen nach der von H. STAUDINGER ausgewählt. Auf einige klassische Beispiele wurde verzichtet, um Raum für die in letzter Zeit neu geschaffenen synthetischen Makromoleküle zu gewinnen, die auch kolloide Lösungen liefern. Auf die Technologie wurde aber nicht näher eingegangen. Auf verschiedene Stichproben blieb das an ein Namenverzeichnis anschließende Sachverzeichnis keine Antwort schuldig.

CH. SCHWEIZER

Die Rohstoffe der Gärungsindustrie. Von HANS VOGEL. 167 Seiten, 88 Tabellen. Verlag Wepf & Co., Basel 1949. Gebunden Fr. 18.—.

Dieses vorzüglich ausgestattete Bändchen stellt einen im November 1948 abgeschlossenen Literaturbericht über zucker-, stärke- und cellulosehaltige Rohstoffe sowie die technischen Nährsalze und ihre Gewinnung dar. Bei der Raffination des Rohzuckers wäre ein Hinweis auf die interessanten Versuche mit Ionenaustauschern erwünscht gewesen, trotzdem diese Versuche noch nicht definitiv abgeschlossen sind. Daß Mais in der Brauerei Verwendung findet, trifft nicht für alle Länder zu; in der Schweiz wurde diese Verwendungsart sogar auf Wunsch der Brauereien verboten. Daß in gewissen tropischen Gegenden die Melasse eine wirtschaftlich zweifelhafte Verwendung als Düngemittel für Zuckerrohr findet und damit der Gärungsindustrie entzogen wird, wäre vielleicht als Kuriosum erwähnenswert gewesen. Den Fachmann werden hauptsächlich die zahlreichen Angaben über die Zusammensetzung der besprochenen Rohstoffe interessieren, welche ihm bei der Zusammensetzung neuer Gär- oder Kultursubstrate gute Dienste leisten dürften.

CH. SCHWEIZER

Praktikum des modernen Parfümeurs. Von PAUL JELLINEK. 239 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, Wien 1949. Gebunden Sch. 56.—.

Das Buch ist kein Rezeptbuch, sondern es will den angehenden Parfümeur kurz und systematisch in seinen Beruf einführen. Anleitungen zur Entwicklung des Geruchsgedächtnisses, zur geruchlichen Analyse und Nachahmung von Parfums sowie zur Herstellung von eigenen Kompositionen werden durch Tabellen, die die Möglichkeit veranschaulichen, Blumendüfte auf verschiedenen Wegen zu imitieren, vervollständigt.

Der 2. und 3. Teil des Buches befaßt sich mit den Problemen, die die Parfümierung der Kosmetik, Pflegemittel und Seifen stellt. Übersichtliche Tabellen bringen das Verhalten und die Verwendbarkeit der hauptsächlichsten Geruchstoffe in den verschiedenen Zubereitungen zum Ausdruck. Mit einer Abhandlung über Parfümerie und Psychologie und die Wirkung der Geruchstoffe (erogen, narkotisch, antierogen, stimulierend) schließt das übersichtliche und dem angehenden Praktiker wertvolle Hinweise gebende Buch. H. VOLKART

ABC der Naturwissenschaften und Technik. 640 Seiten Text mit über 5000 Stichwörtern und 2000 Figuren. Verlag Eberhard Brockhaus, Wiesbaden, und Orell Füßli, Zürich, 1949. Gebunden Fr. 18.50.

Ein handliches, einbändiges Lexikon, das die Technik und deren Grundwissenschaften, wie Mathematik, Physik, Chemie, Mineralogie und Astronomie, behandelt.

Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions. Von H. YAGODA. 356 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1949. Gebunden $ 5.—.

Das Buch gibt wertvolle, detaillierte Vorschriften zur Anwendung der photographischen Emulsion für die Messung der Radioaktivität. Die Darstellung ist streng wissenschaftlich und wird durch ein ausführliches Literaturverzeichnis belegt.

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER und Dr. H. FORSTER zeichnen in dieser Rubrik mit «C. S.» bzw. «H. F.»)

Analytische Chemie / Chimie analytique

545.1 ... *Isochinolin als Reagens in der anorganischen Analyse.* A. E. SPAKOWSKI und H. FREISER, Anal. Chem. **21**, 986—9 (1949). — Isochinolin, das seit kurzem im Handel erhältlich ist, eignet sich infolge seines hohen Molekulargewichtes ausgezeichnet als Reagens für Trennungen und Fällungen. Es wird zusammen mit Rhodanion zur Bestimmung von Cu in Legierungen und Erzen und zwar mit einer Genauigkeit von 3 bis 4 Teilen auf 1000 Teile in Messing und 10 bis 13 Teilen auf 1000 Teile in Erzen verwendet. Die Verbindung eignet sich auch zur Trennung von Cu und Zn, wobei sich Zn in Messing mit einer mittleren Genauigkeit von 0,2 mg ermitteln läßt. Folgende Kationen und Anionen stören: Ag, Hg(II), Cd, Sb(III), Bi(III), Ni(II), Co(III); Br', SO_4'', NO_2', AsO_4''' und CrO_4''. H. F.

545.2 ... *Maßanalytische Bestimmung einer Reihe von Metallionen durch Phosphattitration.* H. KRAUSE, Z. anal. Chem. **128**, 99—106, 241—8 (1948), **129**, 43—61 (1949). — In zwei früheren Arbeiten (Z. anal. Chem. **126**, 411, 1944, **128**, 18, 1947) hat der Verfasser eine neue Methode für die maßanalytische Bestimmung von Zn-, Mn- und Cd-Ionen bekanntgegeben, die er als «Phosphattitration» bezeichnet. Sie beruht auf der Abscheidung der betreffenden Phosphate mittels $(NH_4)_2HPO_4$ und Rücktitration des überschüssigen Reagens durch eine genau eingestellte Zn-Lösung im Filtrat. In den vorliegenden Arbeiten wird die Anwendbarkeit dieser Methode auf Ba-, Sr-, Ca-, Mg-, Al-, Cr(III)-, Pb(II)-, Co(II)-, Fe(III)-, Ni(II)-, Cu(II)-, Zn(II)-, Bi(III)-, Hg(I)-, Hg(II)- und Uranyl-Ionen gezeigt. H. F.

545.7 ... *Bestimmung von Wasserstoff. Eine universelle gasometrische Mikromethode.* L. P. PEPKOWITZ und E. R. PROUD, Anal. Chem. **21**, 1000—3 (1949). — Es wird eine neue gasometrische Mikromethode zur Bestimmung von H in organischen, anorganischen und metallorganischen Verbindungen beschrieben. Sie beruht darauf, daß man die Probe in einer Eisenkapsel mit Mg oder Na zusammen auf 700 °C erhitzt und den sich dabei entwickelnden H_2 durch die Kapsel hindurch in ein Vakuumsystem diffundieren läßt. Hierauf wird der H_2 durch heißes CuO in H_2O übergeführt und aus dem dadurch entstehenden Druckabfall der vorhanden gewesene H_2 berechnet. Für die Ausführung einer Bestimmung wird nur etwa 1 Stunde benötigt. Die mittlere Genauigkeit beträgt 0,2 %. Andere Elemente stören nicht. H. F.

545.82 ... *Eine neue Methode der quantitativen spektrophotometrischen Analyse im Infrarot.* G. PIRLOT, Bull. Soc. Chim. Belgique **58**, 28—47 (1949); Ref. Chem. Abstr. **43**, 7366 (1949). — Es wird eine Methode beschrieben, die sich auf einfache lineare Funktionen der optischen Dichte bei verschiedenen Wellenlängen stützt. Als «kompensierte Extinktion Q» wird definiert: $Q = \log (I_0\lambda_0 / I_0\lambda_1) - \log (I\lambda_0 / I\lambda_1)$, wobei I_0 die Intensität des einfallenden und I diejenige des durchfallenden Lichtes bei den Wellenlängen λ_0 oder λ_1 bedeutet. Die Größe $I_0\lambda_0 / I_0\lambda_1$ ist gewöhnlich unveränderlich bei kleinen Änderungen der Intensität der Lichtquelle und muß nur einmal bestimmt werden. Für jede zu bestimmende Komponente der Mischung wird ein Wellenlängenpaar λ_0 und λ_1 so gewählt, daß λ_0 bei einem Minimum und λ_1 bei einem Maximum der Durchlässigkeitskurve liegt, wo der Einfluß der zu bestimmenden Komponente überwiegt. Die Funktion Q wird aufgezeichnet gegen den Prozentwert der Komponente für jedes Wellenlängenpaar und für jede Komponente der Mischung. Zwei Anwendungen der Methode werden aufgeführt: 1. Mischungen von Trans-CHCl=CHCl, Cis-CHCl=CHCl, Cis-$CHCl_2$—$CHCl_2$, CCl_2=CHCl und CCl_3—$CHCl_2$; eine binäre Mischung jeder Komponente mit CCl_2=CCl_2 wird verwendet zur Herstellung von Analysenkurven; 2. Mischungen von CH_2C—CH_2Cl, Cl_2HC—CH_2Cl, Cl_3—CH_2Cl, Cl_2HC—$CHCl_2$ und Cl_3C—$CHCl_2$. Binäre Mischungen mit CS_2 werden zur Herstellung dieser Kurven verwendet.
K. G. KESSLER / H. F.

Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale

66.01 ... : 613.6 ... *Neue Erkenntnisse über Silikose und ihre Behandlung.* E. J. KING, in «Dust in Industry» 157—9, London 1948. — Es wird vor einer unkontrollierten, allgemeinen Anwendung der Inhalation von Aluminiumstaub zur Bekämpfung der Silikose (Chimia **1**, 154, 1947) gewarnt, da unsere Kenntnisse der Folgen ungenügend und Gesundheitsschädigungen (Aluminose) nicht ausgeschlossen sind. Diese Therapie darf also nur unter sorgfältiger Planung und strenger Überwachung am Menschen ausprobiert werden. C. S.

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.47 ... *Jod aus Erdölbohrwässern.* F. G. SAWYER et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 1547—52 (1949). — Während Jod zuerst aus der Asche von Seetang, dann aus der Mutterlauge des Chilesalpeters erhalten wurde, gewinnt man es jetzt in den USA aus Erdölbohrwässern. Nach dem heute üblichen Verfahren wird das darin als Jodid vorliegende Jod zuerst mit Chlor in Freiheit gesetzt:

$$2NaI + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + I_2$$

Das mit Luft ausgeblasene Jod wird dann in folgender Weise weiter verarbeitet:

$$I_2 (+ \text{Luft}) + SO_2 + H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$$
$$2HI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2HCl$$

Eine Erweiterung des bestehenden Betriebes lohnt sich in normalen Zeiten nicht, da auch in den USA wieder Jod eingeführt wird, das aus japanischem Seetang oder der Mutterlauge des Chilesalpeters stammt. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.0 ... *Theorie der Phosphatierung.* A. WÜSTEFELD, Arch. Metallkde. **3**, 253—5 (1949). — Die theoretischen Grundlagen für die Phosphatierung von Metallen in sauren oder alkalischen Bädern sind grundsätzlich die gleichen. In beiden Fällen wird in einer komplexen Lösung durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration — Beseitigung eines H- bzw. OH-Ionen-Überschusses — eine kolloidal verteilte Ausscheidung erzeugt, die einen umgekehrten Ladungssinn zeigt als das in Lösung gehende Metall und durch Koagulation auf diesem einen festhaftenden Überzug ergibt. Der erste Abschnitt behandelt die für das Phosphatieren von Fe in sauren Bädern gültigen Verhältnisse, der zweite Abschnitt betrifft das Phosphatieren von Al in komplexen Lösungen von basischen Al-Zn-Phosphat-Verbindungen etwa bei einem *p*H-Wert um 11,4. Der Phosphatüberzug bildet einen wirk-

samen Korrosionsschutz und die vermehrte Gleitfähigkeit erleichtert eine Formgebung durch Pressen und Tiefziehen. A. KOLLER

669.0... *Abgase.* W. A. SCHMIDT, Chem. Eng. News **27**, 3272—6 (1949). — Die Abgase metallurgischer Betriebe enthalten fast ohne Ausnahme Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer, Blei und andere. Dies bedeutet nicht nur einen wirtschaftlichen Verlust, sondern auch eine Gesundheitsschädigung und eine Beeinträchtigung des guten Funktionierens der Apparaturen. Diese Metalle können durch Absitzenlassen, Ausschleudern, Filtrieren, Auswaschen, elektrische Ausfällung oder durch Behandlung der Gase mit Ultraschall zurückgewonnen werden. C. S.

669.1... *Neuartige Korrosionsbekämpfung beim Eisen durch Rostschutz- und Rostumwandlungsverfahren.* O. SEYDEL, Neue Zürcher Ztg. Nr. 434, 2. 3. 1949. — Die üblichen Phosphatierungsverfahren beruhen bekanntlich auf der Erzeugung von korrosionsbeständigen Eisenphosphatschichten auf metallisch blanken Eisen- und Stahlgegenständen. Im Gegensatz dazu hat das neue «Rostumwandlungs-Verfahren» den Vorteil, daß die Gegenstände vor der Behandlung nicht mehr vom Rost befreit werden müssen. Dieser wird hier dazu benötigt, um sich mit Phosphorsäure in Eisenphosphate umzusetzen. Die Phosphorsäure dringt durch die Poren des Rostes bis auf die darunterliegende Eisenoberfläche und verbindet sich auch mit dieser. Diese Reaktionen gehen auch nach dem Aufbringen des Schutzanstriches weiter und bieten die Gewähr für eine tiefe Wirkung des erreichten Rostschutzes. Erforderlich ist noch eine Porenabdichtung, sei es durch Anwendung eines Kunstharzes, das in die entsprechende Phosphatschicht eingebaut wird und wirksamst die noch vorhandenen Poren abdichtet, sei es durch Bildung hochwertiger Metallsalze, die nicht nur an der allgemeinen Umsatzreaktion teilnehmen, sondern eine weitere Aktivierung der Schutzschicht im Sinne der Rostverhütung bewirken, sei es durch Einwirkung hochaktiver Füllkörper, die infolge ihrer feinkörnigen Beschaffenheit befähigt sind, zum wirksamen Porenabschluß beizutragen. Durch diese zusätzlichen Reaktionen gelingt es, eine dicht abschließende Schutzschicht zu erzeugen, die das Eindringen von chemisch aktiven Bestandteilen der Atmosphäre weitgehend verhindert und eine Unterrostung ausschließt. Die erzeugte Umwandlungsschicht stellt eine geradezu ideale Haftgrundlage für einen aufzubringenden Schutzanstrich dar. Die Auftragung des Rostumwandlungsmittels geschieht mittels Pinsel oder säurefesten Spritzpistolen. C. S.

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

667.16... *Behandeln von Baumwollgeweben mit schimmelpilztötenden Mitteln.* S. S. BLOCK, Ind. Eng. Chem. **41**, 1783—9 (1949). — Um Baumwolle gegen Schimmelpilze widerstandsfähig zu machen, eignen sich am besten Kupfer- und Silberverbindungen. Verbindungen von Quecksilber und anderen Schwermetallen waren weniger lang wirksam. Von den untersuchten organischen Substanzen hatten nur die Phenole eine bemerkenswerte Wirkung. Wasserabstoßende Mittel, wie Wachs-Aluminiumacetat, verbessern die Wirkung der Phenole, aber nicht die der Kupferverbindungen. C. S.

667.16... *Schutz von Wolle gegen Insekten durch Mitin FF und DDT.* R. BURGESS, J. Soc. Chem. Ind. **68**, 121—6 (1949). — Neben dem Schutz gegen Motten (Chimia **3**, 226, 1949) muß bei Exportartikeln auch der Schutz gegen andere Insekten in Betracht gezogen werden. Unter diesen sind in wärmeren Ländern die keratinfressenden Teppichkäfer die wichtigsten Schädlinge. In gewisser Beziehung sind sie widerstandsfähiger als Kleidermotten. Mit Mitin FF behandelte Wolle genügt, sowohl Mottenlarven als auch frisch ausgekrochene Teppichkäferlarven zu töten. Sie wirkt auch fraßhindernd gegen ältere Teppichkäferlarven. DDT tötet ausgewachsene Kleidermotten langsam durch Kontakt; frisch ausgekrochene Larven werden, wahrscheinlich durch Kontaktwirkung, schnell abgetötet, während DDT wahrscheinlich für ältere Larven ein kombiniertes Kontakt- und Fraßgift ist. DDT wirkt abstoßend und nachteilig für halb ausgewachsene Teppichkäferlarven. Wiederholtes Waschen ergab keine Verminderung der Mitin-Wirkung; mit DDT behandelte Wolle war nach 4 bis 8 Waschungen noch mottenfest. C. S.

667.2... *Wesen und Entstehung der Coprantinfarbstoffe.* Dr. F., Ciba-Rdsch, Nr. 88 (Dezember 1949). — Zur Erzielung sehr schwer löslicher und somit waschechter Farbstoff-Kupfer-Komplexe wurden zuerst die Benzoechtfarbstoffe mit Kupfersulfat nachbehandelt, so daß zwei getrennte Bäder notwendig waren. Mit den Coprantinfarbstoffen (s. Chimia **3**, 199—200, 1949) verwendet man dagegen Coprantinsalze, welche das Kupfer komplex gebunden enthalten und den alkalischen Färbebädern direkt zugesetzt werden; der Färbevorgang und die Bildung des Kupferkomplexsalzes finden also im gleichen Bade statt. C. S.

676.2... *Uvitex RS, ein Mittel zur Erzielung eines verbesserten Weiß auf Papier.* A. SCHÜRCH, Ciba Rev. **6**, 2661 (1949); nach Chem. Abstr. **43**, 7227 (1949). — Ebenso wie bei Textilien, kann auch bei Papier ein bedeutend reineres Weiß mit Fluoreszenzfarbstoffen erzielt werden als mit den üblichen Bläuungsmitteln. Gewöhnlich genügt 0,1—0,3 % Uvitex RS, wobei noch ein Zusatz von 2—4 % Ammoniumsulfocyanat empfehlenswert ist. Ein weniger blendendes Weiß wird erhalten, wenn Uvitex RS ungebleichtem Sulfitzellstoff, Holzschliff, Stroh oder anderen Papiermassen zugesetzt wird. C. S.

677.47... *Vicara, eine neue Textilfaser aus Zein.* W. P. HORST, Amer. Dyestuff Rep. **38**, P 335 (1949); nach Textil-Rdsch. **4**, 414 (1949). — Nachdem es seit einiger Zeit um die Eiweißkunstfasern still geworden war, wird jetzt Vicara, eine Faser aus dem Eiweiß des Maises, als Zumischprodukt vorgeschlagen. Das aus dem Maiskleber mit Isopropylalkohol extrahierte Zein wird aus alkalischer Lösung in ein saures Bad geleitet. Die so gewonnene Faser soll Cellulosekunstseide weicher, Wolle daunenartiger und Nylon aufnahmefähiger machen. Die zur Verfügung stehende Menge Zein ist aber gering. C. S.

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

615.3... *Chemie und Arzneiform der Medikamente zur Bekämpfung der Krebskrankheit.* TH. HÖRLER, Schweiz. Apotheker-Ztg. **87**, 569—79 (1949). — Neben den bereits erwähnten Chemotherapeutika, welche neben Operation und Strahlenbehandlung zusätzlich zur Bekämpfung von Krebs verwendet werden (Chimia **3**, 251, 1949), wird hier noch das Colchicin erwähnt. Wegen seiner Giftigkeit kommt es für innerlichen Gebrauch nicht in Betracht, wird aber gelegentlich als Salbe oder als Gelanth bei Hautkrebs verwendet. Aufsehenerregende Dauererfolge sollen mit überhitztem Ätherdampf erzielt worden sein. C. S.

615.31... *Antihistaminika.* FROMHERZ, Schweiz. Apotheker-Ztg. **87**, 964 (1949). — Verschiedene Krankheiten, wie *Urticaria*, Idiosynkrasien (Heuschnupfen), Schockzustände bei ausgebreiteten Zellschädigungen (Verwundung, Verbrennung), anaphylaktischer Schock, allergische

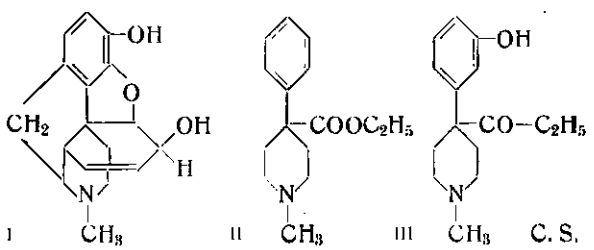
Nebenwirkungen gewisser Medikamente (Sulfonamide, Penicillin, Streptomycin usw.), Schwermetallvergiftungen und andere werden auf Histaminvergiftung zurückgeführt. Diese ist durch eine vermehrte Bildung des auch im normalen Organismus, namentlich in der Lunge, vorhandenen Histamins bedingt. **Für die Bekämpfung der erwähnten Zustände kommen praktisch gegensätzlich wirkende (z. B. Ephedrin), histaminzersetzende (Histaminase = Torantil) und histaminverdrängende Stoffe in Betracht. Zu den letzten gehören die eigentlichen Antihistaminika, vor allem** Derivate des Äthylendiamins, wie Antergan, Neoantergan, Pyribenzamin usw. Während diese Mittel in den meisten erwähnten Fällen gute Wirkung zeigen, haben sie zur Bekämpfung der Serumallergie nur wenig Bedeutung; bei Bronchialasthma sind sie sogar praktisch unwirksam.

C. S.

615.32 ... ***Die Erforschung der Wirkstoffe von Arzneipflanzen.*** E. STEINEGGER, Schweiz. Apotheker-Ztg. **87**, 605—9, 621—5 (1949). — Neben reinen Wirkstoffen und synthetischen Verbindungen hat auch heute noch die Arzneipflanze ihren Platz bewahrt. So werden viele Pflanzenwirkstoffe, deren Synthese zwar gelungen ist, nicht künstlich hergestellt, da die Gewinnung aus pflanzlichem Material billiger zu stehen kommt (Atropin, Cocain, Chinin). **Bei vielen Stoffen ist zudem die Totalsynthese noch nicht geglückt (Mutterkornalkaloide, herzaktive Glycoside, Curare-Alkaloide) oder die Formel ist noch nicht sicher bekannt** (Aconitin u. a.). Außerdem zeigt die Pflanze gegenüber den reinen Wirkstoffen oft eine wesentlich modifizierte Wirkung. Dies ist dadurch bedingt, daß einmal die Pflanze nicht nur einen Stoff enthält, sondern verschiedene, ähnlich gebaute, die sich in ihrer Wirkung gegenseitig beeinflußen. Im weiteren sind die Wirkstoffe in der Pflanze nicht immer in freier Form vorhanden und **werden im Körper erst nach und nach in Freiheit gesetzt. Es können aber auch andersartige Verbindungen in der Droge sein, die die Wirkung der Hauptstoffgruppe nach** einer bestimmten Richtung hin modifizieren (Flavonolglycoside in *Digitalis*, Gerbstoffe in Rheum). Ferner gibt es aber auch noch Pflanzen, deren Wirkstoffe ganz oder teilweise unbekannt oder nur vermutet sind (viele Bitterstoffe und Diuretika). In diesen Fällen ist man in erster Linie auf die Pflanzen angewiesen, sofern man nicht rein synthetische Stoffe verwenden will, **die mit den Wirkstoffen der Pflanze chemisch nichts gemeinsam haben, wie z. B. die quecksilberhaltigen Diuretika. Das Ziel der** Pharmakobotanik besteht heute darin, weiterhin gehaltreichere Sorten zu züchten oder direkt Neues zu schaffen.

C. S.

615.32 ... *Über eine neue Synthese morphinähnlich wirkender 4-Phenylpiperidin-4-alkylketone und verwandter Verbindungen.* H. KÄGI und K. MIESCHER, Helv. Chim. Acta **32**, 2489—507 (1949). — **Den jahrelangen Bemühungen, Verbindungen vom Wirkungstypus des am längsten bekannten schmerzstillenden Mittels (Analgetikum) Morphin (I) aus Opium aufzubauen, war mit der Synthese** des Dolantins (II) ein erster großer Erfolg beschieden. Die analgetische Wirkung des Morphins wird von dem demnächst in den Handel gelangenden Cliradon (III) übertroffen.

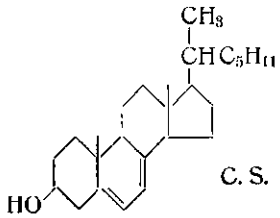


C. S.

615.32 ... *Vitamin B_{12}.* MEYER, Schweiz. Apotheker-Ztg. **87**, 694—5 (1949). — 1948 wurde gleichzeitig in England und in Amerika Vitamin B_{12} in Form kleiner, tiefrubinroter Prismen aus Leber gewonnen. Seither konnte es auch aus *Streptomyces griseus* bzw. *Streptomyces aureofaciens* **isoliert werden. Es besitzt von allen Vitaminen das größte Molekulargewicht (ca. 1300) und enthält außer den üblichen Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff und Phosphor sowie,** was besonders bemerkenswert ist, Kobalt, das kürzlich als notwendiges Spurenelement für die Hämoglobinbildung erkannt wurde (GORTNER, Outlines of Biochemistry, S. 399, New York und London 1949). Vitamin B_{12} hat sich als sehr wirksam zur Bekämpfung der perniziösen Anämie erwiesen.

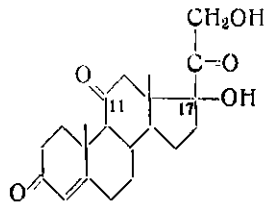
C. S.

615.32 ... ***Ein neues Provitamin D: das $\Delta^{5,7}$-Norcholestadien-3β-ol.*** C. G. ALBERTI et al., Helv. Chim Acta **32**, 2038—44 1949). — Das neue Provitamin D (welches durch Bestrahlung Vitamin-D-Wirkung annimmt), wurde aus einem Sterin mit gerader, gesättigter Seitenkette erhalten und besitzt folgende Konstitution:



C. S.

615.36 ... *Cortison.* O. EWING, Chem. Eng. News **27**, 2488 (1949). — Das bereits 1935 aus der Nebennierenrinde isolierte 11-Dehydro-17-hydroxycorticosteron



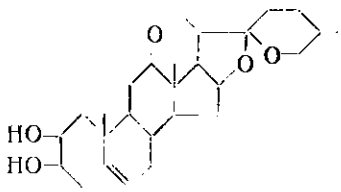
ist zuerst «Präparat E», später Cortison genannt worden. Kürzlich wurde nun festgestellt, daß dieses Hormon hervorragend zur Bekämpfung von Rheuma, Gicht und anderen Krankheiten geeignet ist. Seine Heilwirkung ist unglaublich rasch, die intramuskulären Injektionen **müssen aber wie bei Insulin ständig fortgesetzt werden. Da die zur Verfügung stehenden Mengen noch äußerst gering sind, kostet eine dreiwöchige Behandlung gegenwärtig 18 000 Dollar.**

C. S.

615.36 ... *Kampf gegen Rheuma und Gicht.* Chem. Ing. Techn. **21**, 437—8 (1949). — Das Cortison wird vorläufig in einer 37stufigen Synthese aus Desoxycholsäure hergestellt, die man aus Ochsengalle gewinnt. Die Desoxycholsäure kann aber auch ihrerseits synthetisch aus der **ebenfalls in der Ochsengalle vorkommenden Cholsäure gewonnen werden. Die Knappheit an Ochsengalle gestattet aber keine weitere Ausdehnung der Erzeugung von** Cortison auf dieser Rohstoffgrundlage.

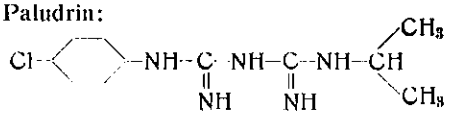
C. S.

615.36 ... *Steroide Sapogenine als Ausgangsprodukte für Nebennierenrindenhormone.* R. E. MARKER und N. APPLEZWEIG, Chem. Eng. News **27**, 3348—9 (1949). — Das Nebennierenrindenhormon Cortison, welches außergewöhnliche Wirkungen bei *Arthritis* besitzt und auch Aussichten **für die Krebsbekämpfung bieten soll, wird gegenwärtig aus Gallensäuren, d. h. Steroiden, welche im C-Ring Substituenten haben, hergestellt. Die größte Klasse** von Verbindungen, welche Aussicht bieten, zur Synthese von Cortison dienen zu können, sind die in der Natur weit verbreiteten steroiden Sapogenine vom Typus des Kammogenins:



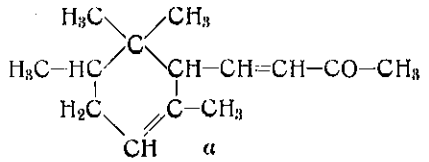
C. S.

615.75... *Neueres über Biologie und Chemotherapie der Malaria.* H. STAUB, Schweiz. med. Wschr. **79**, 908—14 (1949). — Das bisher erfolgreichste Chemotherapeutikum der Malaria ist das während des Krieges in England gefundene Paludrin:



Es hat in Form seines Hydrochlorids eine weltweite Verbreitung gefunden. Es zeichnet sich vor allen anderen Malariamitteln, auch den während des Krieges in den USA gefundenen, durch eine große Wirkungsbreite aus. Es ist angenehmer einzunehmen als das bittere Chinin. Gegenüber Plasmochin zeichnet es sich durch eine geringere Toxizität aus, wodurch in schweren Fällen die Erhöhung der Dosis möglich ist. An hauptsächlichen Nebenwirkungen sind allerdings Erbrechen, sowie hyaline und granulierte Zylinder und Erythrocyten im Urin festgestellt worden. Wie bei der Tuberkulose, tritt hinter den Erfolgen von Vorbeugen und Heilen auch bei der Malaria das Gespenst des Immunitätsverlustes auf. C. S.

668.52/.54 ... *Structures et synthèses des irones.* Y.-R. NAVES, Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Ass., N° 11, Mai 1949. — Le parfum du rhizome séché de l'iris est dû à la présence d'irones isomères:



α



β γ

iso : stéréoisomérie en 2,6 (trans, α ou γ).
néo : stéréoisomérie dans la chaîne latérale (trans?)

La plus intéressante d'entre elles, olfactivement, est l'α-irone. Viennent ensuite : la néo-γ-irone, la néo-α-irone, l'iso-α-irone et la β-irone. Ces isomères se trouvent conjointement dans l'huile essentielle, l'α-irone et la néo-γ-irone étant les constituants cétoniques prédominants. La production technique synthétique des α-irones est en progrès et ces nouvelles matières premières de la parfumerie seront bientôt commercialisées. Y.-R. NAVES

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

664.1 ... *Rohzuckerraffination mittels Lösungsmittel.* D. F. OTHMER und A. H. LULEV, Sugar **44**, Nr. 7, 26—9 (1949). — Die Raffination von Rohzucker soll durch einmaliges Waschen mit Methylalkohol vorgenommen werden können. Der die Verunreinigungen enthaltende Alkohol wird durch Destillation zurückgewonnen. Der Destillationsrückstand enthält außer vitaminreicher Melasse einen grünlichen festen Bestandteil, aus welchem Zucker und Wachs erhalten werden. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist gesichert, wenn der Methylalkohol bis auf 1 % zurückgewonnen werden kann. C. S.

664.8/9 ... *Behandlung von Birnenkonserven mit Ascorbinsäure.* R. ASKEVOLD, Tidskr. Hermetikind. **35**, 326 (1949); Ref. Chem. Abstr. **43**, 8070 (1949). — Versuche mit Vitamin-C-Zusätzen zu Birnenkonserven ergaben, daß das Vitamin während sechs Monaten gut erhalten blieb. Die Ascorbinsäure verhinderte das Verfärben der Konserve. V. ASCHEHOUG / C. S.

675 .... *Neueste Fortschritte auf dem Gebiet der Lederbehandlung.* R. E. HUNNAM, J. Soc. Dyers Colourists **65**, 336—41 (1949); Ref. Chem. Abstr. **43**, 7733 (1949). — Es wird eine kurze Übersicht über die neuen Ideen der Lederfabrikation gegeben. Oberflächenfärbende Farbstoffe scheinen besonders wünschenswert für die Lederbehandlung zu sein. Wenn eine starke Färbung verlangt wird, so kann das Leder mit einem kationaktiven Mittel vorbereitet werden, worauf dann eine Behandlung mit einem sauren Farbstoff im gleichen Bad erfolgt. Basische Farbstoffe dringen gut in das Leder ein, wenn sie in Gegenwart dieser kationischen Mittel verwendet werden. Die Farbstoffe für Leder sollten die höchstmögliche Konzentration aufweisen. Wasserpigmentausrüstungsmittel auf Caseinbasis werden in zunehmendem Maße mit der Dispersion eines synthetischen Harzes verwendet, um bessere Adhäsion, Flexibilität und wahrscheinlich eine leichte Erhöhung der Wasserfestigkeit zu erzielen.
W. H. BOYNTON / C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Laut Handelsstatistik stellten sich die Exporte chemischer Erzeugnisse in den beiden abgelaufenen Monaten wie folgt dar:

Warengruppe	*Oktober 1949* Exportwerte in 1000 Franken	*November 1949* Exportwerte in 1000 Franken
a) Apotheker- und Drogeriewaren	21 100	18 165
b) Chemikalien*	6 087	6 382
c) Farbwaren	14 932	17 483
d) Technische Fette, Öle usw.	1 214	1 401
Total	43 333	43 431
zum Vergleich 1948	50 055	49 610

* ohne Zollpositionen 1084—7

Seit unserer letzten Berichterstattung sind auf dem Gebiet der Außenwirtschaft verschiedene Ereignisse von Bedeutung zu vermerken, von denen mehrere die allgemeine Tendenz zur Liberalisierung des zwischenstaatlichen Waren- und Zahlungsverkehrs stärker oder schwächer zum Ausdruck bringen.

Als erfreulicher Fortschritt in dieser Richtung sei an erster Stelle das Ergebnis der Verhandlungen mit Belgien/Luxemburg erwähnt, welches auf industriellem Gebiet, von einigen geringfügigen Ausnahmen abgesehen, die völlige Freiheit des Warenaustausches verwirklicht, und auch im Zahlungsverkehr neue und erfreuliche Lockerungen bringt. Vom Gebiet der Landwirtschaft

abgesehen, wo aus besonderen Gründen auf beiden Seiten eine Überwachung der Einfuhren weiterhin bestehen bleibt, unterliegt der Warenverkehr in beiden Richtungen keinerlei Beschränkungen mehr. Konnten schon in den vergangenen Vertragsperioden die Kontingentabmachungen sehr liberal gehandhabt werden, so war es nunmehr möglich, auf Kontingentslisten überhaupt zu verzichten und die Entwicklung des Warenaustausches ganz den marktmäßigen Faktoren zu überlassen. Diese Freiheit bedeutet zwar nicht notwendigerweise eine abermalige Steigerung des schon bisher sehr regen Wirtschaftsverkehrs. Sie hat aber auf alle Fälle die erfreuliche Folge, daß sich die Bemühungen von Industrie und Handel nicht mehr in erster Linie auf die Überwindung administrativer Schwierigkeiten richten müssen, sondern sich dort auswirken können, wo ihre eigentliche Bestimmung liegt, nämlich auf dem freien Markt. Es ist bezeichnend, daß diese erste fast vollständig liberale handelsvertragliche Abmachung innerhalb Europas im Ausland, namentlich auch in den Vereinigten Staaten, einen großen Eindruck hinterlassen hat.

Auch das Ergebnis der Verhandlungen mit Frankreich trägt, wenn auch in weniger weitgehendem Maße, einige bemerkenswerte Merkmale der Liberalisierung. Unser westliches Nachbarland hat sich bereit erklärt, bei seinen Bezügen aus der Schweiz in Anwendung der «liste inconditionnelle» und der «liste conditionnelle» für eine ganze Anzahl von Produkten die bisher geltenden Einfuhrbeschränkungen fallen zu lassen, so daß für diese Ausfuhren keine mengenmäßigen Begrenzungen mehr bestehen. Von den großen Exportpositionen auf dem Gebiete der Chemie gelangen zwar lediglich die synthetischen Riechstoffe in den Genuß dieser Erleichterungen, aber der Einbezug einzelner Waren anderer Kategorien in die Freiliste bedeutet auch für diese eine nennenswerte Verbesserung, werden doch in den Warenlisten die entsprechenden Kontingente für anderweitige Verwendung frei. Für die weiterhin der Einfuhrbeschränkung unterstellten Positionen konnten gewisse Zusatzkontingente erwirkt werden, welche den pharmazeutischen Artikeln, den Farbstoffen und den Textilhilfsprodukten zugute kommen.

Besprechungen mit Italien hatten eine allgemeine Überprüfung des Waren- und Zahlungsverkehrs in grundsätzlicher und technischer Beziehung zum Gegenstand. Als wichtigstes Ergebnis ist die Beibehaltung des bisherigen Kompensationssystems zu betrachten, welches sich trotz mancher Unzulänglichkeiten im großen und ganzen bewährt und ein beträchtliches Austauschvolumen zwischen den beiden Ländern ermöglicht hat. In technischer Hinsicht konnten durch Aufnahme einer Anzahl schweizerischer Exportprodukte (von der chemischen Industrie sind in erster Linie die synthetischen Riechstoffe zu erwähnen) in die sogenannte «*a dogana*-Liste» die italienischen Einfuhrformalitäten in nennenswertem Ausmaß vereinfacht werden. Für das kommende Frühjahr sind mit Italien Zollverhandlungen vorgesehen, welche die Anwendung des neuen italienischen Tarifs auf die Schweiz zum Gegenstand haben sollen. Es wird in erster Linie darum gehen, für die im Handelsvertrag von 1923 gebundenen Positionen eine ähnliche Lösung zu finden, welche auch unter dem neuen italienischen Tarif die Erhaltung und Entwicklung der schweizerischen Exporte gewährleistet. Ferner werden Zollbegünstigungen für jene Positionen angestrebt werden müssen, die sich seit 1923 unter den schweizerischen Lieferungen nach Italien eine bedeutende Stellung gesichert haben.

Beim Warenverkehr mit Deutschland befindet sich das neu eingeführte System der vierwöchigen, von einer Diskriminierung absehenden Zuteilungen noch in der Phase des Einspielens. Obwohl daran noch manche technische Mängel zu beheben sein werden, scheint es sich im Prinzip durchaus zu bewähren. Von schweizerischer Seite wird man den deutscherseits verfügten Einfuhrverboten für einzelne Produkte besondere Aufmerksamkeit schenken müssen, weil diese mit dem vereinbarten Grundsatz der freien Warenauswahl durch den deutschen Verbraucher nicht vereinbar sind.

Das Ergebnis der bereits im August mit den Niederlanden gepflogenen Besprechungen wurde infolge der Abwertungswelle erst im Oktober publiziert. Leider ließ sich eine Anpassung des schweizerischen Exportvolumens an die rückläufigen holländischen Lieferungen nicht umgehen. Bei grundsätzlich gleichgebliebenem Aufbau mußten in den Kontingentslisten überall, so auch bei sämtlichen chemischen Exportpositionen, sehr weitgehende Kürzungen hingenommen werden, so daß für die letztgenannten das vorgesehene Ausfuhrvolumen nur wenig mehr als die Hälfte des früher vorgesehenen betragen wird.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Zwischenprodukte für die Synthese von Vitaminen und verwandten Verbindungen

a) Für Vitamin A

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 258 514 (19. 8. 46) **zum HP 250 658** (Chimia **2**, 259, 1948). Kondensationsprodukt aus einem Propinylhalogenid und einem α,β-ungesättigten Keton.

ZP 260 481 (14. 10. 47) **und 260 482** (24. 12. 46) **zum HP 255 097** (Chimia **3**, 125, 1949). Ersatz des β-Jonons durch α-Jonon bzw. des Monohalogenessigesters durch einen Dihalogenessigester im Verfahren des HP.

b) Für Vitamin-B-Komplex

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 259 124 (20. 11. 47). N-Polyoxyalkyl-phenylamine, welche in 3- und 4-Stellung des Phenyls Alkylreste tragen können. Durch Acylierung von Zuckersäurearylamiden, Chlorierung der gebildeten N-Polyacyloxyalkyl-arylamide, katalytische Hydrierung der erhaltenen Imidchloride und Abspaltung der Acylreste durch Hydrolyse.

ZP 259 715/6 (27. 3. 46) **zum HP 253 711** (Chimia **3**, 125, 1949). Polyoxyalkyl-arylamine.

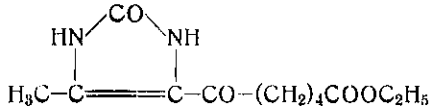
HP 259 119 (26. 11. 47). Abtrennung des für die Synthese der d(+)-Pantothensäure benötigten d(—)-α-Oxy-β,β-dimethyl-γ-buttersäurelactons aus dem dl-Lacton. Durch Umwandlung des dl-Lactons mittels Chlorsulfonsäure in den Schwefelsäuremonoester, Umsetzung des Esters mit Strychnin oder Brucin, Abtrennung des Strychnin- bzw. Brucin-d(—)-lacton-schwefelsäureesters von der l-Verbindung durch Kristallisation.

HP 259 123 (14. 11. 47). Formylfolsäure, Zwischenprodukt für die Herstellung von Folsäure. Durch Kondensation von 2-Amino-6-oxy-8-pteridylaldehyd mit p-Amino-benzoyl-l(+)-glutaminsäure in Gegenwart von Ameisensäure.

c) Für biotinähnliche Stoffe

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 258 009 (1. 8. 47). Verbindung der Formel



Zwischenprodukt für die Herstellung von physiologisch aktiven Verbindungen wie Desthiobiotin. Durch Kondensation von 4-Methyl-imidazolon-(2) mit Adipinsäure-monoäthylesterchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS.

2. Hydrophenanthrenderivate

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 258 171 (6. 7. 45) **zum HP 249 371.** Trennung stereoisomerer Hydrophenanthren-2-carbonsäuren, welche in 1- und 2-Stellung einen Kohlenwasserstoffrest und in 7-Stellung ein phenolisches Hydroxyl aufweisen. Durch selektives Überführen der stereoisomeren Säuren in Salze.

HP 260 298 (30. 11. 44). 7-Methoxy-1-äthyliden-2-methyl-2-carbomethoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-phenanthren. Durch Ringschluß unter Wasserabspaltung aus 6-(6′-Methoxy-naphtyl-1′)-4-methyl-4-carbomethoxy-hexan-3-on.

HP 262 273 (10. 7. 47). 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12-octahydro-phenanthren-2-carbonsäuremethylester vom Smp. 133—135 °. Durch Behandlung des Isomeren vom Smp. 87—89 ° mit alkalischen Mitteln.

3. Synthese von antibiotischen Stoffen

American Cyanamid Company, New York:

HP 260 304 (7. 9. 45). β-Benzylmercapto-valin, Zwischenprodukt für die Herstellung von Penicillamin. Durch Umsetzung eines α-Nitro-dimethylacrylsäureesters mit Benzylmercaptan, Reduktion der Nitrogruppe im erhaltenen α-Nitro-β-benzylmercapto-isovaleriansäureester und Verseifung.

4. Farbstoffzwischenprodukte

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 257 718 (9. 5. 47). 6-Amino-1-oxy-naphtalin-2-carbonsäure. Durch Erhitzen einer Alkaliverbindung des 6-Amino-1-oxy-naphtalins mit Kohlendioxyd.

HP 258 583 (30. 7. 46). Benzoylacetessigsäure-o-chloranilid; Zwischenprodukt für die Herstellung von Azofarbstoffen. Durch Einwirkung eines Mols eines Benzoylierungsmittels auf 2 Mol einer Alkaliverbindung des Acetessigsäure-o-chlor-anilids.

ZP 259 300—4 (27. 1. 47) **zum HP 254 235.** 1-(2′, 3′-Oxynaphtoyl)-amino-2-alkoxy (oder -alkenyloxy)-5-alkoxybenzole. Durch Einwirkung von 2,3-Oxynaphtoesäure in Gegenwart von Kondensationsmitteln auf entsprechend substituierte 1-Amino-benzole.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

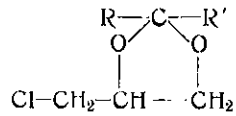
ZP 261 042—7 (11. 2. 46) **zum HP 251 644** (Chimia 2, 260, 1948). Chlormethyl-phtalocyanine.

5. Zwischenprodukte für die Herstellung von Textilhilfsmitteln

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 258 757 (4. 10. 45) **zum HP 253 256.** Imino-di-(γ-propylen-isopropyliden-dioxyd). Durch Umsetzung von (γ-Amino-propylen)-isopropyliden-dioxyd mit (γ-Chlor-propylen)-isopropyliden-dioxyd.

ZP 259 306/7 (4. 10. 45) **zum HP 253 256.** (γ-Amino-propylen)-alkyliden-dioxyde und Imino-di-(γ-propylen-alkyliden-dioxyde). Durch Behandlung von (γ-Chlor-propylen)-alkyliden-dioxyden



R, R′ = H oder Alkyl

mit Ammoniak unter Druck bei über 110 °.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 260 854 (12. 7. 47). Triolein-11, 11′, 11″-triol-triscarbamat nebst anderen Polycarbamaten. Durch Umsetzung von Ricinusöl mit Phosgen und Einwirkung von Ammoniak auf den erhaltenen Chlorameisensäureester.

6. Carbonsäuren, Nitrile

Shell Development Company, San Francisco:

HP 257 398 (18. 4. 46). Acrylnitril. Durch katalytische Oxydation von Mono-, Di- oder Triallylamin bei über 450 °.

American Cyanamid Company, New York:

HP 257 715 (26. 9. 45). Die Herstellung von Acrylnitril durch Wasserabspaltung aus Äthylencyanhydrin geht besonders schnell vor sich, wenn man in Gegenwart eines durch mehrstündiges Erhitzen von Äthylencyanhydrin auf über 140 ° erhaltenen Rückstandes auf mindestens 140 ° erhitzt.

Merck & Co. Inc., Rahway (USA):

HP 262 275 (5. 3. 47). Chinolinsäure. Durch Behandlung von Chinolin mit Oleum, Verdünnen der erhaltenen Mischung von Schwefelsäure und sulfuriertem Chinolin mit Wasser und Einbringen dieser Mischung in den Anodenraum einer mit einem Diaphragma und einer Bleianode mit Bleidioxydüberzug versehenen Zelle, worin das sulfurierte Chinolin elektrolytisch oxydiert wird.

7. Amide

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 257 717 (4. 7. 47). Formylaminomalonsäureester. Durch katalytische Hydrierung von Isonitrosomalonsäureestern in Gegenwart von Ameisensäure oder -estern.

HP 259 118 (25. 11. 47). Peptide. Durch Kondensation von ω-Carboxy-ω-carb(ar)alkoxyamino-carbonsäureaziden mit Verbindungen der Formel H_2N—X—COR, worin X eine allenfalls substituierte Alkylengruppe und R eine Alkoxy- oder Carbalkoxy-alkylamidogruppe bedeutet und Verseifung des Kondensationsproduktes.

Lankro Chemicals Limited, Manchester:

HP 259 115 (11. 4. 46). Amide durch Umsetzung von Estern mit Ammoniak oder Aminen; Verwendung von Alkalialkoholaten als Katalysatoren.

British Industrial Solvents Limited, London, und Edgar Stagg Pemberton, Banstead (Großbritannien):

HP 259 116 (19. 9. 46). Acetarylamide durch Erhitzen von Essigsäure zusammen mit einem Arylamin; das bei der Reaktion sich bildende Wasser wird fortwährend durch azeotrope Destillation entfernt.

American Cyanamid Company, New York:

HP 259 439 (8. 11. 46). Acrylsäureamid. Durch Behandlung von Acrylnitril mit wässeriger Schwefelsäure.

8. Ungesättigte Verbindungen

Kinetic Chemicals, Inc., Wilmington (USA):

HP 257 716 (27. 10. 45). Perfluoräthylen ($CF_2 = CF_2$). Durch Erhitzen von Monochlordifluormethan auf ca. 700 °.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 259 122 (21. 12. 44). α,β-Di-(6-nitro-benzimidazyl-2)-äthylen. Durch Dehydrierung des entsprechenden Äthans.

Donau Chemie Aktiengesellschaft, Wien:

HP 260 297 (18. 12. 43). Die thermische Überführung von Tetrachlorkohlenstoff in Perchloräthylen gelingt bei relativ niedriger Temperatur (500—1000 °) und damit ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten, wenn man in Gegenwart eines Chlorakzeptors arbeitet.

The Distillers Company Limited, Edinburgh:

HP 261 631 (21. 3. 47). Bei der Herstellung von niederen ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffen durch Chlorwasserstoffabspaltung aus gesättigten Chlorkohlenwasserstoffen Vereinfachung durch Arbeiten in gasförmiger Phase in Gegenwart von Chlor oder Brom.

9. Halogenverbindungen

Dr. Gustav Bischoff, Basel:

HP 260 302 (15. 7. 47). α, γ-Dibrom-buttersäurebromid. Durch Einwirkung von Brom auf Butyrolacton in Gegenwart von Phosphor zuerst bei niedriger, dann bei höherer Temperatur.

HP 262 555 (21. 1. 48). α-Halogen-γ-lactone aus α,γ-Dihalogenfettsäuren; bessere Ausbeute, wenn man die ersteren in Gegenwart von Wasser auf über 60 ° erhitzt (bisher: Destillation im Vakuum).

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 259 117 (18. 11. 47). Bromierung von Ketonen der Formel CH_3COCH_2R, worin R eine veresterte Oxyalkylgruppe bedeutet; Verwendung von Dibromiden von Pyridin- oder Chinolinsalzen als Bromierungsmittel.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 259 436 (1. 8. 45). Vereinfachung bei der Herstellung von Methylchlorphenoxyessigsäuren (durch Kernchlorierung von Kresolen und Umsetzung der erhaltenen Monochlorkresole mit Monohalogenessigsäuren in Gegenwart von Basen) dadurch, daß man geschmolzenes Kresol bis zur Monochlorstufe chloriert und das rohe Chlorierungsprodukt zur Umsetzung mit der Halogenessigsäure verwendet.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 259 437 (30. 4. 46). Die Halogenierung von Methyl-, Methylen- oder Methingruppen in α-Stellung zu konjugierten Doppelbindungen gelingt, wenn man unter Belichtung mit am Stickstoff halogenierten Carbonsäureamiden, -imiden oder -arylamiden halogeniert.

Niagara Alkali Company, New York:

HP 260 853 (14. 6. 47). Für die Chlorierung von Phtalsäureanhydrid wurden Molybdänchloride als besonders wirksame Katalysatoren befunden.

10. Heterozyklische Verbindungen

Sandoz AG., Basel:

HP 258 846 (18. 12. 46). Urethane der Formel R·NH·COO·R', worin R den um die Carboxylgruppe verminderten Rest der Lysergsäure oder Isolysergsäure und R' Alkyl bedeutet. Durch Überführung von Lysergsäure- oder Isolysergsäureazid in das entsprechende Isocyanat und Umsetzung desselben mit einem Alkohol.

ZP 261 832—5 (20. 12. 46) **zum HP 256 847** (Chimia 3, 128, 1949). Amine mit dem Ringsystem der Lyserg- oder Isolysergsäure.

American Cyanamid Company, New York:

HP 260 303 (2. 11. 45). N_1-Diäthyl-melamin, Aminoharzzwischenprodukt. Durch Umsetzung von Diäthylamin mit 1,3-Dicyan-guanidin.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 260 573 (19. 8. 47). 2,3,4-Triamino-pyridin; verwendbar für den Aufbau von Purinanaloga, in welchen der Pyrimidin- durch einen Pyridinring ersetzt ist. Durch Nitrierung von 2,4-Dioxy-pyridin, Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das erhaltene 2,4-Dioxy-3-nitro-pyridin, Umsetzung der gebildeten 2,4-Dichlor-Verbindung mit Ammoniak zum 2,4-Diamino-3-nitro-pyridin und Reduktion der Nitrogruppe.

11. Verschiedenes

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 258 581 (10. 11. 44). Reduktion von Polyoxycarbonsäurelactonen zu den entsprechenden Zuckern. Durch elektrolytische Reduktion mit einer Alkaliamalgam-Elektrode; technisch einfacher als die Reduktion mittels Alkaliamalgam als Reduktionsmittel.

Les Usines de Melle, Saint-Léger-lès-Melle (Frankreich):

HP 258 843 (23. 3. 45). Acetopropylalkohol. Durch Einwirkung von Sauerstoff auf 2-Methyl-tetrahydrofuran und Zerlegung des gebildeten Peroxyds.

L. Givaudan & Cie. S.A., Vernier:

HP 260 081 (18. 2. 47). Farnesylaceton. Durch Erhitzen von Acetessigsäurenerolidylester.

Shell Development Company, San Francisco:

HP 260 300 (27. 4. 46). Bei der Kondensation von gesättigten aliphatischen Ketonen mit 3—5 Kohlenstoffatomen zu ungesättigten alizyklischen Ketonen (Isophoron usw.) wird die Bildung von nicht zyklischen Isomeren und höheren Kondensationsprodukten zurückgedrängt, wenn man das aliphatische Keton in Gegenwart einer verdünnten wässerigen Alkalihydroxydlösung unter Druck, so, daß es nicht verdampft, auf über 130 ° erhitzt.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

ZP 261 809/10 (7. 10. 46) **zum HP 256 229.** N-n-Propyl- und N-Isopropyl-dicyandiamid. Durch Einwirkung von Ammoniak auf N-n-Propyl- bzw. N-Isopropyl-N'-cyano-S-alkyl-isothioharnstoff.

W. HEMMELER

Korrigenda

Chimia 3, 47 (1949), à droite, ligne 19 d'en bas, lire «*alliine*» au lieu de «allicine». CH. SCHWEIZER

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 2 1950 PAG. 21—46

Chemie der Nebennierenrinden-Hormone

Von T. REICHSTEIN

Vorgetragen an der 129. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, Section Biologie médicale, Lausanne, 4. September 1949; sowie etwas erweitert in der Basler Chemischen Gesellschaft am 1. Dezember 1949

Im folgenden soll versucht werden, eine kurze Übersicht über die Chemie der Nebennierenrinden-Hormone zu geben[1]. Es ist nicht ganz leicht zu definieren, was ein Rindenhormon überhaupt ist, darum sollen zuerst die drei wichtigsten biologischen Tatsachen aufgezählt werden, auf die sich die folgenden chemischen Arbeiten gestützt haben.

Grundlegende biologische Beobachtungen

1. Die Nebennieren sind lebenswichtige Organe für Mensch und Tier. Totale beidseitige Zerstörung, Atrophie oder künstliche Entfernung führt normalerweise zum Tode. — Für den Menschen ist dies durch die klassischen Untersuchungen von ADDISON (1855) festgestellt worden. Die ersten Tierexperimente wurden von BROWN-SÉQUARD (1856) beschrieben, aber noch mit mangelhafter Operationstechnik durchgeführt. Daher wurden seine Resultate teilweise mit Recht umstritten, sind aber seither mit verbesserter Operationstechnik voll bestätigt worden. Die Überlebenszeit bei Ratten beträgt unter standardisierten Bedingungen ungefähr fünf Tage, sie ist sehr stark von der Diät abhängig.

2. Jede Nebenniere ist bekanntlich ein Doppelorgan, besteht aus Mark und Rinde, die auch entwicklungsgeschichtlich ganz verschiedenen Bezirken entstammen. Durch Tierexperimente konnte gezeigt werden, daß die lebenserhaltende Funktion ausschließlich mit der Rinde verknüpft ist. Wenn bei der Operation die *Medullae* beider Nebennieren völlig entfernt werden, aber genügend Rindengewebe zurückgelassen wird, so bleiben die Tiere am Leben.

3. Wie von ROGOFF und STEWART (1928), von HARTMANN und BROWNELL (1930) sowie besonders von SWINGLE und PFIFFNER (1930) gezeigt wurde, gelingt es, aus Rindengewebe Extrakte zu bereiten, die bei täglicher Injektion nebennierenlose Tiere am Leben zu erhalten vermögen und die meisten Ausfallserscheinungen beheben können.

Damit war bewiesen, daß die lebenserhaltende Funktion der Rinde auf der Produktion eines stofflichen Agens (Hormon oder Hormongemisch) beruht. Dies gab gleichzeitig als praktisch wichtigstes Resultat die Möglichkeit zur Fabrikation solcher Extrakte, sowohl für klinische Zwecke wie für chemische Untersuchungen. Die letzteren wurden hauptsächlich in den drei folgenden Laboratorien durchgeführt:

1. O. WINTERSTEINER, J. J. PFIFFNER, damals Columbia University, New York;
2. E. C. KENDALL und Mitarbeitern, Mayo Clinic, Rochester (Minnesota);
3. Vom Referenten und Mitarbeitern, ETH Zürich und Universität Basel.

Auf die verschiedenen Schwierigkeiten dieser Untersuchungen und gewisse anfängliche Widersprüche bei den biologischen Befunden kann ich hier nicht näher eingehen und gebe Ihnen gleich das Resultat.

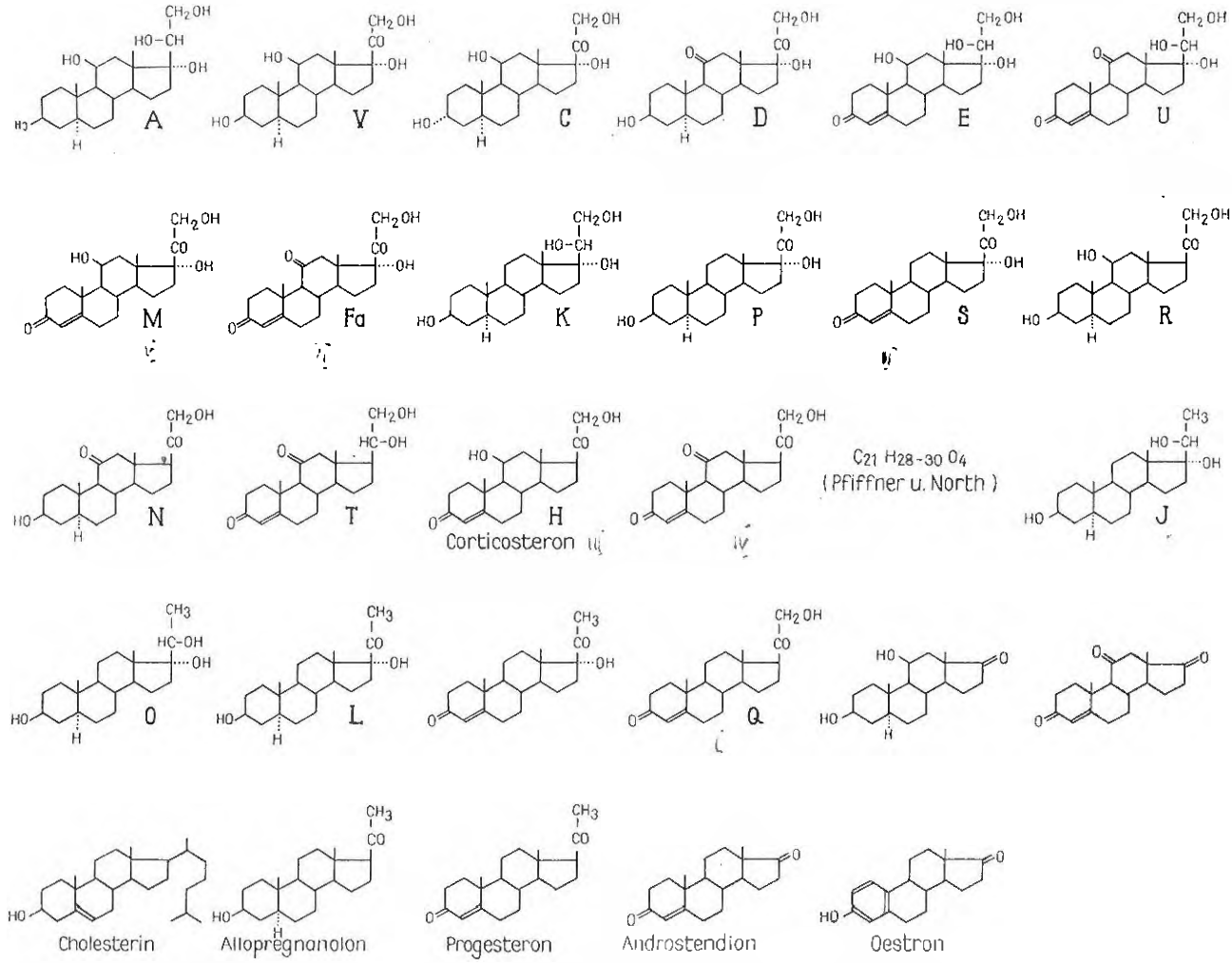
Wirksame Stoffe

Die Untersuchungen der genannten Extrakte haben ergeben, daß die wirksamen Stoffe in Fraktionen enthalten sind, die ein sehr kompliziertes Gemisch von Sterinderivaten enthalten. Bisher wurden die folgenden 29 Sterinderivate aus Nebennieren isoliert[2]:

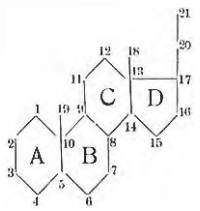
[1] Dieses etwas erweiterte Vortragsreferat soll keine erschöpfende Übersicht und keine Bibliographie sein. Es wird besonders über die Arbeiten im Laboratorium des Referenten berichtet. Für eine weitere Orientierung können außer den Originalarbeiten die folgenden Zusammenstellungen dienen:

a) T. REICHSTEIN in L. RUZICKA und W. STEPP, Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung, Leipzig, I, 334 (1938);
b) K. MIESCHER, Angew. Chem. **51**, 551 (1938);
c) T. REICHSTEIN in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Berlin und Wien, Abt. V, Teil B, 1367 (1938);
d) F. S. SPRING, Annual Reports Chem. Soc. **40**, 147 (1943);
e) T. REICHSTEIN and C. W. SHOPPEE in R. S. HARRIS and K. V. THIMMEN, Vitamins and Hormones, Academic Press Inc., New York, Vol. I, 345 (1943);
f) M. H. KUIZENGA and F. R. MOULTON, The Chemistry and Physiology of Hormones, Science Press, Washington 1944, p. 37;
g) R. D. H. HEARD, The Hormones, Academic Press Inc., New York, Vol. I, 549 (1948).

[2] Zur Zeit der Abfassung der Artikel 1a, 1c und 1e sind gewisse stereochemische Einzelheiten der Corticosteroide noch nicht sicher abgeklärt gewesen. Daher ist die räumliche Gruppierung an C-17 dort falsch formuliert. Alle Corticosteroide tragen die Seitenketten in «normaler» 17β-Stellung. Diejenigen, die an C-17 eine HO-Gruppe enthalten, sind daher als 17α-Oxy-derivate zu



Die Buchstabenbezeichnungen dieser Tabelle entsprechen den vom Referenten verwendeten System. — Die zwei anderen Forschergruppen haben teilweise dieselben Stoffe isoliert und oft andere Buchstaben-Bezeichnungen verwendet (vgl. die Zusammenstellungen). Die Formulierung des räumlichen Baus entspricht der heute gebräuchlichen Schreibweise. Für die Anordnung der Substituenten an C-20 wurde der Vorschlag von FIESER und FIESER[3] benützt. Für die Bezifferung des Pregnans (und der Sterine im allgemeinen) gilt folgende Konvention:



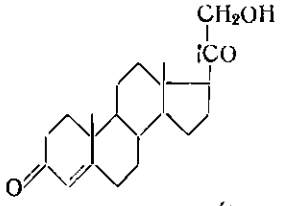
formulieren. Wenn eine HO-Gruppe in 11-Stellung anwesend ist, so nimmt sie räumlich 11β-Stellung ein, was damals noch nicht sicher war, aber richtig formuliert wurde. HEARD [1g] benützt aber für die räumliche Stellung der Substituenten an C-11 und C-17 bereits die heute anerkannte Schreibweise, nur die Anordnung an C-20 ist bei ihm noch willkürlich.

[3] L. F. FIESER und M. FIESER, Experientia **4**, 285 (1948).

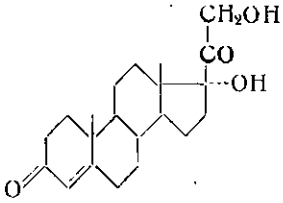
Von diesen 29 Stoffen waren fünf bereits bekannt; es sind dies die folgenden, die in der Formeltabelle auf der untersten Reihe figurieren: Cholesterin, Progesteron, Allopregnanolon, Oestron und Androstendion. Die anderen 24 sind bisher nur aus Nebennieren isoliert worden[4]. Es ist sehr wohl möglich, daß noch einige andere verwandte Stoffe in Nebennierenextrakten vorhanden sind, deren Isolierung bisher nicht gelungen ist, und daß sie teilweise in den am Schluß verbleibenden amorphen Mutterlaugen enthalten sind. Hingegen darf wohl als bewiesen gelten, daß die genannten Steroide im wesentlichen für die biologische Wirksamkeit der Nebennierenextrakte verantwortlich sind. Dabei ist aber noch zu bemerken, daß nicht alle der genannten 29 Steroide biologisch genau geprüft wurden, da nicht von allen genügende Mengen dazu erhältlich waren. Dagegen ließ sich, wie Sie bereits aus der Formeltabelle entnehmen können, die chemische Konstitution aller dieser Stoffe (außer dem Keton $C_{21}H_{28-30}O_4$ von PFIFFNER und NORTH) eindeutig

[4] Einige scheinen auch im Harn vorzukommen. Gesicherte Resultate fehlen aber noch und es ist kaum zweifelhaft, daß sie auch aus den Nebennieren stammen.

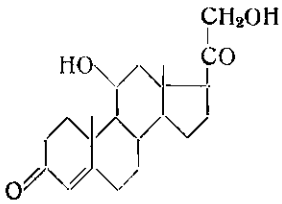
beweisen[5] und ein großer Teil ist auch durch Teilsynthese[6] zugänglich geworden. Soweit dies durch direkte biologische Prüfung festgestellt und durch Prüfung an synthetischen Modellsubstanzen bestätigt werden konnte, besitzen von den 29 isolierten Steroiden nur die folgenden sechs Vertreter eine «Cortin-Wirkung» in dem Sinne, daß sie nebennierenlose Tiere unter standardisierten Bedingungen am Leben zu erhalten vermögen und auch einzelne oder mehrere Ausfallerscheinungen zu beheben gestatten[7]:



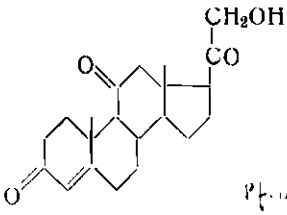
I Desoxy-corticosteron



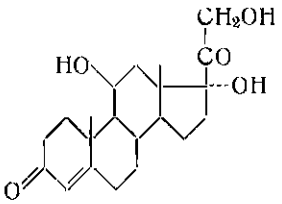
II 11-Desoxy-17-oxy-corticosteron



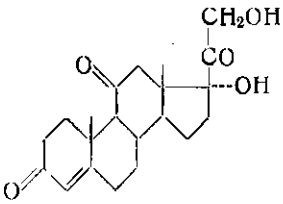
III Corticosteron



IV 11-Dehydro-corticosteron

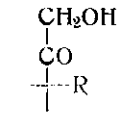


V 17-Oxy-corticosteron

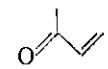


VI 11-Dehydro-17-oxy-corticosteron (Monoacetat = Cortison)

Wie Sie daraus entnehmen können, scheinen zwei Gruppierungen am Pregnangerüst[8] für die Wirkung unerläßlich zu sein. Es sind dies:

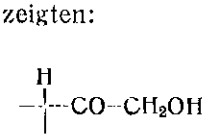


R = H oder OH
Die Ketol-Seitenkette

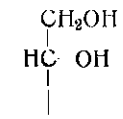


Die α,β-ungesättigte Keton-Gruppierung im Ring A

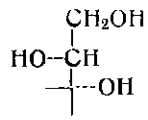
Dabei ist wiederum zu sagen, daß sich in Zukunft möglicherweise auch noch andere Stoffe als wirksam erweisen könnten, die bisher noch nicht ausreichend biologisch geprüft werden konnten. Soweit geprüft, waren aber die im Ring A gesättigten Steroide auch mit richtiger Ketolseitenkette unwirksam. Umgekehrt konnte an den natürlichen Vertretern sowie auch an teilsynthetisch bereiteten Modellen festgestellt werden, daß bei richtiger Gruppierung im Ring A die Vertreter mit folgenden Seitenketten keine merkliche «Cortin-Wirkung» zeigten:



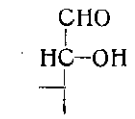
17-Iso-derivat



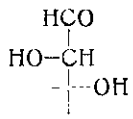
Dioxy-derivat und Isomeres



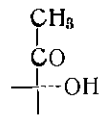
Trioxy-derivat und Isomeres



Oxy-aldehyd

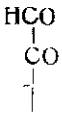


Dioxy-aldehyd



17-Oxy-Keton

Als wirksam erwies sich jedoch der Ketoaldehyd



Teilsynthesen

Der einfachste Stoff, der eindeutige Cortin-Wirkung besitzt, ist Desoxycorticosteron (I). Er ist bisher biologisch und klinisch am besten untersucht, da er sich relativ leicht künstlich gewinnen läßt und den einzigen Vertreter dieser Stoffgruppe darstellt, der schon längere Zeit in technischem Maßstab fabriziert und daher klinisch verwendet werden kann[9]. In folgenden Formeln wird unsere erste Teilsynthese des Desoxycorticosterons bzw. seines Acetates wiedergegeben. Sie ist auch heute technisch die wichtigste, obwohl auch andere Verfahren existieren. Das benötigte Ausgangsmaterial wird durch Abbau von Cholesterin gewonnen[10].

[5] Die relativ rasche Aufklärung der chemischen Konstitution aller dieser Stoffe ist weitgehend dem Umstand zuzuschreiben, daß kurz zuvor die Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren weitgehend abgeklärt werden konnte. Dies verdanken wir besonders den grundlegenden Arbeiten von WIELAND und WINDAUS und ihren Schülern sowie den Anregungen von ROSENHEIM und KING. Eine weitere große Erleichterung brachte der von RUZICKA und Mitarbeitern aufgefundene Weg zur Bereitung von Androstenon-derivaten durch oxydativen Abbau der Sterine.

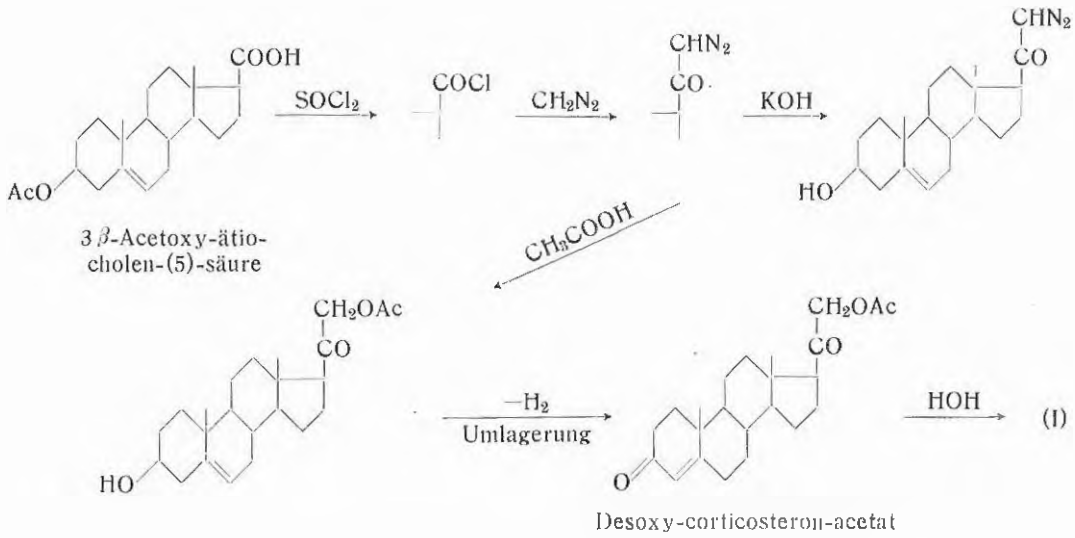
[6] Unter Teilsynthese versteht man die künstliche Gewinnung solcher Corticosteroide aus Cholesterin, Gallensäuren, Glykosiden oder anderen Naturprodukten. Die Totalsynthese, also die künstliche Herstellung aus den Elementen, ist bisher noch bei keinem Corticosteroid durchgeführt.

[7] Im folgenden kurz als «Cortin-Wirkung» bezeichnet.

[8] Pregnan ist der Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{36}$, der entsteht, wenn in obigen Formeln die Doppelbindung durch Wasserstoff abgesättigt und alle Sauerstoffreste durch Wasserstoff ersetzt werden.

[9] Für therapeutische Zwecke wird meistens das Acetat verwendet.

[10] I kann auch aus gewissen Sapogeninen gewonnen werden.



Die fünf anderen aktiven Corticosteroide II—VI unterscheiden sich von I durch zusätzliche Oxy- oder Oxo-Gruppen in 11- oder 17-Stellung, was auch auf die biologische Wirksamkeit von starkem Einfluß ist. Alle diese Stoffe sind durch Teilsynthese zugänglich, außer dem 17-Oxy-corticosteron (V). Hingegen sind diese Synthesen heute noch so mühsam und kostspielig, daß noch keiner der genannten Stoffe in technischem Maßstab fabriziert und damit klinisch verwendet werden kann. Die genannten Stoffe II—VI sind bisher somit nur im Tierexperiment und bestenfalls in wenigen klinischen Versuchen geprüft worden. Trotzdem ist das Resultat von erheblichem Interesse. Es zeigte sich nämlich, daß die verschiedenen Corticosteroide auf die verschiedenen spezifischen Ausfallserscheinungen der Adrenalektomie in quantitativer Hinsicht recht unterschiedlich einwirken. — In folgender Tabelle sind einige typische Folgen der Adrenalektomie zusammengestellt:

Folgen der Adrenalektomie:

Tod des Versuchstieres;
Erhöhung des Rest-N im Blut;
Störung des Elektrolyt- und Wasserhaushaltes,
besonders:
Retention und erhöhte Empfindlichkeit gegen K, Verlust von Na, Cl und Wasser;
Adynamie (Muskelschwäche);
Störung des Kohlehydrat-Stoffwechsels;
verminderte Resistenz gegen Schock, Kälte, Intoxikationen usw.

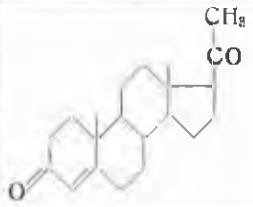
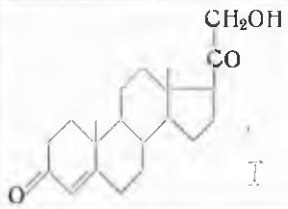
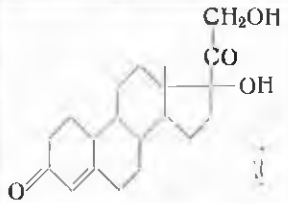
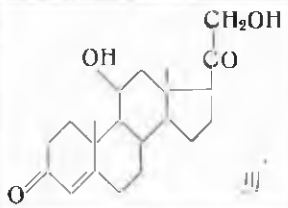
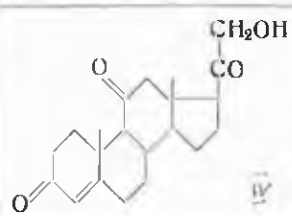
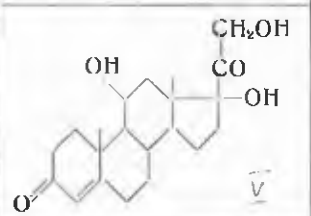
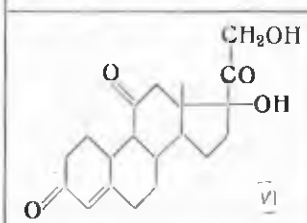
In der Tabelle (Seite 25) wird grob schematisch die Wirksamkeit der sechs aktiven Corticosteroide auf die einzelnen Ausfallserscheinungen dargestellt. Zum Vergleich wird auch noch Progesteron angeführt sowie die sogenannte «amorphe Fraktion»[11]. Dabei bedeutet ++++ sehr starke und 0 keine nachweisbare Wirksamkeit[12].

Sicher ist, daß Desoxycorticosteron (I) bei den Lebenserhaltungstesten sowie auf den Elektrolyt- und H_2O-Haushalt am stärksten einwirkt. Es besitzt jedoch nur geringe, manchmal überhaupt keine nachweisbare Wirkung bei den Testmethoden, die sicher oder höchstwahrscheinlich mit dem Kohlehydratstoffwechsel im Zusammenhang stehen (INGLES Test, Anti-Insulin-Test, Deponierung von Leberglykogen usw.). Für die sogenannte Kohlehydratwirkung scheint offenbar die Sauerstoff-Substitution in 11-Stellung sehr wichtig zu sein, sie wird weiter verstärkt durch eine HO-Gruppe an C-17. Soweit geprüft, scheinen die 11-Oxy-steroide jeweils etwas stärker zu wirken als die entsprechenden 11-Keto-steroide, der Unterschied ist aber nicht sehr groß, was praktisch wichtig ist, denn die künstliche Bereitung von III und V ist noch viel schwieriger als diejenige von IV und VI. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es bei den sechs natürlichen Corticosteroiden zwei Extreme in bezug auf die Art der Wirkung gibt. Am einen Ende der Reihe steht Desoxycorticosteron (I), auf dem anderen die zwei Stoffe V und VI. I wirkt sehr stark auf den Elektrolythaushalt und wenig auf den Kohlehydratstoffwechsel, V und VI verhalten sich umgekehrt. III und IV stehen etwa dazwischen. II ist wenig untersucht, scheint aber in der Wirkung dem I näher zu stehen.

[11] Amorphe Fraktion = Restgemisch, nach Abtrennung aller kristallisierbaren Anteile, soweit dies eben möglich ist. Die von den verschiedenen Autoren beschriebenen amorphen Fraktionen stellen daher verschiedenartiges Material dar.

[12] Bezüglich der Einzelheiten und quantitativen Unterschiede muß auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Vergleich der biologischen Wirksamkeit bei verschiedenen Testmethoden

Formel	Gruppe	Relative H_2O-Löslichkeit	Überlebenstest Ratte	Hundetest	Na und Cl Retention Hunde normal	*Eversede-Fremery*-Test	*Ingles* Test	Diabetogene Wirkung	Anti-Insulin-Test	*Clauberg*-Test
	$C_{21}O_2$	fast 0	+	?	+	0	0	0	0	++++
 I	$C_{21}O_3$	+	++++	+++	++++	++++	±	0	0	+
 II	$C_{21}O_4$	++	++ (Acetat)	?	?	++ (Acetat)	± (Acetat)	?	0 (Acetat)	?
 III	$C_{21}O_4$	++	++	++	++	++	+++	++	++	0
 IV	$C_{21}O_4$	++	++	++	?	?	+++	++	?	0
 V	$C_{21}O_5$	+++	+	+	---- (Excr.)	+	++++	?	+++	0
 VI	$C_{21}O_5$	+++	+	+	---- (Excr.)	+	++++	++	+++	0
«Amorphe Fraktion»	$C_{21}O_5$ (?)	+++	+++++ *(Kuizenga, Cartland)*	+++++ *(Kendall)*	+	+++ *(Reichstein)*	± *(Kendall)*	±	?	?

(Schluß folgt)

Das Elektronenmikroskop im Dienste der chemischen Forschung

Von Dr. L. WEGMANN und Dr. H. STUDER

Laboratorien für Elektronenmikroskopie der Firma Trüb, Täuber & Co. AG., Zürich, und des Chemischen Instituts der Universität Bern

Seit der Entwicklung des Elektronenmikroskopes zum Forschungsinstrument mit dem hundertfach besseren Auflösungsvermögen als das Lichtmikroskop hat es auf allen Gebieten der Naturwissenschaften, die sich mit dem Mikroskopischen beschäftigen müssen, Entdeckungserfolge gezeitigt. Der Zufall wollte es, daß zurzeit gerade die Biologie sich in einem Stadium befindet, in dem die Auswertung des dem neuen Instrument zufallenden Größenbereiches immense Bedeutung erhält, und so ist denn die Sichtbarmachung der Viren und Bakteriophagen zur heute wohl populärsten Leistung des Elektronenmikroskopes geworden, neben der die Würdigung der Arbeiten aus anderen Gebieten oft in den Hintergrund tritt. Man darf jedoch nicht vergessen, daß gerade die ersten Forschungen mit dem neuen Instrument auf dem Gebiete der Chemie lagen, indem die Welt der mikroskopischen Kristallformen die Objekte lieferte, welche den enormen Gewinn an Auflösungsvermögen gegenüber dem Lichtmikroskop effektvoll zutage treten ließen. Aber auch die neuesten Forschungen auf allen Gebieten treten mehr und mehr in den Bereich der Chemie ein, wenn man sich vor Augen hält, wie stark in dieser Welt der kleinsten Körper Chemie, Physik und Biologie ineinander übergreifen. Ein typisches Beispiel ist die im Elektronenmikroskop sichtbar gemachte Umwandlung der Viren in Molekülkristalle, und ebenso sprechend ist die Tatsache, daß das Team-Work von Physikern, Chemikern und Biologen für Forschungen in diesem Gebiet zur erfolgreichsten Arbeitsmethode geworden ist. Aber auch auf rein chemischem Gebiet ist das Elektronenmikroskop zu einem vielverwendeten Forschungsmittel geworden, und die Zahl der Arbeiten, welche sich auf elektronenmikroskopische Aufnahmen stützen, ist heute schon sehr groß. Wenn man dazu berücksichtigt, daß von den Arbeiten in der chemischen Industrie, deren Laboratorien eine bedeutende Zahl von Elektronenmikroskopen in Betrieb haben, nur der kleinste Teil zur Veröffentlichung gelangt, so darf man füglich behaupten, daß dieses Instrument heute schon ein für die Chemie sehr wichtiges Forschungsmittel ist.

Soll jedoch der Chemiker in die Lage versetzt werden, eine Entscheidung darüber zu treffen, welche Probleme eine Heranziehung des Elektronenmikroskopes wünschenswert erscheinen lassen, so muß er sich vorerst ein Bild machen können von den Möglichkeiten, die das Instrument bietet, von seinen Leistungen, aber auch von seinen Grenzen. Es wird deshalb nicht überflüssig sein, wenn wir in kurzen Worten zuerst auf das Instrument selbst eingehen.

Das Lichtmikroskop — bis vor kurzem das einzige leistungsfähige Instrument zur Erforschung des Mikrokosmos — findet seine natürliche Grenze der Abbildungsmöglichkeit dort, wo der abzubildende

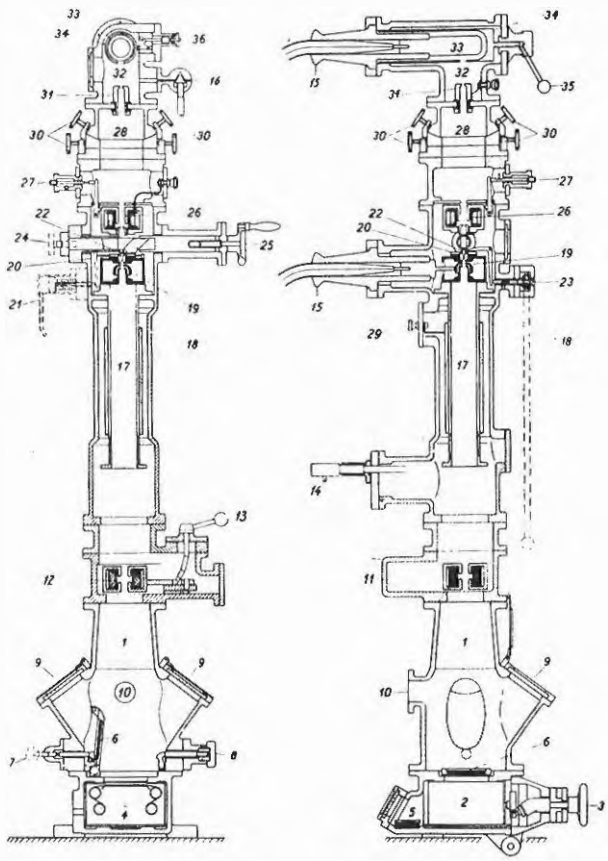


Abb. 1. Schnittzeichnung durch das Elektronenmikroskop der Fa. Trüb, Täuber & Co., Zürich. Kombinierte statisch-magnetische Ausführung

1 Beobachtungskammer, **2** Filmschleuse, **3** Filmantrieb, **4** Rollfilmkassette, **5** Trockengefäß, **6** Leuchtschirm, **7** Leuchtschirmbetätigung, **8** Leuchtschirmarretierung, **9** Beobachtungsfenster, **10** Hochvakuumanschluß, **11** Projektivkammer, **12** Projektiv, **13** Schwenkhebel, **14** Hochvakuummeter, **15** Hochspannungsanschluß, **16** Lufteinlaßventil, **17** Linsentubus, **18** Entmagnetisierungsspule, **19** Objektivlinse, **20** Kreuztisch, **21** Hydraulischer Antrieb, **22** Objektpatrone, **23** Scharfstellung, **24** Objektschleuse, **25** Schleusenantrieb, **26** Kondensorlinse, **27** Kondensorjustierung, **28** Einstellknopf, **29** Anschlußklemmen, **30** Strahljustierung, **31** Anodenblende, **32** Entladungsrohr, **33** Kathode, **34** Anode, **35** Anodenjustierung axial, **36** Anodenjustierung radial

Gegenstand kleiner als die Wellenlänge des abbildenden Lichtstrahles wird und deshalb den Lichtstrahl nicht mehr genügend stört. Diese Grenze der scharfen Abbildung liegt je nach dem verwendeten Licht bei einigen 1000 Å. Wohl lassen sich durch geschickt gewählte Beleuchtung (Ultramikroskop, Dunkelfeld) noch wesentlich kleinere Teilchen sichtbar machen, jedoch kann deren Größe und Form nur auf indirektem Wege bestimmt werden. Die einzige Möglichkeit, solche «submikroskopische» Partikel direkt und wahrheitsgetreu wiederzugeben, liegt in der Verwendung von Wellen mit einer kürzeren Wellenlänge. Die Röntgenstrahlen, welche diese Bedingung erfüllt hätten, erwiesen sich leider aus andern Gründen als wenig geeignet zur Konstruktion

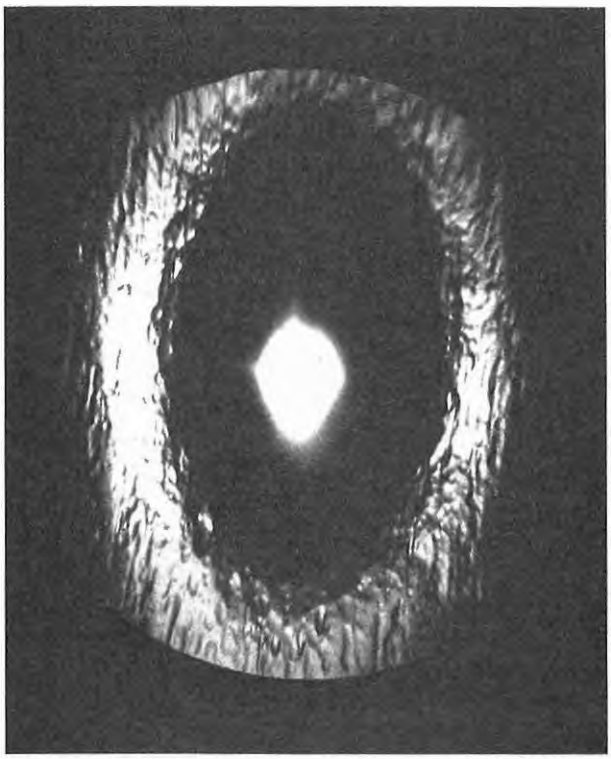


Abb. 2. Emissionsbild der kalten Kathode, 500× vergrößert. Um eine punktförmige «Lichtquelle» zu erhalten, wird im Elektronenmikroskop der leuchtende Ring ausgeblendet

eines Mikroskopes, und so bot erst die Entdeckung des Wellencharakters der Materiestrahlen eine neue Chance, tiefer in die Welt des Kleinen einzudringen. Die von der Theorie der Wellenmechanik geforderten und experimentell nachgemessenen Wellenlängen, welche z. B. einem Elektronenstrahl von einigen Zehntausend Volt Beschleunigungsspannung zuzuordnen sind, messen nur noch etwa ein Hunderttausendstel einer Lichtwellenlänge. Es ist deshalb möglich geworden, die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskopes weit zu unterbieten, indem als abbildende Strahlen Kathodenstrahlen gewählt werden. Kaum zwei Jahrzehnte sind verflossen, seit das erstemal auf diese Möglichkeit hingewiesen wurde, und heute steht dem Forscher bereits das serienmäßig hergestellte Instrument zur Verfügung, das ihm zwei ganze Größenordnungen im bisher unsichtbaren Bereiche der submikroskopischen Teilchen erschließt.

Anhand des in Abb. 1 gezeigten Schnittes durch ein Elektronenmikroskop der Fa. Trüb, Täuber & Co. in Zürich soll kurz die Konstruktion eines solchen Instrumentes dargestellt werden. Wir erwähnen dabei nur die für den Chemiker wichtigsten Daten; für alle weiteren Einzelheiten müssen wir auf die früheren Veröffentlichungen verweisen[1,2,3]. Die Benennungen in der Elektronenoptik halten sich so weit wie möglich an die aus der Lichtoptik bekannten Bezeichnungen; ebenso gleicht der prinzipielle Aufbau und der Strahlengang genau dem des Lichtmikroskopes. *Die Lichtquelle* (Abb. 2): Die Erzeugung des Elektronenstrahles erfordert eine Gleichspannung von etwa 50 000 Volt, die in einem separaten Gerät erzeugt und durch ein spannungssicheres Kabel der Kathode zugeführt wird. In dieser werden durch intensives Ionenbombardement eines Metallzylinders Sekundärelektronen erzeugt[4], welche gesammelt durch eine feine Anodendüse in den eigentlichen Mikroskopraum treten. Dieser Raum muß hochevakuiert sein, um den Elektronen freie Bahn zu gewähren; diesem Zweck dient eine im Schaltpult eingebaute Vakuumanlage, deren Hochvakuumstufe durch eine Molekularpumpe gebildet wird, die ein von Dämpfen weitgehend freies Vakuum erzeugt. *Die Linsen* bestehen aus starken konzentrischen elektrischen oder magnetischen Feldern, welche die Elektronenstrahlen ablenken und sammeln — sie sind von ähnlicher Präzision wie die Glaslinsen im Lichtmikroskop und entscheiden wie diese über das erreichbare Auflösungsvermögen des Instrumentes. Die Anordnung der Linsen ist normal: zwischen «Lichtquelle» und Objekt die Kondensorlinse, nach dem Objekt das Objektiv und zuletzt das Okular oder Projektiv. Diese letzte Linse ist ausschwenkbar montiert und gestattet so sowohl die Betrachtung des Übersichtsbildes, das das Objektiv in 200facher Vergrößerung liefert, wie auch die Aufnahme von Beugungsdiagrammen ohne Objektwechsel. *Das Objekt* wird durch eine Vakuumschleuse in den Mikroskopraum eingeschleust, durch eine sinnvolle Einrichtung automatisch in den Kreuztisch gesenkt und kann dort durch einen hydraulischen Antrieb in zwei

[1] G. Induni, Das schweizerische Elektronenmikroskop, Vjschr. Naturf. Ges. Zürich **XC** (1945).

[2] R. C. Extermann, Le microscope électronique, Echos sci. techn., ind. April 1948.

[3] E. Kellenberger, La microscopie électronique, J. Suisse d'Horlogerie et de Bijouterie, Heft 3/4 (1949).

[4] G. Induni, Sur une source d'électrons pour microscopes électroniques, Helv. Physica Acta **XX**, 463 (1947).

Richtungen der Horizontalebene verschoben werden. Eine ähnliche Konstruktion hebt und senkt das Präparat, um die Scharfstellung des Bildes zu ermöglichen. *Die Beobachtung* des Bildes geschieht auf einem den Röntgenschirmen ähnlichen Leuchtschirm, der durch drei Glasfenster betrachtet werden kann. Zur photographischen Aufnahme werden die Platten unterhalb des Leuchtschirmes in das Vakuum eingeschleust; die Aufnahme geschieht durch einfaches Heben des Leuchtschirmes. Die direkten elektronenoptischen *Vergrößerungen,* die auf dem Leuchtschirm sichtbar werden, liegen bei den Stnfen 200 × (ohne Projektiv), 1000 ×, 5000 ×, 10000 ×. Die zur Erkennung aller Details des Bildes erforderliche Nachvergrößerung auf 20000 × bis 100000 × wird auf optischem Wege erreicht.

Obwohl das Elektronenmikroskop ein ausgesprochenes Präzisionsinstrument ist, und trotzdem der Aufwand infolge der notwendigen Hochspannung und des Hochvakuums nicht gering ist, bietet die Bediennng des Instrumentes infolge seiner konstruktiven Einfachheit und Durchentwicklung keine besonderen Schwierigkeiten mehr. Wesentlich größere Sorgfalt erfordert die Präparation, ist doch das ganze Präparat auf wenige Quadratmillimeter konzentriert. Als Objektträger dienen dünnste Folien, meist aus Kollodium oder ähnlichen strukturfreien Stoffen, da die Elektronen Schichten von 1000 Å Dicke schon nicht mehr zu durchdringen vermögen. Die Leistungsfähigkeit des Instrumentes hängt natürlich wie beim Lichtmikroskop von der Art der Präparation ab; es sind deshalb schon eine große Zahl von Präparationsmethoden entwickelt und beschrieben worden. In der folgenden Betrachtung einiger Arbeiten aus dem Gebiete der Chemie beschränken wir uns im wesentlichen auf die Würdigung der mit Hilfe des Elektronenmikroskopes erzielten Resultate; auf die Präparationsart können wir im allgemeinen nicht näher eingehen, doch sollen einige besonders interessante Methoden hervorgehoben werden.

Wir greifen aus der Literatur eine Reihe typischer Arbeiten heraus, ohne dabei einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Umfangreiche Literatnrverzeichnisse findet der Leser an anderer Stelle[5, 6]. Die zur Illustration beigegebenen Abbildungen sind mit verschiedenen Instrumenten der Fa. Trüb, Täuber & Co. aufgenommen worden.

Die erste und offensichtlichste Verwendung des Elektronenmikroskopes auf chemischem Gebiet ist die Bestimmung der Teilchengröße. Der Bereich der Bestimmungsmöglichkeit erstreckt sich dabei vom großen Molekül (ca. 20 Å) bis zum Anschluß an die mikroskopischen Größen (einige 1000 Å). Der ausgedehnte Bereich dieser Möglichkeiten hat denn auch dem Elektronenmikroskop sofort eine starke Verwendung in der Kolloidchemie gesichert, wobei sich zumeist die schon auf anderen Wegen bestimmten Teilchengrößen auf diesem direkten Wege bestätigen ließen[7, 8, 9]. In manchen Fällen jedoch erwiesen sich die Bestimmungen der Teilchengrößen durch die normalerweise verwendeten indirekten Methoden als sehr einseitig und die ermittelten Resultate als wenig der Wirklichkeit entsprechend, nämlich überall dort, wo es sich herausstellte, daß sich der untersuchte Stoff aus Teilchen sehr verschiedener Größe zusammensetzt. Dann ergeben nämlich sämtliche analytischen Methoden eine mittlere Teilchengröße, die oft nur durch eine ganz kleine Anzahl von Teilchen vertreten ist, oft auch, bei unsymmetrischer Verteilungskurve, weit von der am häufigsten vertretenen Teilchengröße entfernt liegt[10]. Dies führt zu der Eigenschaft, die das Elektronenmikroskop von allen anderen Instrumenten und Methoden unterscheidet: es gibt nicht nur die Teilchengröße, sondern auch deren Verteilung direkt an[11, 12, 13]. Während alle anderen Methoden Durchschnittsresultate für gewisse Eigenschaften liefern, die vielen ähnlichen Teilchen gemeinsam sind, sagt das Elektronenmikroskop im Gegenteil etwas aus über die Unterschiede dieser Teilchen untereinander und über die statistische Verteilung dieser Unterschiede (Abb. 3). Es bedeutet also überall dort eine wertvolle nnd unerläßliche Ergänzung der analytischen Methoden, wo die Verteilung der Teilchengröße oder der Dispersitätsgrad die wesentlichen Eigenschaften eines Materials bestimmen[14, 15, 16]. So können sich z. B. zwei Gummiarten mit gleicher durchschnittlicher Teilchengröße

[5] C. MARTON und S. SASS, A Bibliography of Electron Microscopy I, J. Appl. Phys. **14**, 522 (1943).

[6] C. MARTON und S. SASS, A Bibliography of Electron Microscopy II, J. Appl. Phys. **15**, 575 (1944).

[7] J. TURKEVICH und J. HILLIER, Electron Microscopy of Colloidal System, Anal. Chem. **21**, 475 (1949).

[8] G. RUESS und F. VOGT, Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd, Mh. Chem. **78**, 222 (1948).

[9] E. RUSKA, Zur Entwicklung der Übermikroskopie und ihre Beziehung zur Kolloidchemie, Koll.-Z. **107**, 2 (1944).

[10] A. M. BORDERS und R. M. PIERSON, Particle Size in Latex, Ind. Eng. Chem. **40**, 1473 (1948).

[11] B. v. BORRIES und G. A. KAUSCHE, Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden, Koll.-Z. **90**, 132 (1940).

[12] M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Untersuchung von Metalloxydrauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop, Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940).

[13] K. HUBER und H. ZBINDEN, Über die Alterung der Vanadinpentoxydsole, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 188 (1949).

[14] D. G. BRUBAKER, Light and Electron Microscopy of Pigments, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **17**, 184 (1945).

[15] J. HILLIER, Analytical Applications of Electron Microscopy, Anal. Chem. **20**, 390 (1948).

[16] J. H. L. WATSON und K. KAUFMANN, Electron Microscope Examination of the Microphysical Properties of Polymer Cuprene, J. Appl. Phys. **17**, 996 (1946).

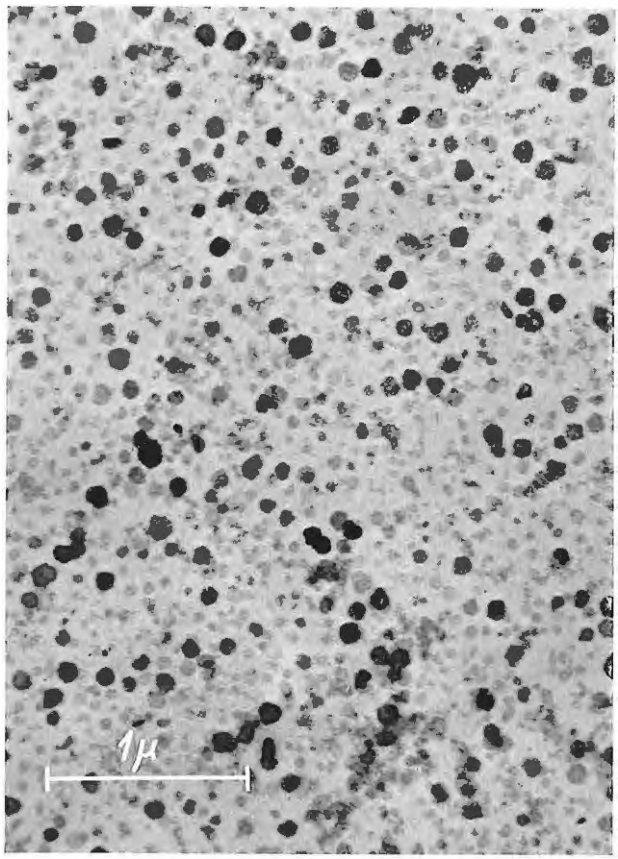


Abb. 3. Nickelhydroxyd-Sol (5 Jahre gealtert)
Vergrößerung 27 000 ×

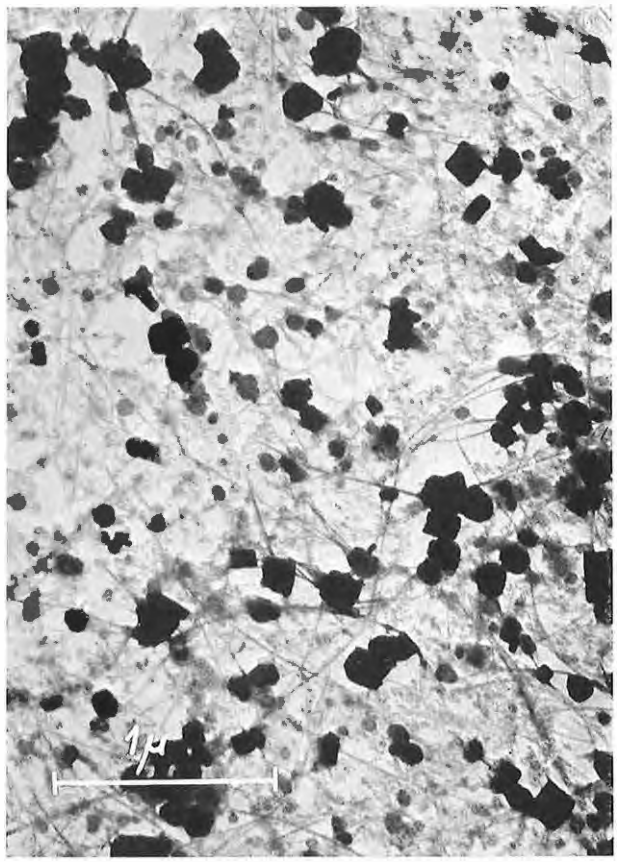


Abb. 4. Mischfällung. Gemisch von Hydroxyden und basischen Chloriden von Kupfer und Nickel. 30 000 ×

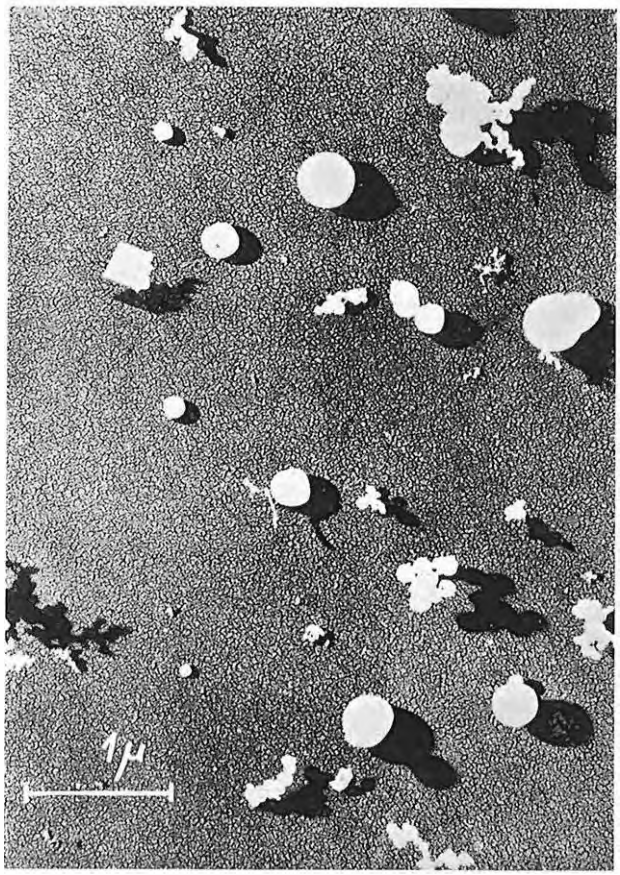


Abb. 5. Wolframrauch, goldbeschattet
20 000 ×

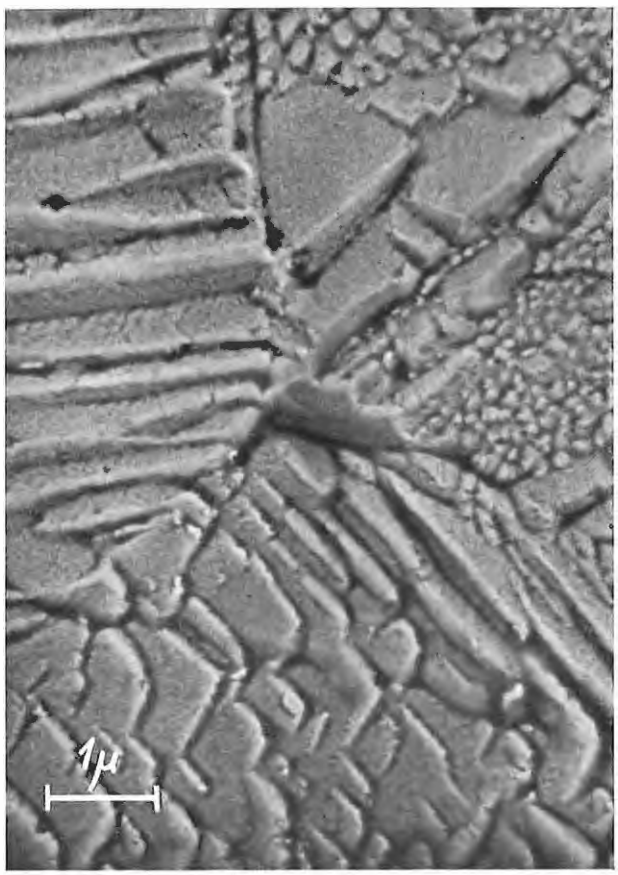


Abb. 6. Geätzte Kupferoberfläche, Oberflächenabdruck
15 000 ×

Die Abbildungen 2 und 3 wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Fa. Trüb, Täuber & Co. aufgenommen; die übrigen Aufnahmen stammen aus demjenigen des Chemischen Institutes der Universität Bern (Abb. 4: Diss. *K. Magel*, Bern 1948; Abb. 6: Diss. *K. Leu*, Bern 1949; Abb. 9: Diss. *A. Tobler*, Bern 1949)

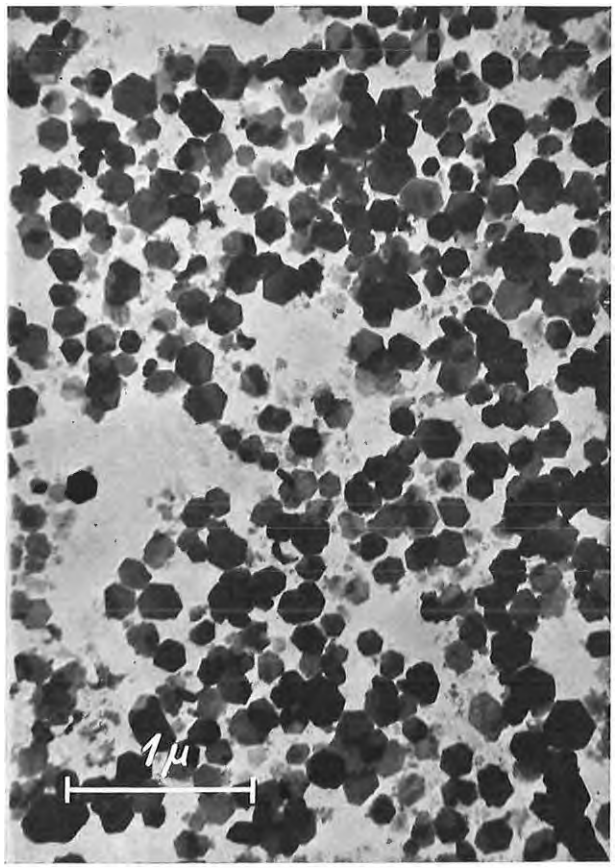


Abb. 7. Rosafarbenes Kobalthydroxyd
25 000 ×

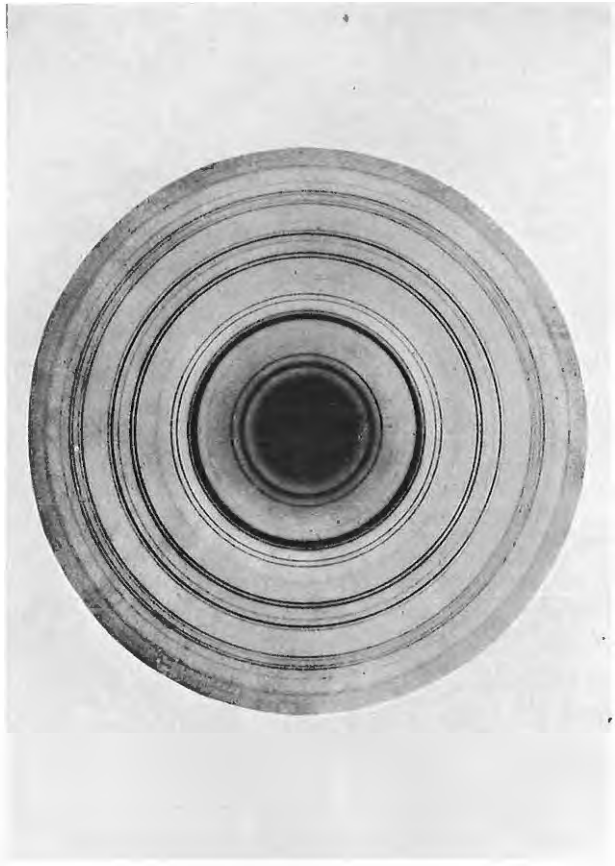


Abb. 8. Elektronenbeugungsdiagramm des Präparates von Abb. 7



Abb. 9. Kupferhydroxyd, 25 000 ×

wesentlich unterscheiden, wenn die Verteilungskurve einen unterschiedlichen Verlauf hat[17]. Die Anwesenheit einer großen Zahl unterdurchschnittlich kleiner Teilchen von der Größe sehr großer Makromoleküle («Mikrogel»), die bei der indirekten Bestimmung der Teilchengröße nicht genügend erfaßt werden können, kann andererseits zu abweichenden Eigenschaften (Löslichkeit, Viskosität, osmotischem Druck) führen, die oft wegen ihrer Unvereinbarkeit mit der ermittelten durchschnittlichen Teilchengröße als Anomalien bezeichnet wurden. Solche Widersprüche zu erklären, ist das eigentliche Arbeitsgebiet des Elektronenmikroskopes[18, 19].

Dasselbe gilt für die zweite typische Anwendungsart des Elektronenmikroskopes: die Bestimmung der Gestalt kleiner Teilchen. Während aber bei der Bestimmung der Teilchengrößen nur die Möglichkeit der Bestimmung der Verteilungskurve eigentlich neu ist, ist die Formbestimmung an und für sich schon ein Gebiet, worin das Elektronenmikroskop einzigartige Erfolge aufzuweisen hat. Die indirekten Methoden der Formbestimmung beschränken sich im wesentlichen auf die Aussage, ob ein Teilchen iso- oder anisodimensionale Gestalt hat (Tyndallicht, Strömungsdoppelbrechung, Linienverbreiterung usw.), während die genaue Ausmessung aller Dimensionen von Teilchen bis hinunter zu einigen 100 Å das ausschließliche Gebiet des Elektronenmikroskopes ist. Von Vorteil ist dabei die Tatsache, daß sich die Bereiche des Licht- und des Elektronenmikroskopes wesentlich überschneiden: ein Vergleich zeigt, daß das Lichtmikroskop die Gestalt von an und für sich noch nicht submikroskopischen Teilchen rasch sehr ungenau wiedergibt, sobald es sich um etwas kompliziertere Formen handelt[20]. Das wahre Bild mit allen Feinheiten kann erst das Elektronenmikroskop verschaffen. Diese Tatsache spielt eine Rolle in der Pigmentforschung, da gerade die Pigmente in dieses Zwischengebiet fallen[21, 14, 17]. Die Anwendung der Form- und Größenbestimmung von an und für sich schon submikroskopischen Teilchen sind zahlreich. Eine rasche Analyse erlaubt das Elektronenmikroskop z. B. bei der Untersuchung von Niederschlägen und deren Abhängigkeit von Konzentration, Niederschlagsmethode, Fremdioneinflüssen usw.[22, 23, 24], bei Mischfällungen (Abb. 4)[25, 26, 27] oder bei der Untersuchung von elektrolytischen Abscheidungen[28]. Eine außerordentlich wichtige Rolle spielt die Teilchenform bei den Eigenschaften von Zement[29, 30] und vor allem von Gummi, wo die Unterschiede von Sol und Gel nicht nur in der Größe der Teilchen, sondern ausgeprägt auch in der Teilchenform in Erscheinung treten, wobei die frappante Ähnlichkeit des Gels mit vulkanisiertem Gummi schon zu wichtigen Resultaten geführt hat[31].

Zum Unterschied von den indirekten Methoden macht das Elektronenmikroskop nicht halt vor der äußern Gestalt eines Teilchens, sondern es ermöglicht die Erfassung von eventuell vorhandenen inneren Feinstrukturen (Primär- und Sekundärstrukturen[32], innere Rekristallisation[33]). Zur genaueren Erfassung solcher Unterformen sind spezielle Methoden der Gestaltermittlung entwickelt worden. Handelt es sich um die genaue Bestimmung der äußeren Form dreidimensionaler Gebilde, so bringt die schräge Bedampfung mit Hilfe eines Schwermetalls unter Vakuum den Erfolg, indem das Metall auf dem Objektträger einen «Schatten» des zu untersuchenden Objektes zeichnet, welcher die dritte Dimension rückwärts bestimmen läßt («Beschattung» [Abb. 5]). Machen sich die Unterformen jedoch nur in der Gestalt der Oberfläche bemerkbar, so kann durch die Abdruckmethode die Oberfläche selbst sichtbar gemacht werden (Abb. 6). Auf ähn-

[17] I. H. COHAN und R. SPIELMANN, Inorganic Pigments in Natural and Syntetic Rubber, Ind. Eng. Chem. **40**, 2204 (1948).

[18] W. O. BAKER, Microgel, a New Macromolecule, Ind. Eng. Chem. **41**, 511 (1949).

[19] G. ROZSA und M. STAUDINGER, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Muskelproteinen, Makromol. Chem. **2**, 66 (1948).

[20] R. SEELIGER, Punktauflösung und polygonal begrenzte Objekte im Elektronenmikroskop, Optik **3**, 315 (1948).

[21] F. A. HAMM und E. V. NORMANN, Transformations in Organic Pigments, J. Appl. Phys. **19**, 1097 (1948).

[22] R. B. FISCHER und S. H. SIMONSEN, Metallo-Organic Precipitates in Inorganic Analysis, Anal. Chem. **20**, 1107 (1948).

[23] R. B. FISCHER, Electron Micrographs as an Aid in Teaching Gravimetric Analysis, J. Chem. Educat. **24**, 484 (1947).

[24] W. FEITKNECHT, Die Erforschung der Struktur kolloider Stoffe mit Röntgenstrahlen und mit dem Elektronenmikroskop, Vjschr. Naturf. Ges. Zürich **90**, 161 (1945).

[25] W. FEITKNECHT und K. MAGET, Die Hydroxychloride des Kupfers, Helv. Chim. Acta **32**, 1639 (1949).

[26] W. FEITKNECHT und K. MAGET, Mischphasen von Kupfer-Nickelhydroxychloriden, Helv. Chim. Acta **32**, 1667 (1949).

[27] W. FEITKNECHT und K. MAGET, Über Mischfällungen von Kupfer-Nickelhydroxyd, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 150 (1949).

[28] P. GROSSENBACHER, Zu den Vorgängen an der positiven Bleiakkumulatoren-Platte, Diss. Bern 1947.

[29] C. M. SLIEPCEVICH, L. GILDART und D. L. KATZ, Crystals from Portland Cement Hydration, Ind. Eng. Chem. **35**, 1178 (1943).

[30] W. EITEL, Elektronenmikroskopische Zementforschung, Zement **31**, 489 (1942).

[31] C. E. HALL, E. A. und M. HAUSER, Natural and Synthetic Rubber Fibers, Ind. Eng. Chem. **36**, 634 (1944).

[32] D. BEISCHER und F. KRAUSE, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung, Naturwiss. **25**, 825 (1937).

[33] A. H. M. ANDREASEN, Einige Untersuchungen über die Herstellung von monodispersen Stoffen, Koll.-Z. **104**, 181 (1943).

liche Weise sind z. B. die Molekülkristalle von Viren abgebildet worden[34].

Die Oberflächenuntersuchung ist überhaupt ein wichtiges Objekt der bisherigen Anwendung der Elektronenmikroskopie. Der größte Teil solcher Untersuchungen findet sich auf dem Gebiet der Metallographie[35, 36, 37], der Korrosionsforschung und Schichtenbildung auf Metallen[38, 39, 40, 41, 42]. Die Abdruckmethode beschränkt sich aber nicht nur auf die Abbildung von Metalloberflächen, sie kann vielmehr überall da angewendet werden, wo am festen Körper Gefüge- und Oberflächenstrukturen erforscht werden sollen. Während z. B. Kunstharze in einfacher Phase im Lichtmikroskop keine Struktur aufweisen, zeigen dieselben Stoffe im Elektronenmikroskop eine typische Oberflächenstruktur, wobei Teilchengrößen von 100 bis 2000 Å auftreten[43, 44]. Gefärbtes Nylon unter dem Lichtmikroskop zeigt nach Dampfbehandlung unter Druck und erhöhter Temperatur eine strukturlose Aufhellung der Farbe. Das Elektronenmikroskop erst kann den Mechanismus dieses Vorganges aufdecken: Die vor der Behandlung im Inneren der Nylonfäden angelagerten Farbstoffkristalle werden unter dem Einfluß der Behandlung aufgelöst und an der Oberfläche der Fäden wieder abgeschieden, unter Bildung viel größerer und zum Teil neuer Kristallformen. Die Präparation geschah hier so, daß vom Silikatabdruck der Nylonfäden die Fäden selbst chemisch abgelöst wurden, so daß nur der Farbstoff auf dem Abdruck haften blieb und «beschattet» werden konnte[45].

[34] R. W. G. Wykhoff, The Electron Microscopy of Macromolecular Crystals, Acta Cryst. **1**, 292 (1948).

[35] R. D. Heidenreich, Interpretation of Electron Micrographs of Silica Surface Replicas, J. Appl. Phys. **14**, 312 (1943).

[36] R. D. Heidenreich und V. G. Peck, Fine Structure of Metallic Surfaces with the Electron Microscope, J. Appl. Phys. **14**, 23 (1943).

[37] C. S. Barrett, The Electron Microscope in Metallurgical Research, J. Appl. Phys. **15**, 691 (1944).

[38] K. Huber und B. Bieri, Orientierte Abscheidung von Oxyden bei der anodischen Oxydation, Helv. Physica Acta **21**, 375 (1948).

[39] K. Huber, Structure et croissance des pellicules sur l'aluminium et le zinc, Bull. Soc. Chim. France **1949**, D 183.

[40] K. Leu, Über den Angriff von Kupfer und Zink in sauren Dämpfen, Diss. Bern 1949.

[41] E. Wyler, Zur Chemie der Cadmiumkorrosion in NaCl-Lösungen, Diss. Bern 1949.

[42] A. Gaugler, Über anodische Deckschichten auf Aluminium, Diss. Bern 1949.

[43] T. G. Rochow und F. G. Rowe, Resinography of some Consolidated Separate Resins, Anal. Chem. **21**, 461 (1949).

[44] E. F. Fullmann und R. H. Savage, Carbon Films Formation and Commutator Brush-Wear as Revealed by the Electron Microscope, J. Appl. Phys. **19**, 654 (1948).

[45] F. A. Hamm und J. J. Comer, Replica Studies of Dyed Nylon, Anal. Chem. **20**, 861 (1948).

Eine typische Oberflächenangelegenheit ist die Adsorption, der Gegenstand einer größeren Zahl von elektronenmikroskopischen Arbeiten. Sämtliche Autoren bestätigen auf Grund der Aufnahmen von Adsorbentien die Tatsache, daß ihre hohe aktive und katalytische Leistung wesentlich auf die poröse Struktur zurückzuführen ist[46]. Andererseits zeigten die Aufnahmen, daß Adsorbentien nur selten rein erhalten werden, indem meist schon Oxyde irgendwelcher Schwermetalle in deren Struktur eingebaut sind[47]. Mit Hilfe des Elektronenmikroskopes wurde es auch möglich, die Stellen hoher Aktivität zu lokalisieren[8] sowie die Wirkung der Nachaktivierung zu erklären[48].

Die Adsorption von kolloiden Teilchen, welche sich je nach Kristallbau bevorzugt an Kanten oder Flächen ansetzen, kann z. B. zur Analyse eines Gemisches herangezogen werden[49]. Damit ist vorweggenommen, daß das Elektronenmikroskop sich nicht allgemein für die chemische Analyse eignet, daß es jedoch in speziellen Fällen gerade für besonders heikle Mikroanalysen vorzügliche Dienste leisten kann. Gewiß ist die Bestimmung des Unterschiedes verschiedener Teilchen eines der wesentlichsten Anwendungsgebiete des Elektronenmikroskopes, jedoch vor allem in bezug auf Größe und Gestalt, nicht aber in chemisch-struktureller Hinsicht, obwohl die Gestalt kleiner Kriställchen im Elektronenmikroskop oft unzweideutig auf ein bestimmtes Material schließen läßt[25, 29] (Abb. 7 und 9). Auch der Kontrast eines Stoffes, der mit steigender Ordnungszahl der enthaltenen Elemente monoton zunimmt, läßt wohl eindeutig z. B. schwere und leichte Metalle unterscheiden, ist aber für genauere Unterscheidungen zu wenig empfindlich. So ist denn das chemische Unterscheidungsvermögen des Elektronenmikroskopes für amorphe Stoffe relativ gering. Dies ändert jedoch vollkommen, sobald man in den Bereich der kristallinen Materie gelangt, wo neben der Röntgenbeugung die Elektronenbeugung die eigentliche Analysenmethode ist. Deshalb sind heute die meisten Elektronenmikroskope mit einer Einrichtung für Beugung ausgerüstet, so daß im gegebenen Fall das mikroskopisch beobachtete Präparat sofort durch Diffraktion analysiert werden kann (Abb. 8). Sehr wertvoll ist die Möglichkeit der Diffraktion dann, wenn nach komplizierter Präparation und eventueller nachträglicher Behandlung verifiziert werden soll, daß es sich bei den im Elektronenmikroskop beobach-

[46] A. Ragoss, U. Hofmann und R. Holst, Die Graphitierung von Thermax-Ruß, Koll.-Z. **105**, 119 (1943).

[47] Th. Schoon und H. Klette, Der Aufbau typischer Adsorbentien, Naturwiss. **43**, 652 (1941).

[48] G. Rues und W. Ruston, Elektronenmikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen, Mh. Chem. 78, 193 (1948).

[49] P. A. Thiessen, Wechselseitige Adsorption von Kolloiden, Z. Elektrochem. **48**, 675 (1942).

teten Teilchen wirklich um den zu untersuchenden Stoff handelt[21]. Das Diffraktionsbild gibt aber noch weitergehenden Aufschluß, indem es gleichzeitig erkennen läßt, welche Dimension den beugenden Teilchen zukommt[50]; der Vergleich mit dem mikroskopischen Bild liefert somit den einwandfreien Beweis für die Identität des Stoffes[45]. Durch eine ähnliche Eigenschaft des Diffraktionsbildes ist gezeigt worden, daß der für die hohe aktive Leistung verantwortliche poröse Aufbau der Adsorbentien letzten Endes auf die unvollkommene Ausbildung der kristallinen Struktur solcher Stoffe zurückzuführen ist[8].

Es ist hier nicht der Platz, das Wesen und den Anwendungsbereich der Elektronenbeugung zu erörtern — auch bestehen für diese spezielle Apparaturen: die angeführten Beispiele beziehen sich nur auf die Anwendung der Diffraktion im Elektronenmikroskop. Diese Beispiele lassen erkennen, daß das Elektronenmikroskop, auch wenn es nicht allgemein zur Mikroanalyse verwendet werden kann, doch auf verschiedenen Gebieten ausgezeichnete Hilfe dazu leistet. Entsprechend den speziellen Erfordernisseu sind auch für chemische Untersuchungen diverse Präparationsmethoden entwickelt worden[51, 52, 45], und die Fruchtbarkeit der elektronenmikroskopischen Beobachtung hängt stark davon ab, daß die Vorbereitung den Erfordernissen des Instrumentes Rechnung trägt[53]. Dabei sind für die Chemie zwei Punkte von besonderem Interesse, welche eine Einschränkung der Anwendungsgebiete bringen:

1. Die Beobachtung der Präparate erfolgt im Vakuum. Es ist dadurch unmöglich, Kristalle in ihrer Mutterlösung zu beobachten; ebenso werden Kristalle mit viel Kristallwasser ausgehöhlt.
2. Durch Absorption von Elektronen erwärmt sich das Präparat während der Beobachtung auf 100 bis 300 °C, was etliche Präparate chemisch verändern wird. Doch auch hier bedeutet die Einschränkung gleichzeitig eine Erweiterung der Möglichkeiten, indem manche Arbeiten sich gerade die Erhitzung oder die Wasserabgabe zunutze machen und so bei richtiger Vorbereitung Umwandlungen direkt am submikroskopischen Objekt beobachten können, wie z. B. die Rückbildung von Hydroxyden zu Oxyden[54], das Auskristallisieren eines Gels[55] oder die Umkristallisierung von metastabilen in stabile Formen, wobei die vor sich gehende Strukturänderung durch Elektronenbeugung ebenfalls laufend verfolgt werden kann[21].

Während also diese speziellen Bedingungen auch positive Aspekte besitzen, liegt die wesentliche Beschränkung des Elektronenmikroskopes in seinem Auflösungsvermögen, das mit einem günstigsten Wert von 10—20 Å gerade vor der Grenze des Bereiches der anorganischen und der meisten organischen Moleküle haltmacht. Dies muß vom Standpunkte der Chemie aus zweifellos bedauert werden, wenn auch die Gewinne aus der Sichtbarmachung der Moleküle vielleicht nicht so groß wären, wie dies öfter erwartet wird. Denn — die Möglichkeit vorausgesetzt — bei der Abbildung von Molekülen mit nicht sehr großer Atomzahl wird das Bild im wesentlichen durch die Streuung der Elektronen an den Atomkernen verursacht; der ganze Mechanismus der Elektronenbindung wird niemals durch Elektronen abgebildet werden können. Wir befinden uns darum in einem Gebiet, wo nicht in erster Linie die Wellenlänge der Elektronen, sondern deren korpuskulare Größe die beschränkende Rolle spielt. Eine noch größere Distanz trennt uns natürlich von der Abbildung der Atome[56, 57].

Weun auch die Hoffnung nicht aufgegeben werden darf, Moleküle und Atome wenigstens unvollständig sichtbar zu machen, so scheint dies doch in absehbarer Zeit nicht möglich zu sein, da gegenwärtig auch die theoretische Grenze des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskopes oberhalb der Größe normaler Moleküle liegt und nur ein ganz neues Prinzip der Elektronenoptik diese Grenzen unterschreiten helfen könnte. Im heutigen Zeitpunkt muß aber darauf hingewiesen werden, daß in dem Bereich, der bis jetzt vom Elektronenmikroskop erschlossen werden kann, die Forschung erst gerade eingesetzt hat und daß die zweifellos sehr umfangreichen Entdeckungen, die in diesem Gebiet noch zu machen sind, durch kein noch so gutes Auflösungsvermögen vorausgenommen werden können.

[50] J. J. TRILLAT und A. LALVEUF, Etude, par diffraction électronique, de la structure des fumées d'iodure d'argent et de chlorure d'ammonium, J. Chim. Physique **46**, 168 (1949).

[51] E. A. GULBRANSEN, R. T. PHELPS und A. LANGER, A Use of the Electron Microscope in Chemical Microscopy, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **17**, 646 (1945).

[52] W. A. LADD, Electron Microscope Studies of Colloidal Carbon in Vulcanized Rubber, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **16**, 642 (1944).

[53] M. L. FÜLLER, D. G. BRUBAKER und R. W. BERGER, Mounting of Pigments for Electron Microscopy, J. Appl. Phys. **15**, 201 (1944).

[54] O. E. RADCEWSKY, H. D. MÜLLER und W. EITEL, Übermikroskopische Untersuchung der Hydration des Kalkes, Zement **28**, 693 (1939).

[55] O. E. RADCEWSKY, H. D. MÜLLER und W. EITEL, Übermikroskopische Untersuchung der Erstausscheidung von Calziumkarbonat aus wäßriger Lösung, Zbl. für Mineral etc. A, 8 (1940).

[56] H. BOERSCH, Über die Möglichkeit der Abbildung von Atomen im Elektronenmikroskop; Mh. Chem. **76**, 86, 163 (1947).

[57] B. v. BORRIES, Der Minimalkontrast im übermikroskopischen Bild, Optik **4**, 235 (1948).

Chronique Chronik Cronaca

Neuer Rektor der Universität Zürich. Der Senat der Universität Zürich wählte zum Rektor der Universität für die Amtsperiode 1950/52 Prof. Dr. PAUL KARRER, Ordinarius an der Philosophischen Fakultät II.

Extraordinariat. Der Regierungsrat des Kantons Bern hat Privatdozent Dr. KURT HUBER, Oberassistent am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, zum a. o. Professor für physikalisch-chemische Methoden und Elektrochemie befördert.

Beförderungen. Der Bundesrat hat Diplomchemiker JEAN RUFFY, bisher 2. Sektionschef, zum 1. Sektionschef beim Eidgenössischen Gesundheitsamt befördert.

Dr. PAUL ESENWEIN und Dr. JAKOB TOBLER, bisher Ingenieur-Chemiker 1. Klasse, sind zu 2. Sektionschefs bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe befördert worden.

Dir. Dr. MAX ISLER †. Am 6. Januar 1950 ist im Alter von 61 Jahren Dr. ing. chem. MAX ISLER, ehemaliger Direktor der Ciba, gestorben. Im Jahre 1915 übernahm er bei der damaligen Gesellschaft für Chemische Industrie die Stelle eines Laborchemikers. Drei Jahre später wurde er zum Betriebschemiker des Werkes Kleinhüningen ernannt. Fünfzehn Jahre lang arbeitete er in dieser selbständigen Position, wurde Prokurist und Leiter des Werkes Basel, dann Vizedirektor der Ciba. Nach zwei weiteren Jahren übertrug ihm die Geschäftsleitung die Überwachung der Auslandswerke der Ciba. Er wurde 1937 stellvertretender Direktor und übernahm die Leitung des Werkes Monthey (Wallis). In dieser Eigenschaft erfolgte nach Ablauf von weiteren zwei Jahren seine Ernennung zum ordentlichen Direktor des Unternehmens.

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

Prof. Dr H. MOHLER
50e anniversaire

Le 2 mars 1950, le Prof. Dr H. MOHLER, fêtera son 50e anniversaire. Au nom du Comité et de tous les membres de l'A. S. Cs nous avons le plaisir de présenter toutes nos vives félicitations au distingué et dévoué président de notre Association. Nous ne voulons pas laisser passer cet heureux anniversaire sans mentionner les étapes essentielles de sa carrière, ses principaux travaux et les charges professionnelles ou honorifiques qui lui ont été si justement confiées ou décernées.

Né le 2 mars 1900 à Liestal (Bâle-Campagne), le Prof. H. MOHLER a obtenu sa maturité à Bâle en 1919. De 1919 à 1925 il a étudié la Chimie aux Universités de Bâle et de Berne. De 1923 à 1925 il fut assistant à l'Institut de chimie-physique de l'Université de Bâle (Prof. Dr A. L. BERNOULLI). En 1925 il obtint le Doctorat en Chimie-physique à la suite de la présentation d'une thèse sur «L'Action de la benzoïne et des aldéhydes aromatiques, en solutions pyridiniques, sur le cuivre métallique».

De 1926 à 1930 il fut Inspecteur cantonal des denrées alimentaires de Bâle-Campagne. De 1930 à 1932 Adjoint du Chimiste-Cantonal de Zurich. Depuis 1932 H. MOHLER fonctionne comme Chimiste de la ville de Zurich.

En 1937 il est nommé Privat-docent de Chimie-physique à l'Université de Bâle. En 1947 Professeur extraordinaire de Chimie-physique à cette même Université.

En 1944 il lui a été décerné le Prix et la Médaille WERDER en reconnaissance de son importante activité dans le domaine de la Chimie alimentaire et plus spécialement pour son utile emploi de méthodes physico-chimiques et sa mise au point précieuse des analyses des eaux-de-vies.

Parmi une centaine de publications scientifiques dans les domaines de la Chimie alimentaire, de la Chimie-physique, notamment sur les méthodes optiques, etc., nous sommes heureux de signaler particulièrement les ouvrages suivants: 1) Lösungsspektren (chez Gustave Fischer), Jena 1937; 2) Beziehungen der Chemie zum neuen Weltbild der Physik (chez Gustave Fischer), Jena 1939; 3) Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung (chez Gustave Fischer), Jena 1943; 4) Optische Methoden des Chemikers (chez Sauerländer), Aarau 1945; 5) Elektronentheorie der Chemie (chez Sauerländer), Aarau 1946.

Le Prof. Dr H. MOHLER est le chef du groupe de la «Chimie des eaux» dans l'Union suisse de normalisation. Depuis 1946 il est le Président de l'Association professionnelle suisse des Chimistes.

Nos vœux les meilleurs vont au jubilaire, spécialement comme notre très estimé président, pour son bonheur personnel et pour une suite féconde et heureuse de ses travaux.

A. FERRERO
Vice-président de l'A. S. Cs

Auswanderungsmöglichkeiten

Australien. Der Wechsel der Regierung läßt, mit der Zeit wenigstens, auch eine Änderung, d. h. Besserung, in der Einwanderungspolitik erwarten, wenn auch die alten Einwanderungsgesetze selbst vorerst in Kraft bleiben dürften. Aber schon mit einer weniger engherzigen Handhabung dieser Gesetze dürfte viel gewonnen sein.

Das Formular für das Einreisegesuch enthält u. a. die Frage, ob der Gesuchsteller, falls er einreisen darf, die Absicht hat, sich einbürgern zu lassen. Eine Bejahung dieser Frage ist nicht ohne günstigen Einfluß auf die Erledigung des Gesuches, wenn auch kein Fall bekannt ist, in dem auf den Gesuchsteller ein Druck ausgeübt worden wäre, sich einbürgern zu lassen.

Belgisch-Kongo. Das neue Einwanderungsdekret, das vor einigen Monaten in Kraft trat und das für Einwanderer aus allen Nationen gilt, stellt zwei neue, die Einwanderung erschwerende Grundsätze auf:

1. die Einwanderungsbeschränkung, und
2. den Begriff des «unerwünschten Ausländers».

Das Dekret, das noch weitere verschärfende Bestimmungen enthält, verleiht der Regierung, d. h. dem Generalgouverneur, sehr weitgehende Vollmachten.

Wenn die Erschwerungen vorläufig die Einwanderung aus der Schweiz noch nicht zu treffen scheinen, so birgt doch Artikel 4 des neuen Dekretes ein großes Hindernis auch für jene Schweizer in sich, die sich auf eigenes Risiko niederlassen möchten. Die Kaution, die bisher 15 000 Francs betrug, ist auf 50 000 Francs für die Männer, auf 25 000 Francs für die Ehefrau und auf 25 000 Francs für die Kinder zwischen 14 und 18 erhöht worden.

Da Belgisch-Kongo ein Land voller Möglichkeiten ist, wird der Einwanderung aus der Schweiz, die seit Ende des Zweiten Weltkrieges einen starken Aufschwung genommen hat, zweifellos eine weitere Steigerung erfahren, wenn das System der Einwanderungsquoten wie bis anhin nicht, oder dann großzügig, angewendet wird. Auch für Chemiker sind die Aussichten in Belgisch-Kongo nicht ungünstig; vor allem die großen Bergwerksgesellschaften bieten Anstellungsmöglichkeiten.

Bolivien. Von einer Auswanderung nach diesem Lande wird den Chemikern abgeraten, da die Aussichten für sie äußerst schlecht sind.

Vereinigte Staaten. Über die Möglichkeit der Auswanderung nach den USA herrschen noch vielfach falsche Vorstellungen. Von den verschiedenen Visa-Arten, die für die Einreise in die USA erteilt werden, erlaubt allein das *Quota-Immigrations-Visum* die Niederlassung mit unbegrenzter Erwerbsmöglichkeit. Der Antrag für ein solches Visum ist von dem in der Heimat lebenden Schweizer an das Generalkonsulat der Vereinigten Staaten in Zürich (Bahnhofstraße 3) einzureichen. Eine Erteilung des Quota-Immigrations-Visums kommt jedoch nur in Frage, wenn der Gesuchsteller entweder den Beweis erbringt, daß er sein Leben in den USA während längerer Zeit auch ohne Arbeit aus eigenen ausreichenden Mitteln fristen kann oder wenn er ein «Affidavit of support» besitzt, d. h. die eidesstattliche Erklärung eines solventen Amerikaners oder Ausländers mit gesetzlichem Domizil in den USA, daß sie in Fällen der Not dem Gesuchsteller und seinen Angehörigen beistehen werden, so daß er der Öffentlichkeit nicht zur Last fällt.

Das «Treaty Trader's Visum» ist ein Spezialvisum, das die Aufnahme einer Erwerbstätigkeit in den USA ebenfalls ermöglicht, aber nur solchen Schweizerbürgern erteilt wird, deren Aufenthalt in Amerika die Förderung wirtschaftlicher Beziehungen zwischen der Schweiz und den Vereinigten Staaten bezweckt und die entweder selbständig oder Vertreter oder Angestellte schweizerischer Firmen, Unternehmungen oder Anstalten sind, welche mit den USA geschäftliche Beziehungen unterhalten.

Nähere Auskünfte erteilt die Sektion für Arbeitskraft und Auswanderung des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit, Bern 3. Jeder Auswanderungslustige handelt im eigenen Interesse, wenn er sich beraten läßt, bevor er irgendwelche Schritte unternimmt.

Belgien. Die Arbeitsmöglichkeiten für Chemiker sind zurzeit sehr gering, da mehr als genügend einheimische Kräfte zur Verfügung stehen. Wer es trotzdem versuchen will, wende sich an den «Fonds de soutien des chômeurs», 2, rue Marché-aux-Peaux, Bruxelles, oder lasse eine in französischer Sprache abgefaßte Anzeige im «Bulletin d'information de la Fédération des Industries chimiques», 33, rue Joseph II, in Bruxelles, erscheinen.

Brasilien. Die Einreisevorschriften sind weitgehend gelockert worden. So ist die Erteilung des Visums nicht mehr vom Besitze eines Anstellungsvertrages abhängig. Auch irgendwelche finanzielle Garantien werden im Gegensatz zu den USA nicht verlangt. Das Visum, das 45 Franken kostet, muß innert drei Monaten nach der Ausstellung benützt werden.

Die Konsularischen Vertretungen Brasiliens in der Schweiz sind:

Consulat général du Brésil, Quai Wilson 35, Genève: zuständig für die Kantone Bern, Freiburg, Genf, Neuenburg, Waadt und Wallis;

Consulat général du Brésil, Place St-François 3, Lausanne: zuständig für die Stadt Lausanne;

Consulat général du Brésil, Sihlstraße 43, Zürich: zuständig für die übrige Schweiz.

Mexiko. Die Aussichten für Chemiker haben sich verschlechtert. Es wird dringend davon abgeraten, aufs Geratewohl nach Mexiko auszuwandern.

Uruguay. Von diesem Lande gilt ebenfalls das von Mexiko Gesagte. Eine weitere Erschwerung für Chemiker bildet der Umstand, daß nur die an der Universität von Montevideo erworbenen akademischen Titel anerkannt werden. (Zusammengestellt auf Grund des Mitteilungsblattes des Biga.) H. SCHÜRMANN

Neue Mitglieder

Ziegler Edwin, Dr., Direktor, Kemptthal
Buser Hans W., Dr., Hindelbank BE
Anliker Rudolf, stud. chem., Gönhardweg 63, Aarau

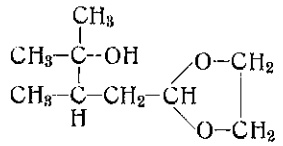
Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

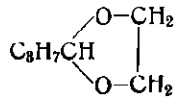
Association des Chimistes de Genève

Séance du 9 décembre 1949

J. HULSTKAMP, *Scission inattendue d'un hydroxy-acétal* L'éthylène B (hydroxyisopropyl) butyral



produit de réaction du magnésien de l'éthylène B chlorobutyral avec l'acétone, se comporte d'une façon anormale aux essais d'hydrolyse et de deshydratation par moyen d'un catalyseur acide. Au lieu de l'aldehyde non saturé que l'on attendrait, il se forme du butyral



La molécule d'acétone qui est éliminée subit des condensations. Autoreferat

K. H. MEYER, *L'état de l'amylopectine en solution*

On détermine chimiquement le poids moléculaire des polysaccharides naturels (linéaires ou ramifiés) par le dosage des groupes réducteurs. Cette méthode est basée sur le fait que les unités de sucres sont liées uniquement par des liaisons glucosidiques, vu leur sensibilité à la scission enzymatique. Comme dans une molécule de polysaccharide à n restes glucosidiques, nous avons n-1 liaisons glucosidiques, il nous reste un groupe aldéhydique libre, réducteur. Calculé d'après cette méthode, le p. m. de l'amylopectine nous donne des valeurs de l'ordre de 100 000.

Par une détermination physique du p. m. de l'amylopectine en solution — méthode osmométrique, mesure de la turbidité — on obtient des valeurs environ 100 fois plus élevées.

On peut donc conclure qu'une particule d'amylopectine en solution est un agrégat d'environ 100 molécules.

Nous avons examiné la nature de ces particules. On sait que l'amylose en solution aqueuse a une grande tendance à s'associer et à former des particules composées de plusieurs molécules. Si, en revanche, on dissout l'amylose dans de l'alcali dilué, on obtient une solution moléculaire. Nous avons examiné le comportement d'une solution d'amylopectine dans de l'eau alcalinisée. Il se produit une diminution lente de la turbidité, ce qui indique une désagrégation progressive de l'agrégat. On peut accélerer cette désagrégation par forte agitation de la solution. Le pouvoir réducteur restant constant, aucune hydrolyse de la molécule d'amylopectine n'a lieu durant cette désagrégation.

Nous expliquons ce phénomène de la façon suivante: Les particules de l'amylopectine en solution fraîchement préparée à partir de l'amidon natif sont des pelottes de molécules ramifiées qui, par des ramifications multiples, sont à tel point enchevêtrées, qu'elles ne peuvent se libérer que très lentement les unes des autres. Il semble que ce phénomène ne soit pas réservé uniquement aux solutions d'amylopectine. Le glycogène et plusieurs protéines fibrillaires se comportent d'une façon analogue.

Autoreferat

E. CHERBULIEZ et J. P. LEBER, *Sur la formation directe des esters et leur transformation*

L'estérification directe des alcools par les acides peut se faire par deux mécanismes. Lorsque la fonction acide est non saturée au point de vue coordinatif (p. ex. fonction carboxyle), il y a formation intermédiaire d'un produit d'addition de l'alcool à la fonction acide, qui dissocie en eau et en ester; cette réaction est catalysée par les ions hydrogène. Lorsque la fonction acide est saturée au point de vue coordinatif (p. ex. acide orthophosphorique), cette réaction ne peut pas se faire et l'estérification directe n'a lieu que pour autant qu'un anhydride peut se former (acide pyrophosphorique dans le cas de l'acide orthophosphorique). La saponification se fait pour les esters à reste acide non saturé coordinativement par addition intermédiaire d'eau (catalysée par H^+ ou par OH^-). L'ester d'un acide à saturation coordinative ne se saponifie que par addition d'un cation avec formation d'un cation complexe. Autoreferat

V. SPRETER et E. BRINER, *L'action chimique de l'effluve en rapport avec sa nature déterminée par des mesures oscillographiques*

L'effluve et son action chimique ont été étudiés à l'aide d'un effluveur-plan. Celui-ci se comporte, au point de vue électrique, comme trois capacités en série dont les diélectriques sont les deux parois de verre de l'appareil et le gaz qu'elles enferment.

On a établi pour les gaz: A, H_2, O_2, N_2, CO_2, NH_3 et Cl_2, les courbes caractéristiques de la tension aux bornes de l'effluveur, en fonction de l'intensité du courant qui le traverse. Les gaz se différencient fortement les uns des autres par leur **tension critique, ou seuil**, valeur de la tension à partir de laquelle l'effluve jaillit et la couche de gaz cesse de se comporter comme une capacité pure. Dans le cas de O_2, l'augmentation marquée de la tension avec la concentration en ozone formé, est attribuée à la tension critique élevée qui caractérise ce dernier gaz.

L'examen, au moyen de l'oscillographe cathodique, des courbes représentant l'intensité du courant en fonction du temps, révèle certaines particularités de la décharge sous forme d'effluve: au-dessus du seuil, à chaque alternance du courant, une partie de la sinusoïde se résout en une succession de pointes d'intensité très marquées et se succédant rapidement (aspect de franges). D'autre part, on a pu analyser d'une façon plus approfondie le phénomène en étudiant les oscillogrammes de la tension et de l'intensité, figurées simultanément sur l'écran de l'oscillographe, grâce à l'emploi d'un commutateur électronique. Comme il a été possible de le conclure de cette étude, le travail accompli par le courant pour produire des actions chimiques, se trouve localisé dans la zône des franges, c'est-à-dire dans une fraction seulement de la période du courant; car le courant de base est, l'effluveur se comportant pour lui comme une capacité pure, totalement déwaté. On s'explique ainsi pourquoi l'effluve est particulièrement favorable à la production de l'ozone. (Voir pour plus de détails V. SPRETER et E. BRINER, Helv. Chim. Acta **32**, 2524, 1949.) Autoreferat

D. MONNIER, Y. RUSCONI et P. E. WENGER, *Un dosage polarographique du magnésium*

La détermination directe du magnésium par polarographie n'est pas recommandée car le saut obtenu manque de netteté. Par contre, l'analyse du zinc sous forme de cation aussi bien qu'à l'état de zincate donne d'excellents résultats.

Nous avons constaté qu'en solution fortement alcaline, le dosage colorimétrique du magnésium par le magnéson était gêné par le zinc par suite de la formation d'un composé insoluble renfermant très probablement deux atomes de magnésium pour un atome de zinc. La méthode que nous proposons est basée sur ce phénomène de masquage. La courbe d'étalonnage est obtenue en partant de solutions de concentration constante et connue de zinc et de quantités croissantes de magnésium. La diminution de la hauteur du saut du zinc est fonction de la quantité de magnésium renfermé dans l'échantillon. Lorsque la substance à doser contient du zinc, on effectue une analyse préalable du zinc en milieu acide. Dans ces conditions le magnésium ne gêne pas. On ajoute alors une quantité de zinc telle qu'elle corresponde à celle de la courbe d'étalonnage et on procède comme il a été indiqué.

Autoreferat

Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 15. Dezember 1949

A. FAESSLER (Freiburg i. Br.), *Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung*

Der Vortragende bestrahlt im Innern einer zerlegbaren Röntgenröhre das zu prüfende feste Material mit harten Röntgenstrahlen und regt es dadurch zur Abgabe weicherer Fluoreszenz an. Diese Eigenstrahlung der zu untersuchenden Substanz wird unter Benutzung eines Kristallgitters in ein Spektrum zerlegt und dieses mittels der photographischen Platte aufgenommen.

Der Vortragende arbeitet mit einer lichtstarken Sekundärstrahlröhre, bei welcher der Sekundärstrahler innerhalb der Röhre an der Kathode angebracht ist. Es gelingt mit dieser Anordnung, auch im Bereich der leichteren Elemente Fluoreszenzspektren mit einer für photographische Registrierung ausreichenden Intensität zu erhalten.

Auf Einzelheiten der Apparatur und der Arbeitsweise können wir hier nicht eingehen, ebensowenig auf die theoretische Behandlung der Bindungsabhängigkeit der Röntgenspektren. Uns interessiert vor allen Dingen das Ergebnis, daß es durch eine einfache Messung der Wellenlänge des $K\alpha$-Dubletts möglich ist, die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Schwefels einwandfrei zu unterscheiden. So läßt sich unter anderem nachweisen, daß die beiden Schwefelatome im Thiosulfat verschieden sind; das eine entspricht nahezu dem Sulfatschwefel, das andere ist ähnlich den Atomen im Schwefelmolekül gebunden. Auch feinere Einzelheiten der chemischen Bindung drücken sich im charakteristischen Röntgenspektrum aus.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei den K-Linien anderer leichter Elemente und vereinzelt auch schon bei den höheren Serien schwererer Elemente gefunden.

Die Arbeit liefert also einen wertvollen Beitrag für die Strukturbestimmung anorganischer Verbindungen im festen Zustand. E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Einführung in die chemische Thermodynamik. Von G. KORTÜM. 303 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1949. Kartoniert DM 17.80, gebunden DM 20.—.

Um den Anfänger in ein schwieriges Gebiet wie das der chemischen Thermodynamik einzuführen, ist es von Wichtigkeit, die Sachverhalte unter Benützung von möglichst wenigen, dafür aber klar definierten Begriffen darzulegen. Die Einhaltung dieses Grundsatzes wird bei der Beschreibung der chemischen Thermodynamik dadurch erschwert, daß sich außer den unumgänglich notwendigen Zustandsgrößen durch Spezialisierung, d. h. durch definitionsmäßiges Konstanthalten einzelner Zustandsvariabeln wie Druck, Temperatur, Wärmeinhalt, Volumen usw. weitere, auf Sonderfälle zugeschnittene Zustandsgrößen einführen lassen und zum Teil eingebürgert haben; sie geben demjenigen, der mit den zugehörigen mathematischen Hilfsmitteln vertraut ist, große Befriedigung, erschweren aber dem Anfänger und auch vielen Vorgerückteren den Überblick.

In der vorliegenden Einführung in die chemische Thermodynamik wird sowohl eine klare und einfache Einführung in die Prinzipien als auch eine Darlegung der durch Spezialisierung entstehenden speziellen Parameter oder Zustandsgrößen gegeben. Zur Erleichterung des Überblicks über die letzteren sind in einer am Anfang des Buches gegebenen Zusammenstellung eine große Zahl von im Text benützten Parametern zusammengestellt. In den einzelnen Kapiteln werden Definitionen und Grundbegriffe, die Zustandsgleichung, der erste, der zweite Hauptsatz und die daraus für das chemische Gleichgewicht zu ziehenden Folgerungen, dann der NERNSTsche Wärmesatz und in einem letzten Kapitel eine Übersicht über die Thermodynamik der Phasengrenzflächen gegeben.

Das Buch kann weniger für eine erste, als für eine gründliche Einführung in die Thermodynamik und deren Anwendung auf chemische und physikalisch-chemische Probleme sehr empfohlen werden. W. KUHN

Physical Methods of Organic Chemistry. Von A. WEISSBERGER. 2096 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1949. Teil I und Teil II gebunden je $ 12.50.

Das von A. WEISSBERGER herausgegebene und unter Mitarbeit von nun 32 Spezialisten verfaßte Werk erschien 1945 als erste Auflage in der Sammlung «Technique of Organic Chemistry». Als Mitarbeiter zeichnen z. B. FAJANS, MARK, MICHAELIS, SMYTH. Die vorliegende zweite Auflage besitzt fünf neue Kapitel, nämlich «Temperature Measurement», «Temperature Control», «Determination of Vapor Pressure», «Determination with the Ultracentrifuge», «Electrophoresis», so daß die beiden Teile jetzt 31 Kapitel aufweisen. Der Titel des Werkes ist vielleicht etwas zu eng gefaßt, denn die behandelten Methoden interessieren ebensosehr den Organiker wie den Anorganiker, darüber hinaus sind sie jedoch auch für den Physikochemiker, den Biologen, ja selbst für den Physiker von großer Bedeutung, werden doch die wichtigsten physikalischen Methoden (kalorische, optische, elektronische, elektrische und magnetische, mit Einschluß der Massenspektroskopie und der Bestimmung der Radioaktivität) in ihrer Anwendung auf chemische Fragen behandelt. Das Werk enthält ausführliche Arbeitsvorschriften und ist in seiner Anordnung am ehesten mit OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, zu vergleichen. Da das Werk nicht nur fünf neue Kapitel erhalten hat, sondern auch mehrere andere Kapitel erweitert worden sind, ist der Umfang ganz wesentlich größer geworden; so weist die neue Auflage 2096 Seiten auf gegenüber 1367 Seiten der ersten Auflage. Das Buch leistet jedem größeren Laboratorium, das sich nicht auf rein chemische Methoden beschränken möchte, große Dienste. H. MOHLER

Polyvinylalkohole. Von FRANZ KAINER. 321 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1949. Geheftet DM 27.—, gebunden DM 29.60.

Als erster Band einer chemischen Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen wurden hier die Veröffentlichungen wissenschaftlichen und technischen Inhalts sowie die Patentliteratur über die Polyvinylalkohole zu einer Monographie verarbeitet. Neben einem 35 Seiten umfassenden Sachregister und einem Namenverzeichnis wurde auch ein Patentverzeichnis aufgestellt. Den Interessenten dieses Spezialgebietes wird dieses Buch gute Dienste leisten. CH. SCHWEIZER

Ausführung quantitativer Analysen. Von H. BILTZ und W. BILTZ. 434 Seiten. Verlag S. Hirzel, Zürich 1947.

Die erste Auflage dieses sehr bekannten Buches erschien 1930, die vorliegende fünfte Auflage ist ein Neudruck der vierten Auflage, die 1942 herausgegeben wurde. Das Buch ist aus der Gemeinschaftsarbeit im Laboratorium entstanden und es vermittelt die quantitative anorganische Analyse in vorbildlicher Weise.

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER und Dr. H. FORSTER zeichnen in dieser Rubrik mit «C. S.» bzw. «H. F.»)

Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale

66.017... *Fortschrittsberichte über Werkstoffe für die chemische Industrie.* Ind. Eng. Chem. **41**, 2091—154 (1949). — Gegenüber den letztjährigen Berichten (s. Chimia **3**, 44, 1949) wurden diesmal Blei und seine Legierungen sowie Zinn und seine Legierungen getrennt behandelt. Ein neuer Bericht wurde eingeführt über die selteneren Metalle, welcher Titan, Zirkon, Tantal, Molybdän, Gold und die Platingruppe sowie Silber behandelt. Sonderdrucke von dieser «Chemical Engineering Materials of Construction Review», sowie von den beiden vorangehenden können zum Preise von je 50 Cents vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Sixteenth St., N. W., Washington 6, D. C., bezogen werden. C. S.

66.067... *Die verfahrensmäßige Anwendung von Ionenaustauschern.* W. BARTUSCH, Chem. Ing. Techn. **21**, 390 (1949). — Bekanntlich findet das Ionenaustauschverfahren (vgl. Chimia **2**, 253—4, 1948) Verwendung zur

1. Entfernung unerwünschter Ionen aus Lösungen,
2. Gewinnung wertvoller ionisierter Stoffe,
3. Trennung komplizierter Ionengemische.

Größere Schwierigkeiten bereiten gegenwärtig noch die häufig auftretenden Kapazitätsverluste, die durch schwer desorbierbare organische Stoffe hervorgerufen werden. In vielen Fällen sind diese Störungen jedoch durch eine zusätzliche Alkali- bzw. Säurewäsche zu beheben. Wegen den hohen Regenerierungskosten ist die Anwendung des Ionenaustauschverfahrens im allgemeinen auf verdünnte Lösungen beschränkt, doch ist ja gerade bei niedrigen Konzentrationen der Wirkungsgrad der gebräuchlichen chemischen Arbeitsverfahren häufig unbefriedigend, so daß das Ionenaustauschverfahren hier eine wertvolle Ergänzung darstellt. Der Einsatz der Aktivkohlen wird durch dieses Verfahren nicht wesentlich berührt, da die Kohlen vorzugsweise Nichtelektrolyte adsorbieren. C. S.

66.01:613.6... *Tagung über atmosphärische Verunreinigungen und deren Beseitigung.* Ind. Eng. Chem. **41**, 2383—403 (1949) — Von den an dieser Tagung gehaltenen siebzehn Vorträgen befassen sich drei mit der geschichtlichen und gesetzlichen Seite des Problems und schlagen Kontrollmethoden vor. Zwei behandeln die spezifische Meßtechnik für Verunreinigungen. Weitere informieren über die dispersen Systeme der Fabrikabgase und deren Reinigung. Ein Vortrag behandelt im besonderen die Verunreinigung durch Schwefeldioxyd, der darauffolgende die durch Fluor. In den beiden letzten Vorträgen kommt die Verunreinigung der Atmosphäre von Los Angeles zur Sprache, die gegenwärtig eines der schwierigsten Probleme der USA bildet. C. S.

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.4... *Die Chlor-Alkali-Industrie in den Vereinigten Staaten.* R. L. MURRAY, Ind. Eng. Chem. **41**, 2155 (1949). — Der Verbrauch an Chlor hat in den letzten zwanzig Jahren ganz gewaltig zugenommen, was einerseits auf die Verbilligung dieses Produktes, anderseits auf zahlreiche neue Verwendungsarten zurückzuführen ist. In den USA wird gegenwärtig Chlor zu etwa 91 % durch Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumchloridlösungen

$$2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

zu etwa 8 % durch Elektrolyse geschmolzenen Natriumchlorids

$$2NaCl = 2Na + Cl_2$$

und zu etwa 1 % aus Kochsalz und Salpetersäure

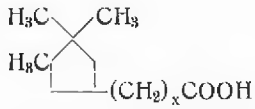
$$3NaCl + 4HNO_3 = 3NaNO_3 + NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

hergestellt. Die Magnesiumchloridelektrolyse wurde bei dieser Aufstellung nicht berücksichtigt, da angenommen wird, daß das dabei entstehende Chlor kaum in den Handel gelangt, sondern hauptsächlich zur Herstellung neuen Magnesiumchlorids wiederverwendet wird. C. S.

662.2/.4... *Messung der elektrostatischen Aufladung und Zündempfindlichkeit verschiedener Initial- und Brisanzsprengstoffe.* H. RATHSBURG und L. SCHMITZ, Chem. Ing. Technik **21**, 386—9 (1949). — Bei der Verarbeitung von Zünd- und Sprengstoffen sowie von Pulvern entstehen, wie bei vielen anderen Arbeitsvorgängen, elektrostatische Aufladungen. Die elektrische Zündempfindlichkeit dieser Produkte ist durch den reziproken Wert der zum Zünden erforderlichen Mindest-Funkenenergie, die in einer Kondensatorschaltung gemessen wurde, gegeben. Nur bei Tricinat und Nitroso ist die Zündempfindlichkeit so groß, daß, durch unter Umständen eintretende Entladungen der bei der Verarbeitung entstehenden Aufladungen, Zündungen zu erwarten sind. Die Zugabe von leitenden Mitteln oder die Verwendung einer Metallfolie als Hordenbelag kann die Gefahr einer elektrostatischen Entzündung des Tricinats, dessen Verhalten genauer untersucht wurde, nicht beseitigen. C. S.

667.6/.8... *Farben- und Lackfabrikation.* W. H. SHEARON jr. et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 1088—97 (1949). In den letzten Jahren wurden bemerkenswerte Fortschritte auf dem Gebiet der Farben- und Lackindustrie erzielt. Das seit dem Ersten Weltkrieg eingeführte Titandioxyd stellt wahrscheinlich heute das am meisten verwendete weiße Pigment dar. Es wurde auch Pigmenten mit korrosionsverhindernden, keimtötenden und leuchtenden Wirkungen großes Interesse entgegengebracht. In Australien scheinen durch Verwendung von Butyltitanatpigmenten besonders hitzebeständige Farbanstriche erzielt worden zu sein. Hitzebeständige Überzüge konnten auch durch Verwendung von Silikaten und organischen Siliciumoxydpolymerisaten als Bindemittel erhalten werden. Zur Lackfabrikation werden heute neben den natürlichen Harzen vielfach auch synthetische verwendet, vor allem solche auf Cellulosebasis (wie Nitrocellulose, Äthylcellulose) und Polykondensationsharze (wie Phenol-, Harnstoff-, Melamin- und Alkydkondensate). Weniger wichtig sind Wasseremulsionen von Vinylharzen und von Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten, die für einige Spezialzwecke vorgeschlagen worden sind. Während früher Terpentinöl fast den ganzen Bedarf an Lösungs- und Verdünnungsmitteln deckte, werden heute 80 % dieses Bedarfes von Alkoholen, Ketonen, Estern und aromatischen Kohlenwasserstoffen geliefert, die vorwiegend Erzeugnisse der Erdölindustrie sind. C. S.

667.6/.8... *Herstellung von Sikkativseifen.* M. L. KASTENS und F. R. HANSEN, Ind. Eng. Chem. **41**, 2080—90 (1949). — Es wird die Fabrikation von Schwermetallsalzen beschrieben, welche die Oxydation von Farbanstrichen beschleunigen. Als Kation wird jetzt in den USA am meisten Kobalt verwendet, als Anion Naphtensäuren:



Diese haben den Vorteil, daß sie in den streichfertigen Farben echtere Lösungen bilden als die früher verwendeten natürlichen Fettsäuren, so daß sie weniger Ausflockungen und Koagulationen während des Trocknens der Farben an der Luft unterworfen sind. Die Naphtenate besitzen außerdem einen höheren Metallgehalt in ihrem Molekül, so daß kleinere Mengen von diesen Sikkativseifen benötigt werden. C. S.

667.6/.8... *Barium-Kalium-Chromat-Pigment.* M. L. KASTENS und M. J. PRIGOTSKY, Ind. Eng. Chem. **41**, 2376—82 (1949). — Das Doppelsalz $BaK_2(CrO_4)_2$ hat sich als besonders gutes Korrosionsverhütungsmittel erwiesen, indem es langsam Chromation frei werden läßt. Es wird aus Kaliumbichromat und Bariumcarbonat in Drehöfen mit Kettenrührern hergestellt, die denen der Zementindustrie ähnlich sind. Dabei finden folgende Reaktionen statt:

$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4 + CrO_3$$
$$BaCO_3 + CrO_3 \rightarrow BaCrO_4 + CO_2$$
$$K_2CrO_4 + BaCrO_4 \rightarrow K_2Ba(CrO_4)_2$$

C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.17... *Fer électrolytique.* CH. TSCHÄPPÄT, Schweiz. Arch. **15**, 225—42 (1949). — Le fer électrolytique présente des propriétés mécaniques et électriques remarquables qui intéressent particulièrement les fabricants de machines électriques. L'obtention des tôles minces s'est toujours heurtée à de grandes difficultés d'ordre chimique et mécanique. On propose maintenant de préparer directement ces tôles par électrolyse en supprimant ainsi les opérations de fusion et de laminage. C. S.

669.29... *Il vanadio, sottoprodotto da scorie, ceneri, residui.* L. GAMBI, Chim. e Ind. **31**, 311—5 (1949). — Il vanadio, nel periodo dal 1936 al 1945, ebbe un momento di larga richiesta per gli acciai speciali, lanciati dapprima negli U.S.A., diffusi di poi in Europa, dove si dissero autarchici. Il consumo dell'acciaieria superava di gran lunga quello delle industrie chimiche. I ben noti catalizzatori, per quanto si diffondano sempre più, rappresentano al confronto una entità relativamente modesta. Il recupero del vanadio delle scorie vanadifere da ghisa THOMAS fu applicato nella siderurgia germanica, specialmente nel periodo bellico. In Italia, il vanadio fu ottenuto nel periodo 1938/42 per l'estracione da residui vari sopratutto dalle ceneri di nafta. C. S.

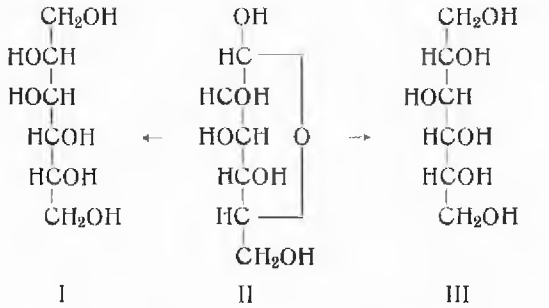
Allgemeine organische Industrien / Industries organiques générales

661.72... *Über Pentaerythrit und seine großtechnische Darstellung.* W. PRODINGER, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Öst. **3**, 91—4 (1949). — Pentaerythrit wird durch Kondensation von Formaldehyd und Acetaldehyd mit Kalk (oder Baryt) erhalten:

$$8CH_2O + 2CH_3 \cdot CHO + Ca(OH)_2 \rightarrow 2C(CH_2OH)_4 + Ca(H \cdot COO)_2$$

Seine hauptsächlichste Verwendung besteht in der Nitrierung, die einen hochbrisanten Sprengstoff (Pentaerythrit-Tetranitrat) ergibt. Mit Fettsäuren erhält man Ester, die als Weichmachungsmittel in der Kunstharzindustrie Verwendung finden können. C. S.

661.72... *Technischer Mannit und Sorbit.* Times Rev. Ind. 25 (Dezember 1949). — Die beiden sechswertigen Alkohole Mannit (I) und Sorbit (III) von der Bruttoformel $C_6H_8(OH)_6$ werden bei der elektrolytischen Reduktion (Wirkung des elektrolytischen Wasserstoffs) von



I II III

d-Glucose (II) gleichzeitig erhalten, während die fermentative Reduktion durch Schimmelpilze nur Mannit und die chemische Reduktion nur Sorbit ergibt. Diesem kommt heute von den sechswertigen Alkoholen die weitaus größte Bedeutung zu. Er dient vor allem als Ausgangsstoff für die Synthese von Vitamin C und ergibt durch Veresterung mit Fettsäuren oberflächenaktive Produkte. C. S.

662.16... *Die durch Mercurichlorid katalysierte Kondensation von Arsentrichlorid mit Acetylen.* W. E. JONES et al., J. Soc. Chem. Ind. **68**, 258—62 (1949). — Der Kampfstoff Lewisite ClCH:CHAsCl$_2$ wurde ursprünglich hergestellt, indem man Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid durch Arsentrichlorid leitete. Eine bessere Ausbeute (80—85 % auf Arsentrichlorid berechnet) erhält man bei Verwendung von Quecksilberchlorid als Katalysator. Die Reaktion verläuft in folgenden zwei Stufen:

$$HC \vdots CH + HgCl_2 \rightarrow ClCH:CHHgCl$$
$$ClCH:CHHgCl + AsCl_3 \rightarrow ClCH:CHAsCl_2 + HgCl_2$$

C. S.

662.16... *Die durch Kupfer(I)-chlorid katalysierte Kondensation von Arsentrichlorid mit Acetylen.* C. L. HEWETT et al., J. Soc. Chem. Ind. **68**, 263—8 (1949). — Lewisite wird auch in guter Ausbeute erhalten, indem man Acetylen unter heftigem Umrühren in ein Gemisch von Arsentrichlorid in Kohlenstofftetrachlorid und einer konzentrierten Lösung von Kupfer(I)-chlorid in wässerigem Äthanolaminhydrochlorid einleitet. Die Reaktion eignet sich ganz besonders für kontinuierliche Arbeitsweise. C. S.

662.16... *Die Herstellung von Diphenylchlorarsin und Diphenylcyanarsin.* R. L. BARKER et al., J. Soc. Chem. Ind. **68**, 277—9 (1949). — Der Nasen- und Rachenreizstoff Diphenylchlorarsin (Adamsit) $NH(C_6H_4)_2AsCl$ wird durch Einwirkung von Arsensäure auf Phenylhydrazin:

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + 4H_3AsO_4 \rightarrow [(C_6H_5)_2As]_2O + 4N_2$$

und anschließende Behandlung mit Salzsäure erhalten. Durch Ersatz des ursprünglich verwendeten Kupferbronzekatalysators durch Kupferhydroxyd oder Kupfer(I)-oxyd konnte die Ausbeute von 50 auf 69 % erhöht werden. C. S.

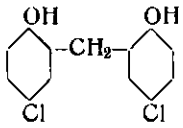
662.2.. *Tetranitromethan.* K. F. HAGER, Ind. Eng. Chem. **41**, 2168—72 (1949). — Es besteht Aussicht, daß das während des Krieges in Deutschland ohne Rücksicht auf die Kosten fabrizierte Tetranitromethan in wirtschaftlicher Weise aus Acetylen und Salpetersäure nach folgender summarischer Gleichung gewonnen werden kann:

$$5HC{\equiv}CH + 38\ HNO_3 \rightarrow 3C(NO_2)_4 + 7CO_2 + 26NO_2 + 24H_2O$$

Von den verschiedenen Eigenschaften des Tetranitromethans seien die Fähigkeiten erwähnt, mit Kohlenwasserstoffen hochexplosive Gemische zu bilden und die Cetanzahl von Dieselölen ganz wesentlich zu erhöhen. C. S.

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

667.16... *Fungizide Wirkung von Diphenolen.* P. B. MARSH et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 2176—84 (1949). — Diphenole vom Typus



schützen Baumwollgewebe vor Mehltaubefall. Zwei Chlor- oder Bromatome per Molekül erhöhen die Wirkung über die der nichthalogenierten Diphenole, während ein höherer Halogengehalt die Wirkung wieder herabsetzt. Außergewöhnliche Vergrößerung des Moleküls führt ebenfalls zu einer Abnahme der Wirksamkeit. In gleichem Sinne wirkt auch die Verätherung der Hydroxylgruppen, während die Veresterung nicht unbedingt auch in diesem Sinne wirken muß. Was den Typus der Diphenolbrücken anbetrifft, so sind $-CH_2-$, $-S-$, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, $-CHCH_3-$, $-CHC_6H_5-$ oder $-CH=CH-$ mit hoher Wirksamkeit vereinbar, während $-SO-$, $-SO_2-$ oder $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ in dieser Beziehung weniger gut wirken. Substitution vom Chlorthymoltypus am Phenolring ergibt sehr schwache Wirksamkeit, während andere Gruppen nicht unerwünscht sind. C. S.

667.2... *Einige neuere Erkenntnisse über das Färben der Superpolyamide.* J.-P. NIEDERHAUSER, Textil-Rdsch. **4**, 400—5, 442—53 (1949). — Beim Färben der Superpolyamide (Nylon, Perlon) hat man nicht die gleichen Schwierigkeiten zu bewältigen wie seinerzeit bei der Acetylcellulose oder in letzter Zeit bei den Polyvinyl- und Polyacrylfasern. Es hat sich im Gegenteil bereits bei den ersten Versuchen herausgestellt, daß sich die Superpolyamide mit der Mehrzahl der Farbstoffklassen anfärben lassen. Allerdings mußten entsprechend den spezifischen Eigenschaften dieser Fasern neue Färbemethoden ausgearbeitet werden. Bisher waren es die dispergierten Farbstoffe, wie sie laufend für die Färbung der Acetatseide verwendet werden, die dem Praktiker die besten Resultate ergaben in bezug auf Egalisierungsvermögen, Leichtigkeit der Anwendung und Möglichkeit, durch Kombination verschiedener Farbstoffe Modenuancen zu erzeugen. Dagegen fanden die Farbstoffe mit sauren Gruppen (Säure-, Inochrome-, Chrom- und selbst Direktfarbstoffe) für das Färben der Superpolyamide bisher wenig Verwendung, trotz ihrer zum Teil bemerkenswerten Allgemeineigenschaften. Tatsächlich erhält man mit ihnen nicht so egale Färbungen wie mit dispergierten Farbstoffen. Immerhin können die saure Gruppen enthaltenden Farbstoffe für gewisse Artikel verwendet werden, für welche Echtfärbung verlangt wird, an welche aber sonst keine besonderen Ansprüche gestellt wird (z. B. Fasern, die als Flockung oder Kammzug vorliegen, Effektfäden, Zellwollgewebe, Strangen, technische Gewebe usw.). Das Verhalten der eigentlichen Säurefarbstoffe wird näher besprochen. Man darf annehmen, daß der Färbevorgang aus einer chemischen Reaktion zwischen den Sulfogruppen des Farbstoffes und den endständigen Aminogruppen des Polyamides besteht. Der *p*H-Wert des Farbstoffbades spielt eine wichtige Rolle. Resultate amerikanischer, deutscher und französischer Arbeiten zeigen, daß der Sättigungspunkt eines Farbstoffes zwischen 1 und 5 % liegt. Dies erklärt die Schwierigkeiten, die sich bei der Färbung tiefer Töne ergeben. Es wird ferner die Verwendung von Säurefarbstoffen in Kombination, die Auswahl der für das Färben von Nylon geeigneten Säurefarbstoffe und das Färben von Wolle-Nylon-Mischungen besprochen. C. S.

676.2... *Über die amerikanischen Anschauungen der Papierstoffbereitung.* S. AESCHBACHER, Textil-Rdsch. **4**, 364—70 (1949). — Die kontinuierliche Arbeitsweise als Ersatz für den Chargenbetrieb setzt sich auch in der Papierindustrie immer mehr durch. Als vor etwa 150 Jahren die Papiermaschine mit dem endlosen Langsieb den jahrhundertelang praktizierten Schöpfbetrieb (Bütten) ablöste, bedeutete diese Neuerung einen gewaltigen Fortschritt vom rein handwerklichen zum industriellen Arbeiten. Nur die Stoffzubereitung vom Halbstoff zum Ganzstoff wurde nicht in konsequenter Weise entwickelt. Man bereitet immer noch Stoffchargen im Holländer, um sie anschließend auf der Papiermaschine kontinuierlich herauszuarbeiten. Das Papier wird im Holländer gemacht, heißt ein alter Satz. In der Tat hat der Holländer zahlreiche Funktionen zu erfüllen: er dient zum Auflösen des Stoffes, er schneidet die Fasern in kürzere Stücke, er quetscht sie in Fibrillen auf, schabt sie zu Schleim und läßt sich auch quellen. All diese Funktionen vermag der Holländer nur gleichzeitig zu verrichten. Fiel eine Fabrikation fehlerhaft aus, so war es schwierig festzustellen, ob der Holländermüller oder der Papiermaschinenführer dafür verantwortlich zu machen sei.

Um die Stoffbereitung zu verfeinern und die einzelnen Phasen ganz in die Hand zu bekommen, suchte man nach Maschinen und Arbeitsverfahren, welche die verschiedenen Funktionen des Holländers unabhängig voneinander verrichten und gleichzeitig kontinuierlich arbeiten. Zu diesen neuartigen Mahlgeräten gehören die Kegelstoffmühlen, auch Jordans genannt, und die Scheibenraffineure. Indem man die Jordans als Präzisionsmaschinen mit Präzisionsbemesserung baute, ist es gelungen, sie mit bis heute unbekannten Umfanggeschwindigkeiten laufen zu lassen, z. B. mit 600 Umdrehungen und mehr pro Minute. Die Schneid- und Auskämmwirkung der Maschine läßt sich durch das Ein- oder Ausfahren des Konus leicht verändern, wodurch verschiedener Messerabstand erhalten wird, und da die Fibrillierung, d. h. das Quetschen der Fasern, eine Funktion des Druckes darstellt, so kann auch dieser durch Veränderung der Ventilstellung variiert werden. Was der Mahlholländer nach Verlauf von Stunden vollführt, schafft der Jordan in der Zeit weniger Sekunden, und zwar mit einem Bruchteil des Kraftaufwandes eines Holländers. Die Holländer sind und bleiben die größten Kraftfresser einer Papierfabrik. Ein Hauptvorteil des Jordans liegt darin, daß sowohl der Stoff als auch das Mahlgerät gekühlt werden kann. Die Scheibenraffineure sind eindeutige Quetschmaschinen. Sie kämmen die Faserbündel aus und fibrillieren. Deshalb eignen sie sich nur für bestimmte Papiertypen und zum Schmierigmahlen. Da die eine Scheibe feststeht und die andere rotiert, so muß der Stoff durch eine Hohlwelle zwischen die Scheiben gepumpt werden. Die fliegende Anordnung und der Mechanismus zur Veränderung des Scheibenabstandes verteuern diese Maschine außerordentlich, so daß dem Jordan in der Regel der Vorzug gegeben wird.

Papiere bestehen in der Regel aus mehreren Halbstoffen. Diese können in getrenntem Strom durch nebeneinander geschaltete Jordans getrieben und unmittelbar vor der Papiermaschine gemischt werden, oder die Mi-

schung verschiedener Halbstoffe passiert mehrere hintereinandergeschaltete Kegelstoffmühlen, wobei die eine kämmt, die andere schneidet und die dritte quetscht, d. h. fibrilliert.

Die Vorteile der kontinuierlichen Stoffmacherei sind den hergebrachten Methoden nicht nur wirtschaftlich, sondern auch qualitativ überlegen, denn

1. Die Fabrikationen sind reproduzierbar.

2. Ist dem Maschinenführer die Möglichkeit gegeben, auf Qualitätsschwankungen sofort zu reagieren, indem er sein Mahlgerät den jeweiligen Erfordernissen anpaßt, was durch einfache Verstellung der Hahnen möglich ist, und die Jordans unmittelbar vor dem Papiermaschineneinlauf, also ohne dazwischenstehende Akkumulierbütte, angebracht sind. Diese rasche Reaktionsfähigkeit des Jordans hat zur Folge, daß sich das System auch für kleine Posten anwenden läßt, was für europäische Verhältnisse von großem Vorteil ist.

3. Kann der Energieverbrauch verglichen mit dem alten, klassischen Holländerbetrieb auf rund die Hälfte reduziert werden.

Die neuen Stoffzubereitungsmethoden bedingen begreiflicherweise auch neue Labor-Prüfgeräte, denn diese sollen sich mit den Betriebsverhältnissen koordinieren. Der kleine Laborjordan ist in der Lage, die Betriebsverhältnisse genau zu reproduzieren, was beim Laborholländer nicht oder kaum möglich war. Jetzt ist einzig und allein der Papiermaschinenführer für die Papierqualität verantwortlich. Ihm ist die Möglichkeit gegeben, sofort auf Schwankungen der Rohstoffe oder der Zubereitungsverhältnisse zu reagieren. Der Holländermüller ist in den USA eine unbekannte Größe. Wer die Papierfabrik Utzenstorf besichtigt, wird vergeblich nach Mahlholländern Umschau halten. Utzenstorf ist die Papierfabrik, welche unter der Leitung Dir. ÆSCHBACHERS am weitgehendsten amerikanisiert worden ist. A. KÜNG

Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

679.56... *Kontaktharze.* I. E. MUSKAT, Neue Zürcher Ztg. Nr. 2560, 7. 12. 1949. — Ungesättigte Polyester werden großtechnisch aus Maleinsäure und einem bivalenten Alkohol erzeugt. Sie unterscheiden sich von den Alkydharzen dadurch, daß sie infolge der in den kettenförmigen Kondensationsprodukten vorhandenen ungesättigten Bindungen unter dreidimensionaler Vernetzung gehärtet werden können. Dadurch wird die chemische Angreifbarkeit erniedrigt und die Hitzebeständigkeit erhöht. Diese Art Härtung unterscheidet sich von der der klassischen härtenden Harze, wie Phenol- und Melaminharzen, dadurch, daß sie ohne Abspaltung von Wasser oder anderer niedermolekularer Produkte vor sich geht. Dadurch bieten sich praktische Vorteile, namentlich für die Herstellung von Formkörpern. Ungesättigte Ester lassen sich in zwei Klassen sondern, je nachdem die funktionale Gruppe im Alkylrest sitzt (Allylester) oder aber im Acylrest (Maleinsäurepolyester). Zur zweiten Klasse gehören die Kontaktharze. In zwei Stufen erreichen sie den Endzustand. Erst bildet man durch Polykondensation lange Kettenmoleküle und vernetzt sie nach der Formgebung durch Copolymerisation mit einem reaktiven Monomeren, wie z. B. Styrol. Da hiebei kein Druck nötig ist, nennt man diese Harze auch «low pressure resins». Das Vernetzungsmittel dient gleichzeitig zur Einstellung der gewünschten Viskosität. Härtungsgeschwindigkeit und -temperatur lassen sich durch den Katalysatorzusatz regeln. Es existieren auf dem amerikanischen Markt schon über dreißig Arten organischer Peroxyde mit verschiedener Reaktivität, die benützt werden können. Neuerdings sind Harztypen herausgekommen, die durch Kombination von Peroxyden mit Beschleunigern schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit völlig aushärten. C. S.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

A. Vitamine und ähnlich wirkende Stoffe

1. Vitamin A

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 261 885 (20. 12. 46) und **261 886—7** (30. 11. 45) **zum HP 256 698.** Vitamin-A-Methyläther. Durch partielle Hydrierung von 1-Methoxy-3,7-dimethyl-6-oxy-9-(2',6',6'-trimethyl-cyclohexen-1'-yl)-nonadien-2,7-in-4 an der Dreifachbindung, Allylumlagerung und Wasserabspaltung zwecks Bildung einer weiteren Doppelbindung, wobei man die beiden letzteren Operationen entweder in einer Stufe durch Erwärmen mit Jod oder einer starken Carbonsäure vornimmt, oder indem man zuerst die Oxygruppe veresterte, umlagert und hierauf Säure abspaltet.

ZP 261 888 (31. 12. 46) **zum HP 257 577.** Vitamin-A-Methyläther. Durch Kondensation von β-Jonon mit 1-Methoxy-3-methyl-6-halogen-hexen-2-in-4 mittels Zink, partielle Hydrierung des Kondensationsproduktes an der Dreifachbindung und Wasserabspaltung.

ZP 262 180 (18. 10. 45) **zum HP 256 699.** Vitamin A. Durch partielle Hydrierung von 1-Oxy-3,7-dimethyl-6-oxy-9-(2',6',6'-trimethyl-cyclohexen-1'-yl)-nonadien-2,7-in-4 an der Dreifachbindung, Allylumlagerung und Abspaltung des in 8-Stellung gewanderten Substituenten zusammen mit einem H-Atom.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 260 994 (6. 9. 46). Vitamin-A-Säure. Durch Umsetzung von 2-Oxo-6-methyl-8-(2',6',6'-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-octatrien-3,5,7 (C_{18}-Keton) mit einer Metallverbindung eines Essigsäureesters, z. B. mit Bromzinkessigester, Wasserabspaltung zwecks Einführung einer weiteren Doppelbindung und Verseifung.

2. Vitamin-B-Komplex

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 263 147 (1. 3. 48). Folsäure. Man läßt 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin, Glycerinaldehyd-ditoluol-sulfosäureester, p-Amino-benzoyl-l(+)-glutaminsäure und ein Jodid aufeinander einwirken.

3. Vitamin C

N. V. Chemische Fabrik «Naarden», Naarden (Niederlande):

HP 258 580 (28. 7. 44). Vitamin C. Durch Erhitzen des Bisisopropylidenäthers der 1-Keto-2-gulonsäure mit einem Alkohol in Gegenwart eines Veresterungskatalysators unter ständiger Entfernung des freiwerdenden Wassers und Acetons und darauffolgende Verseifung des entstandenen Isopropylidenäthers der mit dem Alkohol veresterten Ketogulonsäure.

Ed. Geistlich Söhne AG. für chemische Industrie, Wolhusen:

HP 262 670 (17. 12. 47). Stabilisierung von wässerigen Vitamin-C-Lösungen. Durch Zusatz von Stoffen, welche Spuren von Schwermetallionen durch Komplexbildung inaktivieren (z. B. Nitrilotriessigsäure, Uramildiessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure).

4. Vitamin D

Albert Lowenbein, London:

HP 261 972 (8. 11. 46). 7-Dehydro-cholesterin. Durch Halogenierung von Cholesterinestern mit N-Halogenbernstein-säureimid (zweckmäßig in Gegenwart eines Erdalkalioxyds, -hydroxyds oder -carbonats; man erhält so leicht ein kristallines Halogenierungsprodukt), und Halogenwasserstoffabspaltung aus dem 7-Halogen-derivat mittels feinpulveriger Erdalkalioxyde oder -hydroxyde; die letzteren bewirken eine schnelle und selektive Halogenwasserstoffabspaltung.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande):

HP 262 671 (26. 1. 44). Vitamin D_3. Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus einem 7-Halogen-cholesterin mit einem zur Oxygruppe verseifbaren Substituenten in 3-Stellung, Verseifung und Ultraviolettbestrahlung.

5. Verschiedene Vitamine und vitaminartige Stoffe

Dr. Franz Grün-Schweizer, Basel:

HP 260 852 (14. 12. 43). Mono- und Diglycerid einer labilen, dreifach ungesättigten Fettsäure. Durch schonende Behandlung eines diese Säure als Triglycerid enthaltenden Fettes oder Öls mit Glycerin in Gegenwart eines Katalysators.

HP 261 214 (16. 6. 43). Labile, mit Linol- bzw. Linolensäure isomere ungesättigte Säuren. Durch schonende Hydrolyse und Fraktionierung aus Leinöl.

Abott Laboratories, North Chicago (USA):

HP 260 992 (25. 6. 46). Beständiges, gut wasserlösliches Derivat des Vitamin-K-Wirkung aufweisenden 2-Methyl-1,4-naphtochinons. Durch Einwirkung von Natriumbisulfit.

Chinoin Gyógyszer és vegyészeti termékek gyára r. t. (Dr. Kereszety & Dr. Wolf), Ujpest (Ungarn):

HP 261 219 (13. 12. 47). Wie das vorhergehende Patent.

Abott Laboratories, North Chicago (USA):

HP 260 991 (1. 5. 46). Herstellung von trockenen Umsetzungsprodukten von 2-Methyl-1,4-naphtochinon mit Bisulfiten. Die Umsetzung wird in Gegenwart von sehr wenig Wasser vorgenommen und die erhaltene Paste bei höchstens 60 °C getrocknet.

U. S. Vitamin Corporation, New York:

HP 262 669 (25. 10. 44). Wasserlösliche Präparate, enthaltend fettlösliche Vitamine oder Hormone. Verwendung von Komplexen von partiellen Fettsäureestern von mehrwertigen Alkoholen mit Alkylenoxyden als Lösungsvermittler.

B. Hydrophenathren-Derivate

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 258 172—81 (10. 1. 44) **zum HP 250 372.** 1,2-Dialkyl-7-oxy- bzw. -7-methoxy-hydrophenanthren-2-carbonsäuren; stark östrogen wirksam. Durch Verseifung der entsprechenden Carbonsäureester.

ZP 258 182—92 (10. 1. 44) **zum HP 250 373.** Ester von 1,2-Dialkyl-7-oxy-hydrophenanthren-2-carbonsäuren mit niederen aliphatischen Carbonsäuren oder Benzoesäure; stark östrogen wirksam. Durch Veresterung der 7-Oxyverbindungen.

HP 261 772 (7. 3. 46). 7-Methoxy-1-äthyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren-2-carbonsäuremethylester; östrogen wirksam. Durch Reduktion des entsprechend substituierten Tetrahydrophenanthryl-(1)-acetaldehyds.

ZP 262 162—4 (10. 1. 44) **zum HP 242 609** (Chimia **2**, 261, 1948).

HP 262 272 (24. 4. 47). 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydro-phenanthren-2-carbonsäure. Durch Hydrierung der entsprechenden 1-Äthylidenverbindung.

HP 262 274 (27. 8. 47). 1-Äthyl-2-methyl-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydro-phenanthren-2-carbonsäure; verhindert den Eintritt der Mitose. Durch Hydrierung der entsprechenden in 7-Stellung eine verätherte Oxygruppe aufweisenden 1,2,3,4,9,10-Hexahydroverbindung in alkalischem Medium.

HP 262 429 (30. 4. 46). (—)-n-7-Methyl-bisdehydrodoisynolsäure. Durch Veresterung der razemischen Säure mit einem optisch aktiven Alkohol und Trennung der beiden diastereoisomeren Ester.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

HP 259 252 (11. 10. 46). Isolierung von Progesteron durch Ausfällung desselben mit dem Dihydrazid der 2,6-Lutidin-3,5-dicarbonsäure.

C. Mittel gegen die Erscheinungen der Hyperthyreose

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 262 798—800 (9. 12. 46). 4-Oxy-6-n-propyl-pyrimidyl-(2)-mercaptoessigsäure; antithyreotische Wirkung bei niedriger Toxizität. Durch Umsetzung von 2-Mercapto-4-oxy-6-n-propyl-pyrimidin mit einer Monohalogenessigsäure oder durch Einwirkung eines Butyrylessigsäureesters auf Carboxy-methyl-pseudo-thioharnstoff oder endlich dadurch, daß man eine Monohalogenessigsäure, Thioharnstoff und einen Butyrylessigsäureester aufeinander einwirken läßt.

Knoll AG. Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

HP 258 983 (20. 1. 44). 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure. Durch Hydrolyse von 3-Fluor-4-alkoxy-phenylessigsäuren.

American Cyanamid Company, New York:

HP 261 217 (13. 6. 46). 6-n-Propyl-2-thiouracil. Durch Einwirkung von Thioharnstoff auf einen Ester der β-Ketocapronsäure.

D. Antiparasitika

1. Sulfonamide

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 260 201 und **261 773** (28. 12. 44). p-Amino-benzolsulfonharnstoffe der Formel

$$H_2N—C_6H_4—SO_2—NH—CO—NH—CHR—Ar,$$

worin R H, Alkyl oder Cycloalkyl und Ar einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest bedeuten. Durch Kondensation einer Verbindung der Formel

$$Z—C_6H_4—SO_2—X$$

mit einer Verbindung der Formel Y—CHR—Ar, wobei entweder von den beiden Resten X und Y bereits einer die Gruppe —NH—CO—NH— enthält oder die beiden Reste zusammen bei der Kondensation diese Gruppe selbst

oder aber eine leicht in dieselbe überführbare Gruppe bilden, und der Rest Z die Aminogruppe oder einen in diese überführbaren Rest bedeutet.

HP 261 774—6 (28. 12. 44). N-(p-Amino-benzolsulfon)-N'-benzyl-harnstoff. Aus entsprechenden, in der p-Stellung einen in die Aminogruppe überführbaren Rest aufweisenden Verbindungen oder durch Oxydation der entsprechenden Benzolsulfen- oder Benzolsulfin-harnstoffe.

HP 262 271 (3. 4. 47). N^1-(p'-Isopropoxy-benzoyl)-p-amino-benzolsulfonamid. Durch Kondensation eines in p-Stellung einen in die Aminogruppe überführbaren Rest aufweisenden Benzolsulfonamids mit p-Isopropoxy-benzoesäure oder einem Derivat derselben, oder eines analog substituierten Benzolsulfohalogenides mit einem Alkalisalz des p-Isopropoxy-benzoesäureamides.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 258 711 (21. 12. 44). 2-Sulfanilamido-4,6-dimethoxy-pyrimidin; lang anhaltende Wirkung. Durch Umsetzung von 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin mit einem p-Acetylamino-benzolsulfohalogenid und Hydrolyse der Acetylaminogruppe.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 260 993 (2. 8. 46). Von aliphatischen, aromatischen oder heterozyklischen Carbonsäuren abgeleitete p-Aminobenzolsulfonacylamide. Sulfanilamid-Mineralsäure-Salze können in einer Stufe und nur in der Sulfonamidgruppe acyliert werden, wenn man die Salze in Abwesenheit von Wasser, jedoch in Gegenwart eines die Abspaltung von Halogenwasserstoff fördernden Katalysators (z. B. Aluminiumchlorid) in Lösung oder Suspension in einem organischen Lösungsmittel mit einem Acylhalogenid behandelt.

American Cyanamid Company, New York:

HP 261 216 (14. 2. 46). 2-(m-Amino-benzolsulfonamido)-5-chlor-pyrimidin; gegen gewisse Protozoen wirksam. Durch Umsetzung von m-Amino-benzolsulfonamid mit 2,5-Dichlor-pyrimidin.

Sharp & Dohme, Incorporated, Philadelphia (USA):

HP 261 777 (8. 5. 47). 2-(N^4-Phtalyl-sulfanilamido)-thiazol; als Darmantiseptikum geeignet, da es sich im Verdauungskanal in hohen Konzentrationen anwenden läßt, ohne daß gleichzeitig ein hoher Blutspiegel entsteht. Durch Erhitzen von Sulfanilamidothiazol mit einem Phtalylierungsmittel.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 262 116 (19. 12. 46). Kondensationsprodukt des 2-Sulfanilamido-pyrimidins mit Formaldehyd; leicht in für die therapeutische Verwendung geeigneter Form isolierbar.

2. *Biguanide*

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 259 440 (30. 12. 46) und **261 119** (31. 12. 45). N^1-p-Chlorphenyl-N^5-isopropyl-biguanid, gegen Malaria wirksam. Durch Kondensation von p-Chlor-phenylguanidin mit Isopropylcyanamid oder von p-Chlor-phenyl-dicyandiamid mit Isopropylamin.

ZP 259 648—714 (8. 10. 46) **zum HP 254 800.** Biguanide, die am einen endständigen N-Atom durch einen oder zwei niedrige Alylreste, am andern durch eine mindestens ein Halogenatom und allenfalls einen Methylrest tragende Phenylgruppen substituiert sind; gegen Malariaerreger wirksam. Durch Kondensation von Monoalkyl- oder Dialkyl-dicyandiamiden mit Halogen- oder Halogen-methyl-anilinen.

HP 260 080 (6. 1. 47). N^1-p-Chlor-phenyl-N^5-isopropyl-biguanid. Durch Einwirkung von Ammoniak oder einem Ammoniumsalz auf N^1-p-Chlor-phenylguanyl-N^2-isopropyl-thioharnstoff.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 262 434 (27. 3. 47). N^1-p-Chlor-phenyl-N^5-isopropyl-biguanid durch Kondensation von p-Chlor-phenyl-cyanamid mit Isopropylguanidin. Die Kondensation verläuft schnell und mit guter Ausbeute, wenn man sie in einem hochsiedenden Lösungsmittel ohne Hydroxylgruppen beim Siedepunkt dieses Lösungsmittels vornimmt.

3. *Antibiotika*

Andrew Jackson Moyer, Peoria (USA):

HP 259 251 (2. 7. 45). Züchtung der penicillinerzeugenden Pilze in submerser Kultur.

Merck & Co., Inc., Rahway (USA):

HP 260 202 (19. 6. 46). Reinigung von Salzen von *Actinomyces*-Antibiotika (Streptomycin, Streptothricin) durch Chromatographierung.

4. *Andere Antiparasitika*

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 259 960 (11. 9. 47). N-(p-Arsenoso-benzyl)-glycinamid; im Gegensatz zu andern Arsenoxyd-Verbindungen als solches und in wässeriger Lösung haltbar. Durch Umsetzung von p-Benzylamin-arsinsäure in alkalischer Lösung mit einem Halogenacetamid und Reduktion des Umsetzungsproduktes in saurer Lösung.

HP 262 915 (19. 8. 47). Zinkmercaptid des 3-Pyridinthiols; ebenso wie das 3-Pyridinthiol selbst oder seine Salze mit Säuren besonders gegen Pilzinfektionen der Haut wirksam. Durch Reduktion von 3-Pyridinsulfochlorid-hydrochlorid mit Stannochlorid, Behandlung des gebildeten 3-Pyridinthiol-hydrochlorid-Zinntetrachlorid-Doppelsalzes mit Natriumsulfid und Salzsäure und Einwirkung von Zinkchlorid in Gegenwart eines säurebindenden Mittels auf das erhaltene 3-Pyridinthiol-hydrochlorid.

Leslie Percy Walls, Teddington (Großbritannien):

HP 261 215 (15. 2. 45). 2,7-Diamino-9-phenyl-10-methyl-phenanthridiniumbromid. Durch Hydrolyse von 2,7-Dicarbalkoxyamino-9-phenyl-phenathridin zur 2,7-Diamino-Verbindung, Quaternärisierung mit Dimethylsulfat und Einwirkung eines Bromids.

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 263 037 (20. 5. 47). 5-Carbäthoxyamino-2-oxy-benzoesäure. Durch Umsetzung von 2-Oxy-5-amino-benzoesäure mit einer Verbindung der Formel X—$COOC_2H_5$, wobei X einen reaktionsfähigen Rest, z. B. Halogen, bedeutet.

E. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

1. *Narkotika, Sedativa, Spasmolytika, Analgetika*

J. R. Geigy AG., Basel:

ZP 258 781—5 (9. 5. 47) **zum HP 253 121.** 1-Aryl-cycloalkyl-1-carbonsäure-dimethylaminoäthyl- oder -diäthylaminoäthyl-alkyl-amide. Durch Behandlung der entsprechenden, am Amidstickstoff anstelle des Alkylrestes ein H-Atom tragenden Verbindungen oder ihrer Alkaliderivate mit Alkylierungsmitteln.

ZP 261 882—3 (18. 9. 46) **zum HP 255 568** (Chimia **3**, 182, 1949).

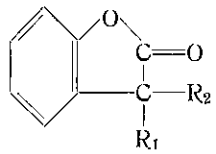
ZP 261 884 (8. 5. 45) **zum HP 255 569.** 1-[4'-(4''-Methoxyphenoxy)-phenyl]-2-methyl-3-methylamino-pentan. Analgetikum. Durch Umsetzung der 3-Aminoverbindung mit Formaldehyd unter Reduktion.

ZP 262 486—7 (11. 2. 48) **zum HP 245 838.** 1-(4'-n-Hexyloxy-phenyl)- und 1-(α-Naphtyl)-2-methyl-3-methylamino- bzw. 3-äthylaminopentan. Analgetika. Durch Reduktion des entsprechend substituierten Pentanon-3 in Gegenwart von Monomethyl- bzw. Monäthylamin.

Abbott Laboratories, North Chicago (USA):

HP 258 454 (11. 3. 46). 3-Alkyl-diketooxazolidine; zukkungs- und krampflindernde Wirkung. Durch Alkylierung von Diketooxazolidinen oder ihrer Alkali- oder Silbersalze.

HP 258 586 (8. 3. 46). Verbindungen der Formel

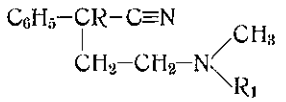


worin R_1 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest und R_2 eine stickstoffhaltige Gruppe (z. B. Diäthylaminoäthyl) bedeutet; Spasmolytika. Durch Einwirkung eines den Rest R_2 abgebenden Mittels auf eine anstelle von R_2 ein Alkalimetallatom tragende Verbindung der obigen Formel.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 259 442 (28. 8. 44). 4-Aryl-piperidin-4-carbonsäureester; zum Teil spasmolytische und analgetische Wirkung. Durch Erhitzung von 4-Aryl-piperidin-4-carbonsäurebetainen bis zur Umlagerung.

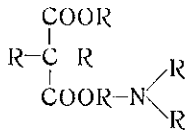
HP 262 428 (25. 6. 43). 1-Methyl-4-phenyl-4-carbäthoxy-piperidin. Durch Umsetzung eines Diesters des Äthylenglykols mit einer Verbindung der Formel



worin R einen bei der Umsetzung mit dem Diester sich abspaltenden Rest und R_1 einen nachher durch Hydrierung abspaltbaren Rest bedeuten, Abspaltung des Restes R_1 aus der erhaltenen 1-Methyl-4-phenyl-4-cyan-piperidiniumverbindung und Umwandlung der Nitrilgruppe in eine Carbäthoxygruppe.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 261 218 (7. 11. 47). Malonsäureester der Formel



wobei die Reste R aliphatische, araliphatische, aromatische oder heterozyklische Radikale sein können; zum Teil Spasmolytika und Analgetika. Durch Umsetzung der entsprechend substituierten Malonsäuremonoester-Alkalisalze mit Halogenalkylaminen oder Aminoalkoholsulfonsäureestern.

HP 262 431 (23. 1. 47). α,α-Diaryl-α-alkoxy-essigsäure-aminoäthylester mit tertiärer Aminogruppe; zum Teil Spasmolytika. Durch Einwirkung von reaktionsfähigen Estern der substituierten Aminoäthanole auf Diaryl-alkoxy-essigsäuren oder ihre Salze.

Eli Lilly & Company, Indianapolis (USA):

HP 258 713 und **260 436** (28. 6. 46). 3-(2'-Methyl-piperidino)-propyl-ester der p-Cyclohexyloxy-, p-Cyclopentyloxy- und p-n-Butoxy-benzoesäure. Durch Veresterung.

Calactina & Biomalz AG., Belp:

ZP 258 756 (17. 12. 46) **zum HP 250 375.** 5-Äthyl-5-(1',2'-dibrom-2'-phenyl-äthyl)-hydantoin. Durch Bromierung von 5-Äthyl-5-styryl-hydantoin.

Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie, Genf:

HP 258 984 (24. 3. 47). Gewinnung von Opiumalkaloiden, indem man Mohnpflanzen oder Teile davon mit kalkhaltigem Wasser auslaugt, den Extrakt mit Kohlensäure saturiert, so, daß der Kalk als Carbonat (nicht Bicarbonat) ausfällt, aus der verbleibenden Lösung den restlichen Kalk unter Ansäuern bis auf ein *p*H von 5—6 niederschlägt und die filtrierte Lösung auf ein *p*H von etwa 9 einstellt, wobei der größte Teil des Morphins und Codeins ausfällt.

De Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelend voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerlen (Niederlande):

HP 259 441 (6. 9. 47). Narkoseäther. Durch wiederholtes Waschen von rohem Äther mit Bisulfitlösung, wobei das Verfahren als Ganzes, nicht aber die einzelnen Waschungen, im Gegenstrom durchgeführt werden.

2. Auf das vegetative Nervensystem wirkende Mittel

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 259 250 mit **ZP 262 971—5** (6. 6. 45). 2-Arylmethyl-, 2-Arylaminomethyl- und 2-Aryl-aralkyl-aminomethyl-imidazoline; zum Teil mit Antihistaminwirkung. Durch Umsetzung von entsprechend substituierten Essigsäurenitrilen mit Äthylendiamin in Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

HP 262 433 (14. 2. 47). 2-[Phenthiazinyl-(N)-methyl]-imidazolin; sympathikolytische Wirkung. Durch Einwirkung von Phenthiazin oder eines reaktionsfähigen N-Substitutionsproduktes desselben auf einen Ester des 2-Oxymethyl-imidazolins.

HP 262 436 (9. 9. 47). N-Dimethyl- und N-Diäthyl-thymoxy-acetamidin; im Gegensatz zum unsubstituierten Amidin oder zum Dibutylderivat stark anticholinergische und außerdem atropinartige Wirkung. Durch Umsetzung eines N-haltigen Thymoxy-essigsäurederivates mit Dimethyl- oder Diäthylamin.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 260 996 (12. 9. 47). p-Methyl-, -Methoxy- oder -Chlorbenzhydryl-dimethylaminoäthyl-äther; Antihistaminwirkung; größere therapeutische Breite als die in p-Stellung nicht substituierte Verbindung. Durch Umsetzung entweder eines reaktionsfähigen Esters des entsprechenden p-substituierten Benzhydrols mit Dimethylaminoäthanol oder einer Metallverbindung des Benzhydrols mit einem reaktionsfähigen Ester des Dimethylaminoäthanols oder z. B. eines Benzhydryl-halogenäthyl-äthers mit Dimethylamin.

HP 261 503 (4. 8. 43). Basische Ester aliphatischer Carbonsäuren, welche am α-C-Atom mindestens zwei gesättigte oder ungesättigte aliphatische Reste tragen; atropinartige und papaverinähnliche Wirkung ohne die unerwünschten Nebenwirkungen des Atropins. Durch Umsetzung der Säuren oder ihrer Derivate mit am Stickstoff tertiär substituierten Aminoalkoholen oder deren Estern oder ferner durch Überführung der Säuren in ihre Halogenalkylester und Umsetzung derselben mit sekundären Aminen.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

ZP 261 889—90 (14. 2. 46) **zum HP 257 879.** N-Diäthylaminoäthyl- und N-(2-Dimethylamino-propyl)-phenthiazin; Antihistaminwirkung. Durch Einwirkung des entsprechenden Dimethylamino-alkylhalogenids auf Phenthiazin.

Laboratoire Sapos S.A., Gent:

HP 259 253 (5. 11. 46). Acetylcholin-oleat. Durch Umsetzung von Silberoleat mit einem Acetylcholin-hydrohalogenid.

3. Analeptika

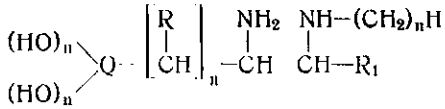
Knoll AG. Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

HP 258 981 (5. 8. 43). Öllösungen von Strychninoxydsalzen. Durch Umsetzen von Strychninoxyd mit einer höheren Fettsäure und Lösen des entstandenen Salzes in einem fetten Öl.

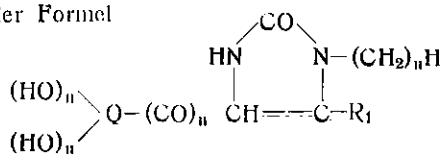
F. Auf die Kreislauforgane oder das Blut wirkende Mittel

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 259 961/2 (11. 12. 47). Diamine der Formel



worin R = H oder OH, R_1 = H oder CH_3, Q = Phenyl (gegebenenfalls hydriert) und n = 0 oder 1 (mindestens ein n = 1); bei niederer Toxizität starke Wirkung auf den Blutdruck. Durch katalytische Reduktion von Imidazolonen der Formel



oder ihrer Acylderivate und Hydrolyse der entstandenen Imidazolidone und gegebenenfalls Desacylierung.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 262 114 (19. 12. 45) und **262 276** (19. 12. 47). 1-Hydrazino- und 1,4-Dihydrazino-phtalazin; blutdrucksenkend. Durch Umsetzung von Phtalazinen, welche in 1- oder in 1- und 4-Stellung reaktionsfähige Substituenten tragen, mit Hydrazin bzw. Hydrazinhydrat.

Det Danske Medicinal- & Kemikalie-Kompagni Aktieselskab, Kopenhagen:

HP 258 712 (20. 2. 46). 3,3'-Methylen-bis-(3,4-dihydro-4-oxy-cumarin); koagulationshemmendes Mittel; die Wirkung setzt erheblich rascher ein als beim 3,3'-Methylen-bis-(4-oxy-cumarin), aus welchem es durch Hydrierung hergestellt wird.

Interpharma AG. für chemische Produktion, Prag:

HP 262 200 (30. 9. 44). Bis-(4-oxy-cumarinyl-3)-essigsäureäthylester; den Prothrombingehalt des Blutes herabsetzendes Mittel mit rasch einsetzender und auch rasch abklingender Wirkung. Durch Kondensation von Benzotetronsäure mit Glyoxylsäureäthylester.

Dénes Beke, Budapest:

HP 262 437 (30. 12. 47). Das die Blutgerinnung verhindernde 3,3'-Methylen-bis-(4-oxy-cumarin) wird in Form eines gut filtrierbaren weißen Pulvers mit scharfem Schmelzpunkt erhalten, wenn man 4-Oxy-cumarin, in einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel gelöst, mit Formaldehyd behandelt.

Prof. Dr. Albert Szent-Györgyi, Szeged (Ungarn):

HP 263 036 (20. 9. 44). Nucleotide durch Extraktion von pflanzlichem oder tierischem Material. Man behandelt zuerst das Material mit einem proteinfällenden, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, entfernt dasselbe und extrahiert hierauf mit einer wässerigen Flüssigkeit.

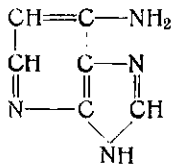
G. Verschiedenes

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 258 714 (14. 3. 47). Tetrahydrofurfurylester der Nicotinsäure; verursacht auf der Haut eine hyperämisierende Wirkung. Durch Veresterung.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 260 741 (19. 8. 47). Des-aza-adenin:



Durch Erwärmen von 2,3,4-Triamino-pyridin mit Formaldehyd in Gegenwart von Kupferacetat.

American Cyanamid Company, New York:

HP 262 430 (19. 6. 46). Stabilisierung des mit Gerbsäure gefällten hämolytischen Toxins des Scharlach-*Streptococcus*. Man koaguliert Aluminiumoxyd in Gegenwart des Toxins.

H. Arzneimittel, über deren spezifische Wirkung keine Angaben vorliegen

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 258 585 (31. 3. 44). Tertiäre Arylamine der Formel Ar—NR—R'—R'', worin Ar einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest, R einen beliebigen organischen Rest, R' eine Alkylkette und R'' eine stärker basische Gruppe bedeuten. Durch Umsetzung eines Monosalzes einer Verbindung der Formel Ar—NH—R'—R'' mit einem reaktionsfähigen Ester des Alkohols ROH.

HP 258 845 (2. 11. 45). 2,2'-(Diphenylen-4,4')-bis-imidazolin. Durch Umsetzung eines Diphenyl-4,4'-di-carbonsäureimidoäthers mit Äthylendiamin.

HP 259 120 (10. 4. 45). 1-Methyl-4-phenyl-piperidyl-(4)-methyl-keton. Durch Umsetzung eines 1-Methyl-4-phenyl-piperidin-4-carbonsäurehalogenides mit Malonsäureester, Hydrolyse und Decarboxylierung.

HP 259 121 (13. 7. 45). 1-Methyl-4-(o-oxy-phenyl)-piperidyl-(4)-methyl-keton. Durch Kondensation des Lactons der 1-Methyl-4-(o-oxy-phenyl)-piperidin-(4)-carbonsäure mit einer Methylmagnesiumverbindung.

HP 259 958 (18. 9. 44). Phenyl-cyclohexyl-oxy-essigsäure-diäthylaminoäthyl-ester-brommethylat. Durch Einwirkung von Brommethyl auf das tertiäre Amin.

HP 262 432 (31. 1. 47). 1-(γ-Piperidino-propyl)-1,2,3,4-tetrahydro-fluoranthen. Durch Reduktion von 1-(γ-Glutarimido-propyl)-1,2,3,4-tetrahydrofluoranthen.

J. R. Geigy AG., Basel:

ZP 261 811—20 (16. 8. 46) **zum HP 252 530.** In der 4-ständigen und allenfalls auch in der 2-ständigen Aminogruppe durch Kohlenwasserstoffreste substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine. Durch Reduktion der entsprechenden 6-Halogen-Derivate.

ZP 261 821—31 (16. 8. 46) **zum HP 254 538** (Chimia **3**, 184, 1949).

Pyridium Corporation, Yonkers (USA):

HP 258 847 (20. 12. 46). Arylmethyl-amino-pyrimidine. Durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Amino-pyrimidinen in Gegenwart von Ameisensäure.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:

HP 260 437 (19. 8. 47). 4-Amino-benzimidazol. Durch Kondensation von 1,2,3-Triamino-benzol mit Ameisensäure und Wasserabspaltung aus dem Kondensationsprodukt.

Kosmetika

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 258 982 (3. 1. 44). Hautpflegemittel, enthaltend einen Stoff mit Vitamin-F-Wirkung zusammen mit Nicotylamid.

Nipa Laboratories Limited und Erich Boehm, Cardiff:

HP 259 959 (25. 11. 43). Kosmetische Produkte, enthaltend Äthylenglykoläther, in denen eine oder beide Hydroxylgruppen durch mindestens 2 C-Atome aufweisende Gruppen verätherte sind, als Desinfektions- und Konservierungsmittel.

Sandoz AG., Basel:

ZP 261 540 (29. 10. 46) zum **HP 254 537.** Als Netz- und Schaummittel für Haarwaschmittel geeignetes Produkt, bestehend zur Hauptsache aus Verbindungen der Formel

$$R{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_2{-}N\begin{cases}CH_2{-}CH_2OH\\ CH_2{-}CHOH{-}CH_2{-}SO_3Na\end{cases}$$

wobei R—CO— die Radikale der im Kokosfett enthaltenen Fettsäuren bedeutet. Durch Umsetzung eines Gemisches von Amiden der Formel

$$R{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_2{-}NH{-}CH_2{-}CH_2OH$$

mit γ-chlor-β-oxy-propansulfonsaurem Natrium.

Knoll AG. Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

HP 262 426 (12. 7. 43). Röntgenstrahlenschutzsalbe mit Ligninalkalisulfonat als Schutzstoff.

Desinfektionsmittel

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 258 716 (24. 11. 44). Phenoxyäthyl-dimethyl-ammoniumverbindungen der Reihe der einwertigen Phenole, welche am quaternären Stickstoffatom außerdem einen Kohlenwasserstoffrest von mindestens 8 C-Atomen aufweisen; Desinfektions- und Konservierungsmittel. Durch Quaternärisierung entsprechender tertiärer Amine oder durch Umsetzung der Oxyäthylammoniumverbindungen mit Phenolen.

Zyma S.A., Nyon:

HP 258 717 (3. 6. 46). Desinfizierendes Gemisch, enthaltend neben einer Quecksilberverbindung ein — die Korrosion von Metallen verhinderndes — Silikat oder Phosphat.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 262 672 (28. 6. 46). Desinfektionsmittel, enthaltend gegebenenfalls am Arylkern durch nichtsalzbildende Reste substituierte Arylide von ungesättigten Carbonsäuren der Atomgruppierung

$$CH_3{-}\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}{-}COOH$$

welche eine hohe bakterizide oder wachstumshemmende Wirkung haben.

Riechstoffe

Firmenich & Cie., Successeurs de la Société Anonyme M. Naef & Cie., Genf:

HP 262 269—70 (21. 10. 46). 6-Methyl-cis- und -trans-α-jonon und 6-Methyl-β-jonon. Durch Zyklisierung von η-Methyl-pseudojonon; das Gemisch und besonders die beiden stereo-isomeren 6-Methyl-α-jonone weisen Irongeruch auf.

Nahrungs- und Futtermittel

1. Nahrungsmittel

Latovo AG., Zürich:

HP 257 393 (17. 10. 46). Als Brotaufstrich verwendbares Produkt, insbesondere aus Sojabohnen. Durch Kochen der zerkleinerten Bohnen bei einem *p*H zwischen 12 und 13, so daß kein wesentlicher Eiweißabbau eintritt, sondern lediglich die Quellfähigkeit erhöht wird, und nachträgliche Neutralisation auf *p*H 8.

Blattmann & Co., Wädenswil:

HP 258 575 (14. 4. 46). Beim Abbau von Stärke z. B. zu Stärkesirup werden geringe Mengen stärkeabbauender Reagenzien und — da man ohne weiteres bei höherer Temperatur arbeiten kann als beim Abbau in wässeriger Suspension — wenig Zeit benötigt, wenn man ein pulverförmiges, d. h. praktisch trockenes Gemisch von Stärke und stärkeabbauenden Stoffen erhitzt.

Prof. Dr. Ing. Georg Gorbach und Hans Tagger, Graz:

HP 259 819 (13. 1. 47). Haltbares, als Hühnereiweißersatz verwendbares Produkt. Durch Extraktion der Glyceride aus Getreidekeimlingen mittels niedriger aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe unterhalb der Koagulationstemperatur des Eiweißes.

Dr. Wilhelm Halden, Graz-Kroisbach:

HP 260 846 (30. 10. 46). Konservierung von Getreidekeimlingen durch teilweisen enzymatischen Abbau der Stärke zu Zucker.

Hans Ginter und Hans Manzoni, Wien:

HP 262 786 (15. 2. 47). Bei der Gewinnung von Zucker aus Melasse und dergleichen unter Überführung des Zuckers in Bariumsaccharat und Zerlegung desselben durch Kohlensäure wird außer zu Beginn der Kristallisation, die durch Impfung eingeleitet wird, auch während derselben Bariumhydroxyd zugegeben, so daß das Löslichkeitsprodukt des Monobariumsaccharats stets überschritten ist; es entstehen auf diese Weise leicht abtrennbare Monobariumsaccharatkristalle.

2. Futtermittel

Union Chimique Belge S.A., Brüssel:

HP 258 212 (29. 1. 46). Konservierung von Grünfutter durch Zusatz von Amiden von mehrbasischen anorganischen Säuren, z. B. von Amidosulfonsäure.

W. HEMMELER

Korrigenda

Autorenverzeichnis 1949: statt «MALDWYN J. 17» muß es heißen «JONES M. 17». Redaktion

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 3 1950 PAG. 47—70

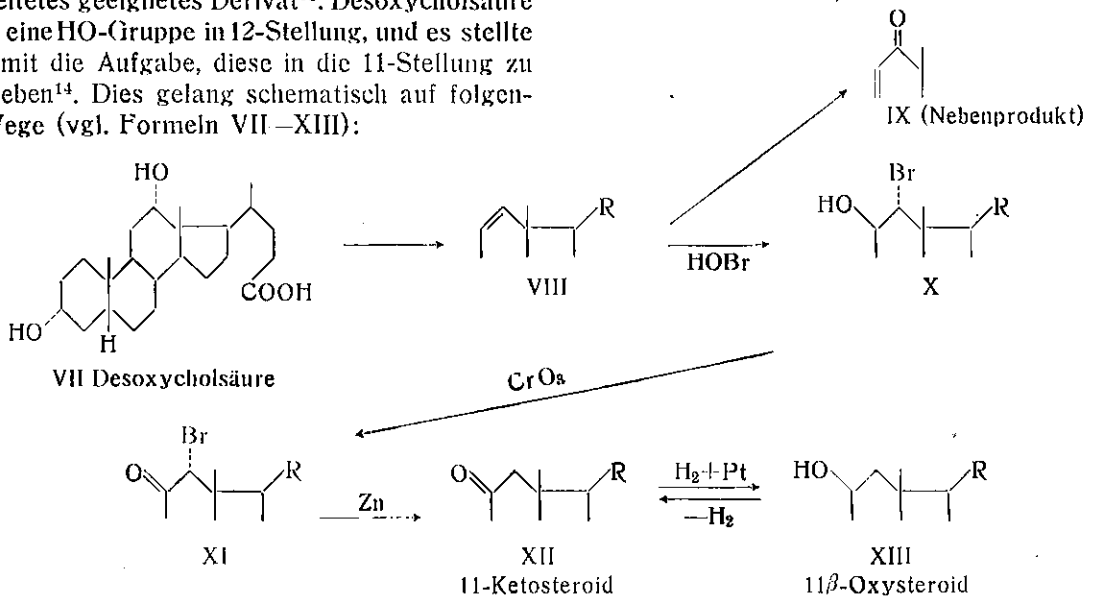
Chemie der Nebennierenrinden-Hormone

Von T. REICHSTEIN

(Schluß)

Weitere Teilsynthesen

Wie oben erwähnt, kann Desoxycorticosteron (I) leicht in genügender Menge künstlich bereitet werden, um den Bedarf zu decken. Dies trifft für die weiteren Corticosteroide nicht zu. Es soll weiter unten noch darauf eingegangen werden, warum gerade die künstlich so schwer zugänglichen Stoffe mit starker «Kohlehydratwirkung» (also die in 11-Stellung mit Sauerstoff substituierten Derivate) von Physiologen und Klinikern in letzter Zeit so sehr verlangt wurden. Im folgenden soll kurz die Methode angegeben werden, die wir zuerst zur künstlichen Gewinnung von 11-Oxy- und 11-Keto-steroiden benützt haben. Natürliche Steroide mit Sauerstoff an C-11, die als Ausgangsmaterial hätten verwendet werden können, waren damals nicht mit Sicherheit bekannt. Als Ausgangsmaterial wählten wir daher die Desoxycholsäure (VII) oder ein aus ihr bereitetes geeignetes Derivat[13]. Desoxycholsäure enthält eine HO-Gruppe in 12-Stellung, und es stellte sich somit die Aufgabe, diese in die 11-Stellung zu verschieben[14]. Dies gelang schematisch auf folgendem Wege (vgl. Formeln VII—XIII):



Wasserabspaltung (auf indirektem Wege) führte zum 11,12-ungesättigten Derivat VIII. Dieses lieferte bei der Anlagerung von HOBr das 11-Oxy-12-brom-derivat X sowie ein Nebenprodukt IX. X ließ sich leicht zum 12-Brom-11-keton XI oxydieren, dessen labiles Bromatom leicht entfernt werden konnte. Das so erhaltene 11-Keto-derivat XII kann weiter zum 11β-Oxy-derivat (XIII) hydriert werden.

Mit Hilfe dieses Prinzips gelang es, sowohl Dehydro-corticosteron IV wie Corticosteron III teilsynthetisch zu bereiten, doch sind diese Synthesen technisch nicht durchführbar. Etwas andere Methoden, die weitgehend dasselbe Ausgangsmaterial benützen, sind in den USA entwickelt worden[15].

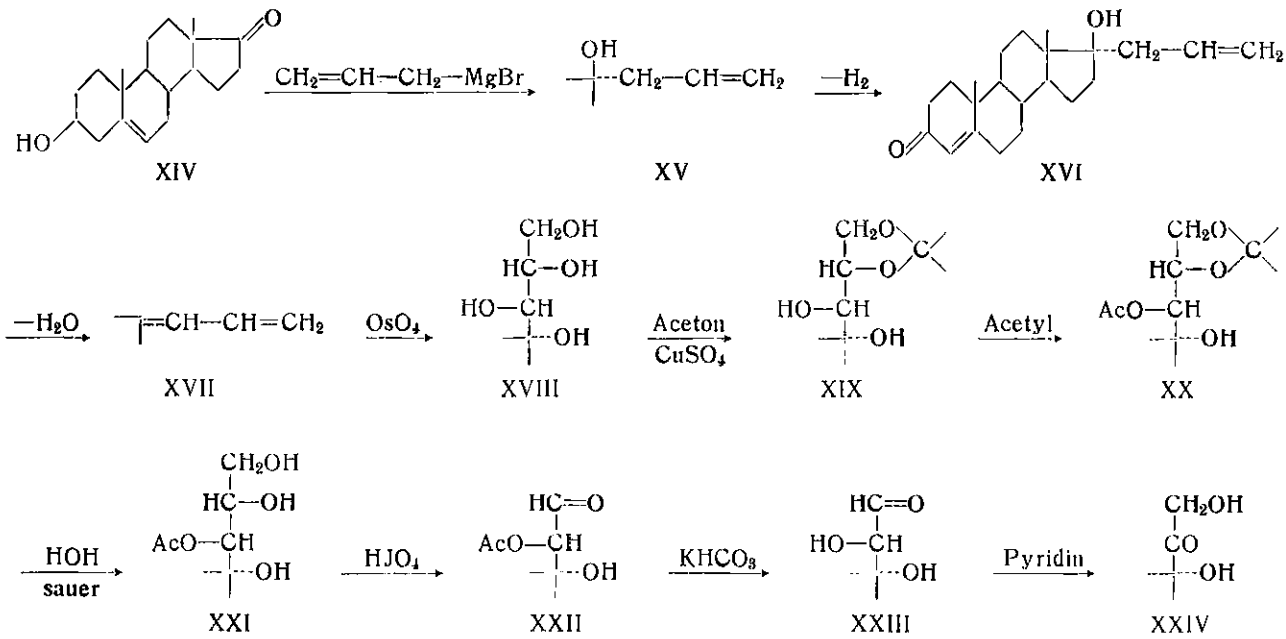
Relativ große Schwierigkeiten bereitet auch der künstliche Aufbau der Dioxyaceton-Seitenkette, also der Vertreter mit HO-Gruppe an C-17. Wir haben dazu zuerst die folgende Methode benützt[16] (vgl. Formeln XIV—XXIV):

[13] Selbstverständlich sind auch andere 12-Oxysteroide geeignet, soweit sie als Naturprodukte in genügenden Mengen beschafft werden können.

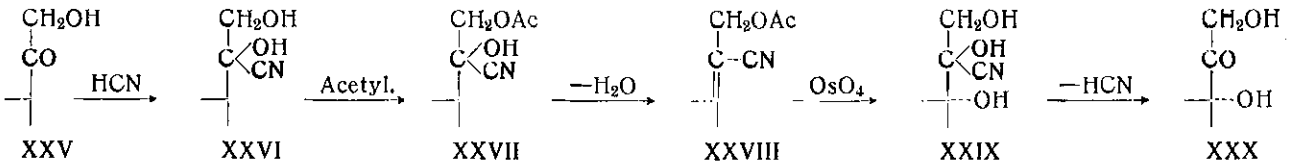
[14] 12-Oxy- und 12-Keto-corticosteroide wurden auch bereitet, sie erwiesen sich aber biologisch als unwirksam.

[15] Es soll hier nur der originelle Weg von R. B. TURNER, V. R. MATTOX, L. L. ENGEL, B. F. MCKENZIE und E. C. KENDALL, J. Biol. Chem. **166**, 345 (1946), hervorgehoben werden, der mit relativ guten Ausbeuten verlaufen soll. Die als Zwischenprodukte benützten 3,9-Oxyde sind auch aus theoretischen Gründen von Interesse. Ferner die Methode von T. F. GALLAGHER und W. P. LONG, J. Biol. Chem. **162**, 521 (1946), weil sie zu den früher unbekannten 11α-Oxy-steroiden führt.

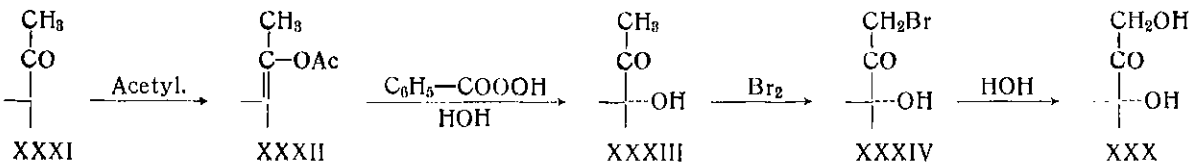
[16] Die drei ersten Stufen bis zum Tetrol XVIII waren bereits von A. BUTENANDT und D. PETERS, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2688 (1938) beschrieben.



und so unter anderem die Substanz S (II) bereitet. Auch diese Methode ist technisch nicht durchführbar. Hingegen ist von SARETT[17] kürzlich ein neuer Weg zum Aufbau der Dioxyaceton-Seitenkette angegeben worden, der bisher der beste zu sein scheint. Er verläuft wie folgt (vgl. Formeln XXV bis XXX):



Ein anderer Weg ist ganz kürzlich von GALLAGHER und Mitarbeitern[18] beschrieben worden (vgl. Formeln XXXI—XXX).



Gründe für den besonderen Bedarf an 11-Oxy- und 11-Keto-corticosteroiden

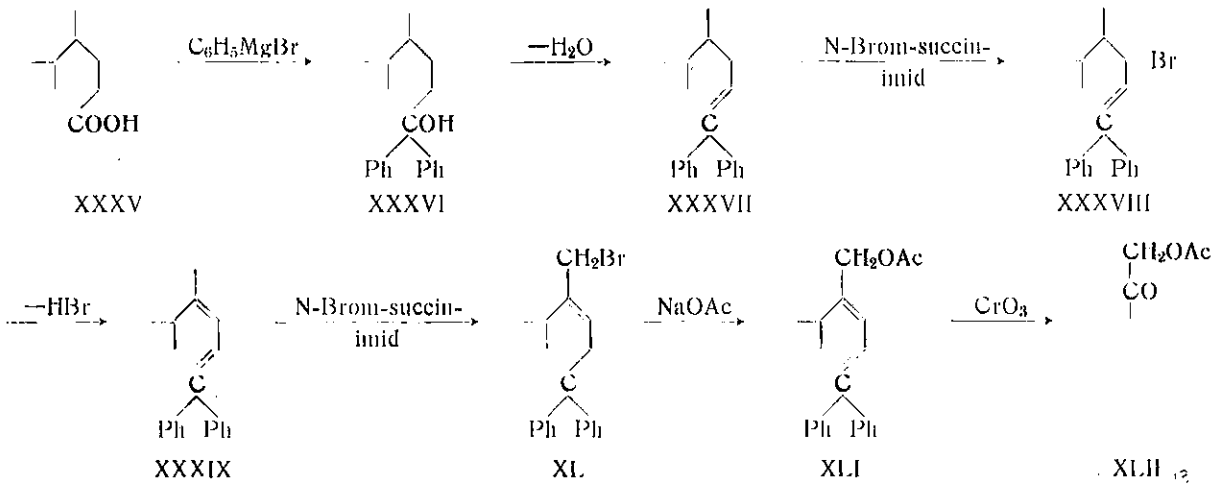
Die künstliche Herstellung der Substanz IV und VI und besonders die von III und V ist also sehr schwierig. — Hingegen haben die Biologen sich in zunehmendem Maße gerade für diese Stoffe interessiert. Es war mit der begründeten Möglichkeit zu rechnen, daß diese 11-Oxy- und 11-Ketosteroide sich als sehr wertvolle Mittel zur Bekämpfung von Schock und den Folgen anderer starker Belastungen des Organismus erweisen könnten. Diese Aussicht sowie gewisse, schon 1940 auftauchende falsche Gerüchte über die kriegsbedingte Verwendung solcher Corticosteroide in Deutschland[19] haben dazu geführt, daß sich von 1941 an eine größere Anzahl von Forschern in den USA planmäßig und mit ausgiebiger staatlicher Unterstützung während des Krieges mit Versuchen zur Teilsynthese befaßten. Auf die einzelnen Resultate kann hier nicht eingegangen werden. Gewisse

[17] L. H. SARETT, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1454 (1948); **71**, 2443 (1949).

[18] B. A. KOECHLIN, D. L. GARMAISE, T. H. KRITCHEVSKY, T. F. GALLAGHER, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3262 (1949).

[19] Sie sollen es unter anderem den deutschen Fliegern ermöglicht haben, in großen Höhen, ohne künstliche Sauerstoffzufuhr, zu operieren und Sturzflüge besser zu überstehen.

Verbesserungen wurden erzielt und L. H. SARETT[20] bei der Firma *Merck & Co.*, Inc., Rahway (USA), gelang es, die Teilsynthese von 11-Dehydro-17-oxy-corticosteron VI durchzuführen. Auch die von ihm verwendete Methode dürfte aber in der ursprünglichen Form kaum technisch brauchbar sein.



Alle bisher beschrittenen Wege zur Teilsynthese von 11-Keto-corticosteroiden gehen von Desoxycholsäure aus. Drei Punkte sind es, welche den Weg lang und mühsam machen:

1. Verlegung der HO-Gruppe von der 12- in die 11-Stellung.
2. Abbau der Seitenkette.
3. Aufbau der spezifischen Ketol-Seitenkette.

Über 1 und 3 ist bereits berichtet worden. Es mag noch erwähnt werden, daß von MEYSTRE und WETTSTEIN[21] in Basel eine sehr elegante Methode entwickelt wurde, um die lange Seitenkette der Gallensäuren in wenigen Stufen direkt in die Ketolseitenkette der Corticosteroide überzuführen[22] (vgl. Formeln XXXV—XLII).

Auch wenn sich die unter 1 und 3 erwähnten Schwierigkeiten mit der Zeit teilweise überwinden lassen, so wird die künstliche Gewinnung von V und VI aus Gallensäuren immer ein langer, zeitraubender und teurer Weg bleiben. Um die genannten Corticosteroide besser zugänglich zu machen, bleiben prinzipiell zwei Möglichkeiten: entweder die Totalsynthese oder die Suche nach besser geeignetem Ausgangsmaterial, zweckmäßig solchem, das bereits in 11-Stellung mit Sauerstoff substituiert ist. — Beides wird versucht. Über die praktischen Aussichten einer Totalsynthese kann man vorläufig nur spekulieren, sie wird sicher nicht sehr rasch erfolgen. — Am größten scheinen somit die Möglichkeiten zur Auffindung eines besseren Ausgangsmaterials. Sterinderivate finden sich in der Natur besonders in folgenden Stoffgruppen: eigentliche Sterine, Gallensäuren, herzaktive Glykoside und Krötengifte, Saponine und einige Alkaloide. Wir haben seit vielen Jahren besonders in der Gruppe der herzaktiven Glykoside nach passendem Material gesucht. Aus Zeitmangel soll daher nur diese Gruppe besprochen werden.

Digitaloide Aglykone als Ausgangsmaterial

Zunächst wurden Methoden entwickelt, die es gestatten, die entsprechenden Aglykone in relativ wenigen Stufen in Corticosteroide überzuführen. Dies soll am Beispiel des Digitoxigenins gezeigt werden[23]. Noch besser ist das in verschiedenen herzaktiven Glykosiden vorkommende Periplogenin (XLVII) für die Umwandlung in Doca geeignet[24] (vgl. Formeln XLIII—I, S. 50).

Immerhin ist es zweifelhaft, ob Digitoxigenin und Periplogenin so billig zugänglich gemacht werden können, um als Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Doca, das relativ billige Cholesterin oder gewisse, besonders von R. E. MARKER empfohlene Sapogenine ersetzen zu können. Anders liegen aber die Dinge, wenn es sich darum handelt, ein besseres Ausgangsmaterial für 11-Oxy- oder 11-Keto-corticosteroide zu suchen.

Als wir diese Untersuchungen begannen, waren zwei Aglykone aus pflanzlichen Herzgiften bekannt,

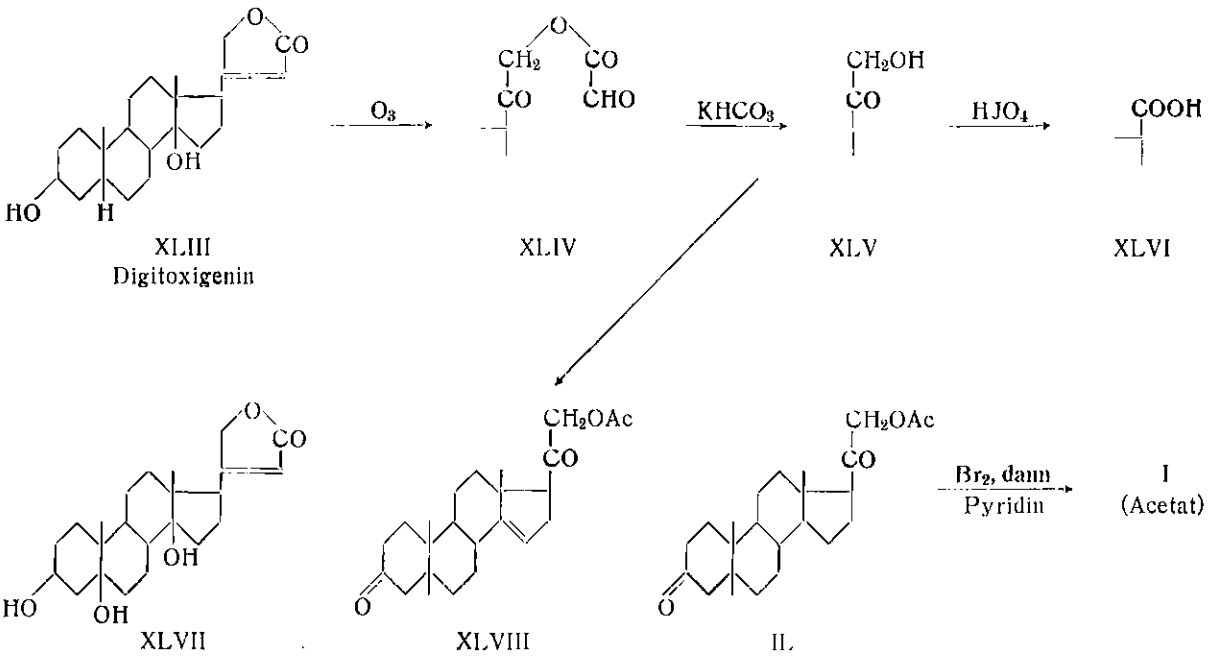
[20] L. H. SARETT, J. Biol. Chem. **162**, 601 (1946).

[21] CH. MEYSTRE, A. WETTSTEIN, Helv. Chim. Acta **30**, 1037 (1947); **31**, 1890 (1948). Siehe auch die früheren Arbeiten von CH. MEYSTRE, H. FREY, A. WETTSTEIN und K. MIESCHER, Helv. Chim. Acta **27**, 1815 (1944) sowie CH. MEYSTRE, L. EHMANN, R. NEHER und K. MIESCHER, Helv. Chim. Acta **28**, 1252 (1945).

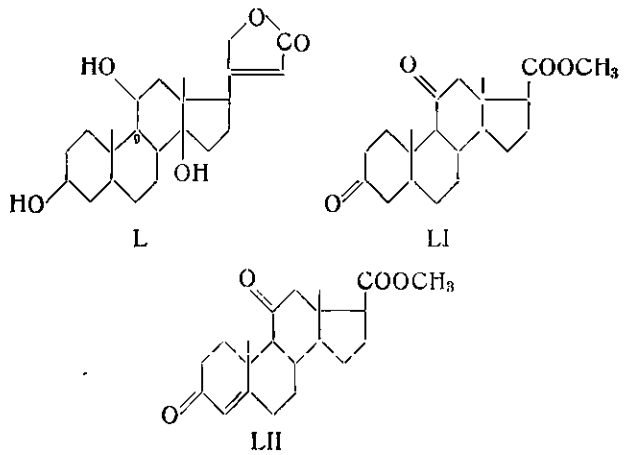
[22] Andere Versuche in dieser Richtung siehe: R. P. JACOBSEN, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 662 (1944); V. P. HOLLANDER und T. F. GALLAGHER, J. Biol. Chem. **162**, 549 (1946); N. G. BRINK, D. M. CLARK und E. S. WALLIS, J. Biol. Chem. **162**, 695 (1946).

[23] K. MEYER und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta **30**, 1508, 1976 (1947).

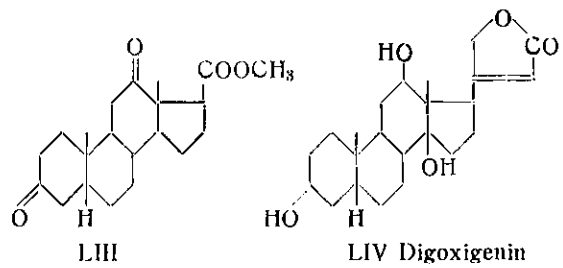
[24] P. SPEISER und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta **30**, 2143 (1947); A. LARDON, Helv. Chim. Acta **32**, 1517 (1949).



denen nach TSCHESCHE und BOHLE[25, 26] Formeln vom Typus L[27] mit einer Hydroxylgruppe in 11-Stellnng zugeschrieben wurden. Es waren dies Digoxigenin und Sarmentogenin. Die genannten Autoren nehmen an, daß diese zwei Stoffe sich durch Raum-



isomerie an C-9 voneinander unterscheiden. Digoxigenin kommt als Glykosid in den Blättern der *Digitalis lanata* vor, und zwar im C-Digilanid, das von der Firma *Sandoz* im großen fabriziert wird. Durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. A. STOLL erhielten wir schon 1937 fünf Gramm Digoxigenin. Nach Abbau[28] zur Ätiosäure, Entfernung der tertiären HO-Gruppe und Dehydrierung der zwei sekundären HO-Gruppen wurde ein Diketo-ätiocholansäure-methylester erhalten. Reduktive Entfernung der zwei Ketogruppen gab den bekannten Ätiocholansäure-methylester, so daß es sich beim Diketoester sicher um ein Derivat der Ätiocholansäure und nicht um ein Stereoisomeres gehandelt hat. Im Diketoester wurde anschließend durch Bromierung und Vorkochen mit Pyridin noch eine Doppelbindung eingeführt. Wäre die Formel L für Digoxigenin richtig gewesen, so hätte der nun entstandene ungesättigte Diketoester die Formel LII besitzen müssen und sollte mit einem Abbauprodukt von Corticosteron, dem diese Formel zukommt, identisch sein. Dies war nicht der Fall. — Kurze Zeit darauf haben HOEHN und MASON[29] Desoxycholsäure (VII) zur Ätiodesoxycholsäure und zum 3,12-Diketo-ätiocholansäure-methylester LIII abgebaut. Dieser Ester erwies sich als identisch[30, 31] mit dem Abbau-



[25] R. TSCHESCHE und K. BOHLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 793 (1936).

[26] R. TSCHESCHE und K. BOHLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2497 (1936).

[27] Der Lactonring ist in den Originalpublikationen noch als β,γ-ungesättigt formuliert.

[28] M. STEIGER und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta **21**, 828 (1938).

[29] W. M. HOEHN und H. L. MASON, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1493 (1938).

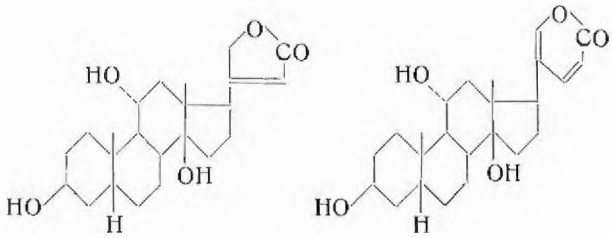
[30] W. M. HOEHN und H. L. MASON, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2824 (1938).

[31] H. L. MASON und W. M. HOEHN, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1614 (1939).

produkt aus Digoxigenin, und weitere Untersuchungen zeigten, daß letzterem wahrscheinlich Formel LIV zukommt; es ist mit Sicherheit eine 3,12,14-Trioxyverbindung und als Ausgangsmaterial für 11-Oxy-corticosteroide daher nicht viel besser geeignet als die erheblich billigere Desoxycholsäure (VII).

Als letztes Steroid, das möglicherweise ein 11-Oxyderivat darstellen könnte, blieb somit nur noch Sarmentogenin. Dieses Aglykon wurde erstmals von JACOBS und HEIDELBERGER[32] erhalten. Diese Autoren waren damals mit der Untersuchung der Samen von *Strophanthus hispidus* beschäftigt. Solche Samen waren früher im Handel käuflich[33]. Aber mit dem Namen «*semen strophanthi hispidi*» wurden schon damals einfach die aus dem Nigergebiet stammenden *Strophanthus*-Samen bezeichnet, und sie enthielten alle möglichen Verfälschungen. Aus einer solchen Drogencharge isolierten JACOBS und HEIDELBERGER[32] erstmals ein neues Glykosid, das sie aus den unten erwähnten Gründen als Sarmentocymarin bezeichneten. Bei milder saurer Hydrolyse lieferte es das genannte Sarmentogenin als Aglykon. JACOBS und HEIDELBERGER wußten, daß authentische *Strophanthus-hispidus*-Samen kein Sarmentocymarin enthalten, daß dieses neue Glykosid somit aus einer Verfälschung stammen mußte. Die botanische Identifizierung aus den Samen allein ist nicht möglich. Maßgebliche Gründe, auf die hier nicht eingegangen werden kann, bewogen sie anzunehmen, daß es sich bei der Stammpflanze um *Strophanthus sarmentosus P.DC.* handelt, was sie veranlaßte, das neue Glykosid als Sarmentocymarin zu bezeichnen. Dasselbe Glykosid wurde später von TSCHESCHE und BOHLE[26] isoliert und genauer untersucht[34]. Als Ausgangsmaterial diente wieder eine Handelsdroge, die als Samen von *Strophanthus hispidus* bezeichnet war. Die nachträgliche botanische Kontrolle erlaubte einzig die Feststellung, daß es sich sicher nicht um *Strophanthus hispidus* gehandelt hat; es wurde als möglich erachtet, daß ein Gemisch von *Strophanthus Preussii* ENGL. *et* PAX. und *Str. Barteri* FRANCH. vorgelegen hätte.

Unter diesen Umständen ist es verständlich, daß wir sehr große Schwierigkeiten hatten, uns geeignetes Ausgangsmaterial zur Gewinnung einer kleinen Menge von Sarmentogenin für die Konstitutionsaufklärung zu beschaffen. Die Samen von *Strophanthus hispidus* und mithin die gesuchte Verfälschung waren nicht mehr im Handel, und alle Versuche, sie zu beschaffen, waren zunächst erfolglos. Inzwischen war der Krieg ausgebrochen. — Erneute Bitten führten zufällig zum Ziel. Im Jahre 1940 schenkte uns die Firma *AG. vormals B. Siegfried*, Zofingen, ihre letzte Reserve, hundert Gramm einer als «*semen strophanthi hispidi*» bezeichneten Handelsdroge. Das Muster erwies sich ausgerechnet als die richtige Verfälschung; Herr Dr. A. KATZ[35] hat sie untersucht und daraus leicht ca. 0,4 g Sarmentocymarin isolieren können; das ist praktisch dieselbe Ausbeute, die JACOBS und HEIDELBERGER erhielten. — Er hat daraus das Sarmentogenin bereitet und durch Abbau einwandfrei zeigen können, daß es die Formel LV besitzt. Es war somit außer den Corti-



LV Sarmentogenin LVI Gamabufotalin

costeroiden das erste natürliche Steroid, das mit Sicherheit als 11-Oxy-steroid erkannt war. Erst ganz kürzlich konnte Herr Dr. K. MEYER[36] feststellen, daß das im Hautdrüsensekret chinesischer und japanischer Kröten enthaltene «Gamabufotalin» bis auf den um ein C-Atom reicheren Lactonring genau gleich gebaut ist wie Sarmentogenin und somit die Formel LVI besitzt. — Gamabufotalin dürfte schwerlich in genügend großen Quantitäten zugänglich sein, um als Ausgangsprodukt für die Fabrikation von 11-Oxy- oder 11-Keto-corticosteroiden dienen zu können, für die heute eine so große Nachfrage besteht. Sarmentogenin muß für diesen Zweck daher als ideales Ausgangsmaterial angesehen werden.

Wir haben uns daher schon seit vielen Jahren bemüht, authentische Proben möglichst vieler verschiedener *Strophanthus*-Samen und anderer Glykosiddrogen für eine systematische Untersuchung zu erhalten. Der Krieg verunmöglichte zunächst alle solchen Bemühungen. Erst im Jahre 1946/47 war es uns dank dem Entgegenkommen der Basler Behörden und privater Gönner[37] möglich, eine eigene kleine Expedition nach dem tropischen Westafrika zu senden. Zwei Assistenten der Pharma-

[32] W. A. JACOBS und M. HEIDELBERGER, J. Biol. Chem. **81**, 765 (1929).

[33] Diese Ware ist heute nicht mehr käuflich. Vieles spricht dafür, daß sie ursprünglich vom deutschen Drogenhandel auf den Markt gebracht wurde.

[34] TSCHESCHE und BOHLE konnten beweisen, daß es sich beim Sarmentogenin um ein digitaloides Aglykon handelt, und erbrachten gute Gründe für die Möglichkeit, daß es sich um eine 3,11,14-Trioxyverbindung handelt. Letztere Annahme war aber nicht bewiesen.

[35] A. KATZ, Helv. Chim. Acta **31**, 993 (1948).

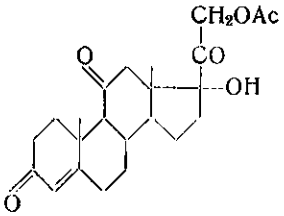
[36] K. MEYER, Helv. Chim. Acta **32**, 1599 (1949).

[37] Siehe J. v. EUW, A. KATZ, J. SCHMUTZ und T. REICHSTEIN, Festschrift CASPARIS, Seite 178 (Zürich 1949).

zeutischen Anstalt Basel konnten dort während neun Monaten eine größere Anzahl Medizinalpflanzen sammeln, darunter auch authentische Samen von *Strophanthus hispidus* und *Strophanthus sarmentosus*. Die Samen von *Str. hispidus* gaben, wie nach den Arbeiten von JACOBS und HOFFMANN[38] zu erwarten war, keine Spur Sarmentocymarin (unveröffentlichte Versuche). Aber auch alle von uns untersuchten Proben von *Str. sarmentosus* (wir untersuchten total zwölf authentische Samenproben) gaben kein oder höchstens Spuren von Sarmentocymarin, sondern ein anderes neues Glykosid, das wir «Sarverosid»[37] nennen. Darnach glauben wir, daß *Strophanthus sarmentosus P.DC.* nicht die Stammpflanze zu Sarmentocymarin darstellt. Wir wußten aber, daß eine solche existieren muß, da sowohl JACOBS und HEIDELBERGER wie auch TSCHESCHE und wir Samenproben hatten, die relativ viel Sarmentocymarin geliefert hatten. — Wir untersnchten weiter alle *Strophanthus*-Arten, von denen wir Proben erhalten konten, und möchten auch hier allen danken, von denen wir dabei unterstützt wurden. Das Sammeln authentischer reifer *Strophanthus*-Samen einer bestimmten Art ist keine einfache Sache. Ein Beamter einer Forst-Station in den Tropen sagte mit Recht: "That is a job which nobody likes." Trotzdem gelang es uns, bis heute solche Proben von insgesamt etwa 12 verschiedenen Arten in ausreichender Menge zu erhalten. Es sind in der Literatur aber total 42 beschrieben, davon allein in Afrika etwa 30. Die größte Hilfe hatten wir von einem schon sehr lange in Südafrika als katholischer Missionar lebenden Botaniker, Pater Dr. JACOB GERSTNER, der leider Ende September, als er sich auf einer neuen Expedition befand, plötzlich an einer Lungenentzündung im Spital in Lusaka gestorben ist. R. I. P. Aus einigen der von ihm gesammelten Arten konnten tatsächlich merkliche Mengen Sarmentocymarin isoliert werden. In den meisten Fällen war dieses Glykosid aber noch von Sarverosid begleitet, die Aufarbeitung daher schwierig und die Ausbeute schlecht. Aber erst, wenn die wirklich beste Art ermittelt ist, kann an eine Kultur in großem Maßstab gedacht und damit die Fabrikation von Corticosteroiden aus diesem Material aufgenommen werden.

Corticosteroide und Gelenkrheumatismus

Zum Schluß soll noch mit einigen Worten auf das plötzlich fast maßlos gesteigerte Interesse an diesen in 11-Stellung mit Sauerstoff substituierten Corticosteroiden eingegangen werden. — Wie oben erwähnt, bestand von Seiten vieler Physiologen und physiologischen Chemikern schon jahrelang ein sehr großes Interesse an diesen Stoffen, und die Nachfrage allein für wissenschaftliche Versuche konnte in den seltensten Fällen gedeckt werden. — Durch die oben erwähnte, kriegsbedingte staatliche Förderung konnten aber in den USA die chemischen Arbeiten ohne Rücksicht auf die Kosten so weit vorangetrieben werden, daß zuerst (etwa 1946) einige hundert Gramm 11-Dehydro-corticosteron (IV) und im Jahre 1948 eine genügende Menge 11-Dehydro-17-oxy-corticosteron VI[39] bzw. von seinem Acetat LVII fabriziert wurden, um eine vorläufige klinische



«Cortison»

17α-Oxy-11-dehydro-corticosteron-acetat

Prüfung zu ermöglichen. IV hat nach den bisher erhältlichen Resultaten bei ADDISONscher Krankheit sowie bei Schock, Ermüdungszuständen usw. enttäuscht. Über die Resultate mit dem Acetat von VI, das heute als Cortison (LVII) bezeichnet wird, liegen für die Anwendungen bei den oben genannten Krankheiten wenig Berichte vor. Berechtigtes Aufsehen erregten aber die kürzlichen Befunde von HENCH und Mitarbeitern[40, 41], wonach es gelang, mit Cortison bei chronischen wie bei akuten Fällen von Gelenkrheumatismus dramatische Erfolge zu erzielen[42]. Während bei den akuten Fällen, soweit dies bisher festgestellt werden konnte, eine wirkliche Heilung eintrat, hat diese bei den chronischen Fällen allerdings nur so lange angehalten, als das Mittel verabreicht wurde. Für die Injektionen waren Dosen von ca. 100 mg täglich notwendig. Durch die lange anhaltende Verabreichung solch hoher Dosen kön-

[38] W. A. JACOBS und A. HOFFMANN, J. Biol. Chem. **79**, 531 (1928).

[39] Dieser Stoff ist erstmals von O. WINTERSTEINER und J. J. PFIFFNER, J. Biol. Chem. **116**, 291 (1936) aus Nebennieren isoliert und als «compound F» bezeichnet, aber als unwirksam angesehen worden. Dies rührt daher, daß diese Autoren für die Prüfung zu kleine Dosen verwendet haben und eine Methode (Hundetest) benützten, bei der gerade dieser Stoff nur eine relativ geringe Wirksamkeit entfaltet. Derselbe Stoff wurde auch von KENDALL sowie vom Referenten aus Nebennieren isoliert. KENDALL nannte ihn «compound E», während wir ihn als «Substanz Fa» bezeichneten. Die erste Teilsynthese stammt, wie oben erwähnt, von SARETT.

[40] P. S. HENCH, E. C. KENDALL, C. H. SLOCUMB und H. F. POLLEY, Proc. Staff. Meetings Mayo Clinic **24**, 181 (1949).

[41] P. S. HENCH, C. H. SLOCUMB, A. R. BARNES, H. L. SMITH, H. F. POLLEY und E. C. KENDALL, Proc. Staff. Meetings Mayo Clinic **24**, 277 (1949).

[42] Diese Wirkung konnte, soweit bekannt (außer mit ACTH), mit keinem andern Stoff erzielt werden. Es ist wahrscheinlich, daß 17-Oxy-corticosteron (V) mindestens ebensogut wirksam ist, doch ist dieser Stoff künstlich noch schwerer herstellbar als VI und seine Teilsynthese ist noch nicht gelungen.

nen aber Folgen eintreten, die der CUSHINGschen Krankheit ähnlich sind. – Ähnliche Erfolge mit mindestens ähnlich großer Gefahr bei langdauernder Applikation konnten auch mit dem adrenocorticotropen Hormon der Hypophyse (ACTH) erzielt werden. Bisher war es nur möglich, relativ wenige Fälle zu behandeln, da für mehr nicht genügend Material hergestellt werden konnte. Daher sind die zahlreichen, von medizinischer Seite oft dringlich geäußerten Wünsche, in naher Zukunft genügende Mengen von Cortison oder ähnlich wirkenden Stoffen[43] für ausgedehnte klinische Versuche und therapeutische Zwecke zu erhalten, sehr begreiflich und berechtigt, aber leider nicht ganz so leicht zu erfüllen.

Die bemerkenswerten Resultate von HENCH und Mitarbeitern sind leider von der Tagespresse der ganzen Welt etwas allzu ausgiebig ausposaunt, breitgeschlagen und teilweise mit phantasievollen Kommentaren versehen worden. Es soll in den USA allein etwa sieben Millionen Arthritiker geben. Wenn jeder davon 100 mg Cortison täglich erhalten soll, so benötigt dies 700 kg pro Tag. Die auf der ganzen Welt anfallende Ochsengalle soll bestenfalls ausreichen, um einen sehr kleinen Bruchteil des nötigen Ausgangsmaterials für diese Menge zu liefern[44]. — Was liegt näher als große *Strophanthus*-Plantagen anzulegen? — Die Jagd nach *Strophanthus*-Samen hat daher auch sofort von den verschiedensten Seiten aus eingesetzt und galt besonders den Samen von *Strophanthus sarmentosus*, da die Tatsache, daß diese für den genannten Zweck unbrauchbar sind, noch wenig bekannt war. Nicht alle *Strophanthus*-Jäger wollen sich viel Mühe machen. Aber besonders in den USA wird auch ganz großzügig geplant, mit weitgehender finanzieller Unterstützung durch Regierungsstellen[45]. Soweit wir befragt wurden, haben wir versucht, den weniger seriösen Interessenten von unnötigen Bemühungen mit *Strophanthus sarmentosus* abzuraten und die wirklich seriösen auf nützlichere Objekte zu lenken und eine Koordinierung sowie einen Austausch von wirklich authentischen Samen vorgeschlagen, von denen wir bereits über ein Dutzend besitzen und untersucht haben.

Wir glauben, daß der Allgemeinheit durch einen solchen Austausch am besten gedient wäre und daß sich auf diesem Wege die richtige *Strophanthus*-Art oder vielleicht eine noch besser geeignete Pflanze bald finden ließe; sie sollte dann jedem seriösen Interessenten in gleicher Weise zur Verfügung stehen. Wir hoffen, daß sich in dieser Weise auch die bereits eingetretenen Störungen unserer eigenen Bemühungen zur Beschaffung der uns noch fehlenden Samensorten am besten vermeiden lassen. Jedenfalls sind wir bestrebt, eine möglichst umfassende chemische Untersuchung des *Genus Strophanthus* durchzuführen und auch andere Pflanzen auf Glykoside zu untersuchen. Dies soll weiter ohne Rücksicht auf einen eng begrenzten Zweck geschehen. Trotzdem scheint mir, daß dieser Weg vielleicht nicht der kürzeste, aber doch der sicherste ist, um in absehbarer Zeit ein geeignetes Ausgangsmaterial zu finden, aus dem Cortison in beliebigen Mengen fabriziert werden kann[46]. Daher sind wir bestrebt, diesen Weg zu Ende zu gehen.

Soweit die hier kurz geschilderten Resultate auf Arbeiten unseres Instituts beruhen, sind sie dem Fleiß, dem Interesse und der Mühe meiner Mitarbeiter zu verdanken. Lassen Sie mich daher diesen Dank auch hier gebührend aussprechen, auch wenn ich wegen der Namen auf die genannten Zusammenstellungen und die Originalliteratur verweisen muß.

[43] Es ist bisher noch nicht genügend abgeklärt, ob es einfachere Stoffe gibt als VI, die bei Arthritis dieselbe Wirkung haben (vgl. auch [42] und [43a]).

[43a] Anmerkung bei der Korrektur (2. II. 50): Wirksamkeit wurde inzwischen behauptet für: Pregnenolon (sehr unwahrscheinlich), Substanz S (II), die Kombination von Doca (I-acetat) mit Ascorbinsäure, Glucuron und andere Stoffe. Gesicherte klinische Resultate scheinen aber auch heute noch nicht vorzuliegen.

[44] Die Produktionsmöglichkeiten von adreno-corticotropem Hormon aus Hypophysen sind noch beschränkter.

[45] Für solche und ähnliche Versuche allein sollen 1,3 Millionen Dollar bereitgestellt worden sein.

[46] Von verschiedenen Forschergruppen, besonders in den USA, werden auch andere Pflanzenstoffe, wie Sapogenine und steroide Alkaloide, auf ihre Eignung zur Überführung in Cortison geprüft.

Nachtrag bei der Korrektur zu Fußnote [4] (S. 22):

Inzwischen erschien eine Arbeit von H. L. MASON (J. Biol. Chem. 182, 131, 1950). Er beschreibt darin die Isolierung kleiner Mengen von 17-Oxy-corticosteron (V) aus Harn von Patienten nach größeren chirurgischen Eingriffen, sowie größerer Mengen desselben Stoffes aus Harn von Patienten mit Gelenkrheumatismus nach Behandlung mit hohen Dosen ACTH. Nach Verabreichung von Cortison (VI-acetat) wurde aus dem Urin etwas VI isoliert und das Vorliegen kleiner Mengen V wahrscheinlich gemacht. Aus dem Harn eines Knaben mit CUSHINGscher Krankheit haben H. L. MASON und R. G. SPRAGUE (J. Biol. Chem. 175, 451, 1948) schon früher relativ viel V isoliert. Über Harn-steroide, die wahrscheinlich Abbauprodukte von Corticosteroiden darstellen, siehe die letzte Arbeit von S. LIEBERMAN, D. K. FUKUSHIMA und K. DOBRINER (J. Biol. Chem. 182, 299, 1950) und frühere Literatur daselbst.

Betrachtungen zur anodischen Glänzung der Metalle

Von K. HUBER, Bern

Einleitung

Seit ein paar Jahren findet in der Technik eine Methode zur Behandlung metallischer Oberflächen Eingang, die man als elektrolytisches oder anodisches Polieren oder Glänzen bezeichnet. Im Laboratorium ist das Verfahren schon längere Zeit bekannt. Nachdem es FIGOUR und JACQUET vor zwanzig Jahren zum erstenmal auf Nickel anwendeten, dehnten es wenige Jahre später JACQUET und eine ganze Reihe weiterer Forscher auf die verschiedensten Metalle aus. Heute gibt es wohl für alle gebräuchlichen Metalle passende Vorschriften[1].

Wir betrachten zuerst die elektrischen Bedingungen, unter denen Glänzung stattfindet. Eine elektrolytische Zelle sei über eine Potentiometerschaltung (Abb. 1) an eine Gleichstromquelle angeschlossen. Als Kathode diene eine Elektrode aus einem Material, das vom Elektrolyten nicht angegriffen wird. Anodenmetall und Elektrolyt seien so aufeinander abgestimmt, daß man bei langsamer Steigerung der Klemmenspannung eine Stromspannungskurve erhält, wie sie in Abb. 2 abgebildet ist.

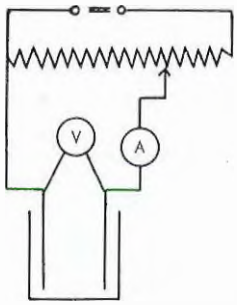


Abb. 1. Schaltschema für die anodische Glänzung

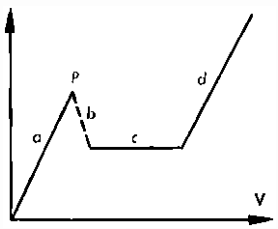


Abb. 2. Stromspannungskurve der anodischen Glänzung

Unter den Stromspannungsbedingungen des Kurvenstückes *a* geht das Anodenmetall in Lösung und der Angriff des Metalls erzeugt auf der Anodenoberfläche eine Ätzstruktur. Bei Punkt *P* fällt der Strom zurück, ohne daß am Potentiometer etwas geändert wird, und die Spannung steigt gleichzeitig an (Kurvenstück *b*). Bei weiterer Steigerung der Klemmenspannung um Bruchteile eines bis über zwei Volt bleibt hierauf der Strom fast konstant (Kurvenstück *c*), um erst, wenn die Abscheidungsspannung für Sauerstoff erreicht ist, unter Gasentwicklung wieder stark zuzunehmen (Kurvenstück *d*). Längere Elektrolyse unter den Bedingungen des Kurvenstückes *c* bewirkt, daß die Anode auffallend glatt und glänzend wird. Dasselbe beobachtet man bisweilen schon von Punkt *P* weg oder auch im steilen Anstieg bei *d*. Die anodische Behandlung eines Metalls im geeigneten Elektrolyten liefert so eine Methode, um die Oberfläche zu ebnen und zu polieren.

Über den Mechanismus, der diesen Glänzeffekt zustande bringt, sind die Meinungen noch geteilt. Zweck des vorliegenden Aufsatzes ist es, diese Frage anhand der in mehreren am Berner chemischen Institut durchgeführten Arbeiten gesammelten Erfahrungen und auf Grund allgemeiner elektrochemischer Gesichtspunkte zu diskutieren.

Eigenschaften elektrolytisch polierter Metalloberflächen

Da die Metalle infolge der im Kristallgitter vorhandenen Gleitebenen mehr oder weniger plastisch sind, bewirkt mechanisches Polieren stets eine Verformung und Zertrümmerung der oberflächennahen Bereiche des Kristallgitters, die je nach der Verformbarkeit des Metalles verschieden tief greifen und mit zunehmendem Abstande von der Oberfläche geringer werden.

Das elektrolytische Polieren unterscheidet sich vom mechanischen dadurch, daß der Metallabtrag rein durch Auflösung, ohne Gitterdeformierung, erfolgt. Man hat daher anzunehmen, daß das Metallgitter bis zu den äußersten Atomen intakt bleibt.

Der Vergleich zwischen dem Prozeß des mechanischen und dem des elektrolytischen Polierens läßt voraussehen, daß die nach den beiden Verfahren behandelten Metalloberflächen sich in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten unterscheiden werden. Dies ist denn auch in der Literatur vielfach bestätigt worden. Unter Hinweis auf eine Zusammenfassung von CH. L. FAUST[2] aus jüngster Zeit sollen nur die wichtigsten Punkte in Stichworten erwähnt werden.

Das Reflexionsvermögen einer elektrolytisch polierten Metalloberfläche für Licht ist höher und reproduzierbarer, die verbleibende Oberflächenrauhigkeit geringer. Das Lösungspotential des Metalls wird oft nach unedleren Werten verschoben. Die Korrosionsbeständigkeit wird beeinflußt, und zwar häufig erhöht. Die Haftfestigkeit galvanischer Niederschläge kann unter Umständen verbessert werden,

[1] P. A. JACQUET, Le polissage électrolytique des surfaces métalliques et ses applications. Tome I: Aluminium, Magnésium, Alliages légers. Saint-Germain-en-Laye 1948. Ein zweiter Band soll folgen und alle übrigen Metalle umfassen.

[2] CH. L. FAUST, J. Electrochem. Soc. **95**, 62 C (1949).

die Struktur dieser Niederschläge wird verändert. Das elektrolytische Polieren setzt Reibung und Abnutzung herab und scheint die plastische Deformation zu erleichtern. Es kann die Dauerfestigkeit erhöhen und gestaltet das Ermüdungsverhalten reproduzierbarer.

Zur Veranschaulichung des Effektes der anodischen Glänzung folgen elektronenmikroskopische Aufnahmen einiger geglänzter Metalle[3]. Die besprochenen Fälle können zugleich als Beispiele für geeignete Kombinationen von Metall und Glänzbad dienen.

Die Aufnahmen wurden, ausgenommen beim Aluminium, nach dem Polystyrol-Quarz-Abdruckverfahren gewonnen. Man quetscht dabei unter erhöhter Temperatur Polystyrol auf die Metalloberfläche, löst es nach dem Erkalten ab, bedampft die Berührungsfläche mit Quarz und isoliert schließlich den Quarzfilm durch vorsichtiges Weglösen des Polystyrols mit Äthylbromid. Der Quarzfilm wird dann im Elektronenmikroskop durchstrahlt.

Bei der Beurteilung der Bilder ist zu bedenken, daß sie lediglich eine Vorstellung von der geometrischen Oberflächengestaltung vermitteln. Ob beispielsweise eine geglänzte Oberfläche von einem Oxydfilm bedeckt ist, läßt sich nicht entscheiden. Anodenprodukte können mit Sicherheit nur erkannt werden, wenn sie in Form isolierter Kristalle auftreten.

Beim Aluminium wurden auf der polierten Metalloberfläche anodisch Oxydfilme erzeugt, isoliert und untersucht. Auch hier erhält man selbstverständlich keinen Aufschluß, ob die untersuchte Metalloberfläche nackt oder oxydbedeckt war.

Zum Vergleich der Oberflächengüte seien zwei Aufnahmen vorangestellt, die nicht von elektrolytisch geglänzten Metalloberflächen stammen.

Man denkt sich, daß eine Spaltfläche an einem Kristall eine durchlaufende Netzebene darstellt und daher einen hohen Grad von Ebenheit und Glätte besitzt. Abb. 3 zeigt die Spaltfläche eines Zinkeinkristalles. Solche Flächen sind wie erwartet überall da, wo sie nicht durch Deformation während des Spaltvorganges gestört sind, völlig eben und glatt*. Abb. 4 stellt eine natürliche Fläche an einem durch Sublimation erzeugten Zinkkristall dar, die makroskopisch ebenfalls glatt erscheint. Auf dem Bilde erkennt man eine flache Stufung, die wohl durch Vizinalflächen bedingt ist.

Abb. 5 veranschaulicht eine in alkoholischer Phosphorsäure polierte Zinkoberfläche (325 cm³ H_3PO_4, $d = 1{,}71$ + 675 cm³ Alkohol abs., 5—6 mA/cm², Raumtemp.). Die Oberflächengüte entspricht, soweit das Auflösevermögen des Elektronenmikroskopes reicht, durchaus derjenigen der Spaltfläche.

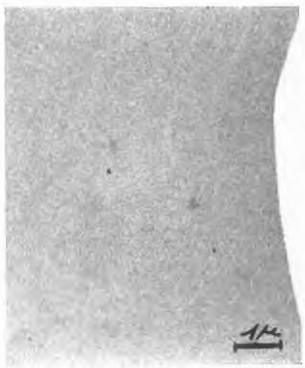


Abb. 3. Zink



Abb. 4. Zink

Weniger gute Resultate liefert die Glänzung des Zinks in konzentrierter Natronlauge (24 % NaOH, 0,4 A/cm², Raumtemp.), Abb. 6. Die Oberfläche erscheint aufgerauht, immerhin nicht so stark, daß die Rauhigkeit im Mikroskop sichtbar würde. Höchst eigenartig sind längliche Erhebungen*, Abb. 7, die bisweilen auftreten. Sie sind auf dem im Polierbad senkrecht stehenden Zinkblech stets abwärts ge-



Abb. 5. Zink



Abb. 6. Zink

* Solche Spaltflächen am Zink zeigen auch makroskopisch einen hohen Glanz und eine erstaunliche Korrosionsbeständigkeit. Der Glanz blieb auch in Laboratoriumsatmosphäre mehrere Monate unverändert erhalten.

[3] Die Aufnahmen stammen aus den Dissertationen der Herren B. BIERI (Zn), H. FLÜCKIGER (Mg), A. GAUGLER (Al), K. LEU (Cu), E. WYLER (Cd). Die beiden letztgenannten wurden unter der Leitung von Prof. FEITKNECHT durchgeführt, dem auch an dieser Stelle für die Überlassung der Bilder gedankt sei.

Vgl. auch F. FEITKNECHT und K. HUBER, Metallurgia italiana (im Druck).

* Im elektronenmikroskopischen Bilde einer Oberfläche nach der Abdruckmethode fällt es oft schwer zu entscheiden, ob Erhöhungen oder Vertiefungen vorliegen. Im vorliegenden Falle wurde wie folgt argumentiert: Auf den fraglichen Erhöhungen erscheint das Bild heller, der Quarzfilm muß also an diesen Stellen dünner gewesen sein. Nun gelangt aber erfahrungsgemäß bei der Aufdampfung von Quarz in die Vertiefungen weniger Material. Der Polystyrolabdruck, der ein Negativ der wirklichen Oberfläche darstellt, muß also an diesen Stellen Vertiefungen aufgewiesen haben, und daher die Metalloberfläche selbst Erhöhungen.

richtet und daher offenbar nicht durch die Struktur des Metalles bedingt.

Die Glänzung von Cadmium in konzentrierter, wässeriger Phosphorsäure (50 % H_3PO_4, 40—50 mA/cm², Raumtemp.) liefert Oberflächen von hohem Glanz, wenn auch die Kristallitgrenzen meist noch sichtbar bleiben. Gelegentlich weist die Oberfläche



Abb. 7. Zink



Abb. 8. Cadmium

aber ähnliche Erhöhungen auf (Abb. 8) wie beim Zink.

Die Tatsache, daß ähnliche morphologische Erscheinungen in zwei Systemen Metall/Elektrolyt auftreten, obschon sowohl Metall wie auch Elektrolyt verschieden sind, weist zweifellos darauf hin, daß der Glänzvorgang selbst für sie maßgebend und in beiden Fällen im Wesen derselbe ist. Im speziellen kann die einheitliche Ausrichtung der genannten Er-

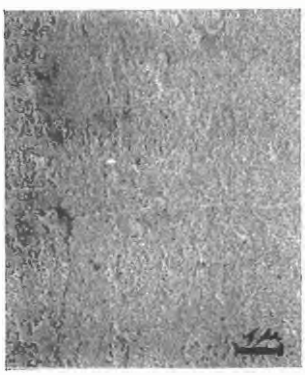


Abb. 9. Kupfer



Abb. 10. Magnesium

hebungen nach unten vielleicht mit einer Strömung im anodischen Flüssigkeitsfilm nach unten, hervorgerufen durch die anodische Metallauflösung und die dadurch bewirkte Erhöhung der Dichte des Elektrolyten, in Zusammenhang gebracht werden.

Kupfer läßt sich ebenfalls in konzentrierter wässeriger Phosphorsäure polieren (50 % H_3PO_4, ca. 100 mA/cm², Raumtemp.) mit derjenigen Fläche, die poliert werden soll, horizontal nach oben. Wenn auch die geglänzten Proben bei mikroskopischer Betrachtung völlig glatt aussehen, so zeigen sie doch auch hier im elektronenmikroskopischen Bild, Abb. 9, eine deutliche Rauhigkeit, die allerdings nicht ganz so stark ist wie die des Zinks nach der Glänzung in Natronlauge.

Noch etwas geringere Rauhigkeit bleibt bei der Glänzung von Magnesium in alkoholischer Phosphorsäure (Bad vgl. bei Zn, 1,5—2 mA/cm², Raumtemp.) zurück, Abb. 10. Allerdings benötigt hier eine gute Polierung infolge der geringen Stromdichte mehrere Stunden. Kräftige Rührung beschleunigt merklich.

Besonders glatte Oberflächen bringt beim Aluminium die Glänzung in einer Mischung von Perchlorsäure und Essigsäureanhydrid hervor (110 cm³ $HClO_4$, $d = 1{,}479$ + 400 cm³ Acetanhydrid, 40 mA/cm², Raumtemp.). Für Reinst-Aluminium läßt sich auch eine Mischung von Perchlorsäure höherer Konzentration (d = 1,71) mit Eisessig verwenden, deren



Abb. 11. Aluminium

Herstellung keine Vorsicht erheischt, Abb. 11. Auf der Aufnahme ist mit Absicht (wie auch z. T. bei den vorigen schon) ein Oberflächenfehler ins Bildfeld gerückt, weil sonst die Scharfeinstellung im Elektronenmikroskop nicht mit Sicherheit gelingt.

Die angeführten Beispiele geben einen Begriff von der recht verschiedenen Oberflächengüte, die das elektrolytische Polieren bei verschiedenen Metallen, aber auch bei der Verwendung verschiedener Elektrolyte erzeugt. Die verbleibenden Unebenheiten sind zuweilen im Elektronenmikroskop nach der Abdruckmethode nicht mehr faßbar, zuweilen reichen sie aber auch bis an die Grenze des Sichtbaren heran.

Wesentlich erscheint die Tatsache, daß die Struktur der geglänzten Oberfläche, insbesondere aber auch stärkere Unebenheiten, die, vom Standpunkte des Zweckes aus beurteilt, als Fehler zu taxieren sind, bei verschiedenen Metallen und Glänzbädern in gleicher Art auftreten. Sie berechtigt, wie die gleichartige Stromspannungskurve, die anodische Glänzung unter einem einheitlichen Blickwinkel zu betrachten.

Diskussion der Stromspannungskurve

Um ein Bild vom Mechanismus der anodischen Glänzung zu gewinnen, wird es zweckmäßig sein, den Verlauf der Stromspannungskurve zu analysieren. Die in der Einleitung gegebene Kurve, Abb. 2, stellt den Idealfall für eine Zelle dar, in der die Anode elektrolytisch poliert wird. Die einzelnen Kurvenabschnitte mögen in vielen Fällen weniger deutlich ausgeprägt sein, der Verlauf im allgemeinen ist aber stets derselbe, jedenfalls tritt immer ein horizontales Kurvenstück oder zum mindesten eine Ausflachung der Kurve ein.

Der Verlauf der Stromstärke mit steigender Klemmenspannung hängt vom Badwiderstand und von den Polarisationserscheinungen an den beiden Elektroden ab. Der Badwiderstand in der Polierzelle bleibt nahezu konstant, und an der Kathode findet lediglich Wasserstoffentwicklung statt unter einer durch das Elektrodenmaterial und den Elektrolyten bestimmten Überspannung. Der charakteristische Verlauf der Stromspannungskurve jedoch wird durch das Verhalten der Anode hervorgerufen. Es ist daher notwendig, auf die anodischen Polarisationserscheinungen einzugehen; die Betrachtung soll sich im wesentlichen auf Metalle, die nur eine Wertigkeitsstufe besitzen oder bei denen doch nur eine zu berücksichtigen ist, beschränken.

Eine Anode, die gemäß der Reaktion $Me \rightarrow Me^{n+} + n \cdot e$ Kationen in die Lösung entsendet, heißt aktiv. Die vorherrschende Auffassung besteht darin, daß dabei die nackte Metalloberfläche mit dem Elektrolyten in Berührung tritt. Allerdings ist zu bedenken, daß ein Metall, z. B. Al oder Fe, das mit der Luft in Berührung stand, durch einen Oxydfilm von 20 bis 40 Å bedeckt ist, der beim Arbeiten der aktiven Anode verschwinden müßte, und aus der Würfelätzung des Aluminiums wurde abgeleitet, daß das Metall auch in wässeriger Lösung von einer mindestens monomolekularen Oxydschicht bedeckt sei.

Bei verschwindend kleiner Stromdichte ist das Potential einer solchen aktiven Elektrode durch die NERNSTsche Formel gegeben*. Bei endlicher Stromdichte aber weicht es davon infolge von Polarisationserscheinungen, die verschiedener Natur sein können, nach der edleren Seite hin ab.

Aktivierungspolarisation: Heute wird wohl ziemlich allgemein angenommen, daß der Übergang eines Teilchens von einer Phase zur anderen, speziell bei Anodenvorgängen die Loslösung eines Kations aus der Elektrodenoberfläche und sein Übergang in die Lösung, Hemmungen unterworfen sei, deren Überwindung einer Aktivierungsenergie bedürfe, wobei die Höhe des Potentialberges durch die angelegte Spannung mitbestimmt werde. Die Durchrechnung führt für nicht zu kleine Stromdichten zu einer Beziehung zwischen Überspannung und Stromdichte der Art $\Delta V = a + b \log i$*.

Bei sehr kleinen Stromdichten, wo auch die Rückreaktion zu berücksichtigen ist, geht die Beziehung über in einen linearen Zusammenhang zwischen Überspannung und Stromdichte, vgl. Abb. 12. Jedenfalls erscheint die Stromdichte-Potentialkurve nie konkav gegen die Spannungsachse zu.

Die Aktivierungspolarisation erlaubt Verschiebungen des Elektrodenpotentials bis zur Größenordnung von einem Volt. Bei edleren Metallen erscheint daher möglich, daß mit zunehmender Stromdichte neben der Auflösung des Anodenmetalles die Entladung von Sauerstoff, die zwar ihrerseits eine erhebliche Aktivierungspolarisation aufweist, ins Spiel tritt. Der Vorgang wäre dann etwa der gleichzeitigen Entladung von Metallion und Wasserstoffion an der Kathode zu vergleichen, wie er z. B. in einer schwefelsauren Zinksulfatlösung auftritt. Die beiden Elektrodenvorgänge verlaufen nebeneinander, aber in einem von der Stromdichte abhängigen Ausmaß.



Abb. 12 (nach LANGE und NAGEL, Z. Elektrochem. **53**, 25 (1949). Reine Aktivierungspolarisation

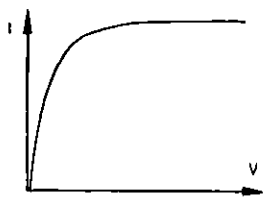


Abb. 13 (nach LANGE und NAGEL, Z. Elektrochem. **53**, 25 (1949). Reine Konzentrationspolarisation

Konzentrationspolarisation: Es wird vorausgesetzt, daß im Gegensatz zur Aktivierungspolarisation die Metalloberfläche ein Potential besitzt, das der NERNSTschen Gleichung gehorcht. Aber infolge des Stoffumsatzes an der Elektrode und den Überführungsverhältnissen im Elektrolyten ist die Konzentration der Ionen in unmittelbarer Umgebung der Elektrode gegen jene des Elektrolytinnern verschoben.

Zwischen kathodischer und anodischer Konzentrationspolarisation besteht ein wesentlicher Unterschied.

Da an der Kathode bei geeigneter Zusammensetzung der Lösung die Konzentration des zunächst abscheidbaren Ions gegen Null absinken kann, d. h. um beliebig viele Zehnerpotenzen, ist die Potentialverschiebung durch die kathodische Konzentrationspolarisation unbegrenzt. Die Stromdichte-Potentialkurve zeigt den in Abb. 13 angegebenen Verlauf. Im

* Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Metallionen nicht zu klein ist und das Metall nicht mit dem Elektrolyten reagiert, wie z. B. Mg oder Al.

* Sogenannte TAFELsche Gleichung. Die Konstante a enthält neben anderen Größen die Aktivierungsenergie.

Bereiche des Grenzstromes nimmt die Stromdichte mit steigender Spannung nicht weiter zu, bis die Abscheidung eines weiteren Ions, also ein neuer Vorgang, möglich wird.

Im Vergleich zur kathodischen Konzentrationspolarisation ist die anodische sehr begrenzt. Selbst bei den leichtest-löslichen Salzen dürfte die Sättigungskonzentration (genauer Aktivität) die Normalkonzentration nur um eine, höchstens aber um zwei Größenordnungen überschreiten, so daß gegenüber dem Normalpotential eine Potentialverschiebung von höchstens einem Zehntelvolt, meist aber von wesentlich weniger möglich ist. Ein Grenzstromgebiet kann daher bei der anodischen Konzentrationspolarisation nicht auftreten und damit auch kein gegen die Spannungsachse zu konkaver Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve. Die anodische Konzentrationspolarisation vermöchte daher auch nur im Falle sehr benachbarter Normalpotentiale dazu zu führen, daß die Abscheidung von Sauerstoff möglich wird. Bei den meisten Metallen hat man nicht damit zu rechnen.

Konzentrationspolarisation und Überspannungserscheinungen sind beide schon zur Erklärung des Vorganges der anodischen Glänzung herangezogen worden. So wurde beispielsweise angenommen, in den Vertiefungen der ursprünglichen Metalloberfläche steige die Konzentration durch die anodische Auflösung stärker an als über Erhebungen, weil die Diffusion den Konzentrationsausgleich zum Elektrolytinnern weniger leicht erzielt. Durch die Konzentrationsunterschiede sollten die Erhebungen ein unedleres Potential als die Vertiefungen erhalten und daher rascher gelöst werden. Überspannungserscheinungen sollten bewirken, daß zwar Erhebungen als Stellen höherer Stromdichte stärker abgetragen werden, daß aber auch in den Vertiefungen noch eine Metallauflösung stattfindet; dies würde erklären, daß auf einer Metalloberfläche auch vertiefte Stellen noch geglänzt werden.

Es läßt sich nicht bestreiten, daß die genannten Effekte an geglänzten Anoden auftreten können, indem verschiedene Arten der Elektrodenpolarisation gleichzeitig vorkommen. Doch genügen weder Konzentrationspolarisation noch Aktivierungspolarisation, um den Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve zu erklären, und sie dürfen daher auch nicht als entscheidend für den Glänzvorgang angesehen werden.

Wie erwähnt, ist die anodische Konzentrationspolarisation begrenzt. Entsteht durch die Auflösung an der Anode eine Konzentration an Kationen, die, multipliziert mit der Konzentration eines der vorhandenen Anionen, das Löslichkeitsprodukt eines Salzes oder Hydroxydes bzw. Oxydes erreicht, so bedeckt sich die Anode mit einem Niederschlag, sie wird zur Elektrode zweiter Art. Ihr Potential bei schwachen Strömen ist wiederum durch Anionenkonzentration und Löslichkeitsprodukt nach der NERNSTschen Formel gegeben, während bei höheren Strömen hier ebenfalls Konzentrationspolarisation und Aktivierungspolarisation dazukommen werden. Beispiele solcher Elektroden, die auch aktiv genannt werden sollen, sind $Pb/PbSO_4$, H_2SO_4 und Zn/ZnO, NaOH.

Wie hoch die Stromdichte ist, die eine solche Elektrode aushält, ohne daß an ihr grundsätzlich neue Reaktionen eintreten, hängt in erster Linie von der Ausbildung des anodischen Niederschlages ab. Ist dieser locker, so darf die Stromdichte erhebliche Werte annehmen. Entsteht jedoch eine festhaftende, dichte Deckschicht, so verändert sich mit verschwindender, freier Metalloberfläche das Verhalten der Elektrode. Sie wird passiv.

Zwei Punkte dürfen hier nicht übergangen werden. Die Deckschichten bestehen in vielen Fällen aus Oxyd, auch dann, wenn das Oxyd nicht die schwerstlösliche Verbindung des Metallkations in dem betreffenden Elektrolyten darstellt. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, daß nicht nur Metallkationen und Anionen am Stromtransport teilnehmen, sondern auch die Ionen des Wassers, also H^+ und OH^-. Infolgedessen steigt nicht nur die Salzkonzentration in der Umgebung der Anode, sondern der Elektrolyt wird auch, solange keine Sauerstoffentwicklung stattfindet, alkalischer, was die Oxydbildung begünstigen würde.

Ferner ist im Vorangehenden vorausgesetzt worden, daß die Bildung der Deckschicht durch Abscheidung aus der Lösung erfolge, was in vielen Fällen auch zutreffen mag (z. B. $PbSO_4$ an Pb in H_2SO_4). Umgekehrt ist aber wenigstens für oxydische Deckschichten wahrscheinlich, daß ihr Wachstum als Fest-Fest-Reaktion verläuft (vgl. den nächsten Abschnitt). Nun ist aber die Vorstellung, daß Bildungsvorgang und Wachstumsvorgang für ein und dieselbe Schicht grundverschieden sein sollten, sehr unbehaglich. Man fragt sich daher, ob die Bildung der Schicht nicht durch direkte Oxydation des Anodenmetalls möglich wäre, wobei vielleicht eine auch im aktiven Zustand vorhandene Sauerstoffbelegung (vgl. vorn) die Schichtbildung erleichtern würde, etwa in dem Sinne, daß bei geringerer Stromdichte diese Sauerstoffbelegung das aktive In-Lösung-Gehen des Metalles erlaubte, bei stärkerer aber anzuwachsen begänne und zur Bildung einer wirksamen Deckschicht führte.

Deckschichtpolarisation: Die Abscheidung einer dichten Deckschicht hat zur Folge, daß der Strom nicht mehr direkt vom Metall in den Elektrolyten übertritt, sondern dazwischen die Deckschicht durchfließen muß. Die dadurch verursachte Potentialverschiebung wird gelegentlich als Widerstandspola-

risation bezeichnet, doch trifft diese Bezeichnung das Wesentliche der Sache nicht.

Die Auswirkungen der Deckschicht sind reichlich komplex. An der Stromleitung in der Schicht können sowohl Ionen wie Elektronen beteiligt sein. Oft ist die Schicht Halbleiter und weist Gleichrichtereigenschaften auf und stellt daher keinen einfachen OHMschen Widerstand dar. Ferner treten anstelle der Grenzfälle Metall/Elektrolyt zwei neue Grenzflächen, nämlich Metall/Schicht und Schicht/Elektrolyt, an denen wiederum Übergangsreaktionen, die einer Aktivierungsenergie bedürfen, stattfinden können. Endlich hat man bei solchen Schichten mit elektrischen Durchschlägen und rein chemischen Umwandlungs- und Abbauvorgängen zu rechnen. Ein Beispiel wird im nächsten Abschnitt ausführlicher erläutert.

In elektrischer Hinsicht kann sich daher eine Deckschicht verschiedenartig auswirken. Findet ausschließlich Ionenleitung statt, so wächst die Schicht, bis die an ihr liegende Feldstärke die Ionenwanderung nicht mehr erzwingt; die Elektrode wird zur Sperrelektrode.

Ist die Möglichkeit der Elektronenleitung gegeben, so sinkt zwar die Stromdichte im Augenblicke der Schichtbildung auch ab, steigt aber wieder an, sobald die Abscheidungsspannung für Sauerstoff (einschließlich der am Material der Deckschicht benötigten Überspannung) erreicht ist.

Stromleitung im passiven Gebiet, d. h. durch die von einer Deckschicht umgebene Anode, scheint ohne Sauerstoffentwicklung auch dann möglich zu sein, wenn während des Aufbaues der Schicht gleichzeitig von der Elektrolytseite her ein Abbau erfolgt und Aufbau und Abbau gleich rasch vor sich gehen, wenn somit die Dicke der wirksamen Schicht einem stationären Zustand entspricht.

Die Deckschichtpolarisation ist daher offenbar imstande, denjenigen Verlauf der Stromspannungskurve hervorzubringen, der für die anodische Glänzung charakteristisch ist. Anodische Passivierung, also Deckschichtpolarisation führt nicht notwendig zur elektrolytischen Polierung, aber nach dem Verlaufe der Stromspannungskurve beruht die elektrolytische Polierung stets auf einer wenn auch unvollkommenen anodischen Passivierung, die durch die Entstehung einer Deckschicht bedingt ist.

In vielen Fällen entsteht während des Polierens vor der Anodenoberfläche ein viskoser oder gallertiger Film aus den anodischen Reaktionsprodukten. Zur Erklärung der Glänzung wurde dieser Film aufgefaßt als ein der Anode vorgeschalteter Widerstand und zwar sollte der Film dicker sein und daher einen höhern Widerstand darbieten über Vertiefungen der Oberfläche, und dadurch eine stärkere Abtragung der Erhebungen verursachen. Ein der Anode vorgeschalteter Widerstand allein kann aber wiederum nicht das Zustandekommen der Stromdichte-Potentialkurve erklären. Wenn der viskose Film tatsächlich wesentlich ist, dann vor allem offenbar dadurch, daß er die Bedingungen für den Eintritt der Passivierung schafft, vielleicht auch, indem er den Abbau der Deckschicht, die für die Passivierung maßgebend ist, regelt.

Ein Beispiel: die Glänzung von Zink in Natronlauge

Zum Verständnis des Glänzmechanismus scheint es zweckmäßig, ein gegebenes System Metall/Glänzelektrolyt nicht nur unter den Glänzbedingungen (Badkonzentration, elektrische Bedingungen) zu untersuchen, sondern auf breiterer Grundlage. Als Beispiel eignet sich die Glänzung von Zink in konzentrierter Alkalihydroxydlösung nach VERNON und STROUD[4]. Die Polierung, die hier erreicht wird, ist zwar nicht gerade sehr gut, wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten, dagegen erhält man in diesem Falle eine besonders typische Stromspannungskurve.

Das Verfahren arbeitet mit etwa sechsnormaler Lauge. Im folgenden betrachten wir zunächst das Verhalten des Zinks in einnormaler Natronlauge und untersuchen sodann, wie es sich mit steigender Badkonzentration ändert.

Bei niedrigen Badspannungen geht das Zink aktiv in Lösung, und die Stromdichte steigt mit der Spannung steil an. Bei einer bestimmten Spannung, die um so höher ist, je rascher die Spannung erhöht wird, fällt plötzlich, im Verlaufe von wenigen Sekunden, die Stromdichte ab[5]. Gleichzeitig steigt die Badspannung in einem von der Dimensionierung des Potentiometers abhängigen Maß an. Unmittelbar nach dem Abfall der Stromdichte scheint das Anodenmetall noch blank zu sein. Nach einigen Minuten bedeckt es sich mit einer Schicht von Zinkoxyd, die dank eines Zinküberschusses eine dunkle Färbung aufweist[6]. Weitere Steigerung der Badspannung ruft Sauerstoffentwicklung hervor. Man erhält somit eine ähnliche Stromspannungskurve wie bei der anodischen Glänzung, aber die Anode wird im entsprechenden Abschnitt der Stromspannungskurve nicht geglänzt, sondern von einer sichtbaren Deckschicht überzogen.

Den Passivierungssprung, der im eben geschilderten Versuch im Abfallen der Stromdichte zutage trat, beobachtet man auch, wenn man die Zinkanode bei konstanter, nicht zu kleiner Stromdichte längere

[4] W. J. H. VERNON und E. G. STROUD, Nature **143**, 477 (1938).
[5] Vgl. K. HUBER, Helv. Chim. Acta **26**, 1037, 1253 (1943).
[6] K. HUBER, Helv. Chim. Acta **27**, 1443 (1944).

Zeit mit Strom belastet[7]. Auch hier tritt die Passivierung, erkennbar am Hinaufschnellen der Spannung, ziemlich plötzlich, im Verlaufe weniger Sekunden, ein*.

Um festzustellen, ob im Augenblicke des Passivierungssprunges auf der Anode eine Deckschicht entsteht, können neben elektronenmikroskopischen Untersuchungen auch Widerstandsmessungen während der Formierung herangezogen werden. Es liegt nahe, hiefür eine Schaltung zu verwenden, die erlaubt, dem Formierungsgleichstrom einen geringen Wechselstrom (etwa 1 %) zu überlagern und diesen getrennt zu messen.

Die angewandte Schaltung geht aus Abb. 14 hervor. Die Mischröhre diente gleichzeitig zur Stabilisierung des Formierungsstromes, da ihr Widerstand groß gegen den Zellenwiderstand war. Die Anlage wurde unter Ersetzen der Elektrolysierzelle mit Festwiderständen geeicht.

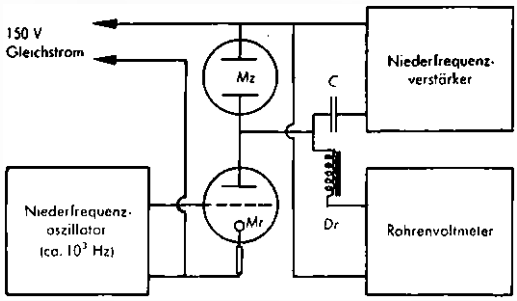


Abb. 14. Blockschema der Anlage zur Widerstandsmessung während der Elektrolyse
Mz: Meßzelle, *Mr*: Mischröhre

Die Methode geht von der Voraussetzung aus, daß in der Zelle keine Kapazitäten sich geltend machen, was sicher nicht korrekt ist, indem die Deckschicht natürlich eine solche darstellt. Immerhin müßte die Kapazität schon sehr groß sein, damit die Widerstandsmessung merklich verfälscht würde. Auf jeden Fall dürfen Messungen nach dieser Schaltung sozusagen als «Indikator» für das Entstehen einer Deckschicht gewertet werden. Überdies könnte der wahre Widerstand nur größer sein als der gemessene. (Eine Zerlegung wäre möglich vermittels Messungen bei verschiedenen Frequenzen; solche Messungen wurden begonnen, mußten aber aus äußeren Gründen vorläufig abgebrochen werden.)

Das Ergebnis eines Versuches mit einer anodischen Stromdichte von 20 mA/cm² unter Verwendung einer Zinkkathode ist in Abb. 15 dargestellt. Vor der Passivierung, die hier nach 16 Minuten eintrat, blieben Klemmenspannung und Zellenwiderstand nahezu konstant. Im Augenblick der Passivierung nimmt nicht nur die Klemmenspannung, sondern auch der Zellenwiderstand zu. Da Kathode und Bad praktisch unverändert bleiben, rührt die Widerstandszunahme ausschließlich von einer Veränderung der Anode her. Wie erwähnt, ist eine von Auge sichtbare Schicht jetzt noch nicht vorhanden. Unterbricht man aber beim ersten Maximum den Strom, so kann man eine strukturlose Schicht von Zinkoxyd isolieren, deren Dicke nach der Durchstrahlbarkeit im Elektronenmikroskop auf 100 bis 200 Å zu schätzen ist, und in

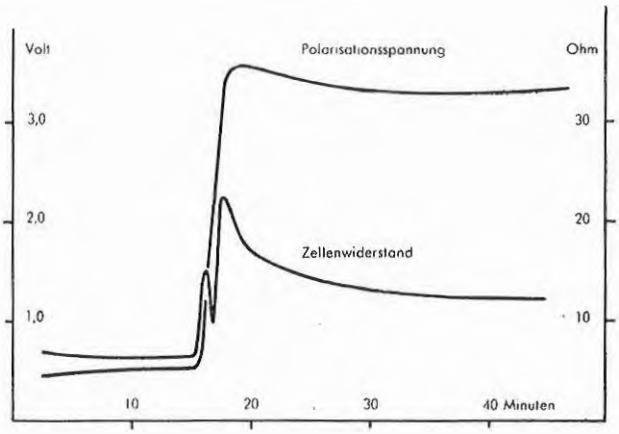


Abb. 15. Änderung des Zellenwiderstandes und der Polarisationsspannung (Klemmenspannung minus $Ri \cdot I$) am Passivierungssprung, bei konstant gehaltener Stromdichte

welcher das Oxydgitter nach dem Gitter des Zink-Muttermetalls geordnet ist. Um die Zeit des zweiten Maximums hat die Schicht schon eine Dicke von rund 1000 Å, eine große Anzahl gleichartiger Poren ist zu beobachten, und neben dem geordneten Zinkoxyd tritt ungeordnetes Material in Form kleinster Oxydkriställchen auf. Nach dem zweiten Maximum wächst die Dicke der Schicht langsam an, bis sie nach einigen Stunden einen Gleichgewichtswert von einigen μ erreicht. Die Poren durchsetzen die Schicht in Form gerader paralleler Kanäle. Orientierungseffekte der Oxydkristallite sind nicht mehr festzustellen.

Soweit das experimentelle Material. Folgende Deutung sei als Arbeitshypothese vorgeschlagen: Im Augenblicke der Passivierung entsteht auf dem Metall eine dichte Oxydschicht von rund 100 Å Dicke. Wie sie entsteht, ist vorderhand nicht klar; die Orientierung des Gitters scheint immerhin anzudeuten, daß sie sich durch direkte Oxydation des Metalles bildet. Die Schicht verhindert das weitere aktive In-Lösung-Gehen des Metalls und bewirkt den beobachteten Widerstandsanstieg. Hat die Schicht eine bestimmte Dicke erreicht, so setzen elektrische

* Die Passivierungszeiten folgen übrigens ziemlich genau dem Flächenbedeckungsgesetz von W. J. MÜLLER[8], das man, obschon man seiner Ableitung nicht unbedingt zustimmen möchte, recht oft in guter Näherung erfüllt findet.

[7] B. BIERI, Diss. Bern 1949; K. HUBER und B. BIERI, Helv. Physica Acta **21**, 375 (1948).

[8] W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Berlin 1933.

Durchschläge ein, die den Abfall des Widerstandes nach dem ersten Maximum verursachen*.

Von den Fußpunkten der Durchschläge wächst die Schicht alsbald von neuem, bis wiederum Durchschläge eintreten, und das gleiche Spiel wiederholt sich fortwährend. Dadurch nimmt die Dicke der Schicht zu, der Widerstand geht dem zweiten Maximum entgegen.

Die Gitterdimensionen von Zinkmetall und -oxyd sind nicht sehr ähnlich. Gelangt daher das pseudomorph aufgewachsene Oxyd mit zunehmender Schichtdicke in größeren Abstand vom Muttermetall, so zerfällt es in ein Haufwerk kleinster Kristallite. Dickere Oxydschichten sind daher nicht mehr völlig geordnet, ja, bei länger andauerndem Wachstum überwiegt der ungeordnete Anteil bei weitem.

Mit zunehmender Schichtdicke beginnt aber noch ein anderer Vorgang merklich zu werden, nämlich der rein chemische Abbau der Schicht durch die Natronlauge unter Zinkatbildung. Er erfolgt offenbar nicht nur von der Schichtoberfläche, sondern namentlich auch von den Poren her. Daher fällt der Schichtwiderstand von neuem nach dem zweiten Maximum.

In dickeren porösen Schichten übernimmt der in die Poren eingedrungene Elektrolyt die Stromleitung. Dies folgt daraus, daß nach dem zweiten Maximum der Widerstand der Schicht nicht mehr ansteigt, obschon die Schichtdicke weiter anwächst. Es folgt aber auch aus der Absolutgröße des Widerstandes; während die elektrolytdurchtränkte Schicht nur einen Widerstand von wenigen Ohm darstellt, mißt man an der trockenen Schicht in der Kette Muttermetall / Oxydschicht / Quecksilber (welches in die Poren nicht eindringt) bei 2 Volt Brückenspannung Widerstände in der Größenordnung von 10 bzw. 100 Kiloohm, je nachdem das Zink die negative bzw. positive Elektrode darstellt.

Die Oxydschicht, die sich in einnormaler Natronlauge in längerer Zeit entwickelt, besteht demnach aus zwei Anteilen:

1. Einer kompakten, orientiert aufgewachsenen Grundoxydschicht von rund 100 Å Dicke. Sie ist für das elektrische Verhalten der entscheidende Teil der Schicht. In ihr spielen sich die Durchschläge ab, an ihr findet das Wachstum der Schicht statt.
2. Einer porösen Außenschicht, die eine Dicke von einigen μ erreichen kann. Sie nimmt am elektrischen Geschehen kaum mehr teil und unterliegt nur noch rein chemischen Abbauvorgängen. Erst wenn diese poröse Außenschicht entstanden ist, erkennt man von bloßem Auge eine Veränderung auf der Elektrodenoberfläche.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf einnormale Natronlauge. Geht man zu Bädern höherer Konzentration über, so bleibt die Stromspannungskurve grundsätzlich gleich, nur daß zwischen dem aktiven Anstieg und dem zweiten, mit Sauerstoffentwicklung verbundenen, passiven Anstieg die Stromdichte nicht mehr auf so kleine Werte zurückfällt. In viernormaler Natronlauge bildet sich, wenn das Bad nicht gerührt wird, wiederum eine sichtbare Schicht aus; im gerührten Bad dagegen bleibt eine sichtbare Schicht aus. In sechsnormaler Natronlauge endlich ist von einer sichtbaren Schicht nichts mehr zu bemerken.

Im Sinne der früheren Ausführungen sind diese Veränderungen wie folgt zu verstehen: die Grundoxydschicht, die das elektrische Verhalten der Zinkanode regelt, ist stets vorhanden. Der Abbau der porösen Schicht erfolgt aber um so rascher, je höher die Badkonzentration und je stärker die Badbewegung. Weiteren experimentellen Arbeiten bleibt vorbehalten abzuklären, wie weit der beschleunigte Abbau in die Folge von Vorgängen bei der Bildung der Schicht eingreift. Beispielsweise kann gefragt werden, ob das Entwicklungsstadium, das durch das Einsetzen der elektrischen Durchschläge gekennzeichnet ist, durch den Abbau schon beeinträchtigt werde*.

Nun erfährt offenbar die Deckschicht über vorspringenden Teilen der Metalloberfäche eine raschere Auflösung. Ob dies durch verstärkte Bespülung, durch günstigere Diffusionsverhältnisse, durch entstehende Risse in der Schicht über konvexen Oberflächen, durch ungleichmäßige Verteilung der elektrischen Durchschläge oder durch weitere, in ihrem

* Daß die elektrischen Durchschläge nicht sofort einsetzen, steht in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß die Durchbruchsfeldstärke mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

Im ähnlichen Falle des Aluminiums[9] läßt sich übrigens das verzögerte Einsetzen der Durchschläge bei der Schichtbildung leicht nachweisen, indem man an den Formierungsstromkreis mit Hilfe eines Transformators einen Niederfrequenzverstärker mit Lautsprecherausgang ankoppelt. Man hört dann kurze Zeit nach dem Einschalten des Formierungsstromes ein stark anschwellendes Rauschen, das mit der Zeit wieder schwächer wird. Ersetzt man die sich passivierende Anode durch eine, die aktiv bleibt, so tritt in derselben Versuchsanordnung das Rauschen nicht auf.

[9] A. GAUGLER, Diss. Bern 1948.

* Einen Hinweis gibt Abb. 16. Es handelt sich um einen Polystyrol-Quarz-Abdruck einer Aluminiumprobe, die in einer Mischung von Perchlorsäure / Acetanhydrid poliert worden war und nach dem Polieren eine Oxydschicht, die Interferenzfarben erzeugte, aufwies. Das Bild erweckt den Eindruck einer von Poren durchsetzten Schicht und erinnert ausgesprochen an die Anfangsstadien der Schichtbildung auf Aluminium in Oxalsäure, Schwefelsäure und ähnliche Elektrolyten. Man wäre daher auch hier geneigt, die Poren auf elektrische Durchschläge zurückzuführen.



Abb. 16. Aluminium

Wesen noch nicht erkannte Vorgänge verursacht wird, bedarf ebenfalls weiterer Abklärung. An dieser Stelle könnte auch die erwähnte viskose Schicht von Bedeutung werden.

Einebnung und Glänzung kommen dann dadurch zustande, daß der rascheren Auflösung zur Aufrechterhaltung der stationären Schichtdicke eine raschere Nachbildung der Schicht und somit ein rascherer Metallverbrauch entspricht.

Die in diesem Abschnitt geschilderten Überlegungen betreffen in erster Linie das System Zink/Natronlauge. Bei den bestehenden morphologischen wie elektrochemischen Analogien zwischen diesem System und anderen, die anodische Glänzung zulassen, wäre es nicht verständlich, wenn der Poliermechanismus bei jenen anders verlaufen sollte.

Das für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen dieser Mitteilung benutzte Instrument (*Trüb-Täuber*) stand dank der Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes zur Verfügung.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Prof. Dr. H. PALLMANN, Schulratspräsident ETH, und G. COLONNETTI, Rom, wurden zu korrespondierenden Mitgliedern der Französischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Die «Royal Photography Society of Great Britain» hat Prof. Dr. J. EGGERT, Direktor des Photographischen Institutes an der ETH, für seine grundlegenden Arbeiten über die Theorie und die Quantenausbeute bei der Entstehung des latenten Bildes sowie für seine Untersuchungen über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf photographische Schichten und für die Ausarbeitung von Methoden zur Standardisierung der photographischen Empfindlichkeit und Körnigkeit ihre «Progress Medal» für das Jahr 1949 verliehen.

Schweizerischer Schulrat

Der Bundesrat hat für den Rest der bis Ende Februar 1952 laufenden Amtsdauer als Mitglied des Schweizerischen Schulrates gewählt: Nationalrat Dr. oec. publ. W. SPÜHLER, Stadtrat in Zürich, anstelle des verstorbenen Dr. LÜCHINGER.

Lehrauftrag

Der Regierungsrat von Basel-Stadt hat beschlossen, P.-D. Dr. H. KUHN einen Lehrauftrag für das Gebiet «Anwendung der Quantentheorie auf chemische Probleme» an der Universität zu erteilen.

Ing. J. BEGLINGER †

Am 19. Februar 1950 verstarb plötzlich und unerwartet Ing. J. BEGLINGER, Vizedirektor der Fa. J. R. Geigy AG., Basel, im 52. Lebensjahr. Der Verstorbene hatte sich um den technischen Ausbau des Werkes große Verdienste erworben.

Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken

Am 18. Februar 1950 hat die Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT) in Rheinfelden ihre ordentliche Generalversammlung abgehalten. Aus dem Geschäftsbericht des scheidenden Präsidenten E. TANNER, Basel, ist erwähnenswert, daß die VCT bei der endgültigen Fassung des Lehrlingsreglementes für Laboranten mit dem einzigen von ihr erhobenen Einwand durchgedrungen ist. Es betrifft dies den beanstandeten Passus, daß zur Ausbildung von Laboranten «der in der Regel akademisch gebildete Leiter des Laboratoriums» zuständig ist. Die auf Vorschlag der VCT abgeänderte endgültige Fassung spricht vom «Leiter des Laboratoriums», was auch der Praxis entspricht, da sonst die vielen Technikums-Chemiker, welche Laboranten ausbilden, Ausnahmen von der Regel hätten bleiben müssen. Die bisherige Geschäftsführung des Vorstandes wurde einstimmig genehmigt.

Nach der Neubesetzung der im Vorstand entstandenen Lücken (Präsident: F. BARFUSS, Basel, St. Gallerring 91), gab Herr BURRI, Kassier des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, einen vielbeachteten Überblick über den Entwurf des Schweizerischen Chemiker-Verbandes betreffend die beabsichtigte Gründung von Chemiker-Kammern. In der anschließenden regen Diskussion ergaben sich die Richtlinien für die Geschäftsführung des Vorstandes.

Mit einem in die Zukunft weisenden Schlußwort wurde die interessante Tagung beendet.

Chemisches Zentralblatt

Ab 1. Januar 1950 erscheint wieder nur ein Chemisches Zentralblatt in der alten traditionellen Form. Es wird im Auftrage der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen und der Gesellschaft Deutscher Chemiker von Prof. Dr. M. PFLÜCKE herausgegeben.

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

Neue Mitglieder

Ardizio Pierre, dipl. chem., rue de St-Jean 21, Genève
Baumgartner Armin Dr., Gotthelfstr. 90, Basel
Blindenbacher Fritz Dr., Murbacherstr. 18, Basel
Boßhardt Alfred Dr., Wettsteinallee 109, Basel
Dennler Charles, stud. chem., Mooseggstr., Langnau i. E.
Dettwiler Elisabeth, stud. chem., Jubiläumstr. 88, Bern
Edinger Werner, dipl. chem., Rüchligweg, Aarau
Escher F., cand. chem., Kantonsstraße, Visp VS
Felder Bruno, stud. chem., Barfüßerstr. 4, Solothurn
Frey-Brugisser Karl Dr., Rebgasse 30, Binningen
Grunder Hans, dipl. Ing.-Chem., Neugasse 56, Zürich 5
Hirt Rudolf Dr., Elfenaustr. 52, Muri BE
Hofer Bruno, cand. chem., Schönaustr. 24, Neuewelt BL
Hoffmann Karl Dr., Allschwilerweg 53, Binningen
Huber Jean-Pierre, stud. chem., Technikumstr. 9, Burgdorf
Isler Otto Dr., Riehenstr. 57, Basel
Kaul-Jucker Hermann Dr., Gundeldingerstr. 393, Basel
Keller-Buser Rudolf Dr., Herbstgasse 3, Basel
Lienhard Paul, stud. chem., Murgenthalstr. 44 a, Langenthal
Mariani Renato, stud. chem., Neuhofweg 11, Burgdorf
Martin Henry Dr., Oberwilerstr. 64, Basel
Meyer Verena, stud. chem., Egginannstr. 43, Bern
Petitpierre Jean, stud. chem., rue du Cropt, Bex
Reber Ernst, stud. chem., Obergrundstr. 89, Luzern
Reinmann Rudolf Dr., Frikartweg 26, Bern
Rittmeyer Hans Dr., Erlen TG
Schmid Fritz, dipl. chem., Hallerstr. 54, Bern
Schönmann Paul Dr., Hebelstr. 78, Basel
Schweizer August, dipl. chem., Hohwartstr. 7, Muttenz
Stöhr Georges, dipl. Ing., Freiestr. 93, Zürich 7
Stoll Willy Gerhard Dr., Dammerkirchstr. 46, Basel
Studach Urs, stud. chem., Nordstr. 2, Chur
Thomann Rudolf Dr., Drosselstr. 29, Basel
Tobler Richard E., stud. phil., Schulhausstr. 20, Zürich
Torricelli Alfred, Wildermettweg 25, Bern
Trefzer Paul, Richenring 10, Basel
Valko André, stud. chem., Rothrist
Wederich Bruno, stud. chem., Lyßachstr. 34, Burgdorf
Wegmüller Hans, stud. chem., Dorf, Roggwil BE
Zimmerli Heinz, stud. chem., Langenthalstr. 73, Lotzwil
Zwicky Caspar Dr., Cilanderstr. 16, Herisau

Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizer Verein der Chemiker-Coloristen

Sitzung vom 10. Dezember 1949 in Zürich

J. MÜLLER (Krefeld), Grundlagenforschung und Praxis im Bereich der Küpenfarben

Der Vortragende berichtete über seine umfangreichen chemisch-koloristischen Arbeiten, wie sie sich im Zusammenhang mit seiner beruflichen Tätigkeit bei der IG-Farbenindustrie in Ludwigshafen ergaben. Aus der ursprünglich auf die Prüfung neuer Küpenfarbstoffe beschränkten Aufgabenstellung entwickelte sich ein umfangreiches Aufgabengebiet mit Schnittlinien der verschiedensten Interessen und Arbeitsgebiete. Physikalische und chemische Untersuchungsmethoden hatten zu neuen Erkenntnissen über die Eigenschaften der Küpenfarbstoffe geführt, so daß Anfragen aus der Praxis und speziell aus Exportländern des Fernen Ostens in ganz anderer Weise begegnet werden konnte, als es bei rein koloristischer Betrachtungsweise möglich gewesen wäre. Einerseits das Prinzip dieser Wechselbeziehungen darzulegen und zum anderen eine kurz gefaßte Übersicht über die wichtigsten Arbeitsergebnisse als solche zu geben, war das eigentliche Ziel des Vortrages.

Die Arbeiten waren in Gang gekommen durch eine Anfrage der japanischen Vertretung der IG über die Höchstlöslichkeit der Indanthrenfarbstoffe und ihren Mindestverbrauch an Natronlauge und Hydrosulfit. Anders als bei substantiven Farbstoffen, ergaben sich hier zahlreiche Komplikationen, deren Ausmaß mit wachsender Konzentration anstieg. Es handelte sich dabei ebenso um physikalische wie auch um chemische Veränderungen:

Kristallisationsvorgänge, Überreduktion,
Verseifungserscheinungen, Überoxydation,
Dehalogenierung, Enol-Keto-Umlagerung.

Am meisten bekanntgeworden sind Kristallisationserscheinungen bei den Natrium-Leukoverbindungen des Indanthrons und seiner Derivate. Von besonderer praktischer Bedeutung sind sie deshalb, weil sie sich auch in niedrigen Konzentrationen vollziehen, etwa 5—10 g des gewöhnlichen Pulvers. Fördernd auf die Kristallisation wirken: Erhöhung der Natronlaugekonzentration, an Farbstoff selbst sowie Höherzüchtung der Reinheit. Sehr wichtig ist der Einfluß der Temperatur, da von 60 °C über 50 °C zu 40 °C die Kristallisationstendenz enorm verstärkt wird. Wird der Grundkörper, das Indanthrenblau RSN (Indanthron) mit seinem Dichlorderivat, dem Indanthrenblau BC, gemischt, so wird mit steigendem Gehalt an Indanthrenblau BC die Lösungskonstanz, das ist die Widerstandsfähigkeit gegen das Auskristallisieren aus der Küpe, erhöht. Bei dem Mischungsverhältnis 1 : 1 wird ein ausgesprochenes Optimum erzielt.

Zunehmende Reinigung des Indanthrenblau RSN hatte in den Jahren 1930—1933 zu Schwierigkeiten bei der Anwendung geführt, so daß unter Ausnutzung der Mischungswirkung das Indanthrenblau RSN 1934 herausgebracht wurde. Das alte Indanthrenblau RSN und Indanthrenblau RSN 1934 kristallisieren als Leukoverbindung ganz verschieden; ersteres in langen Nadeln, letzteres in Blättchen.

Oberflächenaktive Stoffe, wie Türkischrotöl, Nekal BX, Igepon T und andere, verstärken die Kristallisationsneigung.

Wenn von Verseifung die Rede ist, handelt es sich fast durchweg um Abspaltung einer Benzoylgruppe. Es konnte nachgewiesen werden, daß der Rest der Benzoesäure viel leichter dieser Reaktion zugänglich ist als beispielsweise die Anthrachinon-β-carbonsäure, Benzacridoncarbonsäure u. a.

Die Verseifungsempfindlichkeit der Benzoesäurereste ist im übrigen noch abhängig von der Stellung im Anthrachinonkern. Die Verseifung erfolgt in 1,5-Stellung leichter als in 1,4-Anordnung.

Die wichtigste chemische Veränderung, mit der man in der koloristischen Praxis und hier wiederum vor allem in der Indanthrenblaugruppe zu rechnen hat, ist die Überreduktion, die bei chlor- und bromhaltigen Indanthrenblaufarbstoffen noch mit dem Vorgang der Dehalogenierung gekoppelt ist. Unter Überreduktion im engeren Sinne des Wortes wird dabei die mehr oder weniger vollständige Reduktion des Anthrachinonkerns über die Stufe des Anthrahydrochinons hinaus bis zum Anthron verstanden. An rein chemischen Arbeiten, die eine vollständige Aufklärung hinsichtlich der konstitutionellen Zusammenhänge brachten, sei im besonderen auf die Arbeiten von Dr. MAX A. KUNZ und Dr. SCHLICHTING, Ludwigshafen, verwiesen. Die Arbeiten des Vortragenden, die die koloristischen Gegebenheiten in erster Linie berücksichtigten — unter Einbeziehung der Messung der Wasserstoffaufnahme (titrimetrische Ermittlung des Hydrosulfitverbrauchs) —, stehen mit den Befunden von Dr. KUNZ in schöner Übereinstimmung. Was die Faktoren angeht, die die Überreduktion und Dehalogenierung beeinflussen, so ist nach der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit zu nennen: Temperaturerhöhung, Steigerung der Natronlauge- und Hydrosulfitkonzentration, sowie im entgegengesetzten Sinne die Erscheinungen beeinflussend: Erhöhung der Reinheit. Ihre Grenze fanden alle diese chemischen Veränderungen in der Kristallisationsneigung, da auskristallisierte Anteile des Farbstoffes sich der Einwirkung entziehen. Auf die Förderung der Überreduktion und Dehalogenierung durch Anthrachinon und einfache Anthrachinonderivate kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden. Beim Indanthrenblau RSN gelang es ferner durch starke Erhöhung von Natronlauge- und Hydrosulfitkonzentration, die braune Tetrahydroleukoverbindung in kristallisierter Form zu erhalten. Auch diese Leukoform ist vollständig reoxydabel zum Ausgangsfarbstoff ähnlich wie die normalerweise erhaltene blaue Dihydroleukoverbindung. Die braune Tetrahydroleukostufe ist als Zwischenform zu den eigentlichen Überreduktionsverbindungen zu werten.

Interessante Beziehungen bestehen auch zwischen Korngröße und Reduktionsfähigkeit. So ist es möglich, die Korngröße des auf der Faser eingelagerten Indanthrenblau RSN durch Behandlung unter Druck so zu vergröbern, daß die Chlorechtheit der von Indanthrenblau BC entspricht.

Ausgedehnte Arbeiten waren auch ausgeführt worden über die erstmals am Beispiel Indanthrenoliv T beobachteten Enol-Keto-Umlagerung der Leukoverbindung: sie wurde dann später in besonders eingehender Weise in der Indanthrenblaugruppe studiert. Darüber hinaus wurde gefunden, daß diese Reaktion auch bei zahlreichen anderen Küpenfarbstoffen erfolgt. Bei dem Vorgang als solchem handelt es sich um die Wanderung eines Wasserstoffatoms derart, daß sich die zugehörige Oxyanthronform ausbildet. Die Keto-Leukoverbindung wird daher vielfach auch als Oxanthronform bezeichnet. Charakteristisch für letztere ist die praktisch absolute Oxydationsbeständigkeit, dagegen ist die Befähigung zur Rückumwandlung in die normale Leukoverbindung verschieden stark ausgebildet. Daß die Ketoform gegenüber der Enol-Leuko-Verbindung eine geringere Löslichkeit aufweist, ist begreiflich, da die Anzahl der Oxygruppen im Farbstoffmolekül ja durch die Umlagerung auf die Hälfte verringert wird. Die Reaktion erfolgt in einem durchschnittlich ziemlich engen Laugenbereich, der zwar je nach Neigung zur Hydrolyse bei den Leukoverbindungen der einzelnen Farbstoffe ganz verschieden gelagert sein kann. Als einprägsamer Ausdruck für den erwähnten Bereich wurde der Begriff der Ketozone geschaffen.

E. HERZOG

Schweizerische Medizinisch-Biologische Gesellschaft

Vorträge über Nebennierenrindenhormone, gehalten in Lausanne am 4. September 1949

T. REICHSTEIN, *Chemie der Rindenhormone*
(Vgl. Chimia 4, 21—5 und 47—53, 1950.)

F. VERZAR, *Stoffwechselwirkungen der Nebennierenrindenhormone*

Diese Hormone sind lebenswichtig, denn ihre Abwesenheit führt zum baldigen Tod. Es wurden verschiedene Stoffwechselfunktionen auf ihre Wirkung zurückgeführt, doch ist der Angriffspunkt im Zellstoffwechsel noch nicht aufgeklärt. Es dürfte sich irgendwie um allgemeine Störungen des Zellstoffwechsels handeln.

Eine der primären Funktionen scheint die Regulierung des Elektrolyt- und Wassergleichgewichtes im Blut und in den Geweben zu sein. Bei Tieren, denen die Nebenniere entfernt worden war, war der Natrium-, Kalium- und Chloridionhaushalt in der Weise verändert, daß größere Mengen von Natrium und Chlorid ausgeschieden wurden, während das Kaliumion zurückgehalten wurde. Die Veränderung des Ionengehaltes des Blutes verursacht eine erhöhte Wasserabgabe des Blutes sowohl durch die Nieren als auch in die Gewebe. Es wurde auch vermutet, daß die Permeabilität der Gefäßwände durch die Anwesenheit oder Abwesenheit von Nebennierenrindenhormonen direkt beeinflußt wird. Die Verabreichung großer Mengen von Natriumchlorid, nach welchem die von der Nebenniere befreiten Tiere großes Verlangen haben, gestattet, diese Tiere während längerer Zeit am Leben zu erhalten.

Was die Einwirkung auf den Kohlehydratstoffwechsel anbetrifft, so konnte eine Erhöhung des Glykogengehaltes von Leber und von Muskeln festgestellt werden. Cortin bewirkt wahrscheinlich direkt die Ablagerung des Glykogens. Die Corticosterone haben sowohl hemmende als auch fördernde Wirkung auf den Kohlehydratstoffwechsel. Gegenwärtig im Gange befindliche Studien an Kohlehydratstoffwechselenzymen sind noch nicht abgeschlossen. Durch Zusatz von Corticosteron schaltet Hefe sofort auf Sauerstoffumsatz um, so daß es sich auch im Organismus um Umschaltung von Enzymwirkungen (z. B. Phosphorylierung) handeln könnte.

Auch beim Eiweiß konnte der Angriffspunkt der Nebennierenrindenhormonwirkung nicht gefunden werden, trotzdem auch der Eiweißstoffwechsel nicht unbeeinflußt bleibt. Es liegen Anhaltspunkte dafür vor, daß die Umwandlung von Aminosäuren in Kohlehydrate im Körper durch das Fehlen von Nebennierenrindenhormonen beeinträchtigt wird.

CH. SCHWEIZER

KITTY PONSE, *Fonction sexuelle de la cortico-surrénale*
(Un résumé sera publié dans «Praxis».)

RENÉ S. MACH, *La cortico-surrénale en clinique*

Cet exposé, qui ne peut être complet, traite des faits nouveaux dans le domaine du diagnostic et du traitement des maladies du cortex surrénal. Les troubles du métabolisme du sel et de l'eau sont caractérisés, dans l'insuffisance surrénale, avant tout par la déshydratation extracellulaire. On peut en mesurer l'intensité par la méthode au rhodanate, mais la mesure des protéines sanguines est en général suffisante. L'hyponatrémie, qui résulte d'une excrétion exagérée de sodium, n'est pas un signe constant; elle est souvent masquée par une déper-

dition concomitante d'eau. En dehors des crises, l'hyperkaliémie n'est pas fréquente, elle n'est pas non plus un bon élément de diagnostic. Les épreuves de HARROP, la mise au régime sans sel, et celle de CUTLER, la surcharge en potassium, sont des épreuves dangereuses qui sont abandonnées aujourd'hui. Par contre, le test de l'eau de ROBINSON constitue le meilleur moyen d'étudier l'état de déshydratation de l'ADDISSON. Tous ces troubles du métabolisme de l'eau et des sels sont entièrement corrigés par le désoxycorticostérone. Dans des cas exceptionnels, une surcharge excessive de percorten soluble peut provoquer l'apparition d'une hypokaliémie dont les conséquences sont graves sur la fonction musculaire. Un malade de M., atteint d'un syndrome de WATHERHOUSE, a présenté une hypokaliémie de 130 mg. avec parésie des bras au cours d'un traitement au percorten soluble, associé à du sérum glucosé, lui également facteur d'hypokaliémie.

Les troubles de la glucorégulation sont mis en évidence en clinique par les faits suivants : L'addisonien fait très facilement de l'hypoglycémie à jeun et il est très sensible à l'insuline; un sujet diabétique, qui devient addisonien, améliore son diabète; les injections d'hormones hypophysaires corticotropes, au contraire, exercent une action hyperglycémiante. M. étudie en détail les différents moyens d'examiner en clinique les troubles de la glucorégulation. Il montre que ces troubles sont relativement bien tolérés chez l'addisonien tant qu'il ne jeûne pas; il présente un malade déjà greffé huit fois, qui a toutes les apparences d'une bonne santé et qui, cependant, a toujours présenté une hypoglycémie à jeun et une courbe d'hyperglycémie plate. Une hypoglycémie qui peut être dangereuse est celle que présentent les sujets atteints de maladie de SIMONDS ou panhypopituitarisme. Chez ces malades, le jeûne prolongé est un facteur aggravant. M. raconte l'histoire d'une malade de ce type, décédée en hypoglycémie à 0,35 avec des convulsions, après avoir reçu de la thyroxine, qui aggrave l'hypoglycémie. Cette mort est survenue malgré un traitement au percorten et des injections de sérum glucosé.

L'introduction en médecine de l'hormone hypophysaire corticotrope a permis d'explorer une fonction nouvelle de la surrénale, c'est son action sur l'appareil lymphatique et sur l'hématopoïèse. Avec DUCOMMUN, M. a étudié tout d'abord la valeur de l'hormocorticotrope d'Organon sur le rat; il provoque en deux heures une baisse de 50 % du cholestérol et de l'acide ascorbique. Cet extrait est donc très actif. Injecté à l'homme à la dose de 25 mg., cet extrait provoque une baisse des éosinophiles de plus de 50 % et une agmentation du rapport $\frac{\text{acide urique}}{\text{créatinine}}$ de plus de 50 %. Si ces modifications ne se produisent pas, c'est que la surrénale est malade. Ce test à l'hormone corticotrope permet donc le diagnostic des insuffisances surrénales; il permet aussi de différencier la maladie d'ADDISON des insuffisances du cortex secondaires à une atteinte primaire de l'hypophyse. Dans la maladie de CHARCOT, M. et ses collaborateurs ont trouvé une réponse anormale à l'hormocorticotrope; la chute des éosinophiles est à peu près satisfaisante, mais le rapport $\frac{\text{acide urique}}{\text{créatinine}}$ est à peine modifié.

Un autre test de la fonction surrénale est la réaction de MILON. FERRERO a montré que cette réaction était positive dans tous les cas d'insuffisance du cortex et que, sous l'effet du traitement au percorten, elle redevenait négative. Cette épreuve, qui interroge la présence de tyrosine et d'acide aminé, rendra probablement de grands services dans les états d'insuffisance surrénale fruste. L'étude de l'élimination des 17-stéroïdes et des 11-oxystéroïdes complète les examens qui font le diagnostic des maladies du cortex surrénal.

Dans une deuxième partie de son exposé, M. étudie les hyperfonctions du cortex. Il oppose le syndrome adrénogénital au syndrome de CUSHING. Le premier est dû exclusivement à une tumeur du cortex, le second peut être le résultat d'une tumeur de la surrénale aussi bien que d'une tumeur de l'hypophyse, du thymus et du cerveau. Le premier est le résultat d'un excès des hormones androgènes, le second des hormones dites gluco-protéiques, ou hormones des sucres. Les hormones androgènes du cortex, ou hormones «N» d'ALBRIGHT, sont non seulement responsables du virilisme et de l'hirsutisme, mais d'une densification osseuse, car elles ont une action anabolique sur le métabolisme de l'azote. A l'opposé, les hormones glucoprotéiques, qui sont hyperglycémiantes, exercent une action catabolique sur le métabolisme azoté (la glycogénèse se fait aux dépens des protéines). Cette action catabolique des hormones glucoprotéiques explique l'ostéoporose du syndrome de CUSHING; c'est une maladie de la trame protéique de l'os, due à une formation excessive d'hormone surrénale du groupe II ou hormone des sucres. Dans le syndrome de CUSHING, certains auteurs admettent que les hormones du sel et de l'eau jouent également un rôle et que l'hypertension artérielle est leur œuvre. M. critique cette opinion. Grâce aux travaux de ces dernières années, la compréhension du syndrome de CUSHING, basée sur la physiopathologie des fonctions surrénaliennes, a fait de très grands progrès.

Les effets du traitement par les hormones du cortex sont examinés dans une dernières partie. Deux complications peuvent survenir par les implantations du cortex : l'hypertension avec oedèmes par rétention d'eau et de sel; l'hypertension sèche sans rétention d'eau et de sel. Ces complications sont d'ailleurs sans gravité et ne doivent pas faire éviter l'emploi du percorten en implantations dans tous les cas où ce traitement est indiqué. Il n'a jamais été signalé chez l'homme de néphrosclérose, de rétinopathie ou d'arthrite après des traitements prolongés au percorten. Les lésions (arthrites, myocardie et néphrite) que provoque SELYE par de fortes doses de désoxy-corticostérone et de NaCl chez le rat néphrectomisé, sont du domaine de la pathologie animale. Nous ne pouvons pas transposer chez l'homme ces expériences brutales faites dans des conditions aussi exceptionnelles chez l'animal.

L'introduction en clinique, depuis septembre 1948, de la «cortisone» ou composé E de KENDALL, marque une date importante dans l'étude des hormones surrénales. Son application dans le traitement de la maladie de CHARCOT a non seulement des conséquences thérapeutiques importantes, mais elle nous oblige à revoir totalement les opinions classiques sur le rhumatisme chronique. Il n'est pas une maladie infectieuse, mais peut-être une maladie par carence hormonale. L'action exercée par la cortisone est actuellement difficile à expliquer. En collaboration avec Mlle BRUGGER et les Drs DELLA SANTA et FABRE, M. a eu l'occasion de faire chez dix malades atteints d'arthrite chronique déformante une injection d'hormone corticotrope dans le but d'examiner leurs fonctions surrénaliennes. Chez presque tous l'action sur les douleurs d'une seule injection a été indiscutable; elle a duré de 24 à 48 heures. Il est intéressant de constater que, dans cette maladie de CHARCOT, où les examens clinique et humoral ne montraient jusqu'à présent aucun signe de dysfonction surrénalienne, l'injection de l'hormone E de KENDALL exerce une action d'une telle intensité. Ce fait montre la nécessité d'examiner systématiquement non pas seulement les fonctions du sel, de l'eau et des sucres, mais des fonctions nouvelles que des tests, comme ceux qui ont été exposés, permettent d'étudier pour la première fois.

Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die Chemie in wasserlöslichen Lösungsmitteln. Die Grundlagen des chemischen und physikalisch-chemischen Verhaltens der Stoffe in einigen nichtwässerigen, aber wasserähnlichen Solventien. Von Dr. GERHARD JANDER. 367 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1949. DM 36.—.

Die vorliegende Monographie stellt eine Zusammenfassung der Arbeiten des Verfassers dar, ergänzt durch mannigfache Angaben der Literatur. Es werden die folgenden acht Lösungsmittel behandelt: Fluorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, absolute Salpetersäure, Jod, Schwefeldioxyd und Essigsäureanhydrid. Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Gebiete: 1. Solvatbildung, 2. Löslichkeitsdaten für zahlreiche organische und anorganische Stoffe, 3. Leitfähigkeit der Lösungen im betreffenden Lösungsmittel, 4. Solvolyse-Erscheinungen, 5. chemische Reaktionen im betreffenden Lösungsmittel, deren Natur mit Hilfe konduktometrischer und potentiometrischer Titrationen sowie durch präparative Studien aufgeklärt worden ist, 6. Farbumschläge von Säure-Basen-Indikatoren.

Es ist überaus reizvoll, dieses Tatsachenmaterial zu durchgehen und in diese fremdartig anmutende Welt der Chemie nichtwässeriger Lösungsmittel zu blicken. Genau wie in wässeriger Lösung, sind die Tatsachen auch hier nur verständlich auf Grund bestimmter Vorstellungen über die Säure-Base-Erscheinungen. Der Verfasser geht dabei vom allbekannten System aus, welches ARRHENIUS für die Chemie in Wasser entwickelt hat, wonach das positive ionische Dissoziationsprodukt des Lösungsmittels der Träger der sauren und das negative Dissoziationsprodukt der Träger der basischen Eigenschaften ist. So bekommen wir denn die folgenden Säureanalogen: H_2F^+, NH_4^+, H_3S^+, H_2CN^+, $H_2NO_3^+$, J^+, SO^{+2}, CH_3CO^+ und Basenanalogen: F^-, NH_2^-, HS^-, CN^-, NO_3^-, J^-, SO_3^{-2}, CH_3COO^-. Mit Hilfe dieser Begriffe gelingt es, die Chemie richtig zu beschreiben. Der Referent ist allerdings der Ansicht, daß ein erweitertes BRÖNSTED-System noch viel weitergehende Zusammenhänge klarmachen würde. Das soll jedoch kein Vorwurf sein, und jedem, der einen neuartigen Aspekt bekannter Reaktionen gewinnen möchte, sei die Lektüre dieses Buches bestens empfohlen.

G. SCHWARZENBACH

The Chemistry of Organic Medicinal Products. Von G. L. JENKINS und W. H. HARTUNG. 3. Auflage, 744 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London, 1949. Gebunden $ 7.50.

Dieses äußerst klar und kurz gefaßte Buch ist nach chemischen Gesichtspunkten eingeteilt in die Kapitel Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe, Äther und Ätherperoxyde, Carbonylgruppe, Carboxylgruppe, natürliche Gemische, Amine und ihre Derivate, Cyanide und Nitroverbindungen, Schwefelverbindungen, Verbindungen von Phosphor, Arsen und Antimon, organische Metallverbindungen, heterozyklische Verbindungen mit einem sowie solche mit mehreren Heteroatomen. Ausgehend von den elementaren Kenntnissen über die betreffenden Stoffklassen, werden Herstellungsverfahren, Eigenschaften und Verwendung der wichtigsten Verbindungen näher beschrieben, andere dagegen nur kurz erwähnt. Wo genügend Unterlagen vorliegen, werden auch auf die Beziehungen zwischen physiologischer Wirkung und chemischer Struktur eingegangen. Hervorzuheben ist die vielseitige Behandlung der einzelnen Probleme. So wird z. B. bei den Antibiotika einmal deutlich hervorgehoben, daß diese nicht die einzige Abwehrmöglichkeit der Mikroorganismen gegen ihre Mitbewerber im Lebenskampf darstellen. Nicht zu finden sind bei uns bekannte Handelsnamen, wie Cibazol, Parpanit und Tromexan. Nicht erwähnt sind ferner die Kombination von Sulfonamid und Formaldehyd (Formo-Cibazol), die Gewinnung der China-Alkaloide durch Ionenaustausch, die Chemie des Knoblauchöls, das aus Flechten gewonnene Antibiotikum Usninsäure und die Gewinnung und Verwendung des Blutes und seiner Bestandteile. Bei Chloromycetin wäre wohl die Angabe erwünscht gewesen, daß es sich um ein Antibiotikum handelt. Die Herstellung von Nylon ist erwähnt, nicht aber seine Verwendung als Wundverband und chirurgisches Nähmaterial. Den Schluß bilden ein Kapitel über Stereoisomerie und ein solches über einige physikochemische Eigenschaften pharmazeutischer Produkte. Dem ausführlichen alphabetischen Inhaltsverzeichnis geht ein Verzeichnis der Zahlen voran, mit welchen verschiedene Präparate bezeichnet werden. Am Fuße der Seiten finden wir Hinweise auf wichtige Originalarbeiten. Am Schluß jedes Kapitels werden einschlägige Bücher und zusammenfassende Zeitschriftenartikel erwähnt. An das letzte Kapitel schließt sich ein umfassendes, nach den verschiedenen Gebieten geordnetes Verzeichnis von Büchern an; unter Vitaminen ist das neue Buch von KARRER und JUCKER über Carotinoide noch nicht erwähnt. Das sehr sorgfältig ausgestattete und solid gebundene Buch von JENKINS und HARTUNG kann jedem Naturwissenschaftler empfohlen werden, der sich für die modernen Heilmittel und ihre Bedeutung für unsere Gesundheit interessiert.

CH. SCHWEIZER

Berichte der eidgenössischen Fabrikinspektoren und des Arbeitsarztes des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit über ihre Amtstätigkeit in den Jahren 1947 und 1948. Veröffentlicht vom Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement. 200 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1949. Gebunden Fr. 3.85.

Die vorliegenden Berichte dürften allen am schweizerischen Arbeiterschutz und am Gedeihen unserer Industrie interessierten Kreisen empfohlen werden können. In einem besonderen Aufsatz werden die beruflichen Schädigungen in der chemischen Industrie besprochen.

CH. SCHWEIZER

Chemical Engineering Laboratory Equipment. Von O. P. ZIMMERMAN und I. LAVINE. 530 Seiten. Industrial Research Service, Dover, New Hampshire 1948. Gebunden $ 6.50.

Das Buch, das von 21 Autoren bearbeitet wurde, erschien erstmals im Jahre 1943, und die vorliegende Ausgabe ist der dritte Neudruck der ersten Auflage. Es umfaßt folgende Hauptgebiete: «Flow of Fluids», «Flow of Heat», «Evaporation», «Drying», «Distillation», «Gas Absorption», «Filtration» und «Crushing and Grinding». Die einzelnen Gebiete werden streng mathematisch behandelt, und es wird die Aufgabe des Chemie-Ingenieurs bzw. Verfahrens-Ingenieurs beleuchtet, wobei 163 Abbildungen die Darstellung wertvoll unterstützen.

H. MOHLER

Fluorescence and Phosphorescence. Von PETER PRINGSHEIM. 794 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York und London 1949. Gebunden $ 15.00.

Das Manuskript zu dem nun vorliegenden, JAMES FRANCK, einem Pionier auf dem Gebiet der Fluoreszenz, gewidmeten Werk war im Dezember 1945 abgeschlossen worden, als nach Kriegsende eine Reihe von Forschungsergebnissen bekannt wurden, die eine nochmalige Bearbeitung

des gesamten Manuskriptes notwendig machten. Das Buch gibt eine kurze theoretische Einführung und behandelt ebenfalls nur kurz die experimentelle Technik, um in zwei Hauptabschnitten die Fluoreszenz von Gasen und Dämpfen sowie die Fluoreszenz und Phosphoreszenz von kondensierten Systemen, mit Einschluß der Kristallphosphoreszenz, eingehend zu erörtern, wobei sich der Verfasser auf 1936 Literaturhinweise stützt. Das Material ist kritisch gesichtet, so daß im Buch von PRINGSHEIM, der als Autorität auf dem in Frage stehenden Gebiet bekannt ist, eine wertvolle Darstellung der Theorie und Analyse von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren vorliegt, wobei auch die technische Seite nicht vernachlässigt wird. H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.22... *Ottenimento di solfuro di carbonio da metano e zolfo.* U. SBORGI e E. GIOVANNINI, Chim. e Ind. **31**, 391 (1949). — La preparazione del solfuro di carbonio, effettuata fin qui per azione dei vapori di zolfo su carbone di legna, può conseguirsi anche utilizzando il carbonio degli idrocarburi e cioè facendo reagire in sistema omogeneo zolfo o con metano o con gas di cokeria o con gas di idrogenazione. Le reazioni con metano sono le seguenti:

$$CH_4 + 4S \rightarrow CS_2 + 2H_2S$$
$$CH_4 + 2S \rightarrow CS_2 + 2H_2$$

La prima si compie a temperatura relativamente bassa e in presenza di catalizzatori, e preferibilmente in assenza di composti ossigenati del carbonio, la seconda, a temperature più alte (oltre 900 °C). C. S.

661.66... *Bemerkungen zum Aufsatz: Acetylenruß von* J. WOTSCHKE und E. PAASCH. FR. KAESS, Schweiz. Arch. **15**, 355—6 (1949). — Zu dem im Schweiz. Arch. **15**, 175—87 (s. Chimia **3**, 249, 1949) erschienenen Aufsatz wird bemerkt, daß trotz verfahrensmäßigen Verbesserungen bei der gegenwärtig wachsenden Konkurrenz durch Ruß aus anderen Quellen, insbesondere natürlichen, dem Acetylenruß nur dann eine Zukunft beschieden sein dürfte, wenn besondere Voraussetzungen erfüllt sind. C. S.

663.63... *Entfernung von in Wasser gelöstem Sauerstoff.* G. F. MILLS und B. N. DICKINSON, Ind. Eng. Chem. **41**, 2842—4 (1949). — In Wasser gelöster Sauerstoff kann mit einem Anionen-Austausch-Harz, auf welchem reduziertes Kupfer oder Silber niedergeschlagen ist, wirksam entfernt werden. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist aber noch nicht abgeklärt. C. S.

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Ausfuhrwerte der chemischen Industrie in den Monaten Dezember 1949 und Januar 1950 zeigen folgendes Bild:

Warengruppe	*Dezember 1949* Exportwerte in 1000 Fr.	*Januar 1950* Exportwerte in 1000 Fr.
a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfümerien	26 368	17 620
b) Chemikalien*	6 916	5 120
c) Farbwaren	32 599	14 194
d) Technische Fette, Öle usw.	1 399	1 790
Total	67 282	38 720
zum Vergleich 1948/49	76 681	45 530

* ohne Zollpositionen 1084–7

Es mag von Interesse sein, die Exporte unserer Industrie in den Jahren 1948 und 1949 vergleichsweise aufzuführen:

Warengruppe	*1948* Exportwerte in 1000 Fr.	*1949* Exportwerte in 1000 Fr.
a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfümerien	210 317	234 797
b) Chemikalien*	121 767	71 599
c) Farbwaren	269 336	223 182
d) Technische Fette, Öle usw.	10 468	13 199
Total	611 888	542 777

* ohne Zollpositionen 1084–7

Ein Blick auf die obigen Zahlenvergleiche und die Lage unserer Wirtschaft kann keinen Zweifel darüber lassen, daß wir uns in einer absteigenden Konjunkturphase befinden, wenn diese auch zurzeit noch nicht zu schweren Beunruhigungen Anlaß gibt. Dies darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß sich unser Export zufolge der Sättigung der Absatzmärkte, der namentlich seit der Abwertung wachsenden ausländischen Konkurrenz und des nach wie vor behinderten internationalen Zahlungsverkehrs zunehmenden Schwierigkeiten gegenübersieht. Der unter dem Motto «Liberalisierung des Warenverkehrs» in einigen Ländern erfolgte Abbau der Einfuhrbeschränkungen hat die auf ihn gesetzten Erwartungen nur zum Teil erfüllt, da die Lockerung der Importfesseln in diesen Staaten häufig von der Anwendung hoher Zollsätze begleitet war, wodurch die Erleichterungen weitgehend illusorisch wurden. Von einer wirklichen Liberalisierung ist also der zwischenstaatliche Warenaustausch noch weit entfernt, wenn sich auch da und dort Lichtblicke zeigen.

Als solcher Lichtblick darf das im August 1949 zwischen der Schweiz und Deutschland abgeschlossene Abkommen angesehen werden, über das im Dezember 1949 im Rahmen der schweizerisch/deutschen zwischenstaatlichen Kommission die ersten Erfahrungen ausgetauscht wurden. Es wurde dabei festgestellt, daß sich das Abkommen, das bekanntlich durch Aufhebung der Kontingente in der Befreiung recht weit ging, im großen und ganzen bewährt hat, so daß keine wesentlichen Abänderungen beschlossen wurden. Die Globalquote, die den deutschen Importeuren für Einfuhren aus der Schweiz monatlich zur Verfügung steht, wurde weiterhin auf 4,8 Millionen Dollar belassen. Leider war es aber noch nicht möglich, die Aufhebung der deutscherseits für verschiedene Produkte verfügten Einfuhrverbote, die mit dem Grundsatz der freien Warenauswahl nicht vereinbar sind, zu erwirken.

Nach langen Verhandlungen konnten am 22. Dezember 1949 mit der Tschechoslowakei verschiedene Verein-

barungen unterzeichnet werden. Es handelt sich dabei um ein Abkommen über den Warenaustausch und den Zahlungsverkehr sowie um ein Abkommen über die Entschädigung der schweizerischen Interessen in der Tschechoslowakei. Da während des Vertragsjahres vom 1. Oktober 1948 bis Ende September 1949 die Einfuhr tschechoslowakischer Waren in die Schweiz nur etwas mehr als einen Drittel des in der Vereinbarung vom 25. September 1949 in Aussicht genommenen Umfanges erreichte, mußte im neuen Abkommen ein im Vergleich zu früheren Jahren stark herabgesetztes Programm für den Warenverkehr in Kauf genommen werden. Die Listen zum neuen Abkommen sehen eine Einfuhr und eine Ausfuhr von etwa 125 Millionen Franken vor. In bezug auf den Zahlungsverkehr bringt das neue Abkommen die Rückkehr zum Clearingsystem. Aus diesem Grunde hat der Bundesrat am 10. Januar 1950 einen neuen Beschluß über den Zahlungsverkehr mit der Tschechoslowakei erlassen, der die Pflicht zur Einzahlung bei der Schweizerischen Nationalbank vorschreibt. Von den zur Einzahlung gelangenden Beträgen werden 7 % für die Entschädigung der von den tschechoslowakischen Nationalisierungsmaßnahmen betroffenen schweizerischen Kreise abgezweigt. Ungelöst ist nach wie vor die Vertreterfrage, und es läßt sich auch noch nicht absehen, ob und wie in Zukunft eine Lösung gefunden werden kann; das ist um so bedauerlicher, als auch im Verkehr mit der Tschechoslowakei der Vertreter als Bindeglied zwischen den schweizerischen Exportfirmen und den tschechoslowakischen Abnehmern in der Vergangenheit eine wichtige Aufgabe erfüllt hat und weiterhin erfüllen könnte. Es bleibt zu hoffen, daß es dank unablässigen Bemühungen doch noch gelingen wird, auch zukünftig eine gewisse technische Beratung der tschechoslowakischen Kunden und die Aquisition von Aufträgen möglich zu machen.

Im Oktoberbericht 1949 ist erwähnt worden, daß der Warenverkehr mit Ägypten im Sinne einer Übergangsregelung ganz auf die Basis von Tripartitgeschäften gestellt worden ist. Diese Regelung wurde nun bis zum 30. April 1950 verlängert. Der schweizerische Exporteur muß somit zur Erlangung der ägyptischen Einfuhrbewilligung und der schweizerischen Ausfuhrbewilligung nach wie vor einem Import von Baumwolle in einer bestimmten Relation vornehmen oder veranlassen. Im Laufe des Monats März werden aber in Kairo neue Verhandlungen stattfinden mit dem Ziel, wieder ein eigentliches Abkommen an die Stelle der Übergangslösung treten zu lassen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Die wirtschaftliche Bedeutung der schweizerischen Lack- und Farbenindustrie

1950 jährt sich der Gründungstag der ersten beiden schweizerischen Lack- und Farbenfabriken zum hundertsten Mal. Der Verband schweizerischer Farben- und Lackfabrikanten gab deshalb am 24. Januar 1950 eine Orientierung mit Werkbesichtigungen, wobei unter anderen von den Herren Dr. E. STRAUB, Dr. G. O. BÆRLOCHER und Dr. A. V. BLOM Vorträge gehalten wurden, die als Grundlage des nachstehenden Berichtes dienten.

Der Charakter der beiden im Jahre 1850 gegründeten Firmen und auch der der nachfolgenden blieb lange Zeit rein gewerblich. Die Betriebe arbeiteten mit relativ einfachen Rezepten, die sie in langer Erfahrung erworben hatten. Es dauerte denn auch ein halbes Jahrhundert, bis insbesondere die Lackfabrikation in der Schweiz irgendwelche Beachtung erlangte und imstande war, einen bescheidenen Teil des einheimischen Bedarfes zu decken. Und erst seit wenigen Jahrzehnten beginnt man den Lacken und Anstrichfarben die ihnen gebührende Bedeutung beizumessen.

Was die Terminologie der Erzeugnisse der Lack- und Farbenindustrie anbelangt, so spricht man von Lacken, von Anstrichfarben und von Druckfarben. Ein Lack ist ein farbloser, filmbildender Überzug, der keine deckenden Eigenschaften hat und somit die Farbe des Untergrundes nicht oder nur unwesentlich beeinflußt. Eine Anstrichfarbe ist ein filmbildender Überzug, der mit Farbkörpern versetzt ist und somit eine Eigenfarbe hat, welche die Färbung des Untergrundes abdeckt. Je nach der Technik des Auftrages unterscheidet man Streichfarben, Spritzfarben, Tauchfarben usw. Eine Druckfarbe ist ein filmbildender Überzug, der ebenfalls mit Farbkörpern vermischt ist und somit eine Eigenfarbe hat, welche die Färbung des Untergrundes abdeckt. Sie weist im Prinzip denselben Aufbau wie eine Anstrichfarbe auf, ist aber den besonderen Anforderungen der verschiedenen Drucktechniken angepaßt, deren hauptsächlichste der Buchdruck, der Zeitungsrotationsdruck, der Steindruck, der Offsetdruck und der Tiefdruck sind.

Je nach den Anforderungen stehen uns zur Herstellung aller dieser Produkte die verschiedensten Rohstoffe zur Verfügung: von den ältesten Lackrohstoffen, dem trocknenden Leinöl, und den Naturharzen über die verschiedenartigsten Kunstharze bis zu den Cellulosederivaten und den hochpolymeren synthetischen Lackrohstoffen.

Trocknende Öle, Naturharze, Lösungsmittel und Metalle zur Herstellung von Pigmenten muß die Schweiz einführen. Neben den ebenfalls eingeführten ausländischen Kunstharzen sorgt in zunehmendem Maß die inländische Produktion für die Befriedigung hoher Qualitätsansprüche.

Innerhalb den genannten Gruppen können wir Lacke, Farben und Druckfarben nach dem Mechanismus ihrer Filmbildung in solche klassifizieren, welche auf chemischem Wege trocknen, und in solche, bei denen sich die Trocknung auf rein physikalischem Wege vollzieht. Unter Filmbildung verstehen wir den Übergang aus dem flüssigen oder halbflüssigen Zustand in den festen. Dieser Prozeß wird gemeinhin auch als Trocknung bezeichnet.

Auf chemischem Wege durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft oder durch Verkettung bzw. Vernetzung der Einzelmoleküle trocknen:

Öllacke, Ölfarben und Öllackfarben;

Kunstharzlacke und Kunstharzfarben;

Lacke und Farben aus vernetzenden Polymerisaten, wie Harnstoffharze, Phenolharze, Melaminharze usw.; bei diesen ist die Durchhärtung meist auf die Anwendung von Wärme gebunden, weshalb man sie auch als Einbrennlacke oder Einbrennfarben bezeichnet;

bei den Druckfarben die Buchdruck-, Steindruck- und Offsetfarben.

Auf rein physikalischem Wege, d. h. durch Lösungsmittelverlust, trocknen:

Spirituslacke, Möbellacke, Holzpolituren usw.;

Lacke und Farben auf der Basis von Cellulosederivaten, wie Nitrocellulose, Acetylcellulose, Äthyl- und Benzylcellulose;

Lacke und Farben auf der Basis von nicht vernetzenden Polymerisaten, wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polystyrol usw.;

Lacke und Farben auf der Basis von chloriertem Kautschuk;

bei den Druckfarben die Tiefdruckfarben und die Gummidruckfarben.

Es muß jedoch bei dieser Klassifizierung bemerkt werden, daß die beiden Klassen nicht streng getrennt sind,

denn vielfach enthalten auch die chemisch trocknenden Lacke und Farben Lösungsmittel. Ihre Filmbildung vollzieht sich infolgedessen in zwei Stufen: zunächst durch die Verdunstung der Lösungsmittel und anschließend durch chemische Trocknung. Eine Sonderstellung nehmen die Zeitungsdruckfarben ein. Sie trocknen praktisch überhaupt nicht, sondern ihre Fixierung geschieht dadurch, daß ihr Bindemittel vom porösen Zeitungspapier zum größten Teil aufgesogen wird.

Farben aller Art bestehen grundsätzlich aus zwei Bestandteilen (Phasen): 1. dem filmbildenden Bindemittel, 2. dem im Bindemittel suspendierten Farbkörper, den Pigmenten.

Die in der Farben- und Druckfarbenfabrikation verwendeten Pigmente lassen sich in großen Zügen einteilen in: natürliche Erdfarben (Leichtspat, Schwerspat, Kreide, Talkum, Asbestmehl, Schiefermehl, Ocker, Umbra, Terra di Siena, roter Ocker, roter Bolus, Eisenzinnober, Eisenmennige, Eisenglimmer, Grünerde usw.); künstliche Mineralfarben (Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopone, Titanweiß, Blancfixe, Bleimennige, die Chromfarben, deren Skala von Hellgelb bis Rot reicht, Chromgrüne, Zinkgelb, Eisenoxydgelb, Eisenoxydrot, Berlinerblau, Miloriblau, Ultramarinblau, Kobaltblau, Cadmiumfarben von Gelb bis Rot, Antimongelb, Bremerblau usw.); organische Farben (Teerfarben); Schwarzfarben (Flammruß, Gasruß, Ölruß, Lampenruß, Acetylenruß, Rebschwarz, Elfenbeinschwarz, Graphit, Eisenoxydschwarz, Manganschwarz usw.); Metallpulver (Aluminiumbronze, Kupferbronze, Goldbronzen, Zinkstaub usw.).

Die wachsende Bedeutung der Anstrichstoffe und Druckfarben sowie ihrer einheimischen Industrie seit Beginn des 20. Jahrhunderts ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

	1900	1928	1948
Schweizerische Produktion	2 000 t	11 500 t	17 000 t
+ Schweizerische Importe	1 180 t	1 160 t	1 050 t
— Schweizerische Exporte	80 t	250 t	960 t
Schweizerischer Konsum total, rund	3 100 t	12 400 t	17 100 t
pro Kopf der Bevölkerung	1,0 kg	3,2 kg	3,9 kg
Anteil der schweizerischen Produktion am Gesamtverbrauch	65 %	90 %	99 %

Die auffallende Erhöhung des Konsums pro Kopf der Bevölkerung ist neben einem vermehrten Verbrauch in Wohnungen hauptsächlich auf die Zunahme der maschinellen Ausrüstung in der Industrie sowie auf die Einführung immer neuerer Apparate, Instrumente, Verkehrsmittel (Automobil) sowie auf den Aufschwung der Elektroindustrie und des graphischen Gewerbes zurückzuführen.

Zu den rund 17 000 t an reinen Lacken, Farben und Druckfarben der gegenwärtigen schweizerischen Produktion kommen noch rund 3500 t an Hilfsmitteln, wie trocknenden Ölen, Lösungs- und Verdünnungsmitteln, Pigmenten usw., hinzu. Zur Erzeugung des Gesamtumsatzes werden jährlich folgende Mengen an Rohstoffen verbraucht:

Lösungs- und Verdünnungsmittel	5900 t
Weißpigmente	4000 t
Trocknende Öle	3700 t
Farbsubstrate und Füllstoffe	2900 t
Bunte und schwarze Pigmente	1300 t
Kunstharze	1100 t
Naturharze	1000 t
Metallbronzen und organische Farbstoffe	250 t
Weichmacher	90 t
Trockenstoffe	50 t
Wachse	40 t
Diverses	170 t
Gesamtverbrauch jährlich	20 500 t

Die heutige Produktion verteilt sich auf 90 bis 100 Firmen, wovon 60 der größten und wichtigsten dem Verband schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten und der Vereinigung schweizerischer Druckfarbenfabrikanten angeschlossen sind. Die Chemiker und Techniker dieser Firmen haben sich außerdem in der Schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker und -Techniker zusammengetan, die sich namentlich der technischen und wissenschaftlichen Probleme der Industrie annimmt.

Über das in der schweizerischen Lack- und Farbenindustrie investierte Kapital besitzt man keine genauen Informationen. Es dürfte indessen mindestens 25 000 000 Franken ausmachen. Die Zahl der beschäftigten Arbeiter und Angestellten beläuft sich auf rund 1500, woran hochqualifizierte Kräfte wie Chemiker und Techniker einen nicht geringen Anteil haben.

Die gesamtschweizerische Erzeugung an Lacken, Farben und Druckfarben (exkl. Hilfsmittel) repräsentierte 1948 einen Wert von . . . . . Fr. 55 000 000.—
Der Wert der aus dem Ausland importierten Lacke, Farben und Druckfarben betrug im gleichen Jahr . . . . Fr. 4 900 000.—
Der Export schweizerischer Lacke, Farben und Druckfarben erreichte im gleichen Zeitraum . . . . . Fr. 7 900 000.—
Die Gesamtausgaben für den schweizerischen Konsum beliefen sich somit auf rund . . . . . Fr. 52 000 000.—

Im Gegensatz zu den mengenmäßigen Verhältnissen ist wertmäßig die schweizerische Produktion also höher als der schweizerische Konsum. Dies rührt davon her, daß schweizerische Lacke und Farben im Ausland heute höhere Preise zu erzielen vermögen, als für die importierten ausländischen Lacke in der Schweiz bezahlt werden.

Diese Zahlen vermögen einen Eindruck von der unmittelbaren wirtschaftlichen Bedeutung der schweizerischen Lack-, Farben- und Druckfarbenindustrie zu geben.

H. MOHLER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfung

1. Saatgutbeizmittel, Unkrautvertilgung

A. B. Lauxein-Casco, Stockholm:

HP 263 568 (26. 12. 47). Beizen von Saatgut mit Lösungen oder Dispersionen von organischen Quecksilberverbindungen, wobei die Organoquecksilberverbindungen in einer Konzentration von mindestens ½ Gewichtsprozent vorhanden sind. Bisher gelang es nicht, derart konzentrierte Lösungen von Organoquecksilberverbindungen herzustellen. Man verwendet z. B. eine etwa 3prozentige Lösung von Methylquecksilberbromid in einer Mischung von Benzol und Heizöl.

Dr. R. Maag AG., Chemische Fabrik, Dielsdorf-Zürich:

HP 261 903 (24. 9. 47). Beizen von Saatgut mit einer Mischung aus einer Kupferverbindung und einer fungizid wirkenden, quecksilberfreien organischen Verbindung.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 260 242 (15. 9. 45). Verfahren zur Verhinderung des Wachstums bzw. Vertilgung von Unkraut. Der Boden wird mit einer Mischung aus einer Carbonsäure bzw. eines wasserlöslichen Salzes einer Carbonsäure der allgemeinen Formel

$$R \cdot CO \cdot X \cdot COOH,$$

worin R einen aromatischen Rest und X einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, und einem Verdünnungsmittel behandelt. Eine solche Mischung besteht z. B. aus 200 Teilen des Natriumsalzes der Benzoyl-o-benzoesäure und 1000 Teilen Kalk.

2. *Bekämpfung von tierischen Schädlingen*

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 261 907 (2. 5. 45). Verfahren zum Schützen von festen, absorptionsfähigen Materialien, z. B. von Papier, Schnüren, Stricken, Federn usw. gegen Schädlinge. Man imprägniert das Material mit einer Lösung von Benzolhexachlorid in einem flüchtigen Lösungsmittel und verdampft hierauf das Lösungsmittel aus dem imprägnierten Material.

HP 263 569 (7. 2. 49). Rauchentwickelndes Mittel, enthaltend ein nichthygrokopisches Gemisch, welches eine thermisch verdampfbare, Ungeziefer vertilgende Verbindung und Ammoniumchromat enthält. Das Ammoniumchromat zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines Rauches des Vertilgungsmittels schon bei einer Temperatur, bei der eine Zersetzung des Vertilgungsmittels vermieden wird.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 261 295 (13. 10. 43). Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, indem man kontaktinsektizide Verbindungen, welche sich von einem aliphatischen Rest von 2 Kohlenstoffatomen, der am gleichen Kohlenstoffatom 2 Arylreste trägt, ableiten und welche nur nichtsalzbildende Substituenten tragen, in kapillaraktiven Stoffen verteilt.

HP 262 982 (28. 6. 46). Mittel zur Bekämpfung von Akariden, enthaltend eine Verbindung mit der Atomkonfiguration

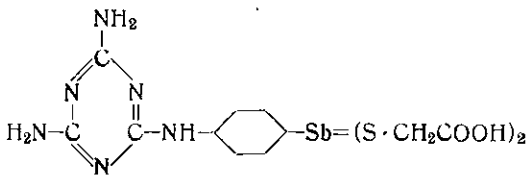
$$CH_2{-}\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}{-}CO{-}\underset{|}{N}{-}R_1$$

worin R_1 einen Phenylrest, welcher keine salzbildenden Gruppen enthält, bedeutet, und ein inertes Verteilungsmittel. Beispiel: Lösung von Crotonsäure-N-äthyl-o-toluidid in Olivenöl.

HP 259 752 (26. 4. 44). Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Insekten, durch Verwendung von Carbonsäureestern von β,γ-ungesättigten Alkoholen (z. B. 4-Chlorbenzoesäureallylester).

Dr. Ernst A. H. Friedheim, New York:

HP 258 214 (11. 5. 46). Mittel zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen, bestehend aus p-[2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)-amino]-phenylstibindithioglykolsäure der Formel



Man setzt p-[2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)-amino]-phenylstibinsäure in alkalischer Lösung mit Thioglykolsäure um und scheidet aus der Reaktionslösung das Produkt von der angegebenen Formel durch Ansäuern aus.

Istituto Profilattico e Farmaceutico Condioli & Co., Soc. An., Torino:

HP 260 798 (26. 9. 47). Herstellung des als Schädlingsbekämpfungsmittel bekannten Dichlordiphenyltrichloräthans. Man setzt p-Chlorbenzaldehyd mit Chloroform in Gegenwart von Kaliumhydrat um, läßt auf das erhaltene 1(p-Chlorphenyl)-2-trichloräthanol Chlorbenzol in konzentrierter Schwefelsäure einwirken, fällt das rohe Dichlordiphenyltrichloräthan aus und raffiniert letzteres.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag:

HP 263 198 (18. 2. 47). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend Dinitro-o-kresol und dessen Ammoniumsalz. Das Ammoniumsalz erhöht die Wirksamkeit des Dinitro-o-kresols in wässeriger Lösung oder Suspension, insbesondere bei Anwendung des Mittels bei niedriger Temperatur, z. B. im Winter.

Solvay & Cie., Brüssel:

HP 263 570 (13. 3. 47). Herstellung von als Schädlingsbekämpfungsmittel geeignetem Hexachlorcyclohexan durch Anlagerung von Chlor an Benzol. Man vermeidet den unangenehmen Geruch, der dem auf diese Weise hergestellten Produkt bisher anhaftete, indem man für die Chlorierung ein Benzol verwendet, das zuvor von Beimengungen, welche bei der Chlorierung zu unangenehm riechenden Verbindungen führten, praktisch befreit wurde.

Willem Hendrik Manger jr., Delft:

HP 259 753 (19. 5. 47). Insektenbekämpfungsmittel, bestehend aus einer wässerigen Emulsion von Lösungen von Dinitrophenolen in Teerölen.

E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington (USA):

HP 262 983 (21. 5. 47). Herstellung des schon bekannten 2,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,1,1-trichloräthans durch Umsetzung von Anisol mit Chloral in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

A. HALTER

(Schluß folgt)

Korrigenda

Im Referat: E. SCHUBERT (Basel), *Die praktische Bedeutung der enzymatischen Eigenschaften von enzymatischen Entschlichtungsmitteln* (Chimia **3**, 274, 1949) haben sich einige Irrtümer eingeschlichen. Wir rekapitulieren darum die wesentlichen Punkte:

Die stärkeabbauenden Fermente oder Amylasen zerfallen in vier Gruppen: 1. Pankreasdiastasen, 2. Malzdiastasen, 3. Pilzdiastasen und 4. Bakteriendiastasen. Nur die Bakteriendiastasen sind hitzebeständig. Ihre optimale Entschlichtungstemperatur liegt bei 75 °C. Die Aktivität *in vitro* ist bei 55 °C am größten. Die Bakteriendiastasen und nicht die Pilzdiastasen sind leicht an ihrer Temperaturbeständigkeit zu erkennen.

Die Halbwerttemperatur ist die Temperatur, bei welcher eine Amylasenlösung innerhalb einer Stunde 50 % an Aktivität einbüßt.

E. HERZOG

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 4 1950 PAG. 71—102

Energiequellen für die chemische Industrie

In Nummer 5 des Jahrganges 1949 (S. 101—22) wiesen wir auf die kritische Versorgungslage im Energiesektor hin, und in einer ersten Artikelserie wurden die Verhältnisse in der chemischen Industrie beleuchtet. Zur Behandlung kamen «Die Atomkernreaktion als Energiequelle» (Dr. R. DUBS); «Wärmewirtschaftliche Probleme in der Ciba Aktiengesellschaft, Basel» (Ing. E. ZEHNDER); «Die Wärmepumpe für Heizungen und Eindampfungen in der chemischen Industrie» (Dir. R. PETER); «Das Stadtgas in der chemischen Industrie» (Dr. Hs. DERINGER).

Die vorliegende Nummer ist der Elektrizität gewidmet. Einleitend wird die «Elektrizität in der chemischen Industrie» (Ing. N. FELBER) behandelt. Es folgt ein Artikel über «Die elektrolytische Wasserstoffherstellung in der Industrie» (Obering. B. STORSAND). Den Abschluß bildet ein Beitrag über «Galvanische Stromerzeugung in Primär- und Sekundärelementen», zugleich Teil III der «Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie» (Prof. Dr. FR. MÜLLER). Ein Artikel über die Alkalimetallelektrolyse ist für eine spätere Nummer vorgesehen. «Die schweizerische Aluminiumerzeugung» (Prof. Dr. A. v. ZEERLEDER) wurde bereits behandelt (Chimia 4, 69, 1948). Artikel über Kohle und Erdöl stehen noch aus.

Redaktion

Elektrizität in der chemischen Industrie

Von Ing. N. FELBER, Zürich

Elektrizität ist Energieträger, eine Energieform, die sich leicht in die Nutzenergien Licht, Kraft, Wärme umwandeln läßt. In der chemischen Industrie bedarf man einerseits dieser Nutzenergien, anderseits aber auch direkt der elektrischen Energie — als Beispiel sei die Elektrolyse erwähnt. Licht und motorische Kraft werden heute fast ausschließlich elektrisch erzeugt. Anders ist es auf dem Gebiet der Wärme; der elektrischen Energie stehen Holz, Kohle, Gas, Öl gegenüber. Die Versorgung eines Verbrauchergebietes ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.

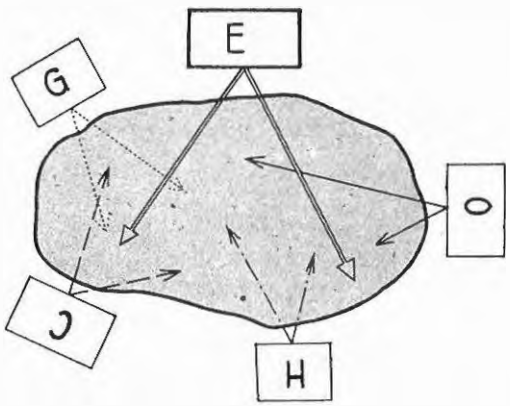


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versorgung eines Verbrauchergebietes mit den Rohenergien Kohle C, Gas G, Elektrizität E, Öl O und Holz H

Die Anteile der verschiedenen Energieträger am Gesamtbedarf (Tab. 1) bestimmt der Verbraucher auf dem freien Markt. Seine Wahl hängt ab vom Verwendungszweck, der subjektiven Wertschätzung und vom Preis. Während der Preis in einem bestimmten Zeitpunkt vom Gleichgewicht zwischen Angebot und Nachfrage bestimmt ist, wirkt die subjektive Wertschätzung als unbekannte Größe. Betriebssicherheit, gute Regulierfähigkeit, Sauberkeit, Einfachheit der Bedienung u. a. m. sind Faktoren, die sich nicht in Franken und Rappen ausdrücken lassen, die aber oft bei der Wahl des Energieträgers eine entscheidende Rolle spielen. Wie deckte die Schweiz im letzten Vorkriegs-Betriebsjahr ihren Netto-Nutzenergiebedarf von 22200 Md. kcal? Darüber geben Tab. 2 und Abb. 2 Auskunft. Ein Blick in die letzte Kolonne zeigt, daß die chemische Industrie sich schon früh der elektrischen Energie bediente — 72 %, bezogen auf ihren Gesamtenergiebedarf, deckte sie 1938/39 elektrisch. Diese 72 % entsprechen in Abb. 2 dem schwarzen Teil des Ch-Feldes, das seinerseits 5,6 % des Energiebedarfs der Schweiz ausmachte. Licht wurde fast zu 100 % elektrisch er-

Tabelle 1

Netto-Nutzenergiebedarf der Schweiz im Jahre 1938/39

Nutzenergie	Bedarf in Md. kcal	Bedarf in %
Licht	300	1,3
Motorische Arbeit	1 700	7,7
Chemie	1 200	5,6
Wärme	19 000	85,4
Gesamtbedarf	22 200	100

Tabelle 2

Energiedeckung und Energiebedarf im Betriebsjahr 1938/39

Energiedeckung				Energiebedarf		
Energieträger		% der total verfügbaren Energie	Verfügbare Energie in Md. kcal	Nutzenergie		Durch E gedeckt in % des Bedarfs
E	Elektrische Energie hydraulisch erzeugt	19,0	7 500	L	Licht	100
O	Öl	10,5	4 130	K	Kraft	71
C	Kohle	58,5	23 000	Ch	Chemie	72
H	Holz	12,0	4 813	W	Wärme	7

zeugt; am unansehnlichsten ist der Anteil der elektrischen Energie im Wärmesektor. Kohle (Gas), Öl und Holz deckten rund 94 % des Wärmebedarfs. Holz stammte zu 10,5 % aus dem Inland; 1,5 % mußte importiert werden. Kohlen besitzt die Schweiz nur in bescheidenem Ausmaß, Öl überhaupt nicht. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß sich während des Krieges diese Verhältnisse grundlegend änderten. Wir waren fast allein auf unsere Wasserkräfte angewiesen. Doch muß hier betont werden, daß diese, selbst wenn sie voll ausgebaut wären — schätzungsweise 25 Md. kWh —, nie ausreichen würden, um den gesamten Energiebedarf zu decken. Wir sind also stets auf Brennstoffimporte angewiesen. Daraus ergibt sich die wichtige Schlußfolgerung, elektrische Energie nur dort anzuwenden, wo ein bestimmtes Ziel nicht auch auf anderem Wege technisch und wirtschaftlich erreicht werden kann. Wie schon der große Elektrifizierungsgrad der chemischen Industrie zeigt, genügt sie dieser Bedingung. Doch kann auch hier, um zu ein und demselben Ziel zu gelangen, elektrische Energie verschiedenwertig angewendet werden. Ein Beispiel, das Herr Professor BAUER, ETH, in einer seiner Vorlesungen gab, mag das Gesagte erklären.

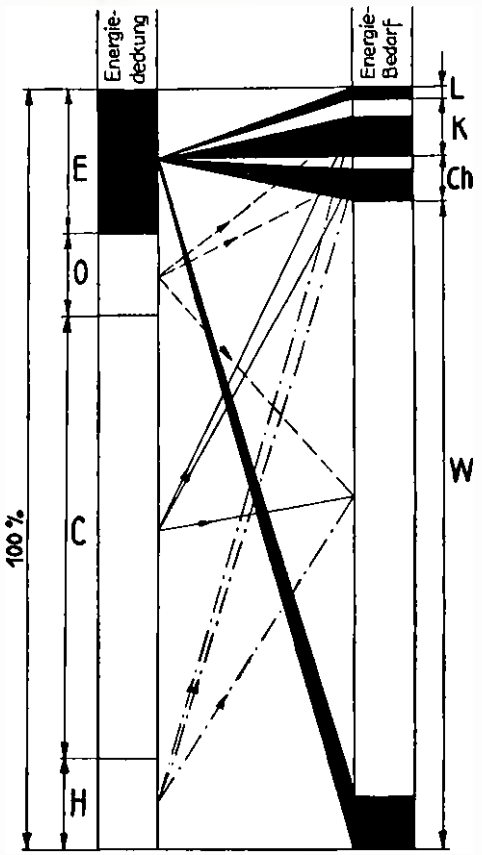


Abb. 2. Netto-Nutzenergiebedarf der Schweiz im Jahre 1938/39 und dessen Deckung. Die schwarzen Flächen stellen den Prozentsatz des Energiebedarfs dar, der mit elektrischer Energie gedeckt wurde

E Elektrische Energie L Licht
O Öl K Kraft
C Kohle Ch Chemie
H Holz W Wärme

Soll zur Deckung des Wärmebedarfs ein Elektrokessel oder eine Wärmepumpe aufgestellt werden?

Über das Prinzip der Wärmepumpe braucht an dieser Stelle nichts ausgesagt zu werden, da wir an den Ausführungen «Die Wärmepumpe für Heizungen nnd Eindampfungen in der chemischen Industrie»[1] von Herrn Dir. R. PETER, Escher Wyß, anknüpfen können.

Nimmt die Wärmepumpe (WP) die Wärmemenge Q_1 bei der absoluten Temperatur T_1 ($T_1 = 273\,°C + t_1\,°C$) auf und gibt Q_2 bei T_2 ab, so muß ihr die Arbeit Q_e zugeführt werden. Der Index e deutet auf «elektrisch» hin.

1. Hauptsatz der Wärmelehre $Q_2 = Q_1 + Q_e$ (1)

Entropiesatz $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$ (2)

$$Q_e = Q_2\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \quad (3)$$

Leistungsziffer $\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_e}$ (4)

Die Leistungsziffer sagt aus, wieviel mal die aufzuwendende elektrische Energie in der abzugebenden Wärmemenge enthalten ist.

In Gleichung (3) eingesetzt: $\varepsilon = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$ (5)

Annahmen: $T_2 = 60\,°C = 333\,°K$

$T_1 = 10\,°C = 283\,°K$

$$\varepsilon = \frac{333}{50} = 6{,}66$$

Der wirkliche Wert ε_{eff} ist kleiner

$$\varepsilon_{eff} = \eta \cdot \varepsilon$$

Mit $\eta = 0{,}5$: $\varepsilon_{eff} = 0{,}5 \cdot 6{,}6 = 3{,}33$

$\varepsilon_{eff} = 3{,}3$ heißt, daß von 100 Teilen des Heizwertes zwei Drittel dem Flußwasser entzogen und ein Drittel elektrisch zugeführt werden.

[1] Chimia **3**, 114—8 (1949).

Elektrokessel (EK): $Q_2 = \frac{Q_{e,EK}}{\eta_{EK}}$

Mit $\eta_{EK} = 0{,}95$ $\quad \frac{Q_{e,EK}}{Q_{e,WP}} = 1{,}05 \cdot 3{,}33 = 3{,}5$

Daraus folgt, daß der Elektrizitätsaufwand im Elektrokessel 3,5mal größer ist als bei der Wärmepumpe. Die WP-Anlage ist aber wesentlich teurer als eine EK-Anlage. In welchen Bereichen ist eine der beiden Anlagen wirtschaftlicher?

Der finanzielle Aufwand K setzt sich zusammen aus festen Kosten K_f und betriebsabhängigen K_b, die zum Energieverbrauch proportional sind. Abb. 3 (nicht maßstäblich gezeichnet) stellt die Verhältnisse dar und vermittelt die Antwort auf unsere Frage.

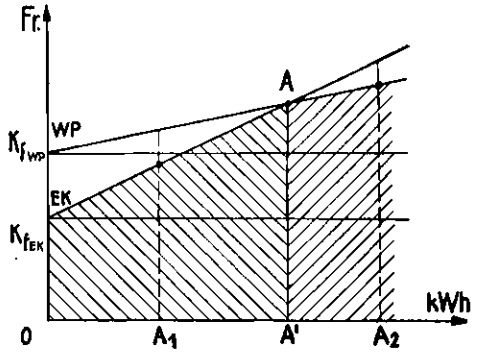


Abb. 3. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zwischen Wärmepumpe (WP) und Elektrokessel (EK). Bei einem jährlichen Verbrauch von A_1 kWh arbeitet der Elektrokessel wirtschaftlicher als die Wärmepumpe, bei A_2 arbeitet die WP wirtschaftlicher als der EK, bei A' sind sie einander gleichwertig

Im Gebiet links von A', d. h. in einem Unternehmen, das jährlich weniger als A' kWh verbraucht, z. B. A_1 kWh, ist der Betrieb des EK billiger. Rechts von A', z. B. bei A_2 kWh/Jahr, arbeitet die WP wirtschaftlicher.

Anderseits ist die Schweiz bestrebt, über ihren eigenen Bedarf hinaus ausbauwürdige Wasserkräfte zu nutzen, um elektrische Energie exportieren zu können, was die Energie-Einfuhr (umfaßt Brennstoffe und elektrische Energie) erleichtert. Diese Forderung scheint mit der Feststellung, nicht alle Energie könne auf elektrischem Wege gedeckt werden, im Widerspruch zu stehen. Wenn man den zeitlichen Verlanf von Energie-Erzeugung I und -Bedarf II (in Abb. 4 schematisch dargestellt) vergleicht, begreift man das Gesagte. Die Kurven I (Erzeugung aus Laufwerken) und II (Bedarf) verlaufen entgegengesetzt zueinander. Nur in zwei Punkten (Schnittpunkte von I und II) herrscht Gleichgewicht zwischen Erzeugung nnd Bedarf. Die Differenz A müssen Speicherwerke, thermische Zentralen und Energie-Importe ausgleichen. Der Energieüberschuß B (im Sommerhalbjahr) wird benutzt, um Wasser in Stauseen hinaufzupumpen (beispielsweise im Etzelwerk), um Wärme (Elektrokessel) für Fabrikationsprozesse zu erzeugen, und zum Teil exportiert. Das ist ein idealisierter Betrieb. Während der letzten Jahre erlebten wir es, daß die Erzeugung mit dem Bedarf nicht Schritt halten konnte, was sich in Einschränkungen während des Winterhalbjahres bemerkbar machte. Die beschriebenen Maßnahmen, um das Manko A zu überbrücken, reichten nicht aus — behördliche Verfügungen stellten ein erzwnngenes Gleichgewicht her, indem sie den Anschluß aller nicht lebensnotwendigen Geräte untersagten. Dank gewaltigen Anstrengungen in der Schaffung neuer Produktionsmöglichkeiten, dank der Entspannung auf dem Brennstoffmarkt, günstigen Witterungsverhältnissen und vermehrten Energie-Einfuhren (Holland) war es letzten Winter erstmals möglich, Einschränkungen zu vermeiden. Der weitere Ausban unserer Wasserkräfte läßt erwarten, daß es in den folgenden Wintern so bleiben wird. Tab. 3 und

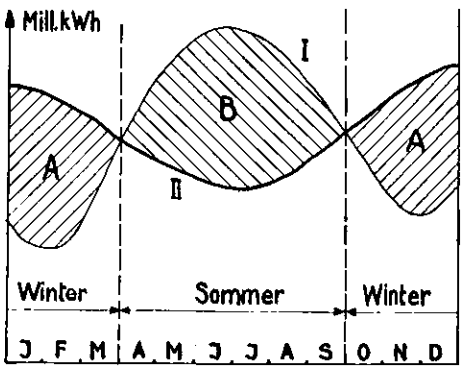


Abb. 4. Jährlicher Energieverbrauch und Energieerzeugung, schematisch dargestellt
I Energieerzeugung II Energiebedarf

Tabelle 3

Erzeugung, Bezug und Ausfuhr elektrischer Energie 1948/49

Kraftwerke der SBB und Industrieanlagen sind nicht inbegriffen

Monat	Hydraulische Erzeugung in Mill. kWh	Thermische Erzeugung in Mill. kWh	Energie-Einfuhr in Mill. kWh	Energie-Ausfuhr in Mill. kWh
Winter:				
Oktober .	646,0	10,0	15,5	23,1
November	600,4	20,5	25,9	22,0
Dezember	616,9	23,4	27,5	23,2
Januar .	543,7	24,5	14,7	18,7
Februar .	436,9	33,2	13,0	17,8
März . .	473,2	21,4	12,9	17,1
Sommer:				
April . .	608,0	2,3	6,4	29,5
Mai . .	726,4	3,5	2,1	52,8
Juni . .	730,0	0,9	4,0	75,9
Juli . . .	702,5	1,7	5,4	85,1
August .	623,9	1,8	2,5	51,2
September	637,1	2,2	4,3	53,6
Winter .	3317,1	133,0	109,5	121,9
Sommer .	4026,9	12,4	24,7	348,1
Jahr . .	7344,0	145,4	134,2	470,0

Abb. 5 sollen die tatsächlichen Verhältnisse dem skizzierten Idealbetrieb gegenüber zeigen; die Ziffern [2] stammen aus dem Betriebsjahr 1948/49 (1. Oktober bis 30. September). Kurve II' zeigt den Bedarf (gedeckt durch Lauf- und Speicherwerke). Vom

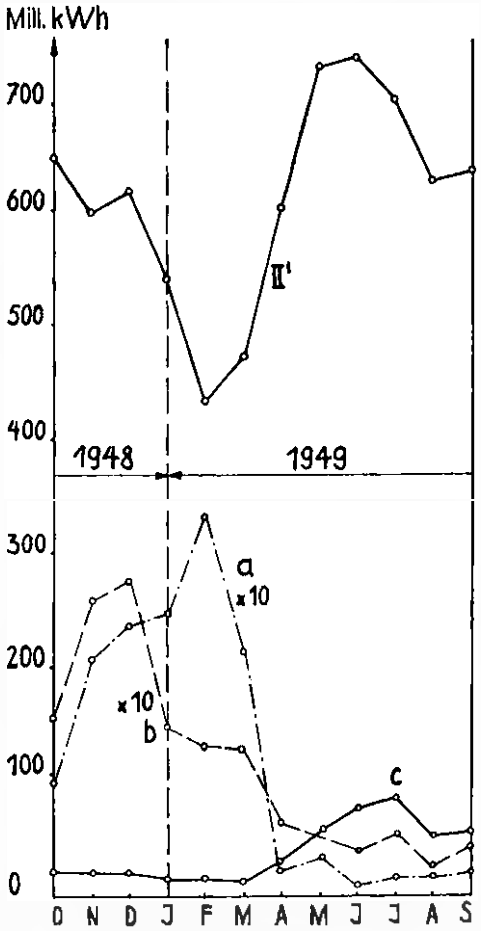


Abb. 5. Energiebedarf und Energieerzeugung im Betriebsjahr 1948/49

II' Bedarf, gedeckt durch Lauf- und Speicherwerke
a Thermische Erzeugung
b Energie-Einfuhr
c Energie-Ausfuhr

Januar (J) ausgehend, läßt sich die Kurvenform I der Abb. 4 erkennen. Die Kurven *a* und *b* stellen die thermische Erzeugung und den Import dar (Maßstab 10mal größer gewählt, d. h. die abgelesenen Ordinatenwerte sind durch 10 zu dividieren; ein Vergleich mit Tab. 3 vermittelt die genauen Werte), *c* die Energie-Ausfuhr. Abweichungen im Vergleich mit dem Idealzustand bestehen darin, daß auch im Sommerhalbjahr thermisch Energie erzeugt (die Monatsziffern schwanken zwischen 0,9 und 3,5 Mill. kWh) und eingeführt (2,1 bis 6,4 Mill. kWh monatlich) wird. Anderseits führt die Schweiz auch während des Winterhalbjahres geringe Energiemengen

[2] Vom eidgenössischen Amt für Elektrizitätswirtschaft mitgeteilt.

Tabelle 4
Im Bau befindliche Anlagen

Kraftwerk	Energieerzeugung in Mill. kWh		
	Winter	Sommer	Jahr
Birsfelden	160	280	440
Cleuson	60	—	60
Calancasca	29	68	97
Gondo	48	115	163
Handeck II	100	150	250
Oberaar	220	—	220
Maggia, 1. Etappe	308	486	794
Lavey, 1. Etappe	60	190	250
Marmorera	145	70	215
Miéville-Salanfe	130	—	130
Wildegg-Brugg	125	175	300
Weinfelden, thermisch	60	—	60
Rheinfallwerk, 1. Etappe	19	19	38
Aletsch	24	56	80
Luchsingen II	4	10	14
Total	1492	1619	3111

aus. 1948/49 betrug der Ausfuhrüberschuß rund 3 %, bezogen auf die Gesamterzeugung von über 10 Md. kWh. Über bestehende Anlagen soll an dieser Stelle nichts gesagt werden; sie dürfen als bekannt gelten. Was die Schweiz heute tut, um die Versorgung mit elektrischer Energie sicherzustellen, geht aus Tab. 4 hervor. Die für die nächsten Jahre zu erwartende Zunahme ist daraus ersichtlich. Abb. 6 vermittelt einen Überblick über die Entwicklung der Elektrizitätserzeugung in der Schweiz von der Jahrhundertwende bis heute. Wieviel kommt aber davon der chemischen Industrie zugute? Unter «Chemie» versteht die amtliche Statistik auch Metallurgie und thermische Anwendungen, ausgenommen Elektrokessel, die sie besonders betrachtet. Nun ist es aber so, daß mehr als ein Viertel der Elektrokessel in der chemischen Industrie stehen, ein weiterer Viertel in der Papier-, Karton- und Cellulose-Industrie. Deshalb sind in Abb. 7 auch die Energiemengen für Elektrokessel aufgetragen. Der unregelmäßige Verlauf der Elektrokesselenergie kommt daher, daß sie nur als Überschußenergie zur Verfügung steht, also vorwiegend während des Sommers. Die wichtige

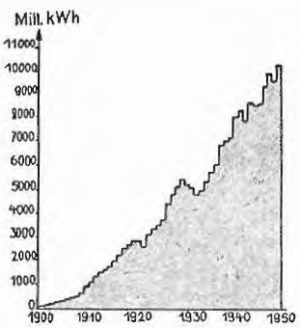


Abb. 6. Entwicklung der Elektrizitätserzeugung in der Schweiz von 1900 bis 1948

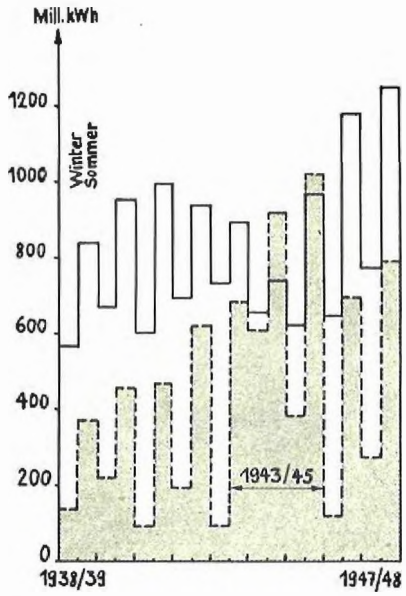


Abb. 7. Elektrizitätsverbrauch in Chemie und Elektrokesseln von 1938/39 bis 1947/48. Die wichtige Rolle, die die Elektrokessel während der zweiten Kriegshälfte (1943/45) spielten, geht aus der Darstellung deutlich hervor
——— Chemie ..... Elektrokessel

Rolle, die die Elektrokessel während der zweiten Kriegshälfte (1943/45) spielten, geht aus der Darstellung deutlich hervor. Die einzelnen Werte der Abb. 7 setzen sich aus Lieferungen der allgemeinen Werke (rund die Hälfte), der Bahn- und Industriewerke zusammen.

Hochfrequenz und Infrarot sind zu Schlagworten geworden, die sicher den Weg auch in die Chemie gefunden haben. Richtig angewendet, ermöglichen sie viele bisher undurchführbare Prozesse oder erlauben, Arbeiten rascher, wirtschaftlicher durchzuführen. Vergleiche mit längst bekannten Verfahren ergeben oft günstigere Resultate als beim durchgerechneten Beispiel EK—WP.

Hochfrequenzwärme läßt sich grundsätzlich auf zwei Arten erzeugen. Bekanntlich besteht ein elektrischer Schwingkreis aus Induktivität und Kapazität. Von induktiver Hochfrequenzerhitzung spricht man, wenn das Magnetfeld der Induktivität für die Wärmeentwicklung verantwortlich ist. Nur leitende Materialien lassen sich nach dieser Methode erhitzen. Die Ausnützung des elektrischen Feldes zwischen zwei Kondensatorplatten ist als dielektrische Hochfrequenzerhitzung bekannt. Diese Art dürfte in nächster Zukunft auch in der chemischen Industrie anzutreffen sein. Aus Platzgründen müssen wir an dieser Stelle auf die Beschreibung der Wirkungsweise und die Wiedergabe von Beispielen verzichten.

Infrarotstrahlung ist nur eine andere Bezeichnung für Wärmestrahlung. Wo es auf eine Oberflächenerwärmung ankommt, beispielsweise bei der Filmbildung von Lacküberzügen, leistet Infrarot gute Dienste. Die speziellen Ansprüche der chemischen Industrie an diese Technik sind im Bulletin der Schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker und -Techniker Nr. 2 vom März 1949 sehr gut zusammengefaßt.

Die elektrische Energie war früh schon ein unentbehrlicher Helfer der chemischen Industrie. Ihre Vorzüge, von denen einige wenige in diesem Beitrag erwähnt wurden, sichern ihr immer weitere Anwendungsgebiete. Wer die Fortschritte der Elektrotechnik richtig zu verwerten versteht, erschließt sich damit neue technische Möglichkeiten und sichert sich die Wirtschaftlichkeit seines Betriebes.

Die elektrolytische Wasserstoffherstellung in der Industrie

Von B. Storsand

Oberingenieur der Maschinenfabrik Oerlikon

Einleitung

Die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff bietet eine Reihe Vorteile gegenüber den auf chemischem oder thermo-chemischem Wege basierenden Methoden. Vor allem ist das elektrolytisch erzeugte Gas sehr rein — in heutigen Elektrolysen werden Gasreinheiten von 99,9—100 % H_2 erreicht — und es sind keine Spuren von Schwefel oder Kohlenoxyd, zwei für Synthesenanlagen sehr unerwünschte Katalysatorengifte, vorhanden.

Die Bedienung der Anlagen ist einfach und sauber und die Produktion ist eine kontinuierliche. Dazu kommt, daß sowohl die Anlagekosten, Errichtungskosten wie der Platzbedarf moderner Elektrolyseuranlagen sehr günstig sind.

Die wesentlichsten Unkosten bei der elektrolytischen Wasserstoffherstellung fallen auf die für die Elektrolyse aufgewendete Energie, indem pro Normalkubikmeter Wasserstoff 4,5—5,5 kWh Gleichstromenergie benötigt werden.

Es ist somit verständlich, daß die großen Wasserstoffelektrolysen vor allem in Ländern mit billiger hydroelektrischer Energie gebaut werden.

Heute bildet der Elektrolytwasserstoff in diesen Ländern in der Stickstoffindustrie die Grundlage der Ammoniaksynthese. Aus Luftstickstoff und Wasserstoff wird Ammoniak hergestellt, das wieder als Basis für eine große Menge Stickstoffprodukte für die Industrie und Landwirtschaft dient.

Salpetersäure, Ammoniumverbindungen, Kunstdünger, Sprengstoffe und neuerdings eine Reihe Kunststoffe werden auf diesem Wege erzeugt.

Aber auch in der allgemein chemischen Industrie besteht nach reinem und billigem Wasserstoff eine große Nachfrage, die zur Erstellung einer Reihe Elektrolyseuranlagen kleinerer und mittlerer Größe geführt hat.

In der Fetthärtungsindustrie dient der Elektrolytwasserstoff der Veredelung von organischen Ölen, wie Walfischtran, Fischöl, Pflanzenöle usw., zur Erzeugung hochwertiger Industrie- und Speisefette.

In der Metallurgie wird der Wasserstoff zu Reduktionszwecken bei der Herstellung von Schwermetallen wie Wolfram, Molybdän usw. verwendet und dient außerdem als Schutzgas bei der Wärmebehandlung von Spezialstählen.

Die Erzverhüttung mittels Wasserstoff ist zurzeit in Entwicklung begriffen und bietet interessante Aussichten für die Herstellung von hochwertigem Eisen direkt aus den Erzen.

Die synthetische Herstellung von flüssigen Motortreibstoffen erwies sich insbesondere während des Krieges als außerordentlich wertvoll für die Versorgung unserer Transportmittel und der Armee.

Obwohl die Kosten synthetischer Brennstoffe heute noch wesentlich höher liegen als die auf der Rohölbasis gewonnenen, scheint es doch durchaus möglich, daß dies nicht immer so bleiben wird.

Die ständige Zunahme des Verbrauches an flüssigen Brennstoffen — in Verbindung mit den doch einigermaßen begrenzten Weltvorräten dieser wertvollen Stoffe — wird mit der Zeit wohl dazu führen müssen, daß deren Preise steigen.

Anderseits werden die verbesserten Synthesemethoden eine Verbilligung der aus Wasserstoff und Kohle direkt erzeugten Kohlenwasserstoffe ermöglichen, so daß einmal — und wahrscheinlich nicht einmal in allzuferner Zukunft — die Kohlenwasserstoffherstellung mit billiger hydroelektrischer Energie und entsprechend geeigneter Kohle von wirtschaftlichem Interesse sein wird.

Technische Grundlagen

Die Spaltung des Wassers durch den elektrischen Strom wurde uns in der Schule mittels des Knallgasvoltameters (Abb. 1) vordemonstriert.

Die mengenmäßigen Verhältnisse ergaben sich aus dem FARADAYschen Gesetz, wonach 96500 Amperesekunden 1 Grammäquivalent Wasserstoff (1,008 g H_2) bzw. Sauerstoff (8,000 g O_2) abscheidet.

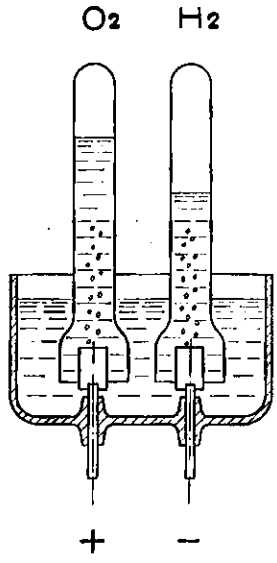


Abb. 1
Schematische Darstellung eines Knallgasvoltameters

Die Erklärung dieser Gesetzmäßigkeit fanden wir im Zusammenhang der Anzahl Atome bzw. Moleküle pro Grammatom bzw. Grammolekül, $N = 6{,}1 \cdot 10^{23}$ — und der Einheitsladung des elektrischen Elementarquantums $e = 1{,}58 \cdot 10^{-19}$ As — indem $N \cdot e = 96500$ As.

Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes von Wasserstoff 0,08987 g/Liter — ergibt sich, daß 2,39 Ah benötigt werden, um 1 Liter H_2 bei 0 °C und 760 mm Hg elektrolytisch abzuspalten.

In der Technik rechnet man praktisch mit 2400 Ah pro Normalkubikmeter H_2 bei 0 °C und 760 mm Hg.

Währenddem somit das Verhältnis zwischen der für die Elektrolyse benötigten Strommenge und der erzeugten Gasmenge klar liegt, ist dies bei der Betrachtung der für die Spaltung benötigten Energie nicht ganz so einfach.

Aus der oberen Verbrennungswärme des Wasserstoffes (3050 g cal/Liter) und der oben angegebenen für die Abspaltung benötigten Strommenge ergibt sich aus der Energiebilanz die für den Prozeß benötigte Spannung e_o:

$$e_o \cdot 2{,}39 \text{ Ah} \cdot 860 \text{ g cal/Wh} = 3050 \text{ cal}$$

$$e_o = \frac{3050}{2{,}39 \cdot 860} = 1{,}48 \text{ V}.$$

Mit dieser Spannung sollte demgemäß die Abspaltung gasförmigen Wasserstoffes und Sauerstoffes bei der Elektrolyse möglich sein, währenddem theoretisch schon bei 1,23 V die Zersetzung des Wassers ohne Freigabe der Gase, entsprechend der sogenannten unteren Verbrennungswärme, möglich sein sollte. Leider ist dies praktisch nicht der Fall, indem erst bei *1,6—1,7 V* die Gasbildung an den Elektroden eines Elektrolyseurs anfängt. Der Mehrwert dieser praktisch festgestellten Zersetzungsspannung gegenüber dem theoretisch bedingten

Wert von $e_0 = 1{,}48$ V — die sogenannte Überspannung — wird zur besseren Beurteilung in eine kathodische und eine anodische Überspannung aufgeteilt. Die Überspannung ist vom Elektrodenmaterial, Elektrolyten, Temperatur desselben und von der Formgebung und Ausbildung der Elektroden abhängig. Zu der praktischen Zersetzungsspannung kommt noch der OHMsche Spannungsabfall in den Elektroden selbst und im Elektrolyten zwischen den Elektroden.

Die Zellenspannung e_z kann somit wie folgt erfaßt werden:

$$e_z = 1{,}48 \text{ V} + e_{\ddot{u}A} + e_{\ddot{u}K} + I \cdot R,$$

wobei I der totale Zellenstrom und R der resultierende totale Zellenwiderstand ist. Da R bei einem gegebenen Elektrolyten außer von der Temperatur und Konzentration auch von der Menge der darin suspendierten Gasblasen und somit von der Strombelastung und der Anordnung der Zellen abhängt, ist dieser Wert rechnerisch schwer zu ermitteln und muß für jede Konstruktion experimentell erfaßt werden.

Weiter scheint es, daß sowohl die Überspannungen wie der Widerstandswert mit der Betriebszeit der Zelle zunehmen. Wird aber die Zelle abgestellt, «erholt» sich dieselbe teilweise, und beim Wiederanfahren erhält man eine niedrigere Zellenspannung als bei der Abstellung. Es kann somit von Vorteil sein, bei einer großen Anlage einen Teil der Elektrolyse wechselweise abzustellen, um damit eine tiefere Zellenspannung und einen günstigeren Energieverbrauch zu erzielen.

Wird bei der Abstellung die Stromrichtung umgekehrt, erfolgt die «Erholung» der Zellen rascher, nur ist die damit verbundene Gefahr der Knallgasbildung für den Betrieb unerwünscht.

Man kann jedoch die Umpolarisierung mit einer Spannung unter 1,48 V/Zelle erfolgen lassen, bei welcher Spannung sich auch keine Gase entwickeln, wobei der oben erwähnte Nachteil größtenteils vermieden wird.

Die Ursachen der kathodischen und anodischen Überspannungen sind noch nicht völlig abgeklärt — und man ist, wie es bei den Werten des Zellenwiderstandes der Fall ist, weitgehend auf die Resultate von Versuchen mit verschiedenen Materialien für Elektroden nnd Elektrolyt angewieseu. Daß die Zwischenvorgänge bei der Elektrolyse — die Abscheidung des Kations und Anions (z. B. K—[OH]) an den Elektrodenoberflächen und die Reaktion derselben mit dem Wasser zur Bildung von H_2 und KOH an der Kathode und O_2 und H_2O an der Anode, und die damit erzeugten Konzentrationsdifferenzen, sowie die Lösungstendenz, insbesondere des atomaren Wasserstoffes im Elektrodenmaterial — hier eine wichtige Rolle spielen, muß als sehr wahrscheinlich betrachtet werden.

Eine gründliche, theoretische, zahlenmäßige, exakte Abklärung der verschiedenen Vorgänge an den Elektroden bei der Elektrolyse würde hier sicher wertvolle Resultate zeitigen und für die weitere Entwicklung der technischen Elektrolysen von großer Bedeutung sein.

Um sich über die Vorgänge an den Elektroden ein direkt sichtbares Bild machen zu können, hat sie der Verfasser unter dem Mikroskop beobachtet und auch im Film festgehalten. Als Elektroden dienten zwei feine Nadelspitzen, die sich in einer 10prozentigen Sodalösung befanden und unter dem Mikroskop in 50—100facher Vergrößerung betrachtet wurden.

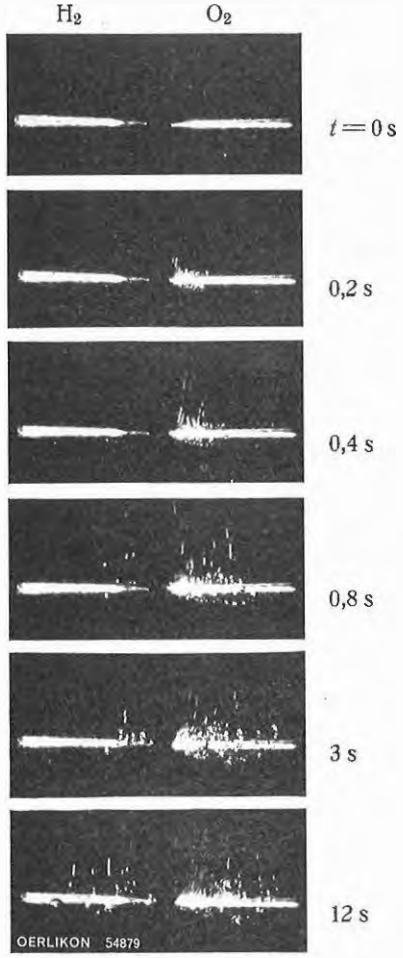


Abb. 2. Wasserstoff und Sauerstoffentwicklung während des Einschaltvorganges an Nadelelektroden
(Filmaufnahme H. TRABER, Heerbrugg)

Abb. 2 zeigt einige Bilder eines solchen Filmstreifens und zwar vom Moment des Einschaltens an nach 0, 0,2, 0,8, 3, 10 und 12 s.

Auffallend ist, daß die Gasbildung an der Anode sofort einsetzt — in Form feinster Blasen —, währenddem an der Kathode zuerst keine Gasbildung ersichtlich ist. Erst nach einigen Sekunden fängt diese an, und man erhält den Eindruck, daß das Gas nicht gleichmäßig über die ganze Oberfläche entwickelt wird, sondern aus dem Material an be-

stimmten Stellen herausquillt unter Bildung sehr großer Blasen. — Die Erklärung dieser Beobachtung ergibt sich aus dem an und für sich bekannten Vorgang, wobei der atomar abgeschiedene Wasserstoff sich zuerst im Eisen der Kathode löst und erst nach Sättignng desselben aus dem Material in molekularer Form herausquillt.

Wir begegnen diesem Phänomen an mehreren Orten in der Elektrolyse, u. a. in der sogenannten Wasserstoffbrüchigkeit von gewissen Konstruktionsteilen, die geschlossene Hohlräume im Struktnrbild aufweisen, vor allem bei Teilen, die einer Kaltreckung und damit einer Bildung interkristalliner Hohlräume im Gefüge ausgesetzt waren (Schweißen!). Der sich im Metall atomar lösende Wasserstoff tritt leider nicht nur an der äußeren Oberfläche in molekularer Form aus dem Material heraus, sondern auch in den verschiedenen kleinen und kleinsten Hohlräumen des Metalls. Wenn man überlegt, daß die Wärmetönung beim Übergang vom atomaren zum molekularen Wasserstoff gleicher Größenordnung ist wie die Verbrennungswärme, läßt sich ein theoretischer Gegendruck errechnen, bei welchem dieser Vorgang im Gleichgewicht bleibt.

Dieser Druck ergibt sich in der Größenordnung zu mehr als 10 000 Atm., ein Druck, der die Zerstörung der Metalle durch die «Wasserstoffbrüchigkeit» wohl erklären kann.

Es ist deshalb bei der Herstellung von Elektrolyseuren den einzelnen Teilen größte Sorgfalt zu widmen und überall, wo die Gefahr der Wasserstoffbrüchigkeit vorliegt, dieser durch geeignete Gegenmaßnahmen zu begegnen. Außer der Wasserstoffbrüchigkeit sind bei der Elektrolyse die Korrosionserscheinungen an den Elektroden, Zellenrahmen, Gas- und Laugenleitungen usw. durch Wahl geeigneter Materialien und Konstruktion zu eliminieren. Während bei der alkalischen Elektrolyse die Kathode und alle kathodisch polarisierten Teile aus gewöhnlichem Eisen hergestellt werden können, müssen die Anoden und alle anodisch beanspruchten Teile durch geeignete Schutzmaßnahmen gegen die Korrosionszerstörungen geschützt werden.

Eine sorgfältig nach einem Spezialverfahren niedergeschlagene und geprüfte Nickelschicht sichert allen diesen Teilen eine praktisch unbegrenzte Lebensdauer. Durch forcierte Umwälzung des Elektrolyten werden alle örtlichen Konzentrationszunahmen, die zu erhöhten Beanspruchungen führen können, verhindert.

Technische Ausführung

Die in Abb. 1 gezeigte Form einer elektrolytischen Zelle ist für die praktische Anwendung nicht brauchbar, da die Belastbarkeit zu klein und die Spannungsabfälle zu groß wären, um eine wirtschaftliche Elektrolyse zu ermöglichen.

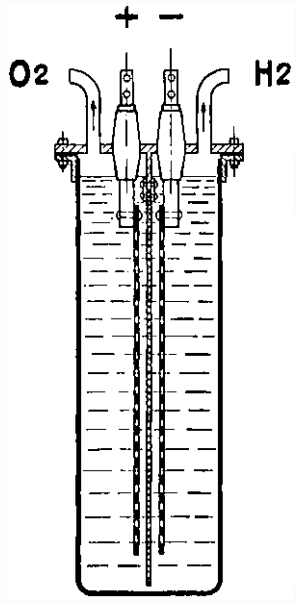


Abb. 3. Unipolarelektrolyseur

Man muß, um technisch brauchbare Elektrolyseure zu erhalten, die Elektrodenflächen so nahe wie möglich aneinander bringen, ohne die Zufuhr des Elektrolyten zur aktiven Oberfläche und ohne die Abfuhr der gebildeten Gase zu verunmöglichen. Damit sich aber die Gase der sehr nahe gegenüberstehenden Elektroden nicht vermischen, werden die Elektroden durch ein Diaphragma — heute meistens aus einem hochwertigen Asbestgewebe bestehend, unter Umständen mit eingesponnenen und eingewobenen Verstärkungsdrähten aus Nickel — voneinander getrent. Als Elektrolyt findet heute meistens eine KOH-Lösung von 24 % Verwendung. Obwohl auch eine NaOH-Lösung von 18 % als Elektrolyt verwendbar ist, entstehen infolge höherer Zellenspannungen und erhöhter Angriffe der Isolier- und Packungsmaterialien ungünstigere Betriebsverhältnisse als mit der KOH-Lösung.

Werden die Elektroden in je einem Behälter pro Zelle untergebracht, so entstehen sogenannte Trogzellen oder Unipolarzellen (Abb. 3). Diese Bauart bietet gewisse Vorteile in bezug auf niedrige Her-

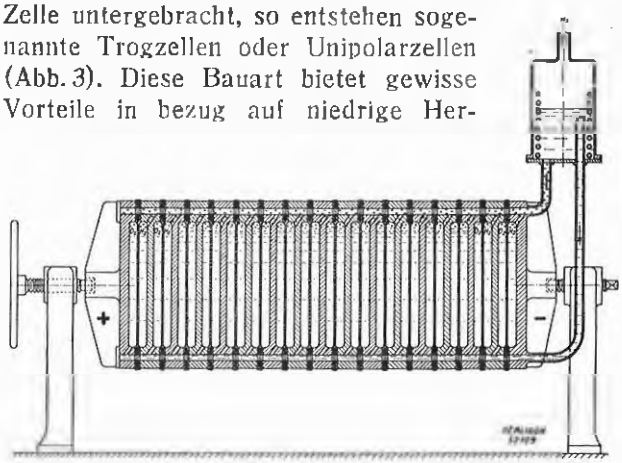


Abb. 4
Schnittzeichnung eines Oerlikon-SCHMIDT-Elektrolyseurs

stellungskosten der Zellen selber, und stellt keine großen Anforderungen an die Fabrikationseinrichtungen des Herstellers. Anderseits ist der Materialaufwand sowohl für die Zellen selber wie für die elektrischen Verbindungen, die Gasleitungen, Speisewasserleitungen, Kühlanlagen und für die Elektrolytfüllung sehr groß. Da auch der Platzbedarf derartiger Zellen und damit die Gebäudekosten, insbesondere für Großanlagen, hoch sind, werden bei den heutigen Installationen meistens sogenannte Bipolar- oder Filterpreßzellen verwendet, die weitgehend alle diese Mängel vermeiden, jedoch an die Herstellung größere Ansprüche stellen.

Die Bipolarzelle wurde vor ungefähr fünfzig Jahren durch den sogenannten Oerlikon-SCHMIDT-Elektrolyseur (Abb. 4 und 5) in die Industrie eingeführt und hat durch ihre Einfachheit und Zuverlässigkeit eine sehr große Verbreitung gefunden.

Es ist von Interesse festzustellen, daß der Oerlikon-Elektrolyseur, der in den Jahren 1902—1920 in mehr als vierhundert Exemplaren über die ganze Welt Verbreitung fand, schon damals eine Reihe der wesentlichen Merkmale der späteren Bipolarkonstruktionen aufwies.

Das Prinzip der Filterpressenbauart mit isolierenden Dichtungen zwischen den Elektroden und den Diaphragmen ist heute noch die Grundanordnung aller Bipolarelektrolyseure. Geändert hat sich bei einigen Konstruktionen die Gasabscheidung und die Zufuhr des Elektrolyten, die bei den Oerlikon-Elektrolyseuren durch Längskanäle in den Elektrodenplatten und Dichtungen erfolgte. Weiter konnte durch die Einführung von meistens perforierten Vorelektroden die spezifische Belastbarkeit der Elektrolyseure um ein Mehrfaches erhöht werden.

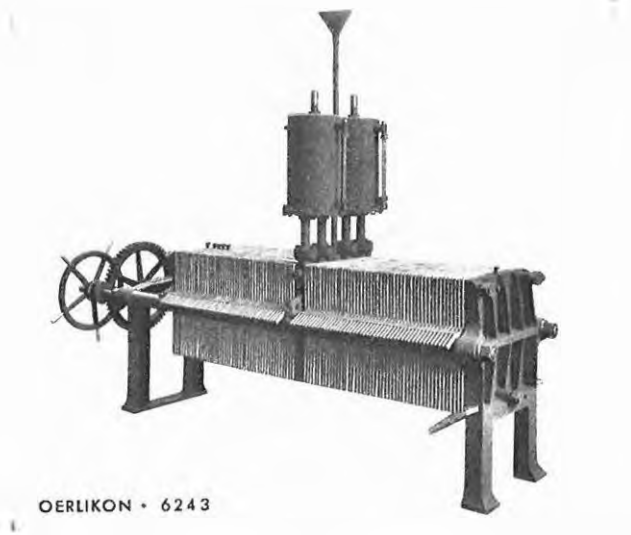


Abb. 5
Oerlikon-SCHMIDT-Elektrolyseur aus dem Jahre 1905

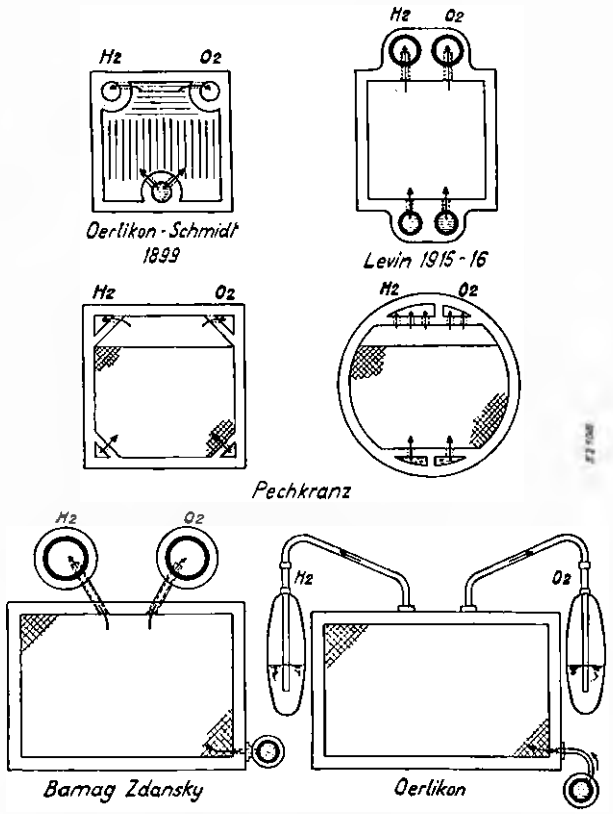


Abb. 6. Entwicklung der verschiedenen Typen von Bipolarelektrolyseuren

Abb. 6 gibt eine schematische Übersicht über die Entwicklung der Konstruktion von Bipolarelektrolyseuren anhand einiger bekannter Ausführungen.

LEVIN (USA) gab im Jahre 1915 die Verbesserung der Gasreinheit durch Isoliereinlagen in den Laugen- und Gaskanälen bekannt und verlegte gleichzeitig die Längskanäle über bzw. unter die Elektrodenflächen.

PECHKRANZ (Soc. Hydroxygène, Genf) führte das perforierte Nickeldiaphragma ein und entwickelte einen Elektrolyseur, der heute noch — in verbesserter Ausführung — in einigen der größten Stickstoffwerken der Welt Verwendung findet.

ZDANSKY (Bamag) entwickelte sehr große Einheiten mit außenliegenden Gas- und Laugenkanälen, die gute Betriebsresultate ergaben.

Oerlikon griff ungefähr 1935 die Konstruktion der Elektrolyseure — die während etwa fünfzehn Jahren zugunsten anderer Produktionszweige fallengelassen wurde — wieder auf und entwickelte einen Bipolarelektrolyseur ohne längsgehende Gaskanäle, der in bezug auf Herstellung, Montage und Betriebseigenschaften eine Reihe von Vorteilen aufweist.

Grundidee bildete die bauliche Trennung des Elektrolyseurzellenblockes von den Gasableitungen und den Laugenzufuhrleitungen, wodurch eine sehr einfache Montage und Herstellung, und vor allem eine Erleichterung der Unterhalts- und Revisionsarbeiten erzielt wurde.

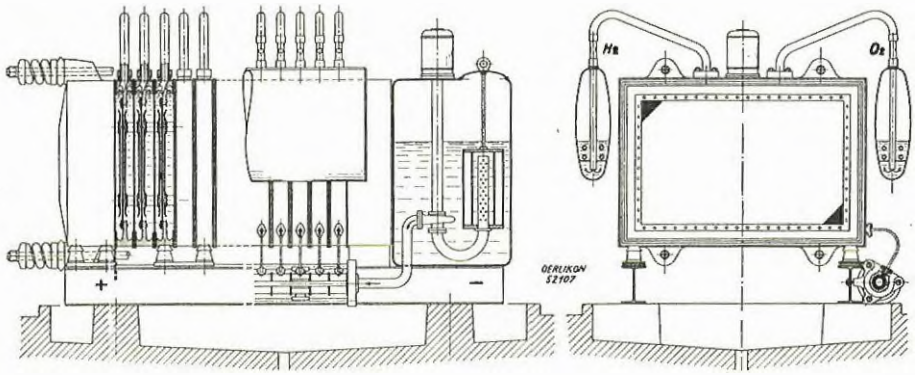


Abb. 7
Schnittzeichnung
eines Oerlikon-Elektrolyseurs

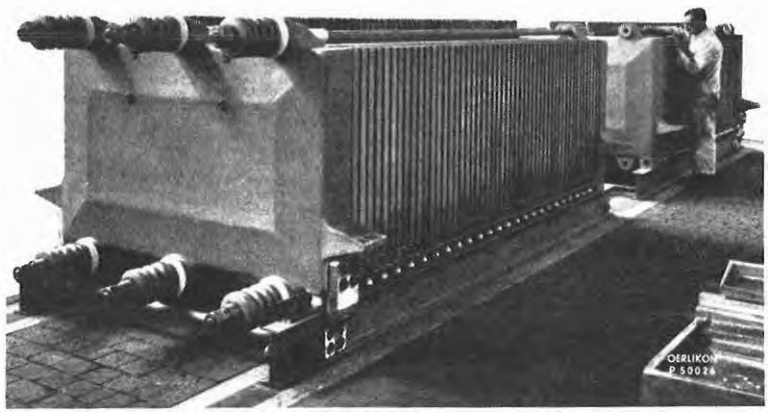


Abb. 8. Oerlikon-Elektrolyseurblock
in Montage

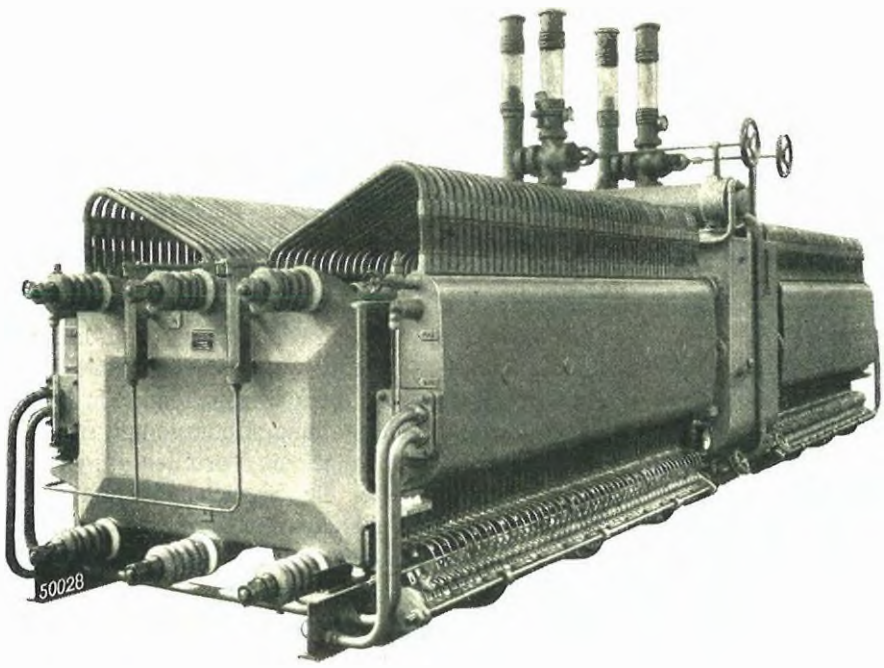


Abb. 9. Oerlikon-Elektrolyseur
fertig montiert

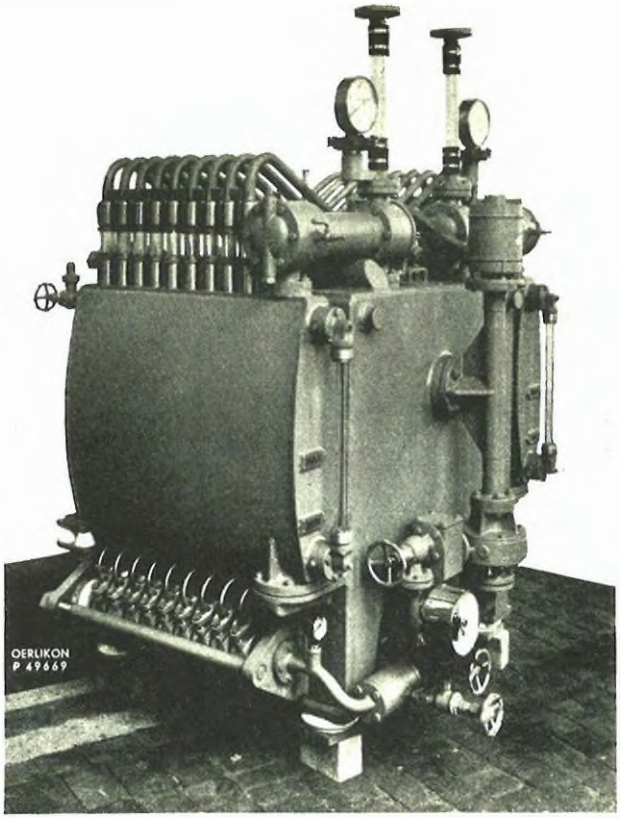


Abb. 10. Oerlikon-Kleinelektrolyseur für 4 m^3H_2/Std.

Abb. 7 zeigt einen kleineren Oerlikon-Elektrolyseur im Schnitt, währenddem Abb. 8 einen Oerlikon-Elektrolyseurblock in Montage und Abb. 9 den fertigen Elektrolyseur darstellen. Dieser Typ wird heute in praktisch jeder Größe von 1—500 m^3 H_2/Std. hergestellt. Abb. 10 zeigt einen kleinen Elektrolyseur, 4 m^3H_2/Std., für Laboratorien und kleinere Anlagen.

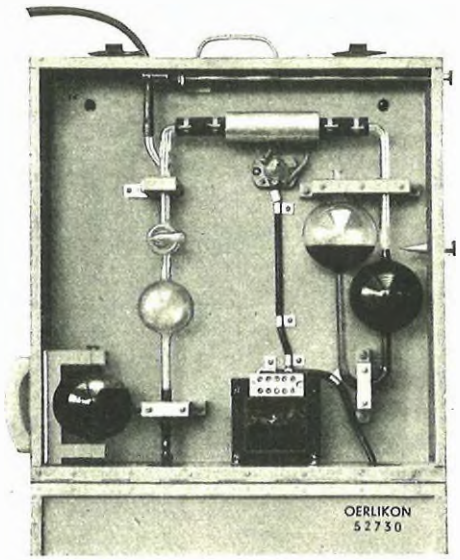


Abb. 12. Gasanalysenapparat für H_2 und O_2

Die Oerlikon-Elektrolyseure besitzen eine mittels Umwälzpumpe erzwungene Laugenzirkulation und weisen großdimensionierte, im Betrieb leicht zu reinigende Elektrolytfilter auf.

Abb. 11 zeigt die Ansicht einer Oerlikon-Elektrolyseuranlage in einem Stickstoffwerk.

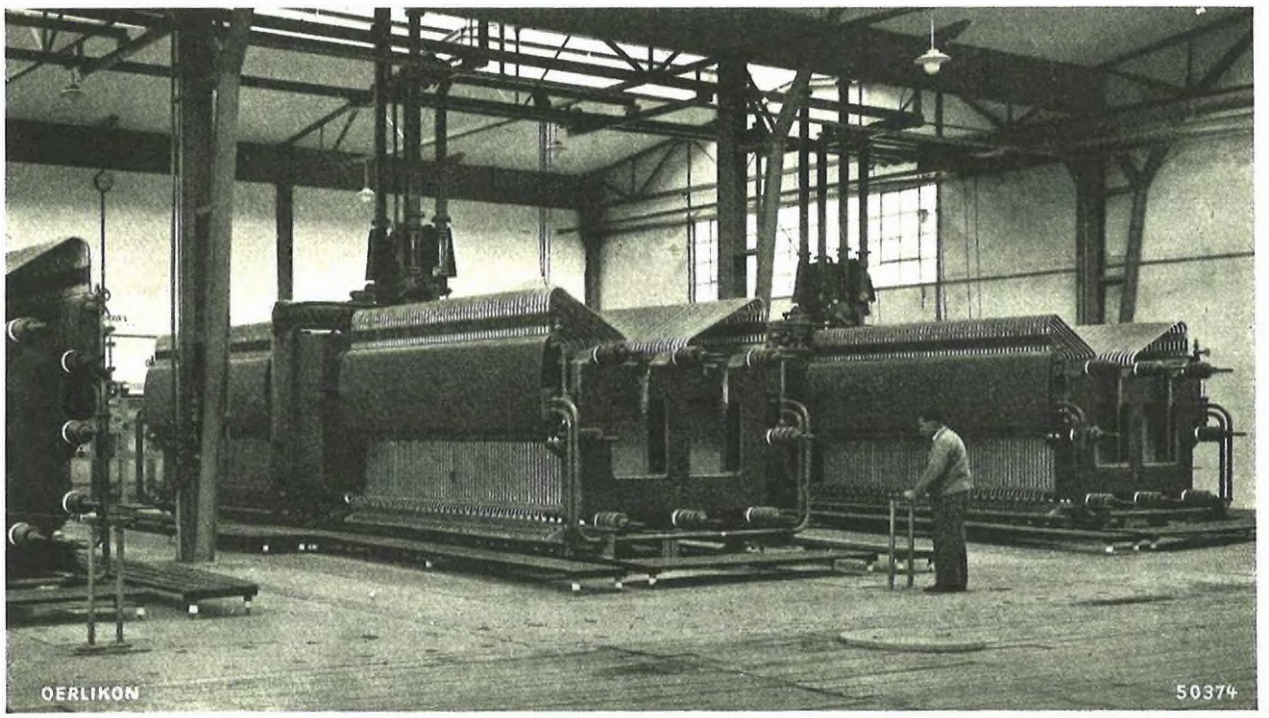


Abb. 11. Oerlikon-Elektrolyseure in einem Stickstoffwerk

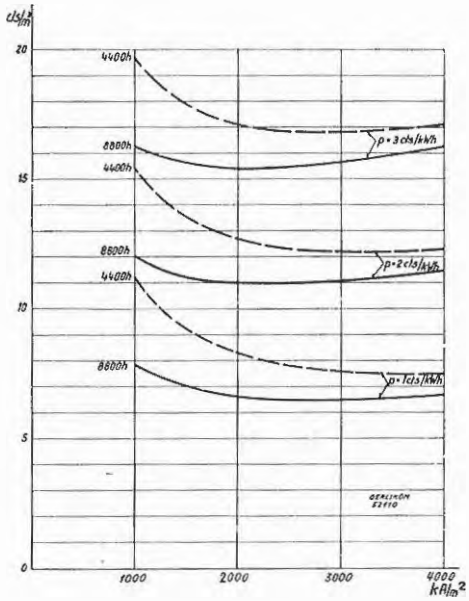


Abb. 13. Erzeugungskosten für Wasserstoff in Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenbelastung

Die Reinheit des erzeugten Wasserstoffes erreicht durchwegs 99,8—100 %, während die Sauerstoffreinheit etwa 99,6—99,8 % beträgt.

Die Messung der Gasreinheit erfolgt in einem Verbrennungsanalysenapparat mit Palladiumasbest als Katalysator (Abb. 12).

Die Zellenspannung der Oerlikon-Elektrolyseure liegt, je nach Typ und Beanspruchung, zwischen 2,1—2,3 V, wobei es eine Frage der Stromkosten, der jährlichen Betriebsdauer und der Anlage- und Unterhaltskosten ist, welche Belastung die günstigsten Wasserstoffkosten ergibt. Abb. 13 zeigt typische Kurven, welche die Kosten des erzeugten Wasserstoffes in Funktion der spezifischen Elektrodenbelastung der Elektrolyseure darstellen.

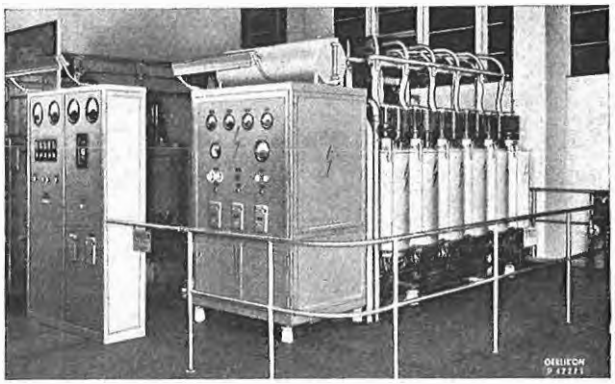


Abb. 14. 8000-Ampere-Oerlikon-Einanoden-Gleichrichtergruppe für die Speisung einer Elektrolyseuranlage

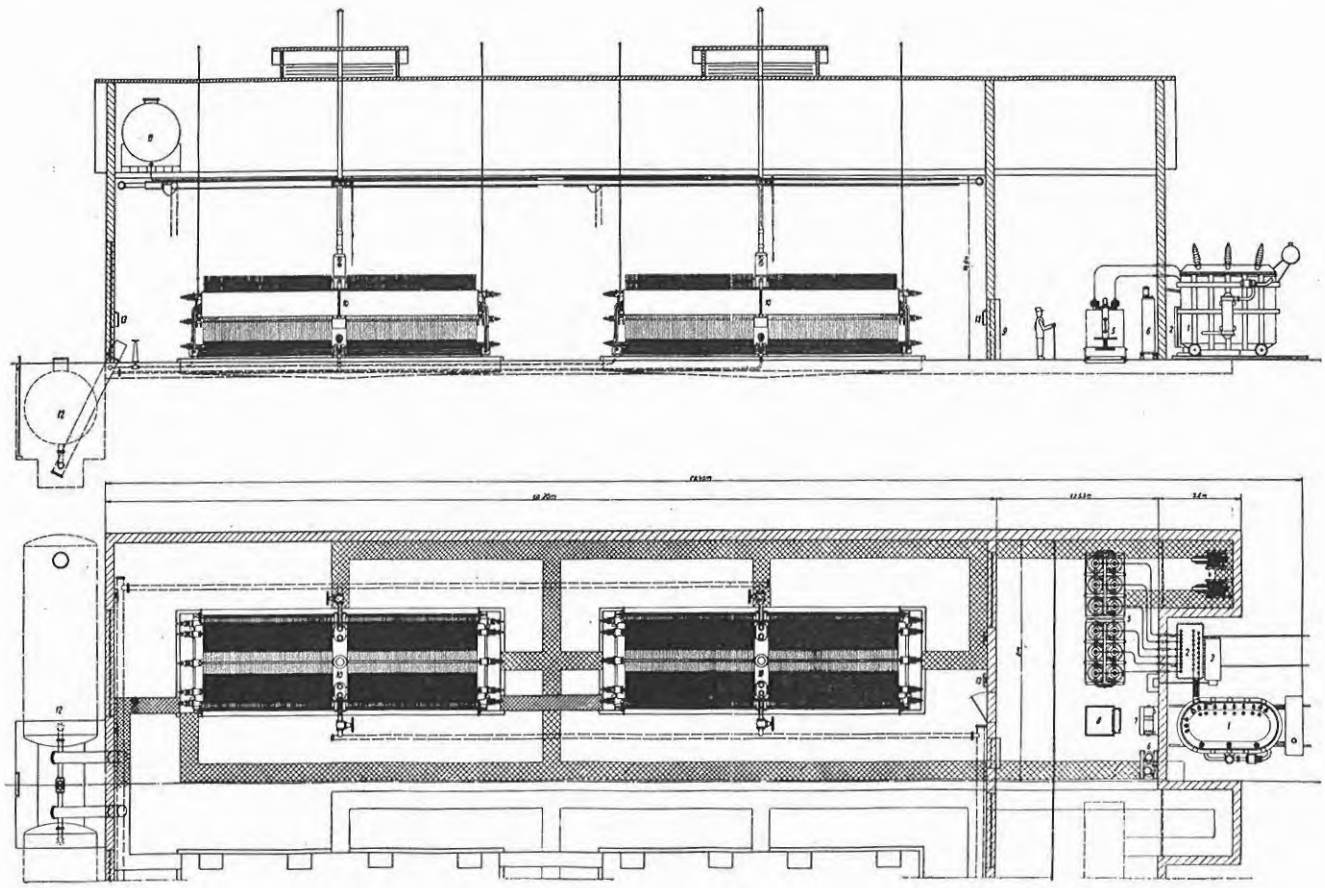


Abb. 15. 5000-kW-Elektrolyseuranlage mit Gleichrichteranlage

Stromversorgung

Die Stromversorgung der Wasserstoffelektrolysen erfolgt heute für größere Anlagen fast durchwegs mittels Hg-Dampf-Gleichrichter. Für die Hochstrom-Gleichrichter mit Strömen von 8—10 000 A pro Einheit hat die Maschinenfabrik Oerlikon seit Jahren mit Erfolg die Einanodenbauart verwendet.

Abb. 14 zeigt die erste von Oerlikon im Jahre 1943 gelieferte 8000-A-Einanodengruppe für eine Wasserstoffanlage in der Stickstoffindustrie.

Heute werden Einheiten von 5000 kW — bestehend aus einer 12-Anoden-Gleichrichtergruppe für 8000 A 625 V und zwei Elektrolyseuren, jede für 2500 kW in Serie — als die wirtschaftlichsten und kompaktesten Einheiten vorgeschlagen (Abb. 15).

Für kleinere und mittlere Anlagen werden heute meistens Umformergruppen aufgestellt, die sich durch kleinen Platzbedarf und geringe Wartungs- und Unterhaltskosten auszeichnen.

Entwicklungstendenzen

Die Forschungen auf dem Gebiete der Elektrolyseure für Wasserstoffherstellung bezwecken alle eine weitere Steigerung ihrer Wirtschaftlichkeit. Senkung der Gewichte, der Anlage- und Unterhaltskosten und vor allem Reduktion der Zellenspannung sind die Bestrebungen aller Konstrukteure. Da die praktisch erzielten Zellenspannungen von 2—2,5 V noch wesentlich über dem theoretisch möglichen Minimum von 1,48 V liegen, bleibt hier sicher Raum für weitere Verbesserungen.

Die Aufgabe, bei Elektrodenbelastungen von 2—3000 A/m² Zellenspannungen von unter 2 V zu erzielen, ist wohl zurzeit noch nicht gelöst, sollte aber mit den vereinigten Kräften von Wissenschaft und Technik wohl lösbar sein. Die wirtschaftliche Bedeutung einer solchen Verbesserung läßt sich am besten beurteilen, wenn man überlegt, daß bei einem jährlichen Energieaufwand von etwa 300 Mill. kWh in der Schweiz für die Wasserstoffelektrolyse eine Reduktion der Zellenspannung von 10 % eine jährliche Energieersparnis von 30 Mill. kWh bedeuten würde.

Der von einigen Konstrukteuren zu diesem Ziel befürwortete Weg über die Druckelektrolyse scheint jedoch bis anhin nicht den erhofften Gewinn an Zellenspannung und Anlagekosten zu bringen und bildet dazu für die Anlagen noch ein wesentliches Gefahrenmoment.

Nach Dafürhalten des Verfassers liegt die Lösung eher in einer konstruktiv vorteilhaften Ausbildung der Elektroden und der Zellen selber, in Verbindung mit geeigneter Materialwahl für die Elektroden und der Diaphragmen, wobei vor allem das Augenmerk auf die Einfachheit und die Betriebssicherheit der Elektrolyseure zu richten ist.

Erschwert wird das Problem dadurch, daß erfahrungsgemäß eine Beurteilung der Wirksamkeit einer bestimmten Maßnahme nicht aus einem Laboratoriumsversuch möglich ist, sondern erst der Betriebsversuch in vollem Maßstabe, über längere Zeit, die verlangten Auskünfte gibt.

Unter Berücksichtigung des Energiebedarfs eines Großelektrolyseurs, der jährlich 10—20 Mill. kWh pro Einheit verbraucht, ersieht man, daß derartige Entwicklungsversuche nur in engster Zusammenarbeit mit der elektro-chemischen Industrie selber möglich sind.

Für die Gewährung dieser Entwicklungsmöglichkeiten, die zu Resultaten führten, welche für beide Partien, d. h. Hersteller und Verbraucher, von Nutzen waren, sind die Firmen, welche Elektrolyseure herstellen, vor allem der schweizerischen elektro-chemischen Industrie zu Dank verpflichtet, und es wird der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß auf diesem Wege der gegenseitigen Anregungen und Mithilfe weitere Fortschritte erzielt werden können.

Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie III*

Galvanische Stromerzeugung in Primär- und Sekundärelementen**

Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Domat/Ems

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Holzverzuckerungs-AG.

Einleitung

Die ersten Anfänge elektrochemischer Forschung hatten ihren Ausgangspunkt in der galvanischen Stromerzeugung, d. h. in der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Trotzdem hat die in Teil I und II skizzierte viel schnellere und umfangreichere Entwicklung der Verfahren, welche auf der Umwandlung von elektrischer in chemische Energie basieren (Elektrolyse), dazu geführt, daß das hier

* Teil I: Chimia **1**, 213 (1947); Teil II: Chimia **3**, 285 (1949) und **4**, 1 (1950).

** Zugleich erweiterte Darstellung eines vor der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 27. Februar 1949 gehaltenen Vortrages (Referat darüber s. Chimia **3**, 148, 1949).

zu behandelnde Gebiet in der Forschung und Anwendung im allgemeinen bisher erheblich vernachlässigt worden ist. Doch ist hierin in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren ein Wandel vollzogen und in steigendem Maße die Bedeutung und Entwicklungsmöglichkeit für die Grundlagenforschung und technische Anwendung erkannt worden.

Die letztere ist überall dort von Bedeutung, wo man relativ geringe Mengen elektrische Gleichstromenergie bequem (und wenn möglich billig) jederzeit an Stellen verwenden will, an denen aus irgendwelchen Gründen kein anderer Gleichstromerzeuger oder gleichgerichteter Wechselstrom zur Verfügung steht bzw. nicht untergebracht werden kann, oder wo man Energie speichern will. Wenige Beispiele dafür sind Elemente und Batterien im Signalwesen, Fahrzeugbatterien in Autos, Eisenbahnen, Schiffen, Flugzeugen, Taschenlampen- und Anodenbatterien, Grubenlampen, Pufferbatterien in Kraftwerken usw. Hier hat wiederum die kriegsmäßige Verwendung zahlreiche Forschungsarbeiten veranlaßt und Anregungen gegeben, das gesamte Gebiet der galvanischen Stromerzeugung wissenschaftlich systematischer als bisher zu bearbeiten.

Die Vertiefung der wissenschaftlichen Grundlagen wirkt sich nicht nur auf die technische Verwendung von Primär- und Sekundärelementen aus, sondern ist von großer Bedeutung auch für weitere elektrochemische Teilgebiete. Theorie und Praxis der elektromotorischen Kräfte gehören zu den Grundpfeilern elektrochemischer Wissenschaft uud haben heute darüber hinaus eine besondere Bedeutung in der chemischen Thermodynamik insofern, als man aus EMK-Werten reversibler galvanischer Elemente («Ketten») die Änderung der freien Energie und damit die Affinität und Gleichgewichtskonstanten der zugrunde liegenden chemischen Reaktion sehr einfach und exakt berechnen kann, ebenso aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK Entropieänderungen, und aus der EMK und ihrem Temperaturkoeffizienten nach der modifizierten Gleichung von GIBBS-HELMHOLTZ auch Wärmetönungen (Reaktionswärmen) manchmal genauer als aus thermischen Messungen[1].

Bei arbeitenden Elementen, also unter Stromentnahme, spielen, wie wir noch sehen werden, die Polarisationserscheinungen eine äußerst wichtige Rolle. Die beim Studium dieser Erscheinungen gewonnenen Erkenntnisse kommen auch den Polarisationsvorgängen bei der Elektrolyse zugute und werden dort nutzbringend verwertet.

Ganz besonders hervorzuheben ist noch die ausschlaggebende Bedeutung, welche das Studium der galvanischen Stromerzeugung für die Korrosionserscheinungen[2] besitzt, die ja bekanntlich infolge des Arbeitens von Lokalelementen zu einem großen Teil elektrochemisch bedingt sind. So werden hier durch Vertiefung der Korrosionsforschung wertvolle Unterlagen für einen wirksamen Korrosionsschutz geschaffen.

Auch die elektrochemischen Methoden der analytischen Chemie, wie die eigentliche Elektroanalyse, Potentiometrie und Polarographie, basieren auf der Kenntnis galvanischer Ketten und deren Polarisierbarkeit.

Theoretische Grundlagen

Zum besseren Verständnis der galvanischen Stromerzeugung erscheint es zweckmäßig, im folgenden zunächst auf einige thermodynamische und kinetische Grundlagen kurz einzugehen.

Thermodynamisch gesehen kann man im idealen reversiblen Fall die Änderung der freien Energie (ΔG) eines freiwillig ablaufenden chemischen Vorganges als elektrische Energie gewinnen. Betrachtet man z.B. die Reaktion zwischen Zink und Kupfersulfat in wäßriger Lösung nach

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$$

oder in Ionenform geschrieben:

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu + Zn^{\cdot\cdot}$$

so ist die Energiebilanz dieses Vorganges nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gegeben durch:

$$\Delta U = A + Q,$$

wo ΔU die Änderung der Gesamtenergie (die sogenannte Wärmetönung oder Reaktionswärme), A die äußere Arbeit und Q die aufgenommene Wärmemenge ist (positives Vorzeichen bedeutet dabei immer aufgenommene, negatives Vorzeichen abgegebene Energiebeträge). Im Falle eines reversiblen Ablaufes ist A gleich der Änderung der «freien Energie», die man bei konstantem Druck mit ΔG bezeichnet. Ist ΔG negativ, so verläuft die Reaktion freiwillig in der augegebenen Richtung; ist ΔG positiv, so muß der Ablauf der Reaktion erzwungen werden, und ist $\Delta G = 0$, so befindet sich das System gerade im Gleichgewicht. ΔG bildet also eine wichtige Kennzeichnung für die Affinität oder Triebkraft der Reaktion. Auf weitere Einzelheiten darüber kann hier nicht eingegangen werden.

Man kann nun die freie Energie des obigen Vorganges nutzbar machen, wenn man ihn reversibel in einem galvanischen Element sich so abspielen läßt, daß man die Reaktionsteilnehmer räumlich voneinander trennt, aber elektrolytisch leitend miteinander verbindet. Dies geschieht in der Form des bekannten klassischen DANIELL-Elementes

[1] FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. 54, 336 (1941).

[2] FR. MÜLLER, Korros. u. Metallsch. 20, 65 (1944); FR. MÜLLER und HASNER, Korros. u. Metallsch. 17, 229 (1941); FR. MÜLLER, Techn. Rdsch. 1950, Nr. 7, 8, 9.

$$-Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu+$$

Tut man das nicht, sondern läßt Zink mit Kupfersulfat direkt irreversibel reagieren, so wird die gesamte Energieänderung ΔU in Form von Wärme Q umgesetzt, da A praktisch Null ist (weil keine Gase auftreten und das Volumen von Zn + $CuSO_4$ praktisch das gleiche ist wie dasjenige von Cu + $ZnSO_4$).

Die gewinnbare elektrische Energie im DANIELL-Element ergibt sich aus der Beziehung:

$$\Delta G = -z \cdot E \cdot F$$

(negatives Vorzeichen, weil die Arbeit abgegeben, geleistet wird). E ist die elektromotorische Kraft des Elementes, F das sogenannte elektrochemische Äquivalent = 96 490 Coulombs pro Äquivalent = 23 062 kcal (pro Volt und Äquivalent), z die Anzahl umgesetzter Äquivalente, im obigen Falle 2. Die elektromotorische Kraft (EMK) des Elements ist also

$$E = -\Delta G/z \cdot F \text{ Volt}$$

Durch Kombination des ersten nnd zweiten Hauptsatzes erhält man bekanntlich die äußerst wichtige «thermodynamische Grundgleichung»:

$$\Delta H^* = \Delta G + T\Delta S,$$

wo ΔS die Entropieänderung während des Reaktionsablaufes bedeutet. Nun ist der Temperaturkoeffizient der freien Energieänderung, also $d\,\Delta G/dT$, $= -\Delta S$, und wenn wir für ΔG sein Äquivalent im elektrischen Energiemaß einsetzen und den Umrechnungsfaktor in Kalorien berücksichtigen, so wird: $\Delta S = z \cdot 23\,062 \cdot dE/dT$; wir können also aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK Entropieänderungen berechnen. Setzt man die Werte für ΔS und ΔG in die obige thermodynamische Grundgleichung ein, so erhält man die wichtige GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung:

$$\Delta H = -z \cdot 23062 \cdot (E - T \cdot dE/dT)\ (= \Delta G + T\Delta S),$$

nach der man aus der EMK und ihrem Temperaturkoeffizienten die Wärmetönung der Reaktion berechnen kann.

In der thermodynamischen Grundgleichung ist wie erwähnt ΔG die Änderung der freien Energie, die wir hier als elektrische Energie messen und gewinnen können. $T \cdot \Delta S$ ist identisch mit Q_{rev} des ersten Hauptsatzes, immer bei reversiblem Ablauf, daher ist

$$T \cdot \Delta S = Q_{rev} = -d\Delta G/dT \cdot T = z \cdot 23062\, T \cdot dE/dT.$$

Q_{rev} nennt man auch die latente Wärme. Das ist in unserem Falle des galvanischen Elementes diejenige Wärmemenge, die beim Arbeiten des Elementes gleichzeitig aufgenommen oder abgegeben wird. Aus der letzten Formel erkennt man, daß, wenn dE/dT positiv ist, also die EMK des Elementes mit steigender Temperatur zunimmt, Q_{rev} positiv ist, d. h. — nach der getroffenen Vorzeichenfestsetzung — daß dem System Wärme zugeführt wird. Das bedeutet, daß Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird — eben vom Betrag $Q = T\Delta S$ —, d. h., daß sich die Zelle beim Arbeiten abkühlt. Ist andererseits der Temperaturkoeffizient der EMK negativ, d. h. sinkt die EMK mit steigender Temperatur, so wird $T\Delta S$ negativ, und beim Arbeiten des Elements wird Wärme entwickelt. Für den Fall, daß der Temperaturkoeffizient der EMK = 0 oder sehr klein ist, ist dann ΔH gleich oder praktisch gleich ΔG und $Q_{rev} = T\Delta S$ gleich oder praktisch = 0. In diesem Falle — der angenähert beim DANIELL-Element zutrifft —, wird also die gesamte Wärmetönung der Reaktion, wie man sie etwa thermochemisch messen kann, in nutzbare freie, hier also elektrische Energie, umgesetzt (immer aber nur bei reversiblem Ablauf, der in Wirklichkeit nie völlig zu realisieren ist).

Voraussetzung dafür, daß man eine chemische Reaktion in einem galvanischen Element elektromotorisch wirksam machen kann, ist zunächst, daß die teilnehmenden Stoffe ionisierbar sind, bzw. daß sie, wenn sie von vornherein als Ionen vorliegen, ihre Ladungen abgeben können. So kann man z. B. die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickstoff zur Ammoniaksynthese nicht — oder wenigstens vorläufig noch nicht — in einem galvanischen Element ausnützen, wohl aber z. B. diejenige der HCl-Bildung aus Wasserstoff und Chlor.

Die Einzelvorgänge an den Elektroden im DANIELL-Element bestehen bekanntlich darin, daß an der Zinkanode das metallische Zink in Zinkionen übergeht, während an der Kupferkathode Cupriionen zu Kupfer entladen werden:

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} \text{ und } Cu^{\cdot\cdot} + 2e \rightarrow Cu$$

Wenn wir der Einfachheit halber hier davon absehen, daß die Ionen ja bereits im Metall vorgebildet und in der wäßrigen Lösung hydratisiert sind (und beweglich im Gegensatz zu den festeren Plätzen im Metallgitter), also der Vorgang am Zinkpol eigentlich etwa zu formulieren sein könnte:

$$(|Zn^{\cdot\cdot}|_{Metall} + 2e) - 2e + n\text{-}H_2O \rightarrow |Zn(H_2O)_n|^{\cdot\cdot}$$

so ist grundsätzlich in jedem galvanischen Element ein Oxydationsprozeß, also eine Abgabe von Elektronen, an der Anode, mit einem Reduktionsprozeß, einer Aufnahme von Elektronen, an der Kathode, gekoppelt.

Die heute praktisch verwendeten Elemente unterscheiden sich vom klassischen DANIELL-Element dadurch, daß an der Kathode meist primär nicht Metallionen, sondern Wasserstoffionen entladen werden. So sind z. B. in dem bekannten LECLANCHÉ-Element: $-Zn/NH_4Cl/MnO_2$, C + die primären Teilvorgänge an der Anode: $Zn - 2e \rightarrow Zn^{\cdot\cdot}$, an der Kathode: $2H^{\cdot} + 2e \rightarrow 2H$. Da nun durch den Wasserstoff, dessen Atome nach $2H \rightarrow H_2$ zum

* ΔH ist die Wärmetönung (Reaktionswärme) bei konstantem Druck.

Molekül zusammentreten, die Kathode zu einem weniger positiven Potential depolarisiert und damit die Gesamtspannung des Elementes verringert wird, so muß man diese Polarisation durch Beseitigung des Wasserstoffs im *statu nascendi* vermeiden. Dies geschieht durch Oxydationsmittel, die man in diesem Falle als Depolarisatoren bezeichnet. Beim LECLANCHÉ-Element ist der Depolarisator Braunstein, beim Chromsäure-Element Chromsäure, beim LALANDE-Element Kupferoxyd, usw.

Die elektromotorische Kraft EMK, die «Ruhespannung» eines Elementes, einer «Kette», wie sie der Elektrochemiker bezeichnet, ist primär nur von der Natur des zugrunde liegenden chemischen Vorganges abhängig, nicht dagegen von der Größe des Elementes usw. Die Natur der beiden Einzelvorgänge an den Elektroden bestimmt die EMK. Die beiden Teilspannungen an den Elektroden, die sogenannten «Einzelpotentiale» sind nach der NERNSTschen Formel

$$E = E^{\circ} + \frac{0{,}059}{z} \log a_{Me^{\cdot\cdot}} \text{ (für } 25\,^{\circ}C)$$

zu berechnen, wo E die EMK, E° das aus der «Spannungsreihe» der Elemente zu entnehmende «Normalpotential», z die Anzahl der umgesetzten Äquivalente und a die Aktivität der entsprechenden Metallionen (in verdünnten Lösungen praktisch gleich der Metallionenkonzentration) bedeuten. Beim DANIELL-Element ist für eine Aktivität der Zn- und Cu-Ionen von 1 molar ($E = E^{\circ}$) $E = E^{\circ}\,Cu/Cu^{\cdot\cdot} = + 0{,}34$ V, $E = E^{\circ}\,Zn/Zn^{\cdot\cdot} = - 0{,}76$ V, also die Gesamt-EMK des DANIELL-Elementes = 1,10 V. Durch Verringerung der Metallionenkonzentration (Aktivität) wird das Einzelpotential negativer. Man kann, z. B. durch Komplexionenbildung (Zusatz von KCN zum $CuSO_4$) das Einzelpotential des Cu so stark verschieben, daß es im DANIELL-Element den negativen Pol gegenüber dem Zink bildet, obwohl es normal über 1 V positiver ist.

Um eine möglichst hohe Ruhespannung — EMK — eines Elementes zu erhalten, wird man als Anode ein möglichst elektronegatives Metall, als Kathode ein möglichst elektropositives verwenden und die Konzentrationen der Lösungen entsprechend wählen (s. oben). Als Anodenmaterial hat sich übrigens bisher aus verschiedenen theoretischen und praktischen Gründen Zink am meisten bewährt; erst in neuester Zeit kommen daneben andere leichtere Metalle in Gebrauch. An der Kathode ist bei Elementen mit Wasserstoffdepolarisation das Kathodenpotential abhängig vom Oxydations/Reduktions-Potential des Depolarisators, welches dem betreffenden Vorgang, also z. B. dem Übergang von Chromsäure in Chromisulfat entspricht. Die Kathode läßt sich dann formal auch als Sauerstoffelektrode auffassen, deren Sauerstoffdruck und damit ihr Potential jetzt von Oxydations/Rednktions-Potential des Depolarisators abhängt, welches seinerseits durch das Normalpotential und die Konzentrationen des Depolarisators und seiner Reduktionsprodukte, häufig auch noch durch den *p*H-Wert, bedingt ist. Ein erwünscht hohes (genauer gesagt positives) Oxydations/Reduktions-Potential haben z. B. die Depolarisatoren Bleisuperoxyd oder Chromsäure.

Alle bisherigen Erörterungen bezogen sich auf die im Ruhezustand eines Elementes zustande kommende Spannung. Nun ist es zwar erwünscht, daß diese Ruhespannung von vornherein möglichst hoch ist. Doch beim Arbeiten des Elementes, also bei seiner Entladung, der Stromentnahme, kommt es (neben anderen bald zu erörternden Größen) in erster Linie auf die Betriebsspannung, die sogenannte Klemmenspannung oder Entladespannung, an. Diese ist stets geringer als die Ruhespannung, die EMK, und zwar um so geringer, je stärker die Stromentnahme, die Belastung ist. Diese Differenz ist gegeben durch $i \cdot R$, wo i die Stromstärke und R der Gesamtwiderstand des Stromkreises ist. R setzt sich, wenn man zunächst vom äußeren Widerstand R_a absieht, zusammen aus dem inneren Widerstand R_i (im wesentlichen der Widerstand des Zellenelektrolyten), den Übergangswiderständen R_{ii} in den Elektroden und deren Ableitungen und dem «scheinbaren Widerstand» R_p infolge von Polarisationserscheinungen. Davon kann man die Anteile R_a, R_i und R_{ii} relativ leicht übersehen und auf einem entsprechend niedrigen Wert halten. Dagegen liegen die Verhältnisse bei den durch die verwickelten Polarisationserscheinungen bedingten scheinbaren Widerstand R_p schwieriger. Eine eingehende Erörterung dieser Erscheinungen würde hier viel zu weit führen, so daß nur auf einige grundsätzlich wichtige Punkte hingewiesen werden kann. Neben der sogenannten «Konzentrationspolarisation» — bedingt durch die Anreicherung oder Verarmung an Reaktionsprodukten in der potentialbestimmenden Grenzschicht Elektrode/Lösung — kommt es besonders auf die «chemische» Polarisation an, deren Hauptursache in einer begrenzten Reaktionsgeschwindigkeit der stromliefernden Vorgänge zu suchen ist. Der Depolarisationsvorgang wird von sehr vielen, sich zum Teil überlagernden Faktoren beeinflußt, die sich auf die Depolarisationsgeschwindigkeit und damit direkt und indirekt auch auf die Potentialhöhe und damit die Klemmenspannung auswirken. Neben der chemischen Natur und dem Oxydations/Reduktions-Potential sind zu erörtern z. B.: der Aggregatzustand des Depolarisators (flüssige depolarisieren im allgemeinen schneller, gelangen aber durch Diffusion leichter an die Anode und begünstigen dort deren rein chemische Auflösung [«Selbstentladung»]), Konzentration, Leitfähigkeit, *p*H-Wert, Viskosität, Temperatur, evtl. Elektrolytbewegung u. a. Sehr wichtig ist auch bei

festen Depolarisatoren die Oberflächenstruktur und der Porositätsgrad — man denke nur an die langen Entwicklungsarbeiten darüber allein in dieser Beziehung beim Braunstein[3] und Bleisuperoxyd. Bei höheren Belastungen, also höheren Stromstärken (und Stromdichten), wird der Depolarisator in seiner Wirksamkeit schneller erschöpft, der Depolarisationsvorgang in immer tiefere Schichten verlegt. Dies bedeutet verschiedene Nachteile: in den Poren der Depolarisationsschicht steigt der innere Widerstand an, wodurch der Spannungsabfall $i \cdot R_i$ größer wird (es kommt dabei erschwerend hinzu, daß bei der Depolarisation des Wasserstoffes Wasser gebildet wird, welches nun die Poren mit einer immer schlechter leitenden verdünnten Lösung erfüllt). Auch aus diesen Überlegungen folgt, daß man die Schichtdicke eines festen Depolarisators um so kleiner wählen muß, je stärker die zu entnehmenden Ströme sind. Weiterhin ist zu beachten, daß auch die sich ansammelnden Reaktionsprodukte entsprechend weggeschafft werden müssen und man auch dafür sorgen muß, daß nicht von der Anode her entstehende Produkte die Poren des kathodischen Depolarisators verstopfen.

Die Porosität der festen Depolarisatoren und ihrer Reduktionsprodukte ist auch abhängig von der Verschiedenheit der Molvolumina der Ausgangs- und Endstoffe. Diese Molvolumina unterscheiden sich manchmal erheblich, wie z. B. beim Bleiakkumulator (Pb, $PbSO_4$, PbO_2), so daß die Porosität des aus dem gleichen Sulfat gebildeten Bleischwammes etwa 1,4mal größer ist als die des Dioxyds. Dadurch sind die durch Diffusion bedingten Konzentrationsänderungen und damit die Polarisationen an den positiven und negativen Platten sehr verschieden (in diesem speziellen Falle um so mehr, als an der Dioxydelektrode außer dem Verbrauch an Schwefelsäure gleichzeitig noch Wasser entsteht).

Kinetisch gesehen, kommt es vor allem darauf an, die Reaktionsgeschwindigkeit des Depolarisators mit dem primär entstehenden Wasserstoff auch bei hohen Belastungen, d. h. hohen Stromentnahmen, möglichst groß zu machen. Denn dadurch wird die Konzentration des Wasserstoffes an der Kathode immer auf genügend kleinen Werten gehalten und verhindert, daß das Elektrodenpotential zu sehr unter den Wert des reversiblen Oxydations-Reduktions-Potentials absinkt. Es erscheint hier äußerst lohnend, weitere systematische Untersuchungen über die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bereits bekannter Depolarisatoren und Auffindung neuer in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren durchzuführen. Manche auf Grund ihres Oxydations/Reduktions-Potentials sehr geeignet erscheinende Depolarisatoren, wie z. B. NaClO, NaBrO, $KMnO_4$ usw., depolarisieren zu langsam. Wichtig erscheint deshalb auch das intensive Studium darüber, wie weit hier Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen können. Salpetersäure ist z. B. ein schlechter (zu langsamer) Depolarisator. Der Depolarisationsvorgang kann jedoch hier durch gewisse Zusätze, wie z. B. HCl, H_2SO_4, $H_2Cr_2O_7$, vor allem auch HNO_2 (Autokatalyse), beschleunigt werden. Die Depolarisationsgeschwindigkeit von Chromsäure läßt sich durch kleine Mengen löslicher Chloride erhöhen.

Für die praktische Verwendung von Primär- und Sekundärelementen wird sowohl die Auswahl des chemischen Grundvorganges wie die konstruktive Durchbildung im entsprechenden Element natürlich stark durch die Anforderungen des Verwendungszweckes, welche außerordentlich variieren können, beeinflußt. Hier kommt es auf viele Punkte an, wie z. B. Größe der Energiekapazität, Entladungsstromstärke, Entladungsdauer, langandauernde oder intermittierende oder nur einmalige Beanspruchungen, Starkstromentladungen, Selbstentladung und Lagerfähigkeit (auch im entladenen Zustand), Arbeitsmöglichkeiten bei extrem hohen oder niedrigen Temperaturen, Betriebssicherheit, Raum- und Gewichtsbedarf, Rohstofffragen, usw.

Im Rahmen eines Übersichtsberichtes kann im folgenden nur auf einige wichtige Arbeiten hingewiesen und nur ein Teil der neueren Literatur berücksichtigt werden. Es kommt hinzu, daß ein erheblicher Teil der im Kriege in großem Umfang durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten aus Gründen der Geheimhaltung nicht veröffentlicht wurde (vor allem in Deutschland, zu einem großen Teil auch in den USA) und daher nicht zugänglich ist. (Schluß folgt)

[3] DROTSCHMANN, Trockenbatterien (Leipzig 1944).

Chronique Chronik Cronaca

Drucklegung von Dissertationen

In Beantwortung zweier kantonsrätlicher Motionen betreffend Aufhebung des Druckzwangs für Doktordissertationen führt der Zürcher Regierungsrat aus, die Niederlegung einer selbständigen wissenschaftlichen Abhandlung als Ausweis über die Fähigkeit methodisch wissenschaftlichen Denkens und Forschens habe grundsätzlich in gedruckter Form zu erfolgen. Die generelle Aufhebung des Druckzwanges hätte eine Senkung der Qualität der wissenschaftlichen Arbeiten an der Universität und das Herabgleiten auf das weniger verpflichtende Niveau einer bloßen Diplomarbeit zur Folge. Eine Differenzierung in wertvolle, zu druckende, und weniger wertvolle, nicht zu druckende Dissertationen sei schwer durchführbar und würde weder im Interesse der Universität noch der Studierenden selbst liegen. Verschiedene Fakultäten der

Universität Zürich haben bereits eine Reihe von Erleichterungen für den Druck von Dissertationen eingeführt, vor allem die Möglichkeit des Teildrucks. Diese Druckerleichterungen sollen nach Auffassung der Regierung erweitert werden.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

Der Liegenschaft Nr. 10/12 St.-Johannsvorstadt in Basel hat es die Chemie angetan. Ihre Geschichte hat nicht nur lokal- und bauhistorische Bedeutung, sondern sie ist auch ein kleines Stück Geschichte der Chemie und der angewandten Chemie selber. Die Bezeichnung der Liegenschaft «Zum Sood» hängt möglicherweise damit zusammen, daß der früher an Stelle des zuletzt gebauten Teiles des Hauses vorhandene Brunnen ursprünglich mit Grundwasser gespeist wurde. Die Liegenschaft stand auch später in einem besondern Zusammenhang zum Wasser, indem sich um die Mitte des 19. Jahrhunderts Seidenfärber darin einrichteten. Die Seidenfärberei ist um 1430 durch die Emigrantenfamilie PELLIZARI in Basel eingeführt worden, und war schon seit 330 Jahren in der Umgebung der Liegenschaft St.-Johannsvorstadt 10/12 heimisch, welche nunmehr der Universität Basel als Forschungsinstitut für Farbenchemie dient. Unmittelbar vorher wurden hier, unter Dr. F. MÜLLERS Obhut, Laboranten ausgebildet, chemische Analysen ausgeführt und, wie es FAUST von seinem Vater erzählt, «nach unendlichen Rezepten» Tinkturen, Elixire und Destillate gewonnen.

Die früher in originellem Durcheinander mit Extraktions-, Perkolier-, Eindampf- und Destillationsapparaten, mit Schreib- und Labortischen angefüllten Räume sind nicht wiederzuerkennen. Vom Rheinweg her gelangt man durch einen saubern Hof mit einer freundlichen Grünpflanzung, in der später auch einige typische, Farbstoffe liefernde Pflanzen Aufnahme finden sollen, in das Innere des Gebäudes, das an die vom Rheinweg zur Straße St.-Johannsvorstadt aufsteigende Halde angebaut ist. Wir betreten zunächst die Material- und Chemikalienausgabe. Wie alle Räume, die tiefer liegen als die St.-Johannsvorstadt, hat auch dieser Raum eines der schönen Deckengewölbe, deren edle Linien vor dem Umbau durch allerlei Verschalungen und Vorbauten verborgen waren. Seitlich vom Materialmagazin befindet sich der Autoklaven- und Nachtraum, wo auch der Wasserdestillationsapparat, Schüttelapparate und ähnliches untergebracht sind. Daneben liegt eine stimmungsvolle Halle, die für die Abhaltung von Kolloquien dient. Ihr Deckengewölbe ruht auf Säulen von rotem Sandstein. Der Boden aus roten Steinfliesen wurde zur Verhütung einer kältenden Wirkung anstatt in Zement- in Kalkmörtel verlegt. Beim Aufstieg nach oben besichtigen wir die ersten Laboratorien, von denen in den insgesamt fünf Stockwerken so viele vorhanden sind, daß mit der Zeit neben dem Institutsvorsteher zwei bis drei Privatdozenten, vier Assistenten und zwanzig Doktoranden experimentell arbeiten können. Das vorbildlich, unter Erhaltung der ursprünglichen baulichen Schönheiten, seiner neuen Zweckbestimmung zugeführte Gebäude beherbergt außerdem einen Hörsaal, ein Präparierzimmer für die Vorlesungen, einen Raum für die Präparatensammlung, ein Optikzimmer, ein Sekretariat, eine Abwartwohnung und eine Spülküche.

Das Institut wurde in der Zeit vom 25. März 1947 bis am 1. März 1948 in einer ersten Bauetappe durch die Herren Dr. h. c. LEEMANN und Dr. LOCHER von der Firma Sandoz AG. und Dr. TOBLER von der Ciba Aktiengesellschaft gekauft, in großzügiger Weise ausgebaut und eingerichtet. Die beiden Firmen übernahmen zu gleichen Teilen die Kosten im Gesamtbetrage von 1 200 000 Franken und schenkten das betriebbereite Institut dem Kanton Basel-Stadt. Die den modernsten technischen Grundsätzen entsprechenden Lösungen der wohldurchdachten und zweckmäßigen Inneneinrichtung zeigen, daß Fachleute aus der Praxis an der Arbeit gewesen sind. Die gesamte Inneneinrichtung ist das Resultat der Planung durch eine besondere Kommission, der die Herren Prof. WIZINGER, Ingenieur BERTSCHINGER von der Firma Sandoz AG. und Ingenieur PERROCHET von der Firma Ciba Aktiengesellschaft angehörten. Herr E. REHM hat in origineller Weise die baulichen Gegebenheiten mit den von der erwähnten Kommission entwickelten Plänen und Anforderungen vereinigt.

Am 14. Mai 1948 wurde in einer vom Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt veranstalteten Feier das Institut den Vertretern der Regierung von Herrn Dr. h. c. LEEMANN mit einer Schenkungsurkunde offiziell übergeben und hat sich seitdem bestens bewährt. Zu Beginn des Jahres 1950 ist auch die zweite Bauetappe glücklich zu Ende geführt worden.

Anläßlich der Besichtigung am 11. März 1950 durch die Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Basel dankte Herr Prof. WIZINGER erneut den großzügigen Donatoren und der Regierung für die weitblickende Schaffung eines Ordinariates für Farbstoffchemie neben dem Ordinariate Herrn Prof. REICHSTEINS für organische Chemie, womit die ehemalige Professur von Prof. RUGGLI nunmehr auf zwei Dozenten aufgeteilt ist. Herr Prof. WIZINGER wies darauf hin, daß die Grundlagenforschung auf dem Gebiete der Farbstoffchemie an den Hochschulen in letzter Zeit bedenklich in den Hintergrund getreten ist, verdrängt durch biologisch-pharmazeutisch chemische Forschung. Dabei beruht gerade die Farbenchemie in viel stärkerem Maße auf der Atom- und Elektronenchemie. Die Farbstoffindustrie ist auf gründlich geschulten Nachwuchs an Chemikern angewiesen. Herr Prof. WIZINGER sprach mit liebenswerter Begeisterung von der Geschichte und der Entwicklung seines Institutes, dessen abschließender Ausbau durch Schaffung von Platz für ein Färbereipraktikum wohl nicht auf sich warten lassen wird. Das Institut ist mit einem großen BECKMANschen Spektrophotometer ausgerüstet. Herr Prof. WIZINGER empfahl aber auch bescheidenere Instrumente, wie die binokulare Lupe und das für Reagenzgläser eingerichtete Spektroskop (Leitz) nach ROB. EM. SCHMIDT als ausgezeichnete ständige Hilfsmittel des Farbstoffchemikers. Neben den Vorlesungen über aromatische und Farbstoffchemie, die immer mehr zu Experimentalvorlesungen ausgebaut werden sollen, will er besonders die Vorlesung über organische Komplexchemie fördern, weil er Prof. PFEIFFER als Lehrer hatte, der seinerseits Schüler von WERNER gewesen ist. Dieses Gebiet wurde bis jetzt stark vernachlässigt, obschon seit Jahrzehnten mit Neolan- und Palatinechtfarben gefärbt wird, ohne daß man sich über die Natur der sich dabei abspielenden Vorgänge restlos Rechenschaft geben kann.

Die ruhig dahinfließenden Wasser des Rheins und der weite Raum, die der wundervolle Ausblick aus dem Institut zeigt, mögen symbolisch sein für ständiges zielsicheres Streben der neuen Forschungsstätte nach weitgesteckten Zielen. Vom Institut aus sieht man auch zu Fabrikationsorten künstlicher organischer Farbstoffe. Die angewandte Chemie hat der Grundlagenforschung ein Heim geschenkt, auf daß die Theorie systematisch aufbauend es der Praxis ermögliche, immer wieder neue und bessere Farbstoffe zu schaffen. Das Institut, heute wohl eines der schönsten und modernsten seiner Art, verkörpert in seiner Baugeschichte, Entwicklung und Führung den traditionsverbundenen Fortschritt, die befruchtende Wechselwirkung von Wissenschaft und Praxis, die Zusammenarbeit der Chemie und der Ingenieurwissenschaften, der privaten Wirtschaft und staatlicher Institutionen.

E. BAUMGARTNER

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, Telephon 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.

Generalversammlung 1950

Die Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes findet voraussichtlich im Juni in Zürich statt.

Neue Mitglieder

Böhi Jakob Dr., Unter dem Hölzli 6, Binningen
Burkhard Georg Dr., Riedholz SO
DAHAG Aktiengesellschaft, vorm. Dr. A. Herrmann AG., Bahnhofstr. 14, Zürich
Erne-Kugler Fritz, Chemiker, Klingnaustr. 23, Basel
Flury Charles, Tannenstr. 66, St. Gallen
Frey Hugo Dr., Zehnderweg 29, Olten
Ganguin André Dr., c/o Société d'électro-chimie, Le Day VD
Graf-Rüegg Heinrich Dr., Stapferstr. 35, Zürich 6
Grisard Gustav Dr., Essigstr. 29, Riehen BS
Gygax Bernhard, dipl. Ing., Türlimattstr. 5, Winterthur
Holsboer Max G., Dr., Mühlebachstr. 40, Zürich
Huber Viktor, dipl. Chemiker, Münchwilen TG
Jaberg Karl Dr., Engelbergstr. 900, Aarburg AG
Jacquat Marcel C., dipl. Ing. chem., Hochstr. 49, Zürich
Jaeger Peter, stud. chem., Rosenbühlstr. 33, Zürich 44
Kobelt Margrit Dr., c/o Dr. Schönholzer, Horn TG
Kundig Jean Jacques Dr., 2, av. Poschier, Genève
Kündig Silvano Dr., Falkensteinstr. 15, St. Gallen
Maag Theodor, im Papperich, Neuenhof AG
Meyer A., stud. chem. TB, Längmatt 35, Thun-Allmendingen
Meylan Paul Dr., En Marcolet 10, Crissier-sur-Lausanne
Peyer Emil Dr., Voltastr. 7, Zürich
Probst Walter, dipl. Chemiker, Biberiststr. 11, Solothurn
Schaerer André Dr., Bühlstr. 45, Zürich
Schrenk Ernst Dr., Sonnenrain 11, Ittigen BE
Stalder Fritz, Im Zöpfli 1, Luzern
Treboux Jules Dr., Niederholzstr. 22, Riehen BS
Waldmann Jovan, dipl. Chemiker, Scheuchzerstr. 77, Zürich 6
Wassilieff Natalie Dr., Av. de Champel 6, Genève
Weber Werner Prof. Dr., Kesselhaldenstr. 14, St. Gallen
Wohlgemuth Ernst, Chemiker, Sonnenbergstr. 4, Neuhausen a. Rh.
Zorn Hermann Dr., Ottostr. 30, Chur

Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse]

Tagung vom 5. September 1949 in Lausanne

H. KAISER (Dortmund), *Physik und Technik spektrochemischer Lichtquellen*

Allgemeine Übersicht

Die Lichtquellen, die bei der spektrochemischen Emissionsanalyse gebraucht werden, haben eine doppelte Aufgabe: sie müssen 1. die Probe, die auf ihre Zusammensetzung untersucht werden soll, verdampfen, 2. die Atome des Dampfes zur Strahlung anregen.

Drei Dinge müssen von den Lichtquellen gefordert werden: 1. Die Definiertheit der Versuchsbedingungen (diese ist Voraussetzung dafür, daß die Eigenschaften der Lichtquellen beschrieben und so jederzeit wiederhergestellt werden können). 2. Die Konstanz der Versuchsbedingungen (hiermit ist gemeint, daß im Betrieb der Lichtquelle nur geringe Schwankungen in der Verdampfung und in der Anregung auftreten dürfen. Diese Forderung ist wichtig besonders für die quantitative Analyse. Sie ist inhaltlich von der ersten Forderung durchaus verschieden). 3. Der spektrale Charakter der Lichtquelle muß zur Lösung der analytischen Aufgabe geeignet sein. (In dieser Forderung sind die Ansprüche enthalten, die man an die Intensität der Linien, an die Klarheit der Spektren, z. B. Abwesenheit von Untergrund und Banden, stellen muß.)

Es gibt vier Typen spektrochemischer Lichtquellen: Flamme, Lichtbogen, Funke, Glimmentladung. In all diesen Lichtquellen werden die Atome praktisch ausschließlich durch den Stoß schnellbewegter Elektronen zur Strahlung angeregt. Man erhält daher eine erste Einteilung der Lichtquellen nach physikalischen Gesichtspunkten, wenn man nach der Anregungsenergie fragt, die in ihnen zur Verfügung steht, d. h. also im wesentlichen nach der Elektronengeschwindigkeit. Wir wollen Lichtquellen mit geringen Elektronengeschwindigkeiten als «weich», solche mit großen Elektronengeschwindigkeiten als «hart» bezeichnen. Auf diese Weise könnte man solche unklaren Ausdrücke, wie «bogenähnlicher (*arc-like*) Funke» oder «funkenähnlicher (*spark-like*) Bogen» loswerden.

Unabhängig davon ist eine andere Ordnung der Lichtquellen, nämlich die nach der in ihnen umgesetzten Leistung. Lichtquellen mit geringem Leistungsumsatz wollen wir «schwach», solche mit großem Leistungsumsatz «stark» nennen. In dieser Bezeichnungsweise wäre z. B. ein Dauerlichtbogen, der mit 10 oder 20 A betrieben wird,

eine weiche, starke Lichtquelle, eine Glimmentladung unter vermindertem Druck dagegen eine sehr harte, aber schwache Lichtquelle.

Es ist merkwürdig wenig darüber bekannt, welche Arten von Lichtquellen zur Lösung bestimmter Aufgaben besonders geeignet sind. Immerhin lassen sich einige allgemeine Regeln angeben: Die Anregungsenergie bestimmt im wesentlichen den Charakter des Spektrums; weiche Lichtquellen geben klare einfache Spektren, in denen die Grundlinien der neutralen Atome stark hervortreten; harte Lichtquellen geben linienreiche Spektren, vielfach solche höherer Ionisierungsstufen, meist auch mit starkem Untergrund. Die Leistung dagegen bestimmt im wesentlichen die verarbeitete Probenmenge. Daraus geht hervor, daß man für die Spurensuche weiche, starke Lichtquellen nehmen muß, die natürlich mindestens soviel an Anregungsenergie haben müssen, daß die gesuchten Elemente auch im Spektrum erscheinen. Für die quantitative Metallanalyse höherer Genauigkeit braucht man ziemlich harte Lichtquellen, wie sie die Entladungen der üblichen Funkenerzeuger darstellen; sie dürfen aber nicht zu stark sein, damit die thermische Verdampfung der Proben keine entscheidende Rolle spielt. Für den Nachweis der Elemente in der oberen rechten Ecke des periodischen Systems, also der Gase und der Halogene, braucht man sehr harte Entladungen mit hohen Elektronengeschwindigkeiten, wie sie nur in Entladungen unter vermindertem Druck vorkommen.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen sollen nun die Lichtquellen im einzelnen durchgesprochen werden.

II. Die Flamme

Die Flamme wird fast nur in der Form der Acetylen-preßluftflamme gebraucht (LUNDEGÅRDH). Sie ist sehr weich. Infolgedessen lassen sich nur einige dreißig Elemente mit ihr erfassen (im blauen Flammenkegel allenfalls noch einige mehr). Wenn man die Gasdrucke und die Zerstäubungseinrichtung sorgfältig überwacht, kann man die Anregungsbedingungen ausgezeichnet konstant halten, und da die Anregungsenergie in der Flamme durch den Verbrennungsvorgang geliefert wird, sind die gegenseitigen Störungen der einzelnen Elemente gegenüber den sonst üblichen Lichtquellen verhältnismäßig gering. Wegen dieser vorzüglicher Eigenschaften sollte die Flamme für die Analyse von Lösungen erheblich mehr verwendet werden, als es augenblicklich geschieht.

III. Der Lichtbogen

Der Lichtbogen ist als starke und weiche Lichtquelle besonders für qualitative Analysen geeignet. Es scheint Übereinstimmung darüber zu herrschen, daß man mit besonderen Formen des Lichtbogens die höchste Nachweisempfindlichkeit bei der Suche nach Metallen und Halbmetallen erreichen kann.

a) Die Temperatur. Der größte Teil der spektrochemisch wichtigen Strahlung kommt aus der positiven Säule des Lichtbogens. Wesentliche Eigenschaften des Lichtbogens lassen sich durch eine sehr einfache Modellvorstellung erfassen. Die positive Säule wird als ein Gasschlauch betrachtet, in dem Temperaturgleichgewicht herrscht. Bei normalem Druck tritt ein so lebhafter Energieaustausch zwischen den Atomen, Ionen und Elektronen im Plasma der Säule ein, daß die Temperaturen der verschiedenen Plasmabestandteile gleich sind. Daher genügt zur Beschreibung des physikalischen Zustandes in erster Näherung ein Parameter: die Temperatur. Wie hoch ist sie?

Die Temperatur stellt sich unabhängig vom Gas, das die Entladung trägt, so ein, daß ein Ionisierungsgrad von 10^{-2} bis 10^{-3} erreicht wird, der notwendig ist, damit der Entladungsstrom durch die Gasstrecke fließen kann. Daraus folgt, daß ein Lichtbogen, der in dem Dampf leicht ionisierbarer Elemente, z. B. Alkalidampf, brennt, eine niedrigere Temperatur haben muß als ein Lichtbogen, der in schwer ionisierbarem Dampf, z. B. in den Kohlegasen, brennt. Die Temperatur läßt sich aus der Ionisierungsspannung des Trägergases mit Hilfe der EGGERT-SAHAschen Formel berechnen. In Kaliumdampf brennt ein Bogen mit etwa 3000 °K, in Kohlegasen dagegen mit etwa 6000 °K (W. ROLLWAGEN, Spectrochim. Acta 1, 66—82, 1939).

Die Temperatur bestimmt die Intensitätsverteilung im Spektrum, und es ist daher ohne weiteres verständlich, welch starken Einfluß leicht ionisierbare Elemente auf den spektralen Charakter eines Lichtbogens haben müssen. Diese Störungen sind allgemein bekannt. Sie lassen sich beseitigen durch einen spektrochemischen Puffer, d. h. durch einen Überschuß an leicht ionisierbaren Elementen, z. B. Natrium, Kalium oder Lithium. Man muß nur dafür sorgen, daß die Entladung nahezu ausschließlich durch den Dampf des Pufferelementes getragen wird. Dann ist dadurch die Temperatur bestimmt, und es ist gleichgültig, was sonst noch an Elementen mit höherer Ionisierungsspannung in den Bogen hineinverdampft. Abgesehen davon, daß der Puffer die Temperatur bestimmt und konstant hält, ist die niedrige Temperatur des gepufferten Lichtbogens für die Analyse besonders vorteilhaft, die Lichtquelle wird weicher, dadurch verteilt sich die verfügbare Anregungsenergie auf eine kleine Zahl von Linien. Außerdem aber wird die Erfaßbarkeit der Linien gesteigert, weil die störenden Banden (vor allem die Cyanbanden im Kohlebogen), die hohe Anregungsenergie erfordern, unterdrückt werden. Man kann die Temperatur im Lichtbogen in einfacher Weise überwachen, indem man das Intensitätsverhältnis einer Bogen- und einer Funkenlinie desselben Elementes, z. B. von Eisen, beobachtet.

b) Die Verdampfung. Für die Materialverdampfung sind die Vorgänge an den Elektroden von besonderer Bedeutung. Hier ist noch vieles unklar. Von besonderer Wichtigkeit für das physikalische Verständnis der Lichtbögen sind die Vorgänge an der Kathode. Während die Verdampfung des Elektrodenmaterials an der Anode vorwiegend ein thermischer Vorgang ist, der mit fraktionierter Destillation verbunden sein kann, scheint die Materialverdampfung an der Kathode mindestens zu einem Teil durch den Aufprall der Ladungsträger unmittelbar bewirkt zu werden. Hier haben wir es mit einer Art Zerstäubung zu tun, und es ist deshalb verständlich, daß die fraktionierte Destillation bei der Verdampfung der Kathode eine geringere Rolle spielt. Unmittelbar vor der Kathode stehen im Lichtbogen höhere Anregungsenergien zur Verfügung als in der positiven Säule, weil die Elektronen hier im elektrischen Feld des Kathodenfalls zu höheren Geschwindigkeiten beschleunigt werden.

Von besonderer Bedeutung für den Spurennachweis im Lichtbogen ist die von R. MANNKOPF und CL. PETERS (Physik. Z. 70, 444—53, 1931) entdeckte Ionenwanderung. Im Kohlebogen reichern sich vor der Kathode alle Elemente an, deren Ionisierungsspannung niedriger als die der Kohlegase, etwa 9,5 eV, ist. Läßt man nur die Strahlung aus der Nähe der Kathode in den Spektrographen fallen, so hat man infolge der Anreicherung eine höhere Intensität der Nachweislinien. Wenn man dabei die Glimmschicht auf den Spektrographenspalt abbildet, gewinnt man gleichzeitig eine höhere Erfaßbarkeit, weil sich die keulenförmig verdickten Linien deutlich aus den Banden herausheben. Voraussetzung für das Glimmschichtverfah-

ren ist aber, daß der Bogen hauptsächlich in einem Trägergas hoher Ionisierungsspannung brennt. Mit einem gepufferten Lichtbogen bekommt man keine Anreicherung in der Glimmschicht.

c) Die technische Beherrschung. Wir kommen nun zu den technischen Fragen: Da die Temperatur in der positiven Säule vorwiegend durch den Strom bedingt ist, muß man darauf achten, daß die Stromstärke konstant bleibt. Am einfachsten gelingt das bei einem Wechselstrombogen, den man mit hoher Treibspannung von mehreren Tausend Volt betreibt, weil die Stromstärke dann fast nur durch den Ballastwiderstand oder die Drossel im Stromkreis bestimmt wird und die Schwankungen der Brennspannung kaum etwas ausmachen (O. S. DUFFENDACK und K. B THOMSON, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **36**. II, 301—9, 1936). Ein solcher Wechselstrombogen wird in jeder Halbwelle neu gezündet und setzt dann oft an einer neuen Stelle der Elektrode an. Wahrscheinlich bewirkt dieses Wandern des Bogenansatzes, daß die Elektrode gleichmäßig abgebaut wird, ein Grund mehr für die offenbar günstigen Eigenschaften dieser in Amerika viel verwendeten Entladung.

Ebenfalls mit konstanter Stromstärke, aber mit weniger gefährlicher, niedriger Treibspannung arbeitet eine neuerdings von *Hilger* entwickelte Gleichrichterschaltung, über deren Gebrauch D. M. SMITH und WIGGINS (Spectrochim. Acta **3**, 327—40, 1948) berichtet haben.

Eine zweite technisch bedeutsame Maßnahme ist zuerst von WA. GERLACH und K. RUTHARDT (Z. anorg. allgem. Chem. **209**, 337—5, 1932) mit dem mechanischen Abreißbogen, später von K. PFEILSTICKER (Z. Elektrochem. **43**, 719—21, 1937; Z. Metallkde. **30**, 211—4, 1938) mit dem hochfrequent gezündeten Abreißbogen in die spektrochemische Praxis eingeführt worden. Sie ist auch in manchen Entladungsformen der Multi-Source (M. F. HASLER und H. W. DIETERT, J. Opt. Soc. Amer. **33**, 218—28, 1943) wirksam. Indem man den Lichtbogen regelmäßig unterbricht und neu wieder zündet, werden die oft sehr unangenehmen thermischen Erscheinungen an den hocherhitzten Elektroden (Schmelzen, Abspritzen, Schlackenbildung usw.) vermieden. Zur Kennzeichnung der Abreißbögen sind die wichtigsten Parameter die Zündzahl je Sekunde, der Brennrhythmus (d. h. das Verhältnis von Brennzeit zur Pause) und die effektive Stromstärke der einzelnen Entladungen. Man erreicht bei den Abreißbögen eine höhere Klarheit der Spektren, wenn man dafür sorgt, daß die Luft durch den Dampf der Probe schnell aus dem Entladungsraum herausgedrängt wird. In dieser Hinsicht sind Wechselstrombögen hoher Stromstärke mit kurzer Brennzeit innerhalb der Halbwelle besonders günstig (H. KAISER und M. SOHM, Spectrochim. Acta **2**, 81—91, 1941). Auch die Abreißbogen sind noch verhältnismäßig weiche Lichtquellen. Immerhin ist auffällig, daß in ihnen die Funkenlinien kurz nach der Zündung deutlich auftreten. Hier liegt eine unmittelbare Verwandtschaft zu den eigentlichen Funkenentladungen vor.

IV. Funkenentladungen

a) Die elektrischen Vorgänge. Die Funkenentladungen in ihren verschiedenen Formen sind die wichtigsten Lichtquellen für quantitative Analysen höherer Genauigkeit. Im allgemeinen verwendet man Funkenfolgen, bei denen ein Kondensator wiederholt aufgeladen und über die Analysenfunkenstrecke entladen wird. Es ist notwendig, den Vorgang im Entladekreis und den Vorgang im Ladekreis des Kondensators getrennt zu betrachten.

Was sich in der Funkenstrecke abspielt, ist nichts anderes als ein hochfrequenter, meist stromstarker Wechselstromlichtbogen von kurzer Dauer (10^{-4} s). Dieser Lichtbogen hat eine fast konstante Brennspannung in der Größenordnung von etwa 50 V, nicht anders als beim gewöhnlichen Dauerbogen. Die Stromdichten an der Kathode sind hoch, und zwar in der Größenordnung von mindestens 10^5 A/cm²; aber auch das ist nicht anders als beim gewöhnlichen Dauerbogen, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben. Die Frage, weshalb die Funkenspektren trotzdem einen so ganz anderen Charakter haben, wird später behandelt werden.

Die elektrischen Vorgänge im Entladekreis selbst sind sehr leicht zu übersehen. Aus den Daten des Kreises lassen sich Frequenz, Gesamtenergie auf dem Kondensator, Anfangsstromstärke ohne weiteres berechnen. Auch die Abnahme der Stromamplitude ist leicht zu berechnen, wenn man die Brennspannung in der Funkenstrecke und die Verlustwiderstände im Kreis kennt (H. KAISER, Spectrochim. Acta **2**, 229—42, 1942). Wenn die Energieverluste in den Widerständen des Kreises klein sind gegenüber den Verlusten in der Funkenstrecke, nimmt die Stromstärke linear ab (nicht nach einer Exponentialfunktion, wie man häufig lesen kann). In diesem Fall hängt auch die Anzahl der hochfrequenten Perioden nicht von den Daten des Entladekreises ab, sondern nur von der Ladespannung des Kondensators und der Brennspannung an der oder den Funkenstrecken. Bei stromstarken Funken mit geringer Selbstinduktion im Entladekreis wirken allerdings schon kleine Verlustwiderstände sehr stark dämpfend.

Damit die Versuchsbedingungen definiert und konstant sind, ist es notwendig, daß die Ladespannung des Kondensators im Augenblick des Durchschlags für alle Funken einer Funkenfolge stets dieselbe ist. Daher muß man dafür sorgen, daß der Entladevorgang in der Analysenfunkenstrecke nicht auf den Ladevorgang einwirken kann. In der sauberen Trennung von Ladung und Entladung liegt das Wesentliche des Prinzips der Steuerung (*control*), das zuerst 1932 von O. FEUSSNER (Arch. Eisenhüttenw. **6**, 551—7, 1932/33) in die spektrochemische Technik eingeführt wurde. Durch eine größere Anzahl neuer Schaltungen ist das Gesamtbild in den letzten Jahren etwas unübersichtlich geworden; doch gewinnt man leicht ein Urteil, wenn man sich das Prinzip der Steuerung vor Augen hält. (Siehe dazu die systematische Übersicht, die C. G. CARLSSON und R. RYNNINGER, Jernkontorets Annaler **131**, 1—25, 1947, gegeben haben.)

Man kann die gesteuerten Funkenerzeuger in zwei große Gruppen einteilen, in: 1. Funkenerzeuger mit Selbstzündung, 2. Funkenerzeuger mit Fremdzündung. Bei der ersten Gruppe wird der Kondensator des Funkenkreises mit Hochspannung (meist über 10 kV) aufgeladen. Sie zerfällt wieder in zwei Untergruppen. Bei der einen wird der Funkenkreis erst im Augenblick des Durchschlags durch einen besonderen Schalter mit dem Kondensator verbunden. Unmittelbar gesteuert wird also der Zeitpunkt des Durchschlags. Weil Ladung und Entladung vollständig getrennt verlaufen und allein durch die Daten der Schaltung bestimmt sind, können die Entladungsarten solcher Geräte sehr einfach beschrieben werden. In diese Untergruppe gehört z. B. der FEUSSNERsche Funkenerzeuger (Abb. 1) mit einer synchron rotierenden Funkenstrecke.

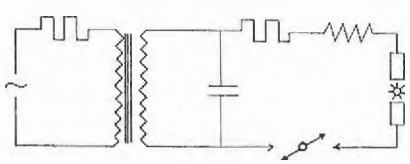


Abb. 1

Bei der zweiten Untergruppe tritt der Durchschlag dann ein, wenn eine Hilfsfunkenstrecke zündet, die mit der Analysenfunkenstrecke in Reihe liegt (*tandem gap*). Dabei muß die Analysenfunkenstrecke durch einen Ableitwiderstand überbrückt werden (Abb. 2). Es kommt darauf

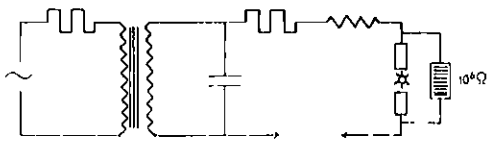


Abb. 2

an, die Bedingungen in der Hilfsfunkenstrecke so zu wählen, daß ihre Zündspannung bei allen Funken einer Folge dieselbe ist. Bei solchen Geräten werden Schwankungen der Netzspannung selbsttätig ausgeglichen, außerdem sind sie sehr einfach. Jedoch ist die Energie der Funken nicht nur durch die Kreisdaten, sondern auch durch den Zustand der Hilfsfunkenstrecke bestimmt; daher ist die Entladungsart nicht ganz so leicht zu beschreiben. Solche «halbgesteuerten» Funkenerzeuger sind seit Anfang des Krieges unabhängig voneinander in verschiedenen Laboratorien entwickelt worden (RAISKI, siehe Hinweis bei G. S. SMITH, Spectrochim. Acta **3**, 235—45, 1948; W. ZEHDEN, J. Soc. Chem. Ind. **59**, 297—340, 1940; H. KAISER, Spectrochim. Acta **2**, 98—106, 1941; S. LEVY, J. Opt. Soc. Amer. **35**, 221—6, 1945; FOWLER und WOLFE, J. Opt. Soc. Amer. **35**, 170—4, 1945).

Die Funkenerzeuger mit Fremdzündung gehen vom PFEILSTICKERschen Abreißbogen (Z. Metallkde. **30**, 211—4, 1938) aus. Bei ihnen wird die Funkenstrecke durch einen hochfrequenten Spannungsstoß gezündet, der in einem besonderen Zündkreis erzeugt und zeitlich gesteuert wird (Abb. 3). Die Gleichrichtung des Ladestromes macht von der Phasenlage unabhängig. Daher genügen niedrige Span-

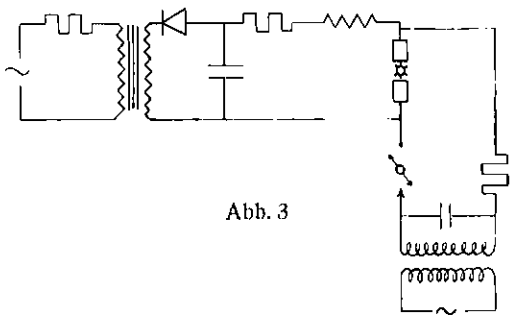


Abb. 3

nungen (einige Hundert bis Tausend Volt) für die Aufladung des Kondensators. Zu dieser Gruppe gehört u. a. die Multi-Source (M. F. HASLER und H. W. DIETERT, J. Opt. Soc. Amer. **33**, 218—28, 1943). Zurzeit sieht es so aus, als ob man auf Geräte beider Typen nicht verzichten könnte. Funkenerzeuger mit Selbstzündung braucht man, weil man nur mit ihnen die harten, kurzdauernden, stromstarken Funken bekommen kann, die für quantitative Analysen so wichtig sind; andererseits kann man nur mit Fremdzündung die langdauernden weichen Funken herstellen, die den Übergang zu den Abreißbögen bilden.

Im ganzen aber wird die Bedeutung der elektrotechnischen Schalt- und Kontrollmaßnahmen zurzeit sehr überschätzt. Wenn die Ladespannung auf dem Kondensator durch irgendeine Steuerungsvorrichtung von den wechselnden Verhältnissen in der Analysenfunkenstrecke unabhängig gemacht ist, kann man durch rein elektrotechnische Maßnahmen nicht mehr viel erreichen. Man muß das Augenmerk auf die eigentlichen Anregungsvorgänge in der Funkenstrecke richten.

b) Verdampfung, Anregung und Ionisierung. Wenn auch in einer gesteuerten Funkenfolge für die einzelnen Funken dieselbe Energie auf dem Kondensator zur Verfügung steht, so daß der elektrische Vorgang in jedem einzelnen Funken derselbe ist, braucht der für den spektralen Charakter wesentliche Vorgang der Verdampfung und Lichtanregung durchaus noch nicht derselbe zu sein. Die Strahlung im Funken entsteht nämlich zum größten Teil in Dampfwolken, die explosionsartig mit großer Geschwindigkeit aus den Elektroden hervorbrechen und unabhängig vom elektrischen Vorgang der Entladung weiterleben. Ganz im Gegensatz zu den lang brennenden Lichtbögen herrscht in den Funken kein Gleichgewicht. Man kann zwar in der Entladungssäule selbst noch von einer Temperatur sprechen, aber die Strahlung dieser Säule ist gegenüber der Strahlung der Dampfwolken von völlig untergeordneter Bedeutung. Daher sind alle Versuche gescheitert, die Anregungsvorgänge im Funken durch eine einheitliche Temperatur zu beschreiben. Wegen dieser explosionsartigen, im einzelnen nicht beherrschbaren Vorgänge ist es so außerordentlich wichtig, daß man bei jeder Aufnahme über eine große Anzahl (etwa 1000 oder mehr) einzelner Funken mittelt. Sicher ist das einer der Gründe dafür, daß man mit Funken die höchste Analysengenauigkeit erreicht hat.

Wir müssen uns also mit den Dampfwolken, ihrer Entstehung und ihrem weiteren Schicksal beschäftigen, wenn wir die physikalischen Vorgänge in den Funken verstehen wollen. Der größte Teil der Dampfausbrüche kommt von der jeweiligen Kathode. Aus dem Kathodengebiet stammt ihre Energie und auch ihre Ionisierung. Offenbar sind nämlich die Elektronengeschwindigkeiten in den Dampfwolken nicht wesentlich höher als in den Dauerlichtbögen auch. Die verfügbare Anregungsspannung liegt bei etwa 7 eV. Es ist daher keineswegs so, daß die Linien des Funkenspektrums in den Dampfwolken unmittelbar angeregt werden könnten. Die Ionisierung und die Anregung sind nach Ort und Zeit getrennte Vorgänge; die Dampfwolken bringen die Ionen aus ihrem Entstehungsgebiet vor der Kathode mit. Zur Anregung dieser Ionen sind bei den meisten Elementen dann keine besonders hohen Elektronengeschwindigkeiten mehr erforderlich. So ist z. B. ohne weiteres zu verstehen, weshalb man die Alkalien in Funkenspektren schlecht nachweisen kann. Die Alkaliatome werden nämlich in der Nähe der Kathode praktisch alle ionisiert. Da sie dann abgeschlossene Elektronenschalen haben (Edelgascharakter), erfordern sie hohe Anregungsenergien, die in den Dampfwolken nicht mehr zur Verfügung stehen.

Es entsteht also die Frage, weshalb denn bei den Funken eine soviel stärkere Ionisierung auftritt als bei den gewöhnlichen Lichtbögen, wenn doch Brennspannung, Stromdichte und anscheinend auch die Elektronengeschwindigkeiten gar nicht viel anders sind. Eine Antwort darauf ergibt sich schon, wenn man an die Verhältnisse bei den Abreißbögen und bei manchen Entladungen der Multi-Source denkt, bei denen ja auch die Funkenlinien kräftiger hervortreten als in den Dauerbögen. Die stärkere Ionisation an der Kathode ist offensichtlich dem Anfangszustand eines Bogens zugeordnet. Es gibt eine ganze Reihe von Beobachtungen, die darauf hindeuten, daß der kathodische Mechanismus einer Bogenentladung nach der Zündung allmählich umgebaut wird, und zwar in dem Sinn, daß der Ionisierungsgrad des verdampfenden Materials abnimmt. Möglicherweise wird einfach ein größerer Bruchteil der erforderlichen Elektronen durch thermische Emission geliefert. Man erfaßt wohl das Wesentliche, wenn man sagt, daß Funken junge Lichtbögen von kurzer Lebensdauer sind.

Für den spektralen Charakter ist weiterhin alles das sehr wesentlich, was mit den Dampfwolken in ihrem späteren Leben geschieht. Einer der wichtigsten Einflüsse ist die Kühlung der Dampfwolken an der Gegenelektrode. Starke Kühlung wirkt so, daß diejenigen Leuchtvorgänge zurückgedrängt werden, die geraume Zeit nach dem Ausbruch der Wolke noch andauern. Das zeigt sehr schön die Abb. 4, die das Intensitätsverhältnis einer

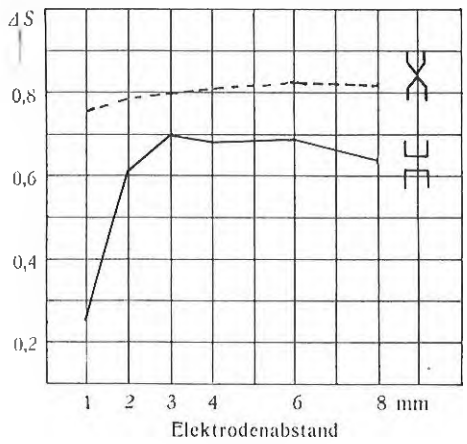


Abb. 4

Magnesium-Funkenlinie zu einer Magnesium-Bogenlinie darstellt. Bei diesen Messungen wurde der Elektrodenabstand verändert. Es handelt sich um gesteuerte Funken, bei denen also die Energie sicher immer dieselbe war, unabhängig vom Elektrodenabstand. Man sieht nun sehr schön, wie bei den Elektroden mit ebenen Endflächen infolge der starken Kühlung bei kleinem Elektrodenabstand die Bogenlinie zurückgedrängt ist, während bei angespitzten Elektroden, an denen die Kühlung gering ist, das Intensitätsverhältnis nahezu unverändert bleibt. Es ist selbstverständlich, daß auch die Oberflächenstruktur, namentlich Oxyd- und Schlackenschichten auf der Oberfläche, Form und Weg der ausbrechenden Dampfwolken beeinflussen müssen, und es scheint nach den Versuchen von J. VAN CALKER (Spectrochim. Acta **2**, 340—9, 1943) nicht ausgeschlossen, daß der Einfluß irgendwelcher Zusatzelemente (*matrix-effects*) auf die Intensitätsverhältnisse im Spektrum zustande kommt auf dem Umweg über die Oberflächenstruktur, die die Dampfwolken verändert.

c) Der Materialabbau. Eine weitere wichtige Frage ist die des Materialabbaues. Sie ist zunächst von Bedeutung, weil die Zusammensetzung des ausbrechenden Dampfes durch den fortschreitenden Materialabbau bestimmt wird. Aber auch die Oberflächenstruktur, die Ausbildung von Oxydschichten, die Freilegung größerer Kristallite wird durch die Art, wie sich die Entladung über die Elektrodenoberfläche ausbreitet, bestimmt. Hier hat sich der Begriff der natürlichen Elektrodenform (H. KAISER und M. SOHM, Spectrochim. Acta **2**, 258—63, 1942) sehr bewährt, um die bisher vorliegenden Beobachtungen zu ordnen. Die natürliche Elektrodenform ist jene Form, die sich unter der Einwirkung des Funkens durch den Materialabbau von selbst ausbildet und dann stabil bleibt. Sie steht in nahem Zusammenhang mit den Äquipotentialflächen im elektrischen Feld. Jede Funkenentladung strebt die Ausbildung der natürlichen Elektrodenform an, soweit nicht Störeinflüsse, wie Abschmelzen und die Bildung grober Schlacken, das verhindern. Die Art, wie die Entladung nach und nach mit frischem Material gefüttert wird, hängt davon ab, wie aus der ursprünglich gegebenen Elektrodenform allmählich die natürliche Form herausgebildet wird, bei der dann die Funkeneinschläge gleichmäßig über die Elektrodenoberfläche verteilt sind. Es ist nun wichtig, daß die natürliche Elektrodenform bei statischer Zündung mit langsam ansteigender Spannung anders und zwar flacher gewölbt ist als die natürliche Form bei Stoßzündung. Aus diesem Grunde ist es wichtig, den Zündvorgang selbst zu beherrschen, indem man z. B. kapazitive Aufladungen der Elektroden vor dem eigentlichen Durchschlag durch einen Ableitwiderstand (Querwiderstand) verhindert (H. KAISER, Spectrochim. Acta **2**, 98—106, 1941). Auch Luftströmungen, absichtlich oder unabsichtlich hervorgerufen, beeinflussen die Verteilung der Funkeneinschläge, damit den Materialabbau und schließlich die Intensitätsverhältnisse im Spektrum.

Die Veränderungen, die sich an der Oberfläche der Elektroden unter dem Einfluß der Entladung abspielen, lassen sich zum Teil erfassen, indem man die sogenannten Abfunkvorgänge verfolgt. Auch zu ihrem Verständnis erweist sich der Begriff der natürlichen Elektrodenform als außerordentlich nützlich, und es ist ziemlich selbstverständlich, daß der Abbau einer irgendwie geformten Elektrode zu dem Gleichgewichtszustand der natürlichen Form um so schneller geht, je kleiner die Elektrodenoberfläche ist, je mehr Funken also während einer vorgegebenen Abfunkzeit auf die Flächeneinheit der Elektrodenoberfläche auftreffen. So kommt man zu dem Begriff einer spezifischen Abfunkzeit, die in s/cm² Elektrodenoberfläche angegeben werden kann.

d) Übergangsformen zu Glimmentladungen. Zum Schluß muß noch eine sehr unangenehme Erscheinung erwähnt werden, die an Elektroden aus solchen Metallen auftritt, die eine hohe Elektronenaustrittsarbeit haben, wie z. B. die Edelmetalle, Kupfer und auch manche Stähle. Bei solchen Stoffen bildet sich manchmal die normale Bogenentladung mit niedriger Brennspannung nicht aus, der Funke brennt mit einer hohen Brennspannung von einigen Hundert Volt, bedeckt aber mehr oder weniger große Teile der Elektrode, wobei die Stromdichte viel geringer ist. Infolgedessen unterbleibt die für den Funken sonst kennzeichnende kräftige Verdampfung des Elektrodenmaterials; die Energie der Entladung wird nicht als Verdampfungswärme abgeführt; bei derartigen Entladungen geraten daher die Elektroden häufig ins Glühen. Solche Entladungsformen sind für die spektrochemische Analyse vollständig unbrauchbar, und sie sind vor allen Dingen gefährlich, weil sich alle möglichen Zwischenformen zwischen dem normalen hochfrequenten Lichtbogen und diesen Glimmentladungen ausbilden können. Diese unerwünschten Entladungsformen lassen sich manchmal verhindern, wenn man stromstarke Funken mit geringer Selbstinduktion verwendet. Beim Abfunken von Stählen bildet sich diese unerwünschte Entladungsform nicht aus, wenn man eine Aluminium-Gegenelektrode nimmt. Dabei entsteht nämlich auf der Stahlelektrode eine Schicht von Aluminiumoxyd, die offenbar die Ausbildung eines normalen Lichtbogens mit niedriger Brennspannung und starker Materialverdampfung ermöglicht (T. TÖRÖK, Spectrochim. Acta **2**, 26—31, 1941).

Nachdem die elektrotechnischen Vorgänge im Lade- und Entladekreis im wesentlichen bekannt sind, nachdem man auch wenigstens grundsätzlich über die Rolle der Dampfwolken Bescheid weiß, ist nun die wichtigste Aufgabe, herauszubekommen, welche Entladungsdaten für bestimmte analytische Aufgaben am besten geeignet sind, Was bisher darüber vorliegt, ist reine Empirie. Systematische Untersuchungen über diese Frage sind im Staatlichen Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen in Dortmund im Gange und haben schon bemerkenswerte Aufschlüsse darüber geliefert, in welchem Zusammenhang die üblichen mit Hochspannung betriebenen Funken zu

denen der Multi-Source, zum PFEILSTICKERschen Niederspannungsfunken und zu den Abreißbögen stehen. Die wesentlichen Parameter einer Entladung sind offensichtlich die Gesamtenergie, die in die Analysenfunkenstrecke selbst hineingeht, und die Zeitdauer der Entladung, die wieder mit der Selbstinduktion und mit der Dämpfung zusammenhängt.

V. Entladungen unter vermindertem Druck

Über die spektrochemischen Eigenschaften der Glimmentladungen, die vom Standpunkt der Gasentladungsphysik so eingehend untersucht worden sind, ist noch sehr wenig Systematisches bekannt. Sie werden in Zukunft sicher sehr viel wichtiger als bisher werden, weil man in ihnen die schwer anregbaren Elemente der oberen rechten Ecke des periodischen Systems, vor allem die Halogene, aber auch Wasserstoff, Sauerstoff usw. anregen kann (E. FENNER, Spectrochim. Acta **1**, 164—7, 1939; K. PFEILSTICKER, Spectrochim. Acta **1**, 424—36, 1940; A. GATTERER, Spectrochim. Acta **3**, 214—32, 1948). Das Wesentliche an diesen Entladungen ist offenbar, daß trotz ihres geringen Leistungsumsatzes die Elektronentemperatur viel höhere Werte als die Gastemperatur annehmen kann. Der Grund dafür ist, daß bei niederem Dampfdruck der Energieaustausch zwischen dem Elektronengas und den Atomen nur sehr langsam und unvollständig erfolgt. Es erscheint aber dringend notwendig, vor allem auch die Fragen der Materialverdampfung in solchen Entladungen näher zu untersuchen. Besonders bemerkenswert in dieser Hinsicht sind die Untersuchungen von H. SCHÜLER und A. WOELDIKE (Physik. Z. **43**, 17—22, 1942) über die Anregung von Molekülspektren durch Elektronenstoß in derartigen Glimmentladungen, die auch für die Spektrochemie der Moleküle neue Wege neben den üblichen Absorptionsanalysen eröffnen.

VI. Schlußbemerkung

Überblicken wir zum Schluß das Gesamtgebiet der spektrochemischen Lichtquellen noch einmal, so läßt sich die augenblickliche Lage wohl in folgender Weise kennzeichnen:

Die verschiedenartigen analytischen Aufgaben, wie Spurensuche, Übersichtsanalyse, Analyse hoher Genauigkeit, Gasanalyse, erfordern zu ihrer Bearbeitung sicher auch verschiedenartige Lichtquellen. Dagegen ist die große Fülle der zurzeit verwendeten Lichtquellen mit Spannungen, Kapazitäten, Selbstinduktionen, Widerständen aller Größen wohl nur eine Folge mangelnder Einsicht in die maßgebenden Vorgänge der Anregung und Verdampfung. Haben wir diese Dinge in systematischer wissenschaftlicher Arbeit erst kennen und beherrschen gelernt, dann werden wir wohl mit einer kleinen Anzahl verschiedener Entladungsarten auskommen, so daß dann auch die Anregungsgeräte, Funkenerzeuger usw. einfacher und billiger gebaut werden können als heute. Immerhin ist die Lage heute ganz anders als vor zehn Jahren: Die elektrotechnischen Fragen können als grundsätzlich gelöst gelten; die Bedeutung der Steuerung (*control*), der Selbstzündung und der Fremdzündung sind bekannt; als für die Strahlung wesentliche elektrische Parameter einer Lichtquelle treten Energie und Dauer der Einzelentladung immer klarer hervor. Für einige Erscheinungen des Materialabbaues und der Verdampfung sind wenigstens phänomenologische Gesetzlichkeiten bekannt und die wichtige Rolle der Dampfausbrüche ist deutlich geworden. Aber erst die physikalische Untersuchung gerade dieser Vorgänge, eine Untersuchung, die über das äußere Erscheinungsbild und über Erfolgsmeldungen bei praktischen Analysen hinausgeht, kann uns weiterbringen. Sie steckt aber noch immer in den Anfängen. Autoreferat

FR. DÄTWYLER (Gerlafingen), *Bericht über den Besuch des «Centre National des Recherches Métallurgiques» in Liège*

FR. ROHNER *(Neuhausen), Feinstruktur-Röntgenographie als Ergänzung zur qualitativen Spektralanalyse*

H. MOHLER

Chemische Gesellschaft Zürich
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzungen vom 25. und 26. Januar 1950

O. BAYER (Leverkusen), *Neuartige hochelastische Kunststoffe*

Der Referent entwickelt eingehend die zahlreichen Anwendungsgebiete, die das Diisocyanatpolyadditions-Verfahren (ausführliche Darstellung: O. BAYER, Angew. Chem. **1947**, 257) bietet, und legt an zahlreichen Beispielen dar, daß diese neue Methode die Vorzüge der bisherigen klassischen Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Verbindungen, des Kondensations- und Polymerisationsverfahrens, glücklich in sich vereinigt.

Er verbreitet sich eingehender über ein neues, interessantes Teilgebiet und legt dar, daß es mit Hilfe des Diisocyanat-Verfahrens sogar möglich ist, kautschukelastische Stoffe auf völlig neuer Basis herzustellen. Rein lineare aliphatische Polyester, z. B. aus Adipinsäure und Glykol, tragen an ihren Enden immer entweder Oxy- oder Carboxyl-Gruppen, die beide mit Diisocyanaten unter ganz erheblicher Kettenverlängerung reagieren können. Da man nun Glykol und Adipinsäure ohne Schwierigkeiten mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 3000—6000 so verestern kann, daß die beiden Endgruppen Hydroxylgruppen sind, so stellen derartige Polyester nichts anderes dar als einen speziellen Typ eines höher molekularen Glykols. Diese wachsartigen Stoffe haben als solche bis jetzt in der Kunststoffchemie keinerlei Bedeutung erlangt. Durch Umsetzung mit Diisocyanaten in molekularer Menge läßt sich das Molekulargewicht derartiger Produkte zwar erheblich steigern, so daß man reckbare hochfeste Linearpolymere erhält, aber diese erweichen meist unter 100 °C. Mit einem Überschuß von Diisocyanaten über die auf die Hydroxylzahl des Polyesters berechnete Menge hinaus gelangt man jedoch unter bestimmten Arbeitsbedingungen zu hochwertigen gummielastischen Kunststoffen vom Typ echter Vulkanisate. Besonders geeignet dazu erwiesen sich «sperrige Diisocyanate», z. B. das Naphtylen-1,5-diisocyanat. Es wurde gefunden, daß für den Aufbau der neuen Kunststoffe, die die Bezeichnung «Vulkollan» tragen sollen, ein eigenartiger Vernetzungsmechanismus wesentlich ist. Dieser besteht darin, daß die zunächst mit Isocyanaten im Überschuß zu Isocyanatpolyestern verlängerten Ketten sich mit Wasser zu harnstoffgruppenhaltigen Polymeren umsetzen und daß über die so entstehenden Harnstoffgruppen die Vernetzung zu dem gummielastischen Kunststoff erfolgt. Es wird über die hochwertigen Eigenschaften der neuen Kunststoffe und deren Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Polyester bzw. Diisocyanat berichtet und ein Vergleich der neuen Kunststoffe mit den bekannten gummielastischen Materialien durchgeführt. Außerdem werden neue Erkenntnisse über den Aufbau höchstwertiger kautschukelastischer Stoffe gewonnen:

1. einheitlicher Aufbau der linearen Makrokette,
2. regelmäßiger Einbau starrer und raumerfüllender Gruppierungen,
3. Vernetzung der Ketten untereinander in großen und regelmäßigen Abständen.

Eine ausführliche Darstellung dieser Arbeiten erscheint demnächst in der «Zeitschrift für Angewandte Chemie».

E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Probleme der Naturwissenschaften. Erläutert am Begriff der Mineralart. Von Prof. Dr. PAUL NIGGLI. 240 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel. Gebunden Fr. 18.50.

Das rasche Anwachsen naturwissenschaftlicher Kenntnisse hat zu einer immer weitergehenden Aufsplitterung in Einzelgebiete und zu einem überspitzten Spezialistentum geführt. Allerdings werden immer mehr Tendenzen sichtbar, die das Gemeinsame betonen und nach den Zusammenhängen der Teile suchen. Solche allgemeine Ziele und Methoden naturwissenschaftlicher Forschung deckt das Buch von PAUL NIGGLI, «Probleme der Naturwissenschaften», auf.

Man unterscheidet die exakten oder Gesetzeswissenschaften und die beschreibenden oder systematisierenden Wissenschaften, wobei häufig ein gewisser Rangunterschied betont wird. Der Unterschied wird vielfach auf die Verschiedenheit der Methoden zurückgeführt. NIGGLI unterscheidet abstrakt-generalisierende oder ursächlich-erklärende Methoden einerseits, vergleichend-systematische oder urbildlich-erläuternde andererseits, und entsprechend dynamische und morphologische Gesetzmäßigkeiten. Es ist ein Hauptanliegen des Buches, zu zeigen, daß die beiden Methoden lediglich Grundtendenzen naturwissenschaftlicher Forschung darstellen, die in der Wirklichkeit kombiniert werden müssen, daß also in der Synthese beider der Fortschritt liegt.

Der aus der Biologie stammende Begriff der Art wird auf Kristalle und Mineralien übertragen und an diesen das allgemeine Vorgehen erläutert. Kristallographie und Mineralogie sind besonders geeignet zur Erörterung solcher Probleme, befassen sich doch diese Wissenschaften vor allem mit morphologischen Gesetzen, und zwar solchen, die sich auch exakt mathematisch erfassen lassen. Bei der Kristallbildung gelten aber auch dynamische Gesetze, doch kann ohne Berücksichtigung morphologischer Faktoren das Geschehen im Kristallreich nicht verstanden werden.

Der an allgemein naturwissenschaftlichen Problemen Interessierte wird vor allem an den einführenden Kapiteln und Schlußbetrachtungen hohen Gewinn haben. Für den Chemiker sind die Abschnitte, in denen die aufgeworfenen Probleme am Beispiel der Kristalltypen und Kristallarten diskutiert werden, von größter Bedeutung, werden hier doch Begriffe erläutert, durch die die Chemie kristallisierter Stoffe — also ein wesentlicher Teil der anorganischen Chemie — eine Neuorientierung erfährt.

Das Buch von NIGGLI stellt beträchtliche Anforderungen an den Leser. Wer sich aber der Mühe unterzieht, es gründlich zu studieren, wird daraus sehr viel Gewinn ziehen. W. FEITKNECHT

The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Applications. Von K. H. SAUNDERS. 2. Auflage. 442 Seiten. Edward Arnold, London 1949. Gebunden 50 s.

Die erste Auflage dieses ganz hervorragenden Werkes erschien 1936. Durch kriegsbedingte Umstände (das Haus des Autors wurde zerstört) verzögerte sich die Herausgabe der nun vorliegenden zweiten Auflage. Der Verfasser wollte sowohl den Ansprüchen der Studierenden wie der in der Praxis stehenden Chemiker gerecht werden. Seiner bescheidenerweise im Vorwort geäußerten Befürchtung, daß dieser Kompromiß vielleicht beide nicht befriedigen könnte, können wir nicht beipflichten. Sowohl Studierende wie ältere Kollegen werden von diesem Buch größten Nutzen haben. Die Darstellung ist sehr klar. Die modernsten Theorien sind berücksichtigt. Besonders wertvoll sind die ausführlichen Literaturzusammenstellungen.

Das Buch von SAUNDERS steht würdig neben der ebenfals ausgezeichneten Monographie von K. HOLZACH, «Die aromatischen Diazoverbindungen», Stuttgart 1947. Da die beiden Werke einzelne Kapitel verschieden stark berücksichtigen, kann man den Spezialisten am besten die Anschaffung beider Werke empfehlen. R. WIZINGER

Boron Trifluoride and its Derivatives. Von HAROLD SIMMONS BOOTH und DONALD RAY MARTIN. 315 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, Ltd., London, 1949. Gebunden $ 5.—.

Das Buch stellt eine umfassende Bibliographie über das Bortrifluorid, BF_3, mit ausführlichem Literatur- und Patentverzeichnis (973 Hinweisen) dar. Daneben werden die Fluorborsäuren und ihre Salze sowie die verschiedensten organischen Abkömmlinge, hergestellt mittels Bortrifluorid als Fluoriermittel und Katalysator, behandelt; den Schluß bilden Hinweise auf die Analyse der Fluorverbindungen und der praktischen Handhabung des giftigen, gasförmigen Bortrifluorids von —102° Siedepunkt. Ein sorgfältig zusammengestelltes Autoren-, Sach- und Formelregister erleichtert die Benutzung dieser Monographie, die für den Forscher wie für den Industriespezialisten gleich unentbehrlich ist.

Die Schrift vermittelt einen Begriff von dem Umfange der heutigen Fluorchemie und nicht zuletzt auch von deren Entwicklungsmöglichkeiten. A. STETTBACHER

Der Lizenz-Vertrag und die internationale Patentverwertung. Von E. NEUBERG. 100 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1950. Geheftet DM 3.50.

Das Büchlein will ein praktischer Wegweiser sein und zeigen, auf welche Weise die geistige Arbeit von Erfindern im In- und Ausland Abnehmer findet. Die Schrift ist namentlich für denjenigen interessant, der sich mit der geldlichen Bewertung von Patenten beruflich oder geschäftlich zu befassen hat. Der Verfasser behandelt den Umfang der Patentwirtschaft, die internationale Patentwirtschaft und geht auf die Grundlagen des Lizenz-Vertrages ein. Er spricht sich zum Schluß über den geldlichen Wert von Patenten aus und will damit den Interessenten anregen, sich mit den Anforderungen eines Patentwirtschafters näher zu befassen. O. KAISER

Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. Von F. LÖWE. 323 Seiten. Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1949. Broschiert DM 10.50, gebunden DM 12.50.

Das bekannte Buch von Dr. F. LÖWE, Abteilungsvorsteher im Zeiß-Werk, liegt in fünfter, neubearbeiteter Auflage vor. Durch das Entgegenkommen von Kollegen in Holland, Schweden, der Schweiz und in den USA kam der Verfasser in den Besitz eines reichlichen Materials über Neuerungen aus der angewandten Optik, so daß die Neuauflage ein dem heutigen Stand der Wissenschaft angepaßtes Werk darstellt. Im besondern wurden die Fortschritte auf dem Gebiet der Ultrarot- und RAMAN-Spektroskopie, der selbstregistrierenden Gitterspektrographen zur Erzeugung von Emissionsspektren und der Flammenphotometrie usw. behandelt. Wie in früheren Auflagen, wird auch das neue Buch, das rund ein Viertel mehr Abbildungen besitzt als die vorherige Ausgabe, ein ausführliches Verzeichnis der Fachliteratur auf, das den Wert des bereits sehr gut eingeführten Buches noch erhöht. H. MOHLER

Radioactive Indicators. Their Application in Biochemistry, Animal Physiology, and Pathology. Von G. HEVESY. 556 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1948. Gebunden $ 10.—.

Der Verfasser des Werkes, NOBEL-Preisträger 1943, hat das in Frage stehende Gebiet grundlegend bearbeitet, und durch die Verwendung radioaktiver Isotopen zum Markieren einzelner Moleküle konnten zahlreiche Stoffwechselvorgänge und auch Vergiftungserscheinungen aufgeklärt werden. Nachdem dieses Verfahren in zunehmendem Maße Anwendung findet, ist es außerordentlich zu begrüßen, daß ein nun von der ersten Autorität bearbeitetes Buch vorliegt, das die physikalische, chemische und biologische Seite des Problems eingehend und kritisch beleuchtet. H. MOHLER

Scientific Foundations of Vacuum Technique. Von S. DUSHMAN. 882 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1949. Gebunden $ 15.—.

Der Verfasser schrieb 1922 ein Buch über «Production and Measurement of High Vacuum», das als eines der Standardwerke der Vakuumtechnik galt. Das vorliegende Werk ist keine Neuauflage des 1922 erschienenen Werkes, sondern eine völlig neue, streng wissenschaftliche Bearbeitung des Stoffgebietes (der Verfasser ist seit 35 Jahren in der Vakuumtechnik tätig) auf physikalischer und chemischer Grundlage, wobei auch die technische Seite eingehendst behandelt wird. Das sorgfältig ausgestattete Buch richtet sich daher ebensosehr an den Wissenschafter als an den Verfahrensingenieur. H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Metallurgie / Métallurgie

669.29... *Verwendungsmöglichkeiten für metallisches Titan.* O. C. RALSTON und F. J. CSERVENYAK, Ind. Eng. Chem. 42, 214—8 (1950). — Metallisches Titan dürfte wegen seiner hohen Festigkeit, seines leichten Gewichtes und seiner Korrosionsbeständigkeit namentlich im Flugzeugbau Verwendung finden. Für andere Zwecke, für welche ebensogut die billigeren Produkte Stahl, Aluminium und Kupfer dienen können, ist es vorläufig zu teuer. Das Studium der Titanlegierungen befindet sich noch im Anfangsstadium; es scheint, daß die Vorteile dieser Legierungen eher in einer weiteren Verbesserung der Festigkeit als in einer solchen der Korrosionsbeständigkeit zu erwarten sind. C. S.

669.29... *Korrosionswiderstandsfähigkeit von technisch reinem Titan.* G. E. HUTCHINSON und P. H. PERMAR, Corrosion 5, 319—25 (1949); Ref. Chem. Abstr. 44, 103 (1950). — Vorläufige Untersuchungen ergaben, daß Titan außergewöhnlich widerstandsfähig gegen Seewasser und maritime Luft ist. Titan wird mit einer Geschwindigkeit von 0,005 Zoll im Jahr angegriffen von 50 % kochender Ameisensäure, 5 % Salzsäure bei 25 °, 1 % Salzsäure bei Kochtemperatur, allen wässerigen Lösungen von Fluorwasserstoff, 65 % kochender Salpetersäure, 10 % Phosphorsäure bei 80 °, 85 % Phosphorsäure bei 25 °, 5 % und höher konzentrierter Schwefelsäure bei 25 ° und bei 80 ° auch von 1 % aufwärts. Es besitzt hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen wassergesättigtes Chlor (nicht gegen trockenes Chlor), Chlorsalze und starke Oxydationsmittel, welche auf die meisten anderen Metalle eine korrosive Wirkung ausüben. Die gute Korrosionsbeständigkeit, verbunden mit ausgezeichneter Zugfestigkeit, dürften vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für technisch reines Titan (>99 %) ergeben. R. W. RYAN / C. S.

669.1... *Rostschutzanstriche für Metalle.* U. R. EVANS, Times Rev. Ind. 4, Nr. 37, 22—4 (Februar 1950). — Das weltwirtschaftlich so bedeutende Problem des Rostschutzes kann nicht durch die Verwendung korrosionsbeständiger Stahllegierungen gelöst werden, da diese für die meisten Zwecke zu teuer und die benötigten Legierungsmetalle zu selten sind. Auch verschiedene Anstrichmittel, wie Leinöl und andere trocknende Öle, sowie einige synthetische und halbsynthetische Produkte stehen nicht in genügenden Mengen zur Verfügung. Dagegen scheinen Vinyl- und Styrolkunstharze in beträchtlichen Mengen erhältlich zu sein und auch wertvolle Eigenschaften zu besitzen. Vielversprechend dürften auch kautschukartige Deckflächen sein. Für Teerprodukte besteht die Möglichkeit, bei den Ölfarben die in ungenügenden Mengen vorhandenen Öle zu ersetzen. Gewisse Nebenprodukte des Kohlenteers, wie Cumaron und Inden, ergeben durch Kondensation mit Schwefelsäure Harze, welche an Stelle von Kolophonium verwendet werden und ihm in der Widerstandsfähigkeit gegen Verseifung überlegen sind. Auch glasartige Emailüberzüge könnten eine weitere Verbreitung finden. Eine andere Möglichkeit bieten anorganische, namentlich zementartige Anstriche als Grundierungen. Diese Farben sind Gemische, welche metallisches Zink enthalten und nach Anstreichen auf einer metallischen Oberfläche einen zementartigen Überzug ergeben. Für die Herstellung von Überzügen aus Nichteisenmetallen besteht namentlich für das Aluminium die Möglichkeit, in großen Mengen geliefert werden zu können. C. S.

Allgemeine organische Industrien / Industries organiques générales

661.72... *Situation actuelle de la synthèse industrielle des alcools usuels.* M. MARTAIRE, Ind. Agricol. Aliment. 66, 415—22 (1949). — Alors qu'il y a quelque vingt ans, l'alcool méthylique avait pour seule origine la distillation du bois en vase clos, l'industrie le fabrique aujourd'hui exclusivement par synthèse au départ du coke, du lignite ou du bois, suivant l'équation générale suivante:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows H \cdot CH_2OH + 27 \text{ calories}$$

La fabrication comporte la préparation des gaz de synthèse et la synthèse catalytique. Pour l'alcool éthylique, la situation est différente. La synthèse ayant comme point de départ l'éthylène, gaz relativement rare en France, l'alcool de synthèse n'y représente qu'un tonnage insignifiant comparé à celui provenant de la transformation des hydrates de carbone par voie biologique. Il en est tout autrement dans les régions disposant de ressources importantes en combustibles liquides ou dans lesquelles l'industrie de la raffinerie des huiles minérales s'est implantée. Les procédés employés habituellement consistent à traiter l'éthylène, provenant soit du gaz des cokeries, soit des gaz de cracking, par l'acide sulfurique à 99 %, ce qui conduit à l'obtention d'acide sulfovynique $C_2H_5 \cdot HSO_4$. La solution soumise à l'hydratation donne l'éthanol. Les réactions sont les suivantes :

$$C_2H_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5 \cdot HSO_4 + 14 \text{ calories}$$
$$C_2H_5 \cdot HSO_4 + C_2H_4 \rightarrow (C_2H_5)_2SO_4$$
$$C_2H_5 \cdot HSO_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$$

Après la distillation de l'alcool, il reste de l'acide sulfurique dilué à 50 % qui est utilisé à la fabrication du sulfate d'ammonium. L'éthylène utilisé à la synthèse de l'éthanol contient presque toujours d'autres carbures éthyléniques, en particulier du propylène, qui peut donner naissance à l'alcool isopropylique. C. S.

661.73 ... *Diglykolsäure.* W. M. BRUNER und L. T. SHERWOOD jr., Ind. Eng. Chem. **41**, 1653—6 (1949). — Diglykolsäure $HOOC \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ wird jetzt in technischem Maßstab gewonnen. Der Säuregrad dieser festen Säure liegt zwischen dem der Essigsäure und dem der Oxalsäure. Anhydrid, saures Chlorid, Amid, Salze und andere Derivate können in üblicher Weise hergestellt werden. Die größte Bedeutung haben aber die Ester, welche als Weichmachungsmittel dienen. Die Herstellungsmethode für Diglykolsäure wird nicht angegeben. C. S.

662.23 ... *Über die Stabilisierung von Cellulosenitraten.* R. MOHR, Makromol. Chem. **4**, 55—77 (1949). — Die durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser auf Cellulose hergestellte Schießbaumwolle (Cellulosenitrat, unrichtigerweise meistens als Nitrocellulose bezeichnet) ist zunächst unstabil, selbst wenn man sie noch so lange durch Waschen in fließendem Wasser von anhaftenden Säuren befreit. Erst nach mehrtägiger Behandlung mit kochendem Wasser wird sie stabil. Man versteht dabei unter Instabilität, daß solche Cellulosenitrate beim Aufbewahren Gas abspalten und zu Salpetersäure und salpetriger Säure, sowie in eine Menge organischer Produkte zerfallen. Solche unstabile Cellulosenitrate können weder zur Pulverherstellung noch als Lacke Verwendung finden. Es wurde nun gezeigt, daß technisch hergestellte Schießbaumwolle immer stabil ist, wenn sie absolut säurefrei ist. Eine bessere Stabilisierung als durch Kochen wurde durch Pressen erzielt. C. S.

662.73/.74 ... *Synthetisches Benzin aus Naturgas.* F. H. BRUNER, Ind. Eng. Chem. **41**, 2511—5 (1949). — Ein Benzin bedeutend besserer Qualität erhält man, wenn man die Wasserstoffanlagerung an Kohlenoxyd anstatt über dem festen Kobaltkatalysator des FISCHER-TROPSCH-Verfahrens im Rieselverfahren mit Eisenkatalysator vornimmt. Das so erhaltene Benzin ist ein niedrig siedender und olefinreicher Brennstoff. Der hohe Gehalt an Olefinen erlaubt es, sowohl die C_3- bis C_4-, als auch die Naphtafraktion in octanreichen Treibstoff überzuführen. C. S.

665.53 ... *Oxydation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Bromwasserstoff.* F. F. RUST und W. E. VAUGHAN, Ind. Eng. Chem. **41**, 2595—7 (1949). — Die Oxydation in homogener Gasphase von niederen Kohlenwasserstoffen wird durch den Zusatz von Bromwasserstoff wesentlich modifiziert. Während ohne Bromwasserstoff leicht zersetzliche Peroxydverbindungen gebildet werden, verläuft die Reaktion in Gegenwart dieses Katalysators bedeutend ungefährlicher und bei niederer Temperatur, wobei man auch gute Ausbeuten erzielt. Außerdem erhält man Produkte, die ohne Bromwasserstoff nicht in nennenswerten Mengen gebildet werden. C. S.

665.53 ... *Oxydation von Verbindungen mit Seitenketten in Gegenwart von Bromwasserstoff.* E. R. BELL et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 2597—604 (1949). — Die bromwasserstoffkatalysierte Oxydation von Isobutan und verwandten Verbindungen gibt mit guter Ausbeute stabile organische Peroxyde als primäre Produkte. C. S.

665.53 ... *Oxydation von Verbindungen mit gerader Kette in Gegenwart von Bromwasserstoff.* P. J. NAWROCKI et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 2604—8 (1949). — Bei der bromwasserstoffkatalysierten Oxydation von Propan, Butan und verwandten Substanzen, die sekundäre Kohlenstoffatome enthalten, erhält man vorwiegend Ketone in guter Ausbeute. C. S.

665.53 ... *Oxydation von Äthan und verwandten Verbindungen in Gegenwart von Bromwasserstoff.* E. R. BELL et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 2609—12 (1949). — In Gegenwart von Bromwasserstoff ergibt die Oxydation von Äthan hauptsächlich Essigsäure mit guter Ausbeute. C. S.

665.53 ... *Oxydation aromatischer Verbindungen in Gegenwart von Bromwasserstoff.* B. BARNETT et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 2612—6 (1949). — Die bromwasserstoffkatalysierte Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe ergibt die erwarteten Säuren und Ketone, wenn primäre oder sekundäre Wasserstoffatome der Seitenkette angegriffen werden. Die vermutlich als Zwischenprodukte gebildeten Peroxydverbindungen können aber auch Phenol und aliphatische Ketone oder Säuren bilden. Wenn tertiäre Kohlenstoffatome angegriffen werden, wie z. B. im Cumen, so herrscht die Spaltungsreaktion vor. Bromwasserstoff ist auch ein Katalysator für die Oxydation von Alkylbenzolen in flüssiger Phase. C. S.

665.53 ... *Chlorierung gesättigter Kohlenwasserstoffe.* W. HIRSCHKIND, Ind. Eng. Chem. **41**, 2749—52 (1949). — Schwieriger als die Chlorierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist bekanntlich die der gesättigten. Hier muß das Chlor photochemisch oder thermisch (Ausgangstemperatur von wenigstens 250 °C) aktiviert werden. Auf diese Weise werden beispielsweise Methylchlorid, Äthylenperchlorid und Hexachloräthan technisch gewonnen. C. S.

665.54 ... *Symposium über im Erdöl vorkommende Schwefelverbindungen.* Ind. Eng. Chem. **41**, 2680—740 (1949). — Der im Erdöl in Form verschiedener Verbindungen vorkommende Schwefel (vgl. RISI, Chimia **1**, 240, 1947) findet sich auch in Krackprodukten. Er beeinflußt die Stabilität der Brennöle und die Verbrennung von bleihaltigem Benzin ungünstig, auch können sich zwischen Thiolen und Kohlenwasserstoffen azeotropische Gemische bilden. Für die Entschwefelung von Rohöl wurde die katalytische Behandlung mit Bauxit vorgeschlagen. Natürliche oder Krackbenzine können durch Hydrogenierung entschwefelt werden. Ferner besteht die Möglichkeit, Schwefelverbindungen durch Adsorption an Silikagel oder durch selektive Lösung in Fluorwasserstoff zu entfernen. Es werden auch die thermodynamischen Eigenschaften einiger Schwefelverbindungen besprochen. C. S.

665.54 ... *Korrosionsverhindernde Treibstoffe.* J. M. MICHEL und K. F. HAGER, Ind. Eng. Chem. **41**, 2616—22 (1949). — Überall, wo flüssiger Brennstoff mit beliebigen Metallen in Berührung kommt, von der Produktionsstätte bis zum Motor, hat sich als korrosionsverhindernder Zusatz das Natriumsalz der Megapin-sulfamid-essigsäure vom Typus $C_{15}H_{31} \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2COONa$ schon in geringer Menge bewährt. Praktisch wird ein Gemisch verwendet, das aus einer bei der FISCHER-TROPSCH-Synthese (DK 662.73/.74) erhaltenen Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen gewonnen wird. Die korrosionsverhindernde Wirkung dieses Produktes beruht auf der Bildung eines dünnen Schutzüberzuges auf der Metalloberfläche. C. S.

667.6/.8 ... *Schutzanstriche auf Erdölbasis.* W. H. SHEARON jr. und A. J. HOLBERG, Ind. Eng. Chem. **41**, 2672—9 (1949). — Zu den Pigmenten der Anstrichmittel können auch Asphaltprodukte der Erdölraffination gerechnet wer-

den, welche man sowohl in Lösungsmitteln gelöst als Grundiermittel als auch in «nichttrocknenden» und «trocknenden» Gemischen als rostverhindernde Anstrichmittel verwendet. C. S.

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

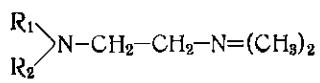
676.1... *Über Lockerstellen in oxydativ und hydrolytisch abgebauten Holzcellulosen.* E. HUSEMANN und M. GOECKE, Makromol. Chem. **4**, 194—207 (1949). — Ebenso wie die anderen bisher untersuchten Cellulosefasern zeigen auch Holzcellulosen in Abständen von etwa 500 Gluco seresten Lockerstellen, die durch Oxydationsmittel und Säuren erheblich schneller gespalten werden als die β-glucosidischen Bindungen. Die verschiedenen Celluloseарten unterscheiden sich nur durch das Verhältnis der Spaltungsgeschwindigkeiten. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird geschlossen, daß die Lockerstellen in Ebenen senkrecht zur Faserrichtung angeordnet sind. C. S.

677.3/.4... *Über den Feinbau des Seidenfibroins.* R. HEGETSCHWEILER, Makromol. Chem. **4**, 156—83 (1949). — Elektronenoptische Aufnahmen von Seidenfäden zeigen, daß diese aus feinen Fibrillen mit ganz verschiedenen Durchmessern bestehen, die sehr fest und dicht gepackt sind. C. S.

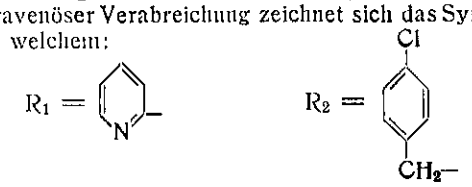
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.... *Neue Heilmittel gegen Arthritis.* Chem. Eng. News **28**, 44—6 (1950). — In Schweden wurde gefunden, daß eine kombinierte Injektion von Desoxycorticosteron (Chimia **4**, 23, 1950) und Vitamin C die gleiche Wirkung auf rheumatische Arthritis ausübt, wie das viel teurere und seltenere Cortison (Chimia **4**, 16, 1950). Ein neues Antirheumatikum, das oral verabreicht werden kann, ist das γ-Lacton der Glucuronsäure («Glucuron»), ein Oxydationsprodukt von d-Glucose. Es wird in den USA aus Maisstärke oder Stärkederivaten gewonnen. Wenn es auch billiger als die hormonartigen Mittel ist, so kommt seine Herstellung doch immerhin noch ziemlich teuer zu stehen. Es scheint sich am besten im Frühstadium von Osteoarthritis bewährt zu haben. Außerdem scheint die Glucuronsäure zur Behandlung von Hüftweh geeignet zu sein. Bei rheumatischer Arthritis ist seine Wirkung zweifelhaft; sie kommt auf jeden Fall nicht an die des Cortisons heran. Zur Beschaffung von Sapogeninen als Ausgangsprodukte für die Cortisonsynthese werden gegenwärtig verschiedene Expeditionen unternommen, um in Afrika nach Samen von *Strophantus sarmentosus* mit hohem Gehalt an Sarmentogenin zu suchen; in der Schweiz hat man gefunden, daß solche Samen nicht immer Sarmentogenin enthalten. Auch mexikanische Yamswurzeln werden auf ihren Sapogeningehalt geprüft. C. S.

615.31... *Klinische Untersuchungen mit der Antihistaminsubstanz Synopen (Geigy).* E. KUHN, Schweiz. med. Wschr. **79**, 1245—7 (1949). — Als Substanzen, welche gegenüber dem für verschiedene Krankheiten, wie Nesselausschlägen, Idiosynkrasien (z. B. Heuschnupfen), Schockzuständen bei ausgebreiteten Zellschädigungen (Verwundung, Verbrennung), anaphylaktischer Schock, Schwermetallvergiftungen usw., verantwortlichen Histamin antagonistisch wirken, eignen sich namentlich Derivate des Äthylendiamins:

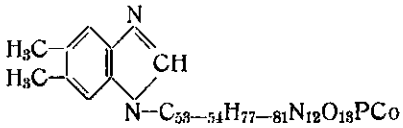


Als besonders gut verträglich bei oraler, intramuskulärer und intravenöser Verabreichung zeichnet sich das Synopen aus, bei welchem:



C. S.

615.32... *Vitamin B_{12}.* K. FOLKERS, Chem. Eng. News **27**, 3487 (1949). — Vitamin B_{12} besitzt die empirische Formel $C_{61-64}H_{86-92}N_{14}O_{13}PCo$. Es konnte durch Abbau 5,6-Dimethyl-benzimidazol erhalten werden, welches etwa ein Zehntel des Vitamin-B_{12}-Moleküls ausmacht, so daß vorläufig folgende provisorische Formel aufgestellt wurde:



C. S.

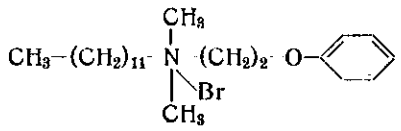
615.32... *Antirachitischer Wirkstoff.* L. YODER und B. H. THOMAS, Ind. Eng. Chem. **41**, 2286—9 (1949). — Ein antirachitischer Wirkstoff konnte durch Sulfonieren einiger cholesterolhaltiger Fette und Öle erhalten werden. C. S.

615.36... *Infusions intraveineuses d'histamine dans les maladies nerveuses.* M. ŠERCL, Schweiz. med. Wschr. **79**, 1247—9 (1949). — L'histamine ne donne pas seulement lieu à un abaissement de la pression du sang en dilatant les capillaires (JENKINS and HARTUNG, «The Chemistry of Organic Medicinal Products», 604, New York and London 1949), mais ce produit exerce également une action favorable sur les contractions musculaires. Des infusions combinées d'histamine et de vitamines B_1 et C sont indiquées aussi bien pour le traitement de la sclérose en plaques que de quelques maladies héréditaires avec des contractures musculaires et des encéphalites disséminées. C. S.

615.37... *Untersuchungen über antibiotische Wirkungen von Blutegeln, Blutegelbakterien und deren keimfreiem Filtrat.* P. WEILER, Experientia **5**, 446—7 (1949). — Es ist bekannt, daß es besondere Bakterien (*B. hirudinis*) gibt, die mit dem Blutegel (*Hirudo medicinalis*) in Symbiose leben. Es wurde nun festgestellt, daß der Blutegelorganismus die Fähigkeit hat, pathogene Mikroorganismen (Spirochäten, Milzbrand, Tetanusbazillen, Staphylokokken, Streptokokken) bis zum vollen Verlust der Infektionstüchtigkeit abzuschwächen. Eine Abschwächung der Erreger konnte auch mit den Blutegelbakterien und deren keimfreiem Filtrat festgestellt werden. Die wirksame Substanz wurde als Subtiligin H bezeichnet. C. S.

615.37... *Die Wirkung von Patulin auf das myelo- und lymphopoetische System der Maus.* W. BOLLAG, Experientia **5**, 447 (1949). — Es ist bekannt, daß das von *Penicillium patulum* und verschiedenen anderen Schimmelpilzen gebildete Patulin nicht nur eine sehr starke antibiotische Wirkung auf grampositive und gramnegative Bakterien (auch gegenüber Tuberkelbazillen) hat, sondern auch auf pflanzliche und tierische Zellen sehr toxisch bzw. wachstumshemmend wirkt. An weißen Mäusen wurde jetzt auch eine Abnahme der Leukozytenzahl festgestellt. C. S.

615.77... *Bakteriologische Beurteilung eines neuen Desinfektionsmittels aus der Reihe der quaternären Ammoniumverbindungen (Bradosol).* S. SEIDENBERG, Schweiz. med. Wschr. **79**, 978—80 (1949). — Das neue Desinfektionsmittel «Bradosol» von der Formel



erwies sich bei den in der Praxis der Desinfektionsmittelprüfungen angewendeten Methoden dem Vergleichspräparat ebenbürtig, in mancher Beziehung sogar überlegen, vor allem dort, wo es darauf ankommt, Bakterien in eiweißhaltigem Milieu abzutöten. «Bradosol» hat gegenüber anderen Präparaten aus der Reihe der quaternären Ammoniumverbindungen den Vorteil, daß es als feste Substanz vorliegt und in dieser Form zur Herstellung von Lösungen verwendet werden kann. C. S.

615.77... *Bakterizide Wirkung und Pharmakologie von Bradosol, eines neuen invertseifenartigen Desinfektionsmittels.* L. NEIPP und F. GROSS, Schweiz. med. Wschr. **79**, 980—6 (1949). — «Bradosol» erwies sich gegenüber einer großen Anzahl verschiedener Erreger den besten bisher bekannten invertseifenartigen Desinfektionsmitteln als mindestens gleichwertig, teilweise, besonders gegenüber gramnegativen Keimen, als deutlich überlegen. Die pharmakologischen Untersuchungen ergaben, daß «Bradosol» in bakterizid wirkenden Konzentrationen nicht zu toxischen Nebenwirkungen führt und daß seine lokale Verträglichkeit als gut zu bezeichnen ist. C. S.

615.77... *Händedesinfektion und präoperative Hautdesinfektion mit dem neuen Desinfektionsmittel Bradosol Ciba.* A. ENZLER et al., Schweiz. med. Wschr. **79**, 986—90 (1949). — Bei der chirurgischen Händedesinfektion in 0,5‰iger Lösung, während 5 Minuten angewendet, hat sich das «Bradosol» anstelle von Alkohol sehr gut bewährt. Wegen der starken desinfizierenden Wirkung der Verbindung konnte die Vorbereitungszeit mit Wasser und Seife von üblicherweise 10 auf 3 Minuten eingeschränkt werden. Bei einer Konzentration von 1 ‰ Desinfektionsmittel genügt 3 Minuten Wasser und Seife, gefolgt von 3 Minuten Behandlung mit der Desinfektionslösung. Bei Notfällen kann die Desinfektionsdauer durch Verwendung höherer Konzentrationen weiter abgekürzt werden, auch kann unter Umständen auf eine vorherige Reinigung mit Wasser und Seife verzichtet werden. Auch bei der Desinfektion des Operationsfeldes hat sich «Bradosol» gut bewährt, indem es in Form einer 1prozentigen alkoholischen, gefärbten Tinktur angewendet wurde. C. S.

615.77... *Esteri etilfosforici come insetticidi: vecchi e nuovi metodi di preparazione.* L. MALATESTA, Chim. e Ind. **31**, 388—90 (1949). — La miscela di esteri etilici di acidi fosforici e polifosforici, usata dai tedeschi durante la guerra, quale insetticida surrogato della nicotina, e da essi chiamata «Bladan», ha come costituente attivo il tetraetilpirofosfato e non, come si era erronamente ritenuto, l'esaetiltetrafosfato. Vengono accenate le reazioni secondo cui si può procedere nella preparazione industriale di questi composti. C. S.

615.77... *Übergang von DDT aus damit imprägnierten Säcken in Lebensmittel.* D. E. BUTTERFIELD et al., J. Soc. Chem. Ind. **68**, 310—3 (1949). — Ein Zusatz von DDT zu Lebensmitteln, wie Mehl usw., ist nicht vorgeschlagen worden. Dagegen ist zu beachten, daß aus mit DDT behandeltem Packmaterial (z. B. Säcken) das Insektizid auch in den Inhalt hineindiffundieren kann. C. S.

616.314.083... *Wandlungen der Zahnpflege.* Schweiz. Apotheker-Ztg. **87**, 757—9 (1949). — Die Zahnkaries beruht darauf, daß der im Speichel lebende *Lactobacillus acidophilus* ein Enzym bildet, welches Zucker und Stärke zu Milchsäure aufspaltet, die dann den Zahnschmelz angreift. Zur Zerstörung von Bazillus und Säure hat sich am besten eine Mischung von Harnstoff mit Ammonium-Ion (dibasisches Ammoniumphosphat) bewährt. Damit scheint zum erstenmal ein wirklich kausales Mittel gegen Karies gefunden worden zu sein. C. S.

Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

679.57... *Die Beschleunigung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redoxsystemen.* W. KERN, Angew. Chem. **61**, 471—4 (1949). — Werden Oxydationsmittel mit einfachen Reduktionsmitteln kombiniert, so kann die Polymerisation mit solchen Redoxsystemen ganz wesentlich beschleunigt werden, wie an der Emulsionspolymerisation von Butadien-Styrol gezeigt wird. Die Beschleunigungseffekte würden aber die Bedeutung, die man der Redoxpolymerisation beimißt, allein nicht rechtfertigen. Entscheidend ist die Möglichkeit, die Tieftemperaturpolymerisation in technisch tragbaren Zeiten durchführen zu können und dabei Polymerisate mit wesentlich verbesserten Eigenschaften zu erhalten. C. S.

679.57... *Schmierfette für extreme Temperaturen.* R. L. MERKER und W. A. ZISMAN, Ind. Eng. Chem. **41**, 2546—51 (1949). — Aus Siliconen oder Silicondiestergemischen erhält man gegen extreme Temperaturen, Oxydation und mechanische Beanspruchung ganz besonders widerstandsfähige Schmierfette, wenn man in ihnen Lithiumstearat mit Hilfe von Lösungsmitteln dispergiert. C. S.

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

631.87... *Auxine und Nucleinsäuren.* A. BER, Experientia **5**, 455—60 (1949). — Den Mechanismus der Auxinwirkung kann man sich so vorstellen, daß die Auxine in den Pflanzenzellen eine Verbindung mit den Nucleoproteiden eingehen. Dadurch werden diese zur Protoplasmaeiweißproduktion angeregt. Es kommt dabei eine Elektrolytenbindung und Wasserspeicherung vor, was zur Vermehrung des Zelleninhaltes beiträgt, die Zellwand dehnt und schließlich eine Neuproduktion von Mizellen hervorruft. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Auxine außer auf die Nucleoproteide noch direkt auf die Zellwand einen Einfluß ausüben können. Da die wachstumfördernde Wirkung der Auxine auf Pflanzen nur in Gegenwart aktiver Nucleinsäure vor sich geht, ergibt sich daraus, daß bei allen Lebewesen — Pflanzen, Mikroorganismen und Tieren — der Mechanismus des Wachstums ein ähnlicher ist. C. S.

664.1... *Entfernen von Stickstoffverbindungen durch Ionenaustauschbehandlung von Zuckerrübensaft.* R. T. JACOBS und F. N. RAWLINGS, Ind. Eng. Chem. **41**, 2769—74 (1949). — Stickstoffverbindungen stellen 20—25 % des zuckerfreien Anteils vom Rübenzuckersaft dar. Ein sehr kleiner Anteil liegt als anorganisches Nitrat vor, während der größte Teil von organischen Aminoverbindungen gebildet wird. Diese sind wesentlich an der Bräunung des Zuckersaftes beteiligt. Aus doppelt saturiertem Rübenzuckersaft werden von diesen Stickstoffverbindungen 70—80 % im Kationen- und 20—30 % im Anionenaustauscher zurückgehalten. Sie stellen ein wertvolles Nebenprodukt dar. C. S.

664.1... *Entfärben von Zuckersäften durch synthetische Harze.* I. M. ABRAMS und B. N. DICKINSON, Ind. Eng. Chem. **41**, 2521—3 (1949). — Beim Durchlaufen des rohen Zuckersaftes durch die ionenaustauschenden Harze findet neben der Demineralisierung auch eine Entfärbung statt.

Diese beiden Phänomene verlaufen aber nicht immer parallel; eine Entfärbung konnte auch mit einem nichtionischen Phenolharz, dem «Duolite S-30», erzielt werden.
C. S.

664.1 ... *Über den heutigen Stand der Holzverzuckerungsindustrie.* H. SCHOLLER, Angew. Chem. **61**, 452—3 (1949). — Neben die Verarbeitung von Holzhydrolysaten auf Alkohol und Hefe (DK 663) ist die Gewinnung von reinem, kristallisiertem Traubenzucker getreten. Es wurden zu diesem Zweck großtechnische Kristallisationsverfahren entwickelt. Ausschlaggebend für den Erfolg scheint die Anwendung einer fraktionierten Hydrolyse zu sein.
C. S.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Schluß)

Textilveredlung

1. Optische Bleichmittel

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 263 627 (19. 3. 47). Optisches Bleichmittel für Cellulosefasern, bestehend aus α-[Benzimidazyl-(2)]-β-[N-methyl-benzimidazyl-(2)]-äthylen. Durch Umsetzung von α,β-Di-[benzimidazyl-(2)]-äthylen mit einer zur Bildung des Monomethylsubstitutionsproduktes ausreichenden Menge eines Methylierungsmittels. Fluoresziert violettblau und besitzt Affinität zur Cellulosefaser.

HP 260 835 (14. 6. 46). Optisches Bleichmittel, insbesondere für tierische Fasern, bestehend aus dem Na-Salz der N-ω-Methansulfosäure des 4-Methyl-7-amino-cumarins; bildet blauviolett fluoreszierende wässerige Lösungen. Durch Umsetzung von 4-Methyl-7-amino-cumarin mit Natriumformaldehyd-bisulfit.

J. R. Geigy AG., Basel:

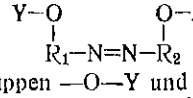
HP 263 256 (24. 10. 47). Aufhellungsmittel, das aus wässeriger Lösung animalischen Fasern und Cellulosefasern ein weißeres Aussehen verleiht. Man setzt 4,4'-Nitroamino-stilben-2,2'-disulfonsäure in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol eines 2,4,6-Trihalogen-1,3,5-triazins und 1 Mol einer den 4-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäure-Rest einführenden Verbindung um, reduziert die Nitroverbindung und ersetzt die restlichen Halogenatome des Triazinringes durch Ammoniak.

2. Farbstoffpräparate

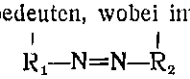
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 260 551 (20. 12. 46). Beständiges Farbstoffpräparat, enthaltend mindestens zwei voneinander verschiedene α-Acylamino-α-oxyanthrachinone in fein verteilter Form, worin die Acylgruppen den Resten niedrig molekularer aliphatischer Carbonsäuren entsprechen.

HP 261 948 (9. 7. 47). Färbepräparat, enthaltend einen Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel

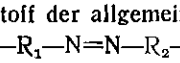


in welcher die Gruppen —O—Y und —O—Z sich in einer der —N=N-Gruppe benachbarten Stellung befinden, R_1 und R_2 je einen organischen Rest und —O—Y und —O—Z Hydroxylgruppen bedeuten, wobei im Rest

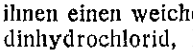


eine einzige Sulfongruppe vorhanden ist. Das Präparat enthält außerdem ein Mittel, das Kobalt oder Nickel abzugeben vermag.

HP 261 949 (9. 7. 47). Beständiges Farbstoffpräparat, enthaltend einen Farbstoff der allgemeinen Formel

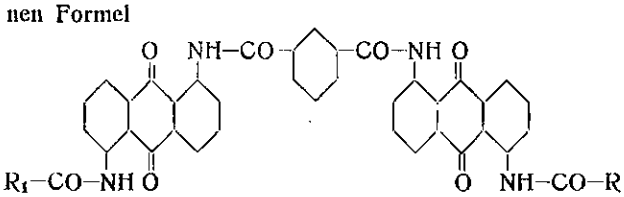


in welcher die Gruppen —O—Y sich je in einer der —N=N-Gruppe benachbarten Stellung befinden, R_1 einen Benzolrest, R_2 einen Naphtalinrest und Y einen durch die Acylgruppe an —O— gebundenen Acylrest bedeutet, der mindestens einen die Löslichkeit des Farbstoffes bedingenden Substituenten enthält, wobei der Rest



von Sulfogruppen frei ist und eine Nitrogruppe enthält. Dieses Präparat enthält ferner ein Mittel, das befähigt ist, Nickel oder Kobalt abzugeben.

HP 261 339 (15. 8. 47). Zum Drucken geeignetes Farbstoffpräparat. Enthält einen Küpenfarbstoff der allgemeinen Formel



worin R und R_1 von löslichmachenden Gruppen freie Reste der Benzolreihe darstellen, und ein Druckhilfsmittel.

Société Rhodiaseta, Paris:

HP 259 411 (31. 10. 46). Beständiges Färbebad für Erzeugnisse aus Polyvinylderivaten, enthaltend einen Terpenkohlenwasserstoff, der in einem wässerigen Medium emulgiert ist.

Arnold Messerli, Zürich:

HP 262 248 (12. 6. 47). Druckpaste für den Flachdruck oder Tiefdruck von vegetabilischen Textilgeweben, enthaltend außer Küpenfarbstoffen und öligen Bindemitteln Anthrachinon in einer Menge von 1 bis 5 % vom Gewicht der Paste.

3. Appretur- und Schlichtmittel

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 260 279 (14. 8. 47). Als Textilbehandlungsmittel geeignete, schäumende Lösungen ergebende Verbindung, die sich beim Erhitzen auf Temperaturen von über 100 °C unter Bildung eines wasserunlöslichen Harzes zersetzt. Durch Umsetzung von Tristearin-11,11',11''-triol-tris-(N-chlormethylcarbamat) mit Pyridin.

HP 259 409 (22. 7. 46). In Wasser leicht lösliches, beim Erhitzen auf über 100 °C sich zersetzendes Textilbehandlungsmittel. Man erhitzt Pyridinformiat, Formaldehyd und das durch Erhitzen von Methylolstearamid mit Hexamethylolmelaminhexamethyläther erhältliche Kondensationsprodukt so lange miteinander, bis ein wasserlösliches Produkt entstanden ist.

HP 259 410 (20. 7. 46). Produkt, welches sich dazu eignet, Textilien knitterfrei und wasserabstoßend zu machen und ihnen einen weichen Griff zu verleihen. Man erhitzt Pyridinhydrochlorid, Formaldehyd und das durch Erhitzen von Methylolstearamid mit Dimethylolharnstoff erhältliche

Kondensationsprodukt so lange miteinander, bis ein wasserlösliches Produkt entstanden ist.

HP 261 618 (14. 8. 47). Wasserlösliches Textilbehandlungsmittel, das sich beim Erhitzen unter Bildung eines wasserunlöslichen Harzes zersetzt. Durch Umsetzung von Tristearin-11,11',11''-triol-tris-carbamat mit Formaldehyd bzw. einem Polymer desselben.

American Cyanamid Company, New York:

HP 263 255 (11. 6. 45). Präparat, welches sich hauptsächlich zur Textilappretur eignet, bestehend aus einer Dispersion, welche ein alkyliertes Methylolamin, welches Alkylgruppen von nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen trägt, und ein Carbonsäureamid, das einen hydrophoben Alkylrest von mindestens 7 Kohlenstoffatomen aufweist, enthält.

Cluett, Peabody & Co. Inc., Troy (USA):

HP 261 338 (5. 6. 47). Beständiges Bad zur Behandlung von zu einem erheblichen Teil aus regenerierter Cellulose bestehenden Textilien, um diesen beim Waschen eine dauernde Widerstandsfähigkeit gegen Schrumpfen und Strecken und zugleich eine erhöhte Knitter- und Reibfestigkeit zu verleihen. Das Bad enthält je Liter zwischen 1,12 und 7,5 Gewichtsprozent an Glyoxal und zwischen 1 und 20 g eines sauer reagierenden Katalysators zur Beschleunigung der Reaktion zwischen dem Glyoxal und der Cellulose, und der *p*H-Wert des Bades liegt zwischen 1,0 und 3,0.

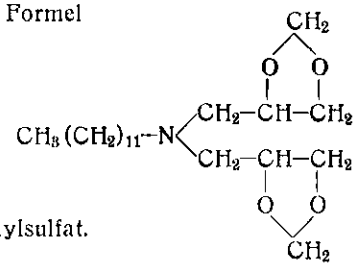
Société Rhodiaseta, Paris:

HP 261 617 (7. 10. 46). Schlichtemittel für Textilfäden, insbesondere solche aus Polyamiden, bestehend aus einer Lösung, die ein Hydroxylgruppen enthaltendes Polyvinylharz und Borsäure in einer Menge von mindestens 5 %, bezogen auf das Gewicht des Harzes, enthält.

4. Andere Mittel

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

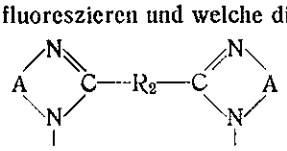
HP 261 619 (28. 8. 46). Als Textilhilfsstoff verwendbares quaternäres Ammoniumsalz. Durch Behandlung eines Amins der Formel



mit Dimethylsulfat.

ZP 261 539 (1. 8. 47) zum HP 247 682. Beständiges Nachbehandlungsbad zum Verbessern der Echtheitseigenschaften von Färbungen und Drucken aus substantiven Farbstoffen, enthaltend komplexe Kupfersalze und Salze von basischen Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit Cyanamid.

HP 261 950 (19. 3. 47). Waschmittel für Textilien, enthaltend neben mindestens einem reinigend wirkenden Stoff noch mindestens eine in Wasser schwer lösliche, gegen Hydrolyse beständige asymmetrische Diimidazolverbindung, deren alkoholische Lösungen im ultravioletten Licht blau bis violett fluoreszieren und welche die Atomgruppierung



enthält, worin A einen aromatischen Kern, in welchem 2 vizinale Kohlenstoffatome mit den beiden Imidazolstickstoffatomen verknüpft sind, bedeutet, und worin ferner R_2 für einen aliphatischen Rest steht, welcher mindestens eine Doppelbindung enthält, die mit den >C=N-Doppelbindungen der Imidazolringe eine ununterbrochene Reihe von konjugierten Doppelbindungen bildet, wobei die Verbindung mit der angeführten Atomgruppierung höchstens an einem Imidazol-N-Atom einen Substituenten aufweist.

Durand & Huguenin AG., Basel:

HP 262 542 (12. 9. 47). Mattierungsmittel für vollsynthetische Fasern und Glasfasern. Besteht aus einer feinen Suspension eines Weißpigmentes in einer Dispersion von Wasser und einem in Wasser schwer oder unlöslichen Körper und enthält außerdem ein Fixierungsmittel.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 260 278 (17. 3. 47). Als Netz-, Dispergier- oder Egalisiermittel, insbesondere als Zellwollkabel öffnendes Mittel geeignete Verbindung. Durch Umsetzung von 3 Mol Äthylenoxyd mit 1 Mol der Verbindung der Formel

R—CO—NH—CH_2—O—CH_2—CH_2—N(CH_2—CH_2—OH)$_2$

wobei R—CO— den Acylrest der technischen Stearinsäure bedeutet.

Düngemittel, Förderung des Pflanzenwuchses

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel:

HP 260 088 (29. 5. 47). Herstellung kalihaltiger, wasserarmer Nitrophosphate in körniger Form durch Aufschluß von Phosphaten mit Salpetersäure und Zugabe von Kaliumsulfat. Man nimmt den Aufschluß derart vor, daß die Reaktionsmasse bis 85 % wasserlösliches P_2O_5, bezogen auf Gesamt-P_2O_5, enthält, und setzt das Kaliumsulfat erst nach erfolgtem Aufschluß zu, wenn der Gehalt der Masse an freier Säure unter 3 % gesunken ist. Die zuzusetzende Menge des Kaliumsulfats wird derart bemessen, daß das Endprodukt 5 bis 14 % K_2O enthält. Die heiße kalihaltige Masse wird gründlich durchgemischt und geknetet und dann das heiße, teigige Mischprodukt unter Abkühlung und Erhärtung in die körnige Form übergeführt.

Dott. Argeo Angiolani, Varese:

HP 263 041 (27. 3. 47). Herstellung von Phosphatdüngern durch Behandlung von Phosphoriten mit Säuren. Man verwendet die Säure (z. B. Salpetersäure) in solcher Menge, daß das in den Phosphoriten enthaltene Calciumcarbonat in das Salz der verwendeten Säure übergeführt und der im Phosphorit enthaltene Hydroxyapatit zersetzt wird, aber nicht mehr als bis zur Bildung von Dicalciumphosphat.

The Consolidated Mining & Smelting Company of Canada Limited, Montreal (Kanada):

HP 263 294 (29. 5. 47). Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrat in granuliertem Zustand. Man zerteilt eine wässerige Lösung von Ammoniumnitrat, deren Sättigungstemperatur zwischen 115 und 135 °C liegt und die über die Sättigungstemperatur erhitzt ist, in einem gasförmigen Kühlmedium, dessen Temperatur unter der erwähnten Sättigungstemperatur der Lösung liegt, derart in kleine Tropfen, daß sich um die gebildeten Tröpfchen herum infolge der plötzlichen Abkühlung eine kristallinische Hülle bildet. Man kühlt dann die Körner bis zu einer Temperatur unterhalb 84 °C in dem gasförmigen Medium ab, bis der größte Teil des in ihnen enthaltenen

Wassers entfernt ist, und trocknet sie in einem noch kälteren Medium, um ihre Feuchtigkeit auf wenigstens 0,5 % herabzusetzen.

Svenska Cellulosa Aktiebolaget, Stockholm:

HP 261 557 (17. 9. 45). Förderung des Wachstums von Pflanzen durch wasserlösliche Cellulosederivate (z. B. durch das Na-Salz der Celluloseglykolsäure).

Seifen und seifenhaltige Mittel

Lever Brothers & Unilever Limited, Port Sunlight:

HP 259 448 (8. 8. 46). Verfahren zur Herstellung von Seifenriegeln oder Seifenstücken durch Schnellkühlung heißflüssiger Seife mit 60—65 % Gesamtfettstoffgehalt, wodurch die Seife innerhalb weniger Sekunden erstarrt, mit darauffolgender Behandlung der erstarrten Seife auf der Seifenstrangpresse ohne dazwischenliegenden Trocknungsvorgang. Die Erfindung liegt darin, daß die erstarrte Seife vor der Behandlung in der Strangpresse einer mechanischen Behandlung unterworfen wird, indem man z. B. die erstarrte Seife piliert oder durch eine sehr feine Siebplatte durchpreßt.

HP 260 312 (4. 9. 47). Für die Verwendung in hartem Wasser geeignete Seifenmischung, enthaltend einen überwiegenden Anteil an wasserlöslicher Seife und einen geringeren, zur Dispergierung der Kalkseifen in hartem Wasser genügenden Anteil an einem Salz eines Esters aus einer höheren Fettsäure und einem Carbonsäureamid aus einer niedrigen Sulfocarbonsäure und einem Alkanolamin.

HP 260 311 (20. 1. 47). Kontinuierliche Herstellung von Seife, indem man einen verseifbaren Stoff und ein wässeriges Verseifungsmittel kontinuierlich emulgiert und für ein praktisch ruhiges Fließen der entstandenen Emulsion Sorge trägt, derart, daß eine Selbstverseifung der verseifbaren Stoffe stattfinden kann.

Václav Zboril jun., Bystrice pod Hostynem (Tschechoslowakei):

HP 261 372 (21. 7. 47). Verfahren zur Herstellung von Seifen oder anderen Salzen von Fettsäuren durch Verseifung von Fetten oder Fettsäuren mit Alkalien. Die Fette oder Fettsäuren und die Alkalien werden durch getrennte Rohrleitungen und in dem gewünschten Verhältnis der Gemischanteile entsprechenden Mengen in eine Mischvorrichtung geleitet, aus welcher Mischvorrichtung dann die ununterbrochen austretende fertige Emulsion der Verseifung zugeführt wird.

Mittel und Gegenstände für verschiedene Zwecke

Manol AG., Basel:

HP 257 725 (17. 5. 47). Holzimprägniermittel, enthaltend mindestens ein Öl und Kupfer- oder Zinknaphtenat. Die genannten Naphtenate verhindern, daß das Holz beim Imprägnieren mit den Ölen seine natürliche Farbe verliert.

Öl- und Chemie-Werke AG., Hausen bei Brugg:

HP 261 371 (21. 2. 45). Neutrales, als Schmiermittel geeignetes Harzöl. Man erhitzt Kolophonium in Gegenwart von als Katalysatoren wirkenden großoberflächigen Pulvern auf höhere Temperatur und entfernt die entstehenden leichtflüchtigen Bestandteile.

Aktiebolaget Hässle Apotekare Paul Nordströms Fabriker, Hässleholm:

HP 262 802 (23. 10. 47). Behandlungsmittel für Metalloberflächen, z. B. Schmieröl oder Farbanstrich, enthaltend außer einem filmbildenden Material als korrosionsverhütendes Mittel eine geringe Menge einer Nitrosäure der Fettreihe oder eines Derivates derselben.

Folke Knut Knutsson-Hall, Lofta (Schweden):

HP 260 581 (4. 11. 47). Wiederholt verwendbarer Zündstab, bei dem eine brennbare Grundmasse mit einem sauerstoffabgebenden Mittel und mit einem brennbaren, zündungsbefördernden Mittel solcher Art gemischt ist, daß bei der Verbrennung der Grundmasse die beiden genannten Mittel in dem brennenden Teil der Masse angereichert werden.

Photographie

Kodak Aktiengesellschaft, Lausanne:

HP 261 989 (9. 4. 47). Herstellung einer eine Farbstoffkomponente enthaltenden lichtempfindlichen Emulsion eines Silbersalzes in einem wasserlöslichen Bindemittel. Die Farbstoffkomponente wird aufgelöst in einer wasserunlöslichen, kristalloiden organischen Verbindung mit einem Siedepunkt über 150 °C und die so erhaltene Lösung in dem wasserlöslichen Bindemittel der Silbersalzemulsion dispergiert, wobei die flüssigen Partikel der Farbstoffkomponentenlösung bei den Temperaturen, welchen üblicherweise die Emulsionen beim Lagern, beim Verbrauch und bei der Verarbeitung ausgesetzt werden, in flüssigem Zustande verbleiben.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

HP 262 816 (16. 12. 46). Herstellung von photographischen Vergrößerungen von wenigstens dreimal linear. Man bildet das zu vergrößernde Objekt auf Papier ab, das durch Behandlung mit einer Lösung einer o-Oxy-diazoniumverbindung und mindestens eines Salzes des einwertigen Quecksilbers oder eines Metalles, das edler ist als letzteres, empfindlich gemacht worden ist, und entwickelt darauf das erhaltene latente Bild physikalisch.

General Aniline & Film Corporation, New York:

HP 263 050 (27. 2. 46). Photographischer Entwickler, der sich für die Verwendung in der Farbenphotographie eignet, bestehend aus einer alkalischen Lösung, die ein aromatisches Amin enthält, welches eine primäre Aminogruppe und in o-Stellung zu derselben eine Sulfaminogruppe aufweist, wobei die primäre Aminogruppe durch ein Stickstoffatom in p-Stellung hierzu aktiviert ist.

HP 258 610 (27. 2. 46). Herstellung von Farbphotographiebildern, indem man eine belichtete Silberhalogenidemulsion in Gegenwart einer farbbildenden Substanz mit einem Entwickler entwickelt, welcher ein aromatisches Amin enthält, das eine primäre Aminogruppe und in o-Stellung zu dieser Aminogruppe eine Sulfaminogruppe aufweist, wobei die primäre Aminogruppe durch ein Stickstoffatom in p-Stellung zu derselben aktiviert ist.

HP 262 295 (26. 1. 46). Farbenentwickler, der sich für die Erzeugung von Azofarbstoffbildern in einer belichteten Silberhalogenidemulsionsschicht eignet. Besteht aus einer Lösung, die ein β-N-aryl-substituiertes Sulfonhydrazid und eine Azofarbstoffkupplungkomponente enthält.

Feldmühle Papier- und Zellstoffwerke Aktiengesellschaft, Berlin:

HP 261 648 (18. 7. 44). Steigerung der Lichtempfindlichkeit von Kunststoffen, wie z. B. filmbildenden Materialien aus Kautschukhydrobromid oder Nitrocellulose. Man setzt den Kunststoffen organische Körper, welche aus mindestens drei linearkondensierten Ringen aufgebaut sind (z. B. Anthracen), zu.

A. HALTER

Schluß des redaktionellen Teils

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 5 1950 PAG. 103 - 126

Die Chemie des Vitamin A[1]

Von O. ISLER

Meine Damen und Herren,

Vor achtzehn Jahren begeisterte ich mich als Student an den Arbeiten von Herrn Prof. KARRER über die Struktur des Vitamin A. Darauf erwarb ich bei meinem verehrten Hochschullehrer, Herrn Prof. RUZICKA, das Rüstzeug für Synthesen von terpenoid gebauten Naturstoffen. In der Firma F. Hoffmann-La Roche wurde das Vitamin A für mich während Jahren zum reizvollen Spezialgebiet. Es ist mir eine große Freude, daß ich Ihnen als Abschluß dieser Arbeit zusammenfassend über die Chemie des Vitamin A berichten darf. Die große Ehre, die dieses Referat für mich bedeutet, teile ich mit dem ganzen Vitamin-A-Team von F. Hoffmann-La Roche. Besonders nennen möchte ich W. HUBER, A. RONCO und M. KOFLER, mit denen mir die Synthese der ersten Vitamin-A-Kristalle gelungen ist, und H. LINDLAR, N. C. HINDLEY und P. TREADWELL, die vor allem bei der Ausarbeitung der Synthese zum modernen Industrieverfahren mitwirkten.

Abb. 1. Historische Übersicht

1913	Entdeckung: McCOLLUM und DAVIS in Wisconsin OSBORNE und MENDEL in New Haven
1920/30	Entwicklung der Bestimmungsmethoden und Anreicherung aus Leberölen (Schulen von DRUMMOND und HEILBRON)
1931	Strukturformel: KARRER, MORF und SCHÖPP in Zürich
1930/40	Technische Ausarbeitung der Konzentrierung von Leberölen Zahlreiche Syntheseversuche Technische Entwicklung der Molekulardestillation
1942	Kristallisation: BAXTER und ROBESON in Rochester
1946	Synthese des Vitamin-A-Methyläthers: ISLER, HUBER, RONCO und KOFLER in Basel N. A. MILAS in Boston Synthese der kristallisierten Vitamin-A-Säure: ARENS und VAN DORP mit INHOFFEN in Oss KARRER, JUCKER und SCHICK in Zürich
1947	Synthese des kristallisierten Vitamin A: ISLER, HUBER, RONCO und KOFLER in Basel CAWLEY, ROBESON, WEISLER, SHANTZ, EMBREE und BAXTER in Rochester ARENS und VAN DORP in Oss
1948	Technische Ausarbeitung der Roche-Synthese in Basel
1949	Vitamin A aus Vitamin-A-Säure: SCHWARZKOPF, CAHNMANN, LEWIS, SWIDINSKY und WUEST in New York WENDLER, SLATES und TISHLER in New York

Mit der ersten Abbildung gebe ich Ihnen eine historische Übersicht über die Vitamin-A-Chemie. Die genauere Darlegung der gewonnenen Erkenntnisse erfolgt nachher anhand von 26 weiteren Abbildungen. Die Entdeckung des Wirkstoffes wird meist den amerikanischen Forschern McCOLLUM und DAVIS oder OSBORNE und MENDEL zugeschrieben[2]. Die Schulen von DRUMMOND und HEILBRON entwickelten darauf die Methoden zur Bestimmung und Anreicherung. Die Strukturaufklärung gelang 1931 KARRER, MORF und SCHÖPP. Es folgten zahlreiche Syntheseversuche und die rasche technische Entwicklung der Konzentrierung aus Leberölen. 1942 meldeten BAXTER und ROBESON die Kristallisation des Vitamin A. 1946 wurde die Synthese von zwei wirksamen Vitamin-A-Derivaten von je zwei Arbeitsteams veröffentlicht: die Synthese des Vitamin-A-Methyläthers von uns in Basel und von NICHOLAS A. MILAS in Boston; die Vitamin-A-Säure von ARENS und VAN DORP in Oss und von KARRER, JUCKER und SCHICK in Zürich. 1947 brachte gleich drei voneinander unabhängige Vitamin-A-Synthesen. Während im Juni am Internationalen Kongreß in London[3] nur von Hochkonzentraten berichtet wurde, konnten bald darauf vor der Schweizerischen, später vor der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft synthetische Kristallisate vorgezeigt werden[4]. Unser synthetisches Produkt erschien 1948 auf dem Markt. 1949 veröffentlichten zwei neue Forschergruppen von New York die Synthese über die Vitamin-A-Säure.

Ich beginne meinen Flug durch die Chemie des Vitamin A mit der Strukturaufklärung, die Herrn Prof. KARRER gelungen ist. In Abb. 2 sind die 1931 greifbaren Erkenntnisse zusammengestellt, die damals mit genialem Blick zu der heute jedermann geläufigen Formel zusammengefaßt wurden. Das Molekulargewicht war ca. 300. Die Analyse stimmte für $C_{20}H_{30}O$ oder $C_{22}H_{32}O$. Ein Hydroxyl wurde durch Veresterung nachgewiesen. Der Ozonabbau

[1] Vortrag gehalten vor den Chemischen Gesellschaften von Basel (20. Oktober 1949), Zürich (16. November 1949) und Bern (16. Februar 1950).

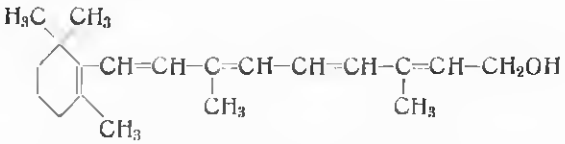
[2] Ältere Übersichtsreferate vgl. HEILBRON, JONES und BACHARACH, Vitamins & Hormones **2**, 155 (1944), und I. M. HEILBRON, J. Chem. Soc. **1948**, 386.

[3] Nature **160**, 247 (1947).

[4] Vortrag in Genf vom 31. August 1947, ISLER und HUBER (Chimia **1**, 203, 1947); Vortrag in New York vom 15. September 1947, CAWLEY et al. (Science **107**, 346, 1947).

Abb. 2. Strukturformel des Vitamin A

KARRER, MORF und SCHÖPP, Helv. Chim. Acta **14**, 1036, 1431 (1931)



1. Molekulargewicht: ca. 300
2. Analyse: $C_{20}H_{30}O$ oder $C_{22}H_{32}O$
3. Funktionelle Gruppe: Hydroxyl (Acetat, Nitrobenzoat)
4. Ozonabbau: Geronsäure (bestimmt die Ringhälfte)
5. Abzählung von 5-C-Methylgruppen:
   Permanganatabbau: ber. 10,5 gef. 9,72 % Essigsäure
   Chromsäureabbau: ber. 15,8 gef. 16,32 % Essigsäure
6. Durchhydrierung: 4,9 Mol Wasserstoff
7. Optische Aktivität: keine
8. Anwendung der Isoprenregel (bestimmt die Seitenkette)

Abb. 3. Konzentrierung aus Fischleberölen

KARRER, MORF und SCHÖPP (Helv. Chim. Acta **14**, 1036, 1431, 1931):

1. Verseifung mit Kalilauge bei 60 ° unter Luftausschluß und Isolieren des Unverseifbaren
2. Abscheidung der Sterine durch mehrmaliges Kühlen in Methylalkohol
3. Dreimalige Chromatographie an Aluminiumoxyd

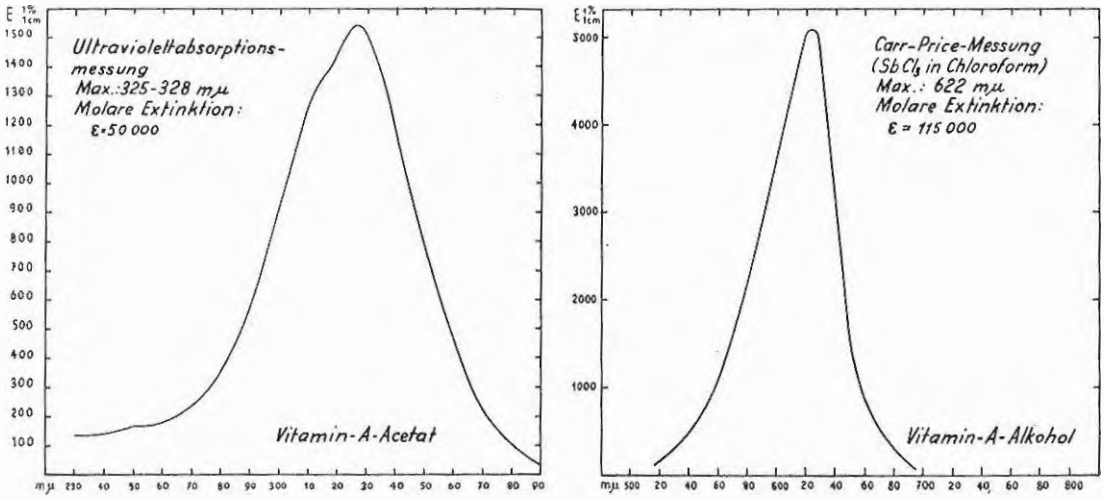
MEAD (Biochem. J. **33**, 589, 1939):

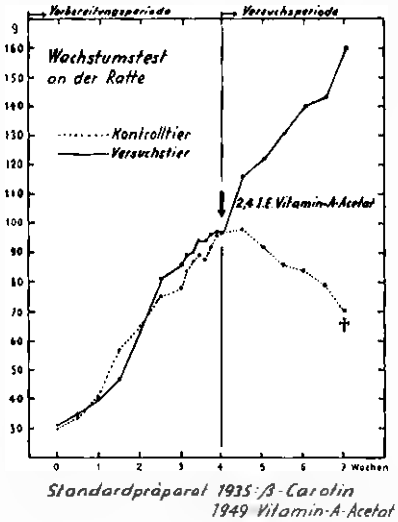
1. Verseifung
2. Abscheidung der Sterine
3. Wiederholte Molekulardestillation
4. Kristallisation (Kristalle von HOLMES und CORBET, Smp. 7 °, Anthrachinon-β-carbonsäureester, β-Naphtoesäureester)

BAXTER und ROBESON (J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2411, 1942):

1. Molekulardestillation der Leberöle
2. Verseifung und Abtrennung der Sterine aus dem Unverseifbaren
3. Molekulardestillation
4. Kristallisation aus Äthylformiat (Smp. 63—64 °)

Abb. 4. Vitamin-A-Auswertung





gab Geronsäure und bestimmte dadurch die Ringhälfte. Die Abzählung der C-Methylgruppen durch oxydativen Abbau ließ auf fünf Methylverzweigungen schließen. Die Durchhydrierung zeigte fünf Doppelbindungen an. Das Molekül besaß keine optische Aktivität, und unter Anwendung der Isoprenregel konnte mit diesen Befunden die ganze Seitenkette erkannt werden. KARRER und MORF[5] erbrachten bald darauf den schlüssigen Beweis für den Aufbau des Kohlenstoffgerüstes durch Synthese und Identifizierung des Perhydrovitamin A.

Abb. 3 gibt ein Resümee über die Anreicherung. Unter Luftausschluß werden ausgewählte Fischleberöle mit Kalilauge verseift und das Unverseifbare isoliert. Die Sterine werden aus methyl-

[5] Helv. Chim. Acta **16**, 575, 625 (1933).

Abb. 5. Reinpräparate der Handelsformen des Vitamin A



	Alkohol	Acetat	Palmitat
Schmelzpunkt	62—64°	57,8—59°	28—29°
Molekulargewicht	286	328	524,5
Biologische Aktivität:			
1 g enthält	$3{,}33 \cdot 10^6$ I.E.	$2{,}906 \cdot 10^6$ I.E.	$1{,}816 \cdot 10^6$ I.E.
1 I.E. entspricht	0,300 γ	0,344 γ	0,550 γ
Ultraviolettabsorption (Extinktion bei 325 mμ):			
ε	50 000	50 000	50 000
$E^{1\%}_{1\,mm}$	1750	1525	955

alkoholischer Lösung abgeschieden. KARRER, MORF und SCHÖPP führten 1931 die Chromatographie an Aluminiumoxyd als besonders zweckmäßige Reinigungsoperation ein. MEAD kam 1939 durch wiederholte Molekulardestillation zu kristallisierten Estern und zu einem alkoholhaltigen Kristallisat des Vitamin A, das bei 7° schmilzt. BAXTER und ROBESON veröffentlichten nach der Vervollkommnung der Molekulardestillation folgende Arbeitsvorschrift: Die Rohöle wurden destilliert und die vitamin-A-haltigen Fraktionen verseift und von den Sterinen befreit. Nach erneuter Destillation kristallisierte der Alkohol aus Äthylformiat in Prismen vom Schmelzpunkt 63—64°.

Die Konzentrierung und alle Synthesen wurden mit den folgenden Bestimmungsmethoden[6] kontrolliert (Abb. 4):

1. Das Ultraviolettabsorptionsspektrum zeigt ein charakteristisches Maximum bei 325—328 mμ. Reinpräparate besitzen eine molare Extinktion von $\varepsilon = 50\,000$.
2. Mit Antimontrichlorid in Chloroform entsteht eine charakteristische Blaufärbung mit Maximum bei 623 mμ; diese Reaktion wird allgemein CARR-PRICE-Reaktion genannt.
3. Der Wachstumstest an der Ratte ist spezifischer als die physikalischen Methoden: Drei Wochen alte Ratten werden auf vitamin-A-freie Diät gesetzt. Nach Eintritt der Gewichtskonstanz beginnt die Versuchsperiode. Ohne Vitamin-A-Gaben sterben die Tiere. Viel Vitamin A erzeugt wieder normales Wachstum. Aus dem Wachstumseffekt geringer Dosen von Vitamin A kann der Gehalt durch Vergleich mit dem Wachstumseffekt von Standardsubstanzen gemessen werden. Die Genauigkeit der Methodik beträgt nur 30 %.

Das Internationale Komitee für Standardisierung des Völkerbundes bzw. der Weltgesundheitsorganisation bestimmte 1934 β-Carotin als internationalen Standard und ersetzte es 1949 durch das schön kristallisierende Vitamin-A-Acetat.

Abb. 5 zeigt die Reinpräparate der Handelsformen zusammen mit ihren physikalischen und biologischen Konstanten. Links sind unsere ersten synthetischen Vitamin-A-Kristalle abgebildet, in der

[6] Eine kritische Besprechung der Bestimmungsmethoden befindet sich in GRIDGEMAN, The Estimation of Vitamin A, London 1944, und Chem. Ind. **1947**, 574.

Abb. 6. Reine Vitamin-A-Verbindungen

	Smp. n_D^{20}	U.V. Abs. λ max. (mμ)	*Carr-Price* λ max. (mμ)	Biologische Aktivität (pro Mol)	Autor
Ester:					
β-Naphtoat	74—75 °	325—328	620	1	HAMANO, Chem. Zbl. **36**, I, 2383
Anthrachinon-β-carboxylat	122—123 °			1	do. [136 (1947)
p-Phenylazobenzoat	79—80 °			1	ROBESON und BAXTER, J. Amer. Chem. Soc. **69**,
Acetat	57—58 °	325—328	620	1	ROBESON und BAXTER, J. Amer. Chem. Soc. **64**,
Succinat	77—78 °			1	do. [2407 (1942)
Butyrat	1,5986			1	ISLER et al., Helv. Chim. Acta **32**, 489 (1949)
Laurat	1,5668			1	do. [2407 (1942)
Palmitat	28—29 °			1	ROBESON und BAXTER, J. Amer. Chem. Soc. **64**,
Stearat	1,5548			1	ISLER et al., Helv. Chim. Acta **32**, 489 (1949)
Oleat	1,5559			1	do.
Benzoat	1,6308			1	do.
Äther:					
Methyläther	34—35 °	325—328	620	ca. 1	HANZE, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1389 (1946)
Phenyläther	90—92 °			1/10	ISLER et al., Helv. Chim. Acta **32**, 489 (1949)
Acetale:					
Tetrahydropyranyläther	1,6050	325—328	620	1	F. Hoffmann-La Roche, Schweiz. Anm. 44 889 (11. Mai 1949)
Alkohole:					
Vitamin A	62—64 °	325—328	620	1	ROBESON und BAXTER, Science **92**, 203 (1940)
Neovitamin A	58—59 °			1	ROBESON und BAXTER, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 136 (1947) [1758 (1943)
Vitamin A_2		351	693	1/10	KARRER und BRETSCHER, Helv. Chim. Acta **26**,
Aldehyde:					
Retinen 1	63—64 °	383	664	1	MORTON, Biochem. J. **42**, 516 (1948)
Retinen 2	77 °	385	735		MORTON, Biochem. J. **43**, Ivi (1948)
Säuren:					
Vitamin-A-Säure	180—182 °	348		2/3	ARENS und VAN DORP, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas **65**, 338 (1946)

Mitte die regelmäßigen Prismen des Acetates und rechts die Nadeln des Palmitates, das soeben aus der Schmelze auskristallisiert. Das International Committee bestimmte 0,344 γ Vitamin-A-Acetat vom Schmelzpunkt 57,8—59 ° als eine internationale Einheit (I. E.). Dies entspricht 0,3 γ Vitamin-A-Alkohol. Das Hauptgewicht der Bestimmung wird auf die Ultraviolettabsorptionsmessung gelegt, wobei die molare Extinktion bei 325 mμ in Isopropylalkohol von $\varepsilon = 50\,000$ einer spezifischen Extinktion $E^{1\%}_{1cm} = 1525$ im Falle des Acetates und 1750 im Falle des Alkohols entspricht. Die Umrechnung dieser spezifischen Extinktion erfolgt, sofern die Absorptionskurve mit der Absorptionskurve des Standards übereinstimmt, mit dem Umrechnungsfaktor 1900[7].

Abb. 6 gibt eine tabellarische Zusammenstellung der mir bekannten Reinpräparate. Rechts neben den Verbindungen ist entweder der Schmelzpunkt oder die Brechung verzeichnet. Es folgen die Wellenlängen der Maxima der physikalischen Messungen, die biologische Wirksamkeit mit Autor und Literaturangabe*. Vor der Besprechung der einzelnen Gruppen erwähne ich einige allgemeine Befunde: Die Messung der Sauerstoffempfindlichkeit im Warburg-Apparat zeigte uns, daß die Ester beständiger sind als der Methyläther und der Vitamin-A-Alkohol. Die Exaltation des Systems der konjugierten Doppelbindungen bestimmten wir mit etwa 16,5. Die alkoholische Hydrolyse der Ester verläuft erwartungsgemäß als Reaktion zweiter Ordnung.

Alle Ester sind innerhalb der Meßgenauigkeit der biologischen Methode gleich wirksam. Die Äther zeigen Unterschiede: Der leicht spaltbare Methyläther ist beinahe voll wirksam. Der schwer spaltbare Phenyläther besitzt nur geringe Wirksamkeit. Unsere Versuche machen es wahrscheinlich, daß der Methyläther im Körper umgeformt wird, und daß nach seiner Verfütterung in der Leber Vitamin-

[7] Chronicle of the World Health Organization, Juli 1949, S. 147, und Technical Report, Series 1950, No. 3.

* Herrn Dr. OTTO STRAUB danke ich für die Mithilfe beim Einfügen der Literaturangaben.

Abb. 7. Vitamin-A-ähnliche Verbindungen

	Smp. n_D^{20}	U.V. Abs. λ max. in mμ	*Carr-Price* λ max. in mμ	Biologische Aktivität (pro Mol)	Autor
1. Alkohole mit gleichem Kohlenstoffgerüst (ohne 5 Konjugationen):					
Perhydrovitamin A	—	—	—	—	KARRER und MORF, Helv. Chim. Acta **16**, 557, 625 (1933)
Tetrahydrovitamin A	1,503	—	—	0	RUZICKA und FISCHER, Helv. Chim. Acta **17**, 633 (1934)
Dihydrovitamin A	—	281	—	0	GOULD und THOMPSON, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 340 (1935); J. Biol. Chem. **114**, xli (1936)
(mit 5 Konjugationen):					
Dimethylaminovitamin A	—	323—324	—	«appreciable»	MILAS, Vitamins & Hormones **5**, 25 (1947) [(1948)
5-Dehydro-vitamin-A-methyläther	—	322	—	wirksam	MILAS et al., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1597
Vitamin A_3	—	—	—	0,3	SCHWARZKOPF et al., Helv. Chim. Acta **32**, 443 (1949)
2. Alkohole mit verändertem Kohlenstoffgerüst (5 Konjugationen):					
Homovitamin-A-äthyläther	—	328	—	0,015	MILAS et al., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1591 (1948)
5-Dehydro-homovitamin-A-äthyläther	—	321	622	0,01	do.
Norvitamin A	—	—	—	—	HEILBRON, J. Chem. Soc. **1948**, 368
Norvitamin-A-acetat	—	—	—	—	HEILBRON et al. J. Chem. Soc. **1949**, 1516
Norvitamin-A-methyläther	—	—	—	0,03	do.
«Isovitamin-A-acetat»	—	—	—	0	do.
«Isovitamin-A-methyläther»	—	—	—	0	do.
(4 Konjugationen):					
C_{17}-Alkohol	—	—	—	—	INHOFFEN et al., Liebigs Ann. Chem. **565**,
C_{18}-Alkohol	—	290	540	—	do. [**35** (1949)
3. Ketone aus Vitamin A:					
C_{21}-Keton aus Säure	—	—	—	0,1	ARENS u. VAN DORP, Nature **157**, 190 (1946)
C_{23}-Keton aus Aldehyd	—	401	646	—	HEILBRON et al., J. Chem. Soc. **1938**, 175
4. Kohlenwasserstoffe:					
Axerophten = Desoxyvitamin A	—	331, 346, 364	577	ca. 0,1	KARRER und BENZ, Helv. Chim. Acta **31**, 1048 (1948) [461 (1949) EULER und KARRER, Helv. Chim. Acta **32**,
12-Methyl-axerophten	—	331, 346, 364	577	0	do.
15-Äthyl-axerophten	—	330, 348, 367	577	0	KARRER et al., Helv. Chim. Acta **32**, 1938 (1949) [461 (1949) EULER und KARRER, Helv. Chim. Acta **32**,
Anhydrovitamin-A	76—77°	351, 371, 392	620	0,004	SHANTZ et al., J. Amer. Chem. Soc. **65**,
Iso-Anhydrovitamin-A	—	330, 347, 367	623	—	do. [901 (1943)
Anhydrovitamin-A_2	89,5°	352, 370, 391	693	—	SHANTZ, Science **108**, 417 (1948)
Desmethylaxerophten	—	332, 348, 367	580	0	SHANTZ, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2553 (1946)
Desmethylaxerophten	—	332, 346, 364	577	—	KARRER und BENZ, Helv. Chim. Acta **31**, 1607 (1948)
β-Dehydro-desmethylaxerophten	—	300—325	570	—	INHOFFEN et al., Liebigs Ann. Chem. **565**, 41 (1949)
5. Verbindungen aus Cyclohexanon bzw. methyliertem Cyclohexanon:					
Methyläther von Trisnor-bisdehydro-vitamin-A	—	315	—	—	[Soc. **70**, 3914 (1948) SOBOTKA und CHANLEY, J. Amer. Chem.
C_{17}-Alkohol	75—76°	269, 278	—	0,001	HEILBRON et al., J. Chem. Soc. **1949**, 3120
C_{19}-Säure	171°	258, 341	—	0,001	HEILBRON et al., J. Chem. Soc. **1949**, 2023
C_{18}-Säure	167°	338	—	0	do. [**1949**, 3123
C_{18}-Säure	205—206°	339	—	0	TOOGOOD und WEEDON, J. Chem. Soc.
C_{17}-Säure	179°	325, 339	—	0,001	HEILBRON et al., J. Chem. Soc. **1949**, 287
C_{16}-Säure	168°	338	—	0,001	HEILBRON et al., J. Chem. Soc. **1949**, 742

A-Ester gespeichert wird. Meinem Mitarbeiter W. GUEX gelang die Reindarstellung des Tetrahydropyranyläthers, der als maskiertes Acetal aufgefaßt werden kann. Wir haben darüber hinaus festgestellt, daß die leicht zersetzlichen Acetale, die wir allerdings nicht rein darstellen konnten, volle Wirksamkeit besitzen.

Auf Grund theoretischer Überlegungen von PAULING und ZECHMEISTER[8] wird allgemein angenommen, daß der Vitamin-A-Alkohol vom Schmelzpunkt 62—64° die all-trans-Konfiguration besitzt. BAXTER und ROBESON haben 1947 aus Mutterlaugen ein Kristallisat vom Schmelzpunkt 58—59° isoliert, das sie Neovitamin A nannten und als eine weitere Raumform auffassen. Diese Verbindung ist voll wirksam. Sie wurde durch das kristallisierte Anthrachinon-β-carboxylat und das p-Phenyl-azo-benzoat charakterisiert. Das Acetat und das Palmitat konnten vorläufig nur als Öle erhalten werden. Die Überführung von Neovitamin A in Vitamin A gelang sowohl durch Verfüttern als auch durch Erhitzen eines kristallisierten Esters mit Jod.

1937 wurde in den Leberölen von Süßwasserfischen eine Beimengung festgestellt, welche bei höheren Wellenlängen absorbiert. Das Schrifttum über dieses Chromogen mit Maximum bei 351 mμ, das von der Schule HEILBRON mit Vitamin A_2 bezeichnet wurde, ist rasch angewachsen. Die Schule von MORTON formuliert Vitamin A_2 mit einer zusätzlichen Doppelbindung im Kohlenstoffring. Der endgültige Strukturbeweis durch die Totalsynthese steht noch aus.

Aus Vitamin A und Vitamin A_2 entstehen durch Oxydation mit Braunstein die entsprechenden Aldehyde, die von MORTON und SALAH mit Retinen 1 und Retinen 2 aus dem Sehpurpur identifiziert wurden. Der Vitamin-A-Aldehyd ist nach eigenen Befunden im Wachstumstest voll wirksam, während die kristallisierte Vitamin-A-Säure bei oraler Verabreichung nur zwei Drittel der Wirksamkeit des Vitamin A besitzt. Wir haben beide Verbindungen in großen Dosen an Ratten verfüttert und darauf das Unverseifbare der Lebern analysiert. Bei den Ratten, welche den Aldehyd erhielten, fanden wir nur Alkohol und keinen Aldehyd. Bei den Ratten, welche mit der Säure gemästet wurden, war kein Alkohol nachweisbar. Die Reaktionsweise der Verbindungen ist sicher verschieden.

Die Tabelle Abb. 7 (S. 107) resümiert die vitamin-A-ähnlichen Verbindungen. Bis heute wurden nur wenige Vertreter rein erhalten und gut charakterisiert:

Die hydrierten Verbindungen Dihydro-, Tetrahydro- und Perhydrovitamin A sind unwirksam. Einige Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst des Vitamin A, endständiger funktioneller Gruppe und fünf konjugierten Mehrfachbindungen sollen beachtliche Wachstumswirkung besitzen. Es sind dies Dimethylamino-vitamin-A, Dehydro-vitamin-A und eine mit Vitamin A_3 bezeichnete Verbindung, die alle als Zwischen- oder Nebenprodukte von Vitamin-A-Synthesen gefaßt wurden. Homo-vitamin-A, das zwischen dem System der fünf konjugierten Doppelbindungen und der Hydroxylgruppe eine zusätzliche Methylengruppe besitzt und Nor-vitamin A ohne Methylgruppe in 3-Stellung sollen eine mäßige Wachstumswirkung besitzen. Das C_{21}-Keton und das C_{23}-Keton, welche aus Vitamin-A-Säure und Vitamin-A-Aldehyd gewonnen werden, sind weniger wirksam als die Ausgangsprodukte. Von den Kohlenwasserstoffen ist das Desoxy-vitamin-A oder Axerophten deutlich wirksam. Trisnor-vitamin-A-Verbindungen und deren Abkömmlinge aus Cyclohexanon, die keine Methylgruppen im Cyclohexenring tragen, erzeugen nur bescheidenes Wachstum. Auch die entsprechenden Säuren mit einer und zwei Methylgruppeu im Cyclohexenring sind wenig wirksam. Ich werde später auf diese Verbindungen zurückkommen.

Aus der biologischen Wirksamkeit der besprochenen Verbindungen können vorläufig folgende Schlüsse über die Konstitutionsspezifität der Vitamin-A-Wirkung gezogen werden: Zur Erzielung einer Wachstumswirkung an Vitamin-A-Mangelratten ist die Überführbarkeit in Vitamin A keine notwendige Voraussetzung. Weder das Kohlenstoffgerüst noch die endständige funktiouelle Gruppe des Vitamin A sind dafür unerläßlich. Das System von fünf konjugierten Mehrfachbindungen ist wesentlich. Der Ersatz einer Doppelbindung durch eine Dreifachbindung ergibt eine deutliche Verminderung der Wirkung; beim Wegfall einer Doppelbindung scheint die Wachstumswirkung überhaupt zu verschwinden.

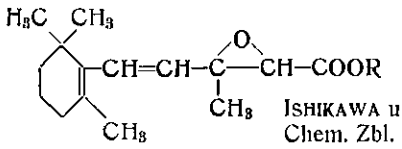
Die zuletzt erwähnten Vertreter der vitamin-A-ähnlichen Substanzen wurden aus Cyclohexanon oder aus o-Kresol aufgebaut. Bei allen übrigen verwirklichten Synthesen von Vitamin A und vitamiu-A-ähnlichen Verbindungen wurde β-Jonon als Ausgangsmaterial verwendet.

β-Jonon ist ein mono-zyklisches, zwiefach uugesättigtes Keton mit 13 Kohlenstoffatomen. Es wird aus Lemongrasöl gewonnen. Dies ist ein bekanntes Ausgangsmaterial der Riechstoffindustrie aus tropischen Gräsern, das etwa 75 % Citral enthält. Durch Kondensation von Citral mit Aceton und nachfolgender Zyklisierung entsteht das β-Jonon in vorzüglicher Ausbeute. Die reine Verbindung ist heute im Handel erhältlich. Früher war seine Darstellung für den Laboratoriumschemiker eine schlimme Knacknuß. Sehr viele Literaturmeldungen, die sich widersprechen,

[8] Chem. organ. Naturstoffe 3, 203 (1939); Chem. Rev. 34, 267 (1944).

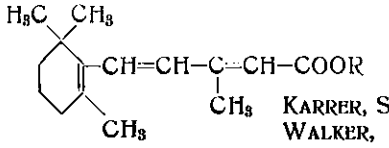
Abb. 8. Die wichtigsten Kondensationsreaktionen von β-Jonon

1. Chloressigester (Glycidestersynthese):



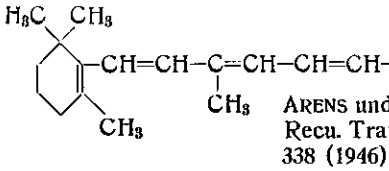
ISHIKAWA und MATSUURA, Chem. Zbl. **1937**, II, 3452

2. Bromessigester (REFORMATSKY-Reaktion):



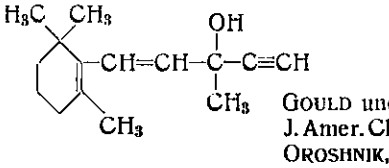
KARRER, SALOMON, MORF und WALKER, Helv. Chim. Acta **15**, 878 (1932)

3. Bromcrotonsäureester (REFORMATSKY-Reaktion):



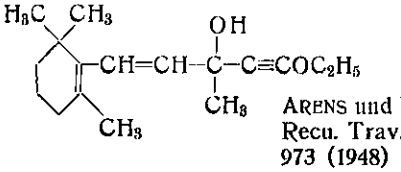
ARENS und VAN DORP, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas **65**, 338 (1946)

4. Acetylenanlagerung mit Lithium (Ca, K-t-amylat):



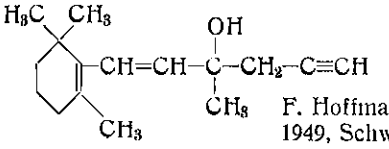
GOULD und THOMPSON, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 340 (1935) OROSHNIK, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2062 (1949)

5. Äthoxyacetylen (GRIGNARD-Synthese):



ARENS und VAN DORP, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas **67**, 973 (1948)

6. Propargylbromid (Zinkkondensation):



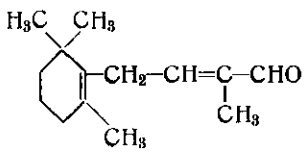
F. Hoffmann-La Roche 1949, Schweiz. Pat. 258 514

finden im uneinheitlichen Ausgangsmaterial ihre zwangslose Erklärung.

Ich resümiere in Abb. 8 zuerst die wichtigsten Kondensationsreaktionen des β-Jonons, die sich in allen folgenden Synthesen wiederholen werden. Mit Chloressigester und Natriummethylat entsteht der hitzeempfindliche Glycidester in vorzüglicher Ausbeute. Bromessigester gibt unter den Bedingungen der REFORMATSKY-Reaktion und nachfolgender Wasserabspaltung den β-Jonylidenessigester in etwa 70prozentiger Ansbeute.

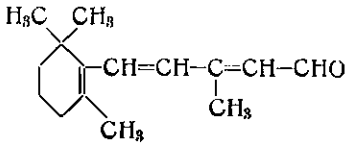
Abb. 9. Die wichtigsten Zwischenprodukte aus β-Jonon

C_{14}-Aldehyd (Smp. 2°) — Ausbeute bezogen auf β-Jonon



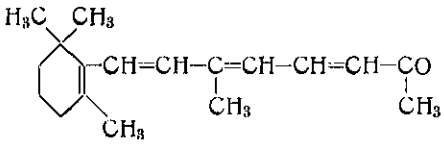
80 %

C_{15}-Aldehyd (Semicarbazon Smp. 194,5—196°)



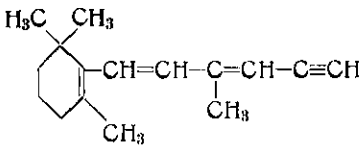
ca. 35 %

C_{18}-Keton (Semicarbazon Smp. 188,6—189,6°)



ca. 30 %

C_{16}-Kohlenwasserstoff (Smp. 51—52°)



25 %

γ-Bromcrotonsäuremethylester führt unter den gleichen Reaktionsbedingungen in 30prozentiger Ausbeute zum Ester einer C_{17}-Säure. Acetylen wird in flüssigem Ammoniak mittels Lithium in 70—80prozentiger Ausbeute angelagert. Substituierte Acetylenverbindungen können in ähnlicher Weise mit β-Jonon verknüpft werden. Besonders hervorheben möchte ich die GRIGNARD-Synthese mit Äthoxy-acetylen, die von ARENS und VAN DORP eingeführt wurde. Eine REFORMATSKY-ähnliche Zinkkondensation mit Propargylbromid zum Acetylencarbinol C_{16}, die in glatter Reaktion eine Ausbeute von 85 % ergibt, entdeckten wir 1946.

Aus diesen Kondensationsprodukten wurden die in Abb. 9 aufgeführten Schlüsselsubstanzen der Vitamin-A-Synthesen aufgebaut, nach denen wir die weitere Besprechung gliedern. Der C_{14}-Aldehyd, der bei 1° schmilzt, entsteht über den Glycidester in 80 % Ausbeute. Der C_{15}-Aldehyd wird aus dem Jonylidenessigester oder aus dem Äthoxyacetylenkondensationsprodukt gewonnen. Das C_{18}-Keton entsteht aus dem C_{15}-Aldehyd oder aus der C_{17}-Säure. Der C_{16}-Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 51—52° wird als Vertreter einer ganzen Reihe von Verbindungen mit 16 Kohlenstoffatomen aufgeführt, welche zusammen mit einem C_4-Keton, wie Methylvinylketon oder Methoxyäthylmethyl-keton, die C_{20}-Kohlenstoffkette des Vitamin A bilden.

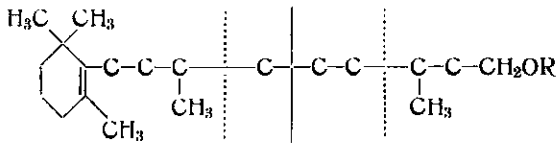
Die Einteilung der Synthesen auf Grund dieser Schlüsselsubstanzen soll noch durch eine schematische Darstellung des verschiedenen Aufbaus des Kohlenstoffgerüstes verdeutlicht werden (Abb. 10): Der C_{14}-Aldehyd wird mit einer Verbindung mit 6 Kohlenstoffatomen kondensiert. Der C_{15}-Aldehyd benötigt eine Kette mit 5 Kohlenstoffatomen. An das C_{18}-Keton sind noch 2 Kohlenstoffatome anzufügen. Zum Schluß folgen unsere Synthesen aus β-Jonon, Propargylbromid und einem C_4-Keton, wobei das Propargylbromid zuerst mit β-Jonon oder zuerst mit dem C_4-Keton verknüpft werden kann. Bei der Besprechung dieser letzten Gruppe ergibt sich die Möglichkeit, eine Reihe älterer, unbestätigter Synthesen zu erwähnen.

Nach erfolgter Einteilung beginne ich mit der Beschreibung der «Roche-Synthese», bei welcher zunächst aus β-Jonon der C_{14}-Aldehyd gewonnen wird (Abb. 11). Mein Mitarbeiter H. LINDLAR stellte fest, daß der Glycidester sehr hitzeempfindlich ist und von allen früheren Bearbeitern durch Anwendung unzweckmäßiger Reaktionsbedingungen und Destillation zerstört wurde. Wir arbeiten deshalb bei etwa 0° und vermeiden jedes Erwärmen. Unser Glycidester zeigt im Gegensatz zu früheren Produkten von MILAS und HEILBRON im Ultraviolettspektrum kein Maximum bei 283 mμ und ergibt bei der Verseifung mit Natriumhydroxyd in Methylalkohol ein unbeständiges Natriumsalz der Glycidsäure, das spontan unter Decarboxylierung zum C_{14}-Aldehyd zerfällt. Die Gesamtausbeute wurde von bisher 15 % auf 80 % verbessert. Anhand der reinen Verbindung vom Schmelzpunkt 2° wurde festgestellt, daß die Doppelbindung in α,β-Stellung zur Aldehydgruppe steht. Unser Aldehyd gibt nämlich bei der Ozonisation keine Geronsäure. Er zeigt im RAMAN-Spektrum Linien bei 1527 und 1681 cm^{-1} und ergibt bei der Kondensation mit Acetylen ein Kondensationsprodukt ohne Absorption bei 226 mμ. Damit bestätigen wir die Formulierung von HEILBRON, die bis 1948 von MILAS bestritten wurde.

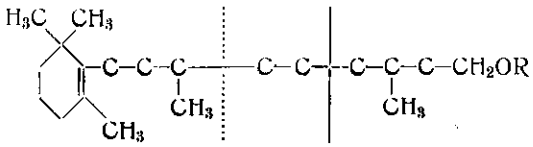
In Abb. 12 ist die Synthese von Vitamin A aus dem C_{14}-Aldehyd dargestellt. Auf diesem Wege haben wir 1947 die ersten Kristalle von synthetischem Vitamin-A-Alkohol erhalten und ihre Identität mit natürlichem Vitamin-A-Alkohol bewiesen. Dies erfolgte zuerst durch die Mischprobe und den Vergleich aller Absorptionsspektren des Anthrachinon-β-carbonsäureesters und des β-Naphtoesäureesters, sowie durch Überführung ins kristallisierte Anhydro-Vitamin-A. Später haben wir über das kristallisierte Acetat alle bekannten Vitamin-A-Kristallisate hergestellt, wobei die Schmelzpunkte der synthetischen Kristallisate mit den bekannten Schmelzpunkten der entsprechenden Vitamin-A-Präparate aus Leberölen übereinstimmten.

Abb. 10. Aufbauschema für das Kohlenstoffgerüst des Vitamin A

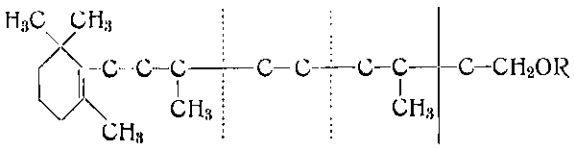
1. Aus C_{14}-Aldehyd (Kohlenstoffaddition 14 + 6 = 20):



2. Aus C_{15}-Aldehyd (Kohlenstoffaddition 15 + 5 = 20):



3. Aus C_{18}-Keton (Kohlenstoffaddition 18 + 2 = 20):



4. Aus β-Jonon bzw. C_{16}-Kohlenwasserstoff (13 + 7 = 20 bzw. 16 + 4 = 20):

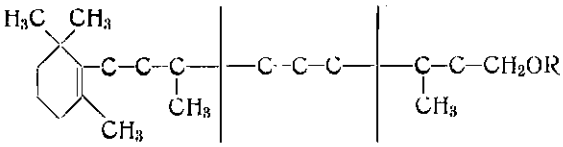
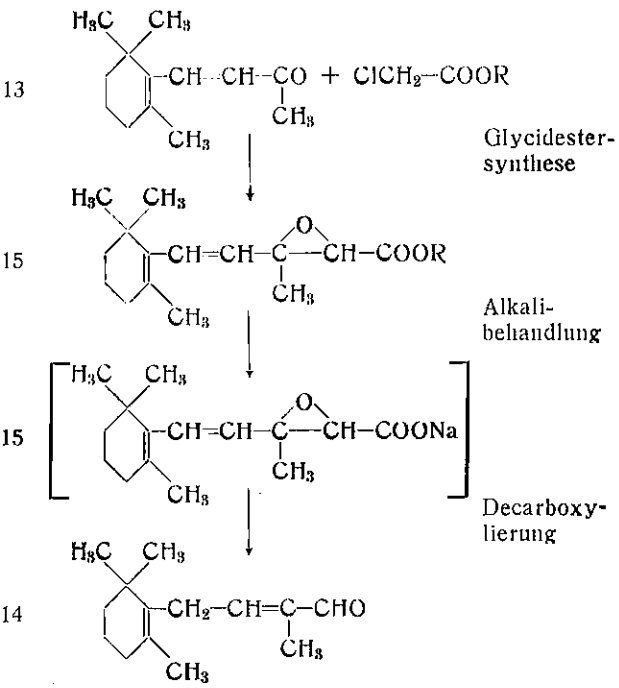


Abb. 11. C_{14}-Aldehyd

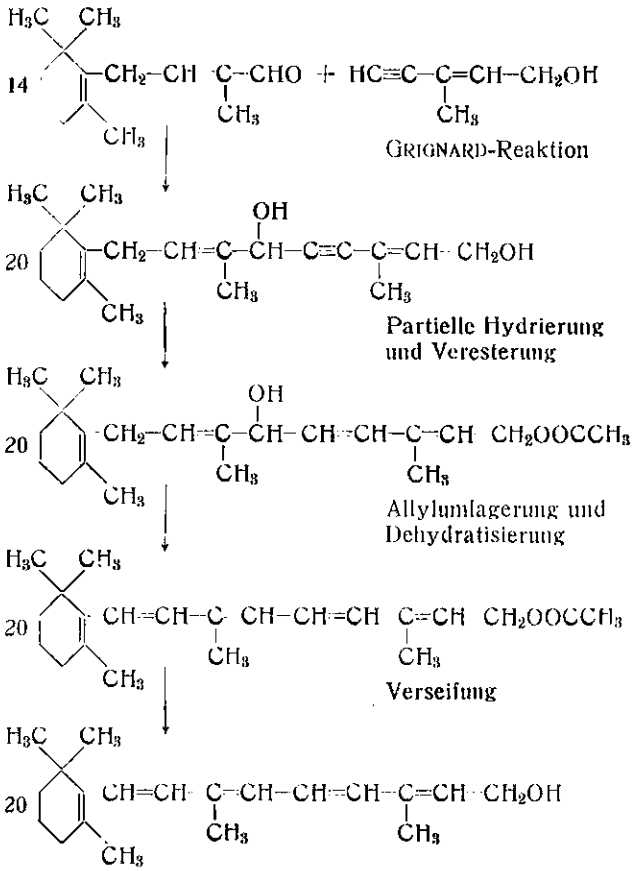
4-Trimethyl-cyclohexenyl-2-methyl-buten-(2)-al-(1)



ISHIKAWA und MATSUURA, Chem. Zbl. **1937**, II, 3452
HEILBRON, JOHNSON, JONES und SPINKS, J. Chem. Soc. **1942**, 727, **1946**, 502
F. Hoffmann-La Roche, U. S. Pat. 2 451 740; Chem. Abstr. **43**, 1800 (1949)

Abb. 12

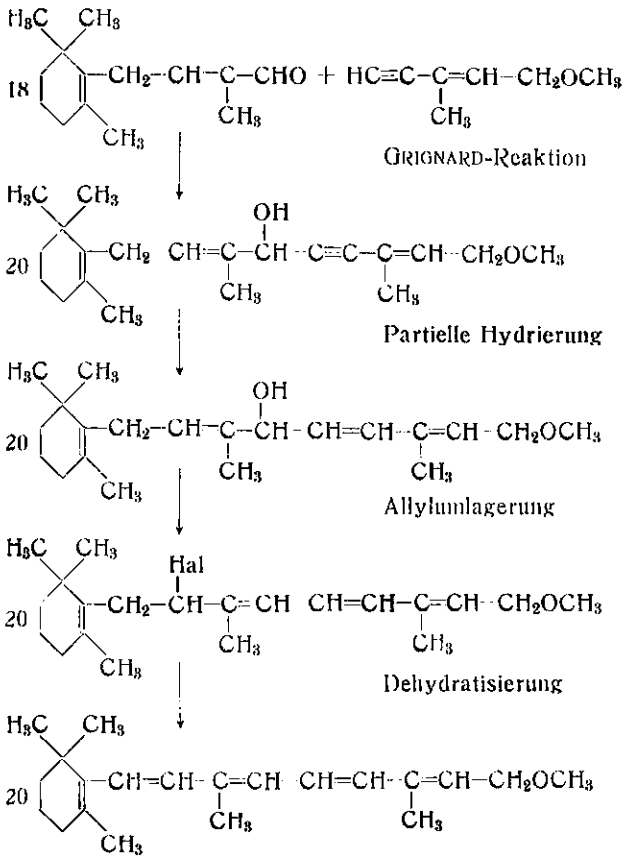
Synthese von kristallisiertem Vitamin A aus C_{14}-Aldehyd und 1-Oxy-3-methyl-pentenin



ISLER, HUBER, RONCO und KOFLER, Helv. Chim. Acta **30**, 1911 (1947), **32**, 489 (1949)

Abb. 13

Synthese von Vitamin-A-Methyläther aus C_{14}-Aldehyd und 1-Methoxy-3-methyl-pentenin



1. ISLER, HUBER, RONCO und KOFLER, Experientia **2**, 31 (1946); Festschrift EMIL C. BARELL, Basel 1946, S. 31
2. N. A. MILAS, Science **103**, 581 (1946); Vitamins & Hormones **5**, 9 (1947)

Über die Verfahrensentwicklung haben wir schon 1948 vor der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St. Gallen und in der Helvetica Chimica Acta berichtet. Ich beschränke mich deshalb auf die Angabe der Ausbeuten: Aus dem C_{14}-Aldehyd und der C_6-Seitenkette entsteht durch GRIGNARD-Reaktion in über 80prozentiger Ausbeute ein kristallisiertes Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 58—59 °. Die partielle Hydrierung gibt in über 80prozentiger Ausbeute ein Kristallisat vom Schmelzpunkt 73—74 °. Die Acetylierung verläuft quantitativ. Eine Reinigung ist unnötig. Die Umlagerung und Dehydratisierung gibt auf Grund der Absorptionsmessung wieder eine Ausbeute von über 80 %. Aus alkoholischer Lösung kristallisiert weit mehr als die Hälfte des gebildeten Vitamin-A-Acetates in schönen Prismen. Die Überführung von Vitamin-A-Acetat in Vitamin-A-Palmitat durch Verseifung und Palmitierung erfolgt ohne nennenswerten Aktivitätsverlust.

Es folgt die analoge Synthese des Vitamin-A-Methyläthers, die wir vorgängig 1946 in der Experientia und in der EMIL BARELL-Festschrift veröffentlichten (Abb. 13). Die Synthese der Äther ist weniger ergiebig als die Estersynthese. Zudem ist die Reinigung der Vitamin-A-Äther und ihrer Zwischenprodukte schwieriger. Wir haben je 10 g des kristallisierten Methyläthers vom Schmelzpunkt 34—35 ° und des Phenyläthers vom Schmelzpunkt 90—92 ° dargestellt.

Auf ähnliche Weise gewann auch N. A. MILAS[9] eine Reihe unreiner Vitamin-A-Äther. Seine Patentanmeldungen gehen bis ins Jahr 1941 zurück. Die Patentschriften wurden als kriegswirtschaftlich wichtige Erfindungen erst Ende 1945 bekanntgemacht. Bei der Einreichung unserer ersten Anmeldungen und der ersten Veröffentlichung waren uns deshalb die Arbeiten von N. A. MILAS unbekannt. Sie können sich unsere Spannung vorstellen beim Studium der

[9] N. A. MILAS, Science **103**, 581 (1946); Vitamins & Hormones **5**, 1—38 (1947); J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1591, 1597 (1948).

allmählich erscheinenden ungefähr zwanzig amerikanischen Patentschriften. Dabei durften wir nun feststellen, daß N. A. MILAS bei den Äthersynthesen andere Maßnahmen anwandte, und daß er das technisch wichtige Alkohol-Ester-Verfahren erst nach uns erkannte. Unsere eigenen Anmeldungen sind dementsprechend in rascher Folge in der Schweiz, in den USA und vielen andern Ländern erteilt worden.

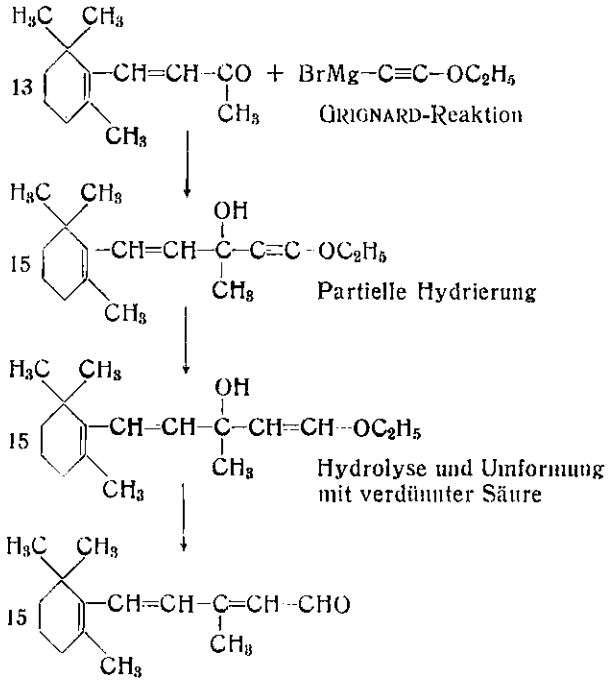
Als neueste Variation der Synthesen aus dem C_{14}-Aldehyd sei kurz die mit P. ZELLER und N. C. HINDLEY gelungene Darstellung von Vitamin-A-Acetalen erwähnt, bei welcher wir die primäre Hydroxylgruppe der C_6-Seitenkette vor der GRIGNARD-Reaktion durch Umsetzung mit Acetaldehyd und Calciumchlorid oder mit Dihydropyran und Salzsäure acetalisieren.

Wir verlassen nun die C_{14}-Aldehydgruppe und besprechen die Darstellung vom C_{15}-Aldehyd oder β-Jonylidenacetaldehyd, die erst 1949 durch WENDLER, SLATES und TISHLER befriedigend gelungen ist. Die unbestätigten Synthesemeldungen von KUHN und MORRIS und von KRAUZE und SLOBODIN sind am Fuße von Abb. 14 erwähnt, in welcher die originelle Darstellungsmethode von ARENS und VAN DORP formelmäßig abgebildet ist: Das GRIGNARD-Produkt aus β-Jonon und Äthoxyacetylen wird erst partiell hydriert und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dabei wird der Äther hydrolysiert und zum C_{15}-Aldehyd umgeformt. Die neueste Darstellung durch WENDLER, SLATES und TISHLER wird erst beim C_{18}-Keton besprochen.

Es folgt die umstrittene Synthese von KUHN und MORRIS, die ihren C_{15}-Aldehyd mittels Piperidinacetat mit Methylcrotonaldehyd kondensierten und dann die uneinheitlichen Produkte nach MEERWEIN-PONNDORF reduzierten (Abb. 15). Sie erhielten 2,6 g eines gelben Öles, das auf Grund der CARR-PRICE-Reaktion 4 % Vitamin A enthielt. Durch chromatographische Reinigung stieg der Gehalt auf ca. 7,5 %. Die Reproduktion dieser Synthese sollte mit den neu dargestellten C_{15}-Aldehydpräparaten möglich werden.

Wir kommen nun zu den Syuthesen aus dem bekannten C_{18}-Keton (Abb. 16). Ich beschreibe zuerst die Darstellung dieses Zwischenproduktes über die C_{17}-Säure, die durch REFORMATSKY-Reaktion von β-Jouon und Bromcrotousäuremethylester unter nachfolgender Wasserabspaltung und Verseifung entsteht. Diese Säure wird mit Lithiummethyl in vorzüglicher Ausbeute zum C_{18}-Keton umgesetzt. Für die letzte Stufe verwendeten die Schulen von KARRER und HEILBRON ein zweistufiges Verfahren über das Säurechlorid, wobei das C_{18}-Keton mittels Methylzinkjodid bzw. mittels Dimethylcadmium gebildet wurde.

Abb. 14. C_{15}-Aldehyd oder β-Jonylidenacetaldehyd
5-Trimethyl-cyclohexenyl-3-methyl-pentadien-(2,4)-al-(1)



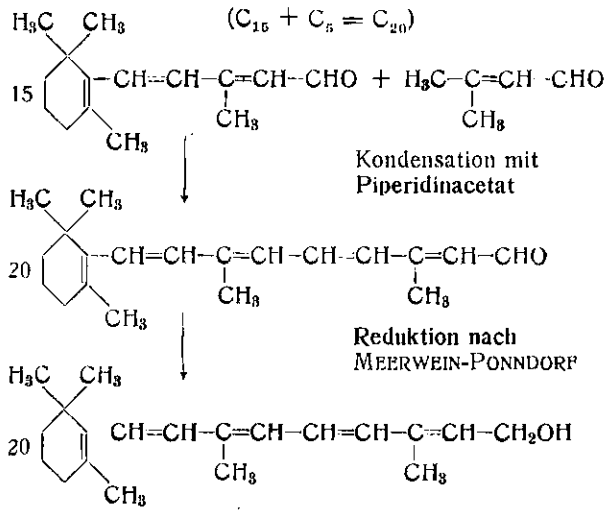
ARENS und VAN DORP, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 67, 973 (1948)

Frühere Synthesemeldungen:

KUHN und MORRIS (Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 853, 1937): Reduktion von β-Jonylidenessigester zum Aldehyd über das o-Toluidid, Imidchlorid und die SCHIFFsche Base

KRAUZE und SLOBODIN (Chem. Zbl. 1940, II, 2898): Kondensation von β-Jonon mit Bromacetal und Dehydratisierung

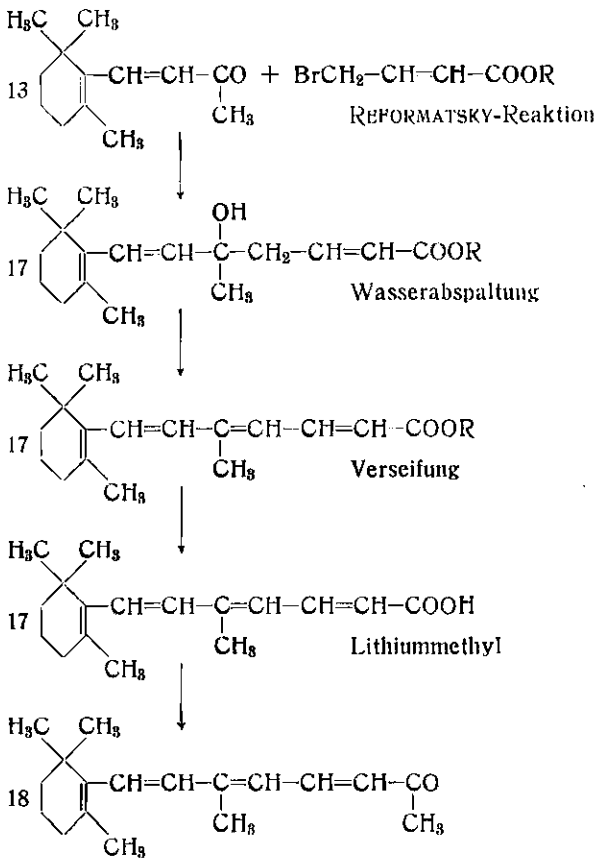
Abb. 15. Synthese aus C_{15}-Aldehyd und β-Methylcrotonaldehyd



KUHN und MORRIS (Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 853, 1937): 2,6 g Kondensationsprodukt mit ca. 4 % Vitamin A (CARR-PRICE). Durch chromatographische Reinigung stieg der Gehalt auf ca. 7,5 % (CARR-PRICE und biologische Prüfung)

Abb. 16. C_{18}-Keton

8-Trimethyl-cyclohexenyl-6-methyl-octatrien-(3,5,7)-on-(2)



ARENS und VAN DORP, Nature **157**, 190 (1946); Recu. Trav. Chim. Pays-Bas **65**, 338 (1946)

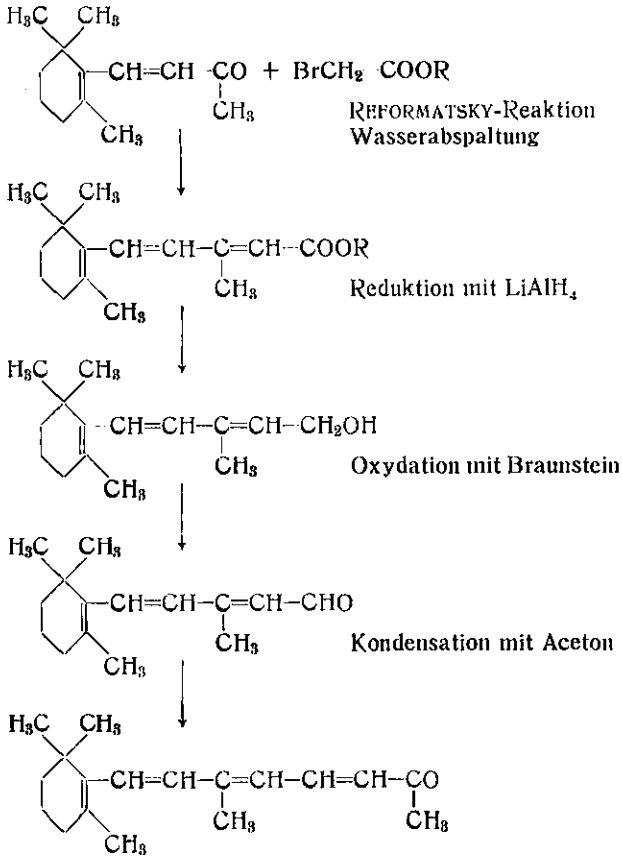
Weitere Synthesen:

KARRER, JUCKER und SCHICK (Helv. Chim. Acta **29**, 704, 1946): C_{17}-Säure über Säurechlorid mit Methylzinkjodid

HEILBRON, JONES und O'SULLIVAN (J. Chem. Soc. **1946**, 866): C_{17}-Säure über Säurechlorid mit Dimethylcadmium

Abb. 17. C_{18}-Keton

8-Trimethyl-cyclohexenyl-6-methyl-octatrien-(3,5,7)-on-(2)



WENDLER, SLATES und TISHLER, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3267 (1949)

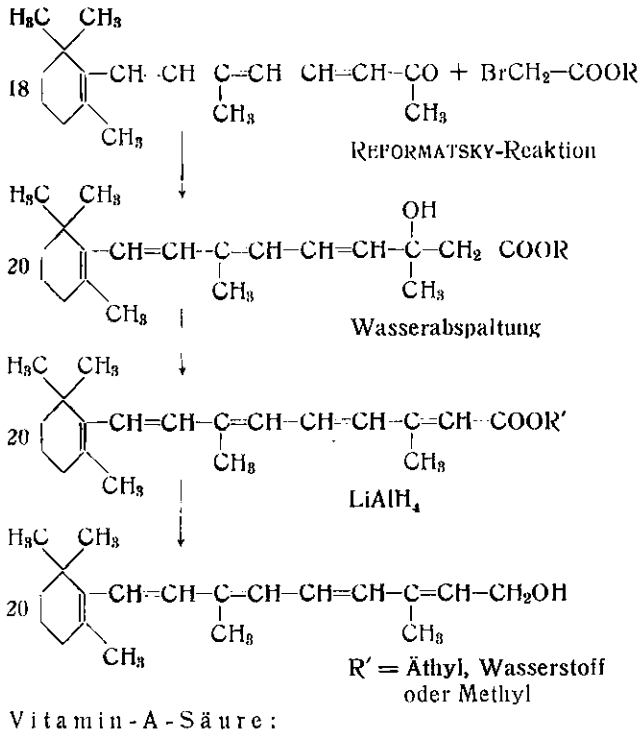
MILAS und HARRINGTON (J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2247, 1947): Reduktion von C_{15}-Ester mit $LiAlH_4$ und OPPENAUER-Oxydation mit C_{15}-Alkohol

---

1947 veröffentlichte MILAS eine prinzipiell neue Darstellung über den C_{15}-Aldehyd unter Ausnutzung der Esterreduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. Dieses Verfahren, das kürzlich von WENDLER, SLATES und TISHLER modifiziert wurde, ist in Abb. 17 dargestellt: Der β-Jonylidenessigester entsteht durch REFORMATSKY-Reaktion und Wasserabspaltung. Das Produkt ist uneinheitlich, da neben der gewünschten Lage der Doppelbindung in α,β-Stellung zum Carboxyl immer auch die unerwünschte Bildung von Methylengruppen in β,γ-Stellung beobachtet wird. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum C_{15}-Alkohol mit maximaler Absorption bei 284 mμ. Dieser gibt mit Braunstein zwei stereoisomere Formen des C_{15}-Aldehydes in total 60prozentiger Ausbeute. Die Überführung in die entsprechenden stereoisomeren Formen vom C_{18}-Keton erfolgt schließlich durch Kondensation mit Aceton mittels Aluminium-t-butylat.

ARENS und VAN DORP mit INHOFFEN veröffentlichten 1946 die Synthese der biologisch wirksamen Vitamin-A-Säure, die in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 180—182° kristallisiert, beinahe gleichzeitig mit KARRER, JUCKER und SCHICK (Abb. 18). Übereinstimmend wurde das C_{18}-Keton durch eine REFORMATSKY-Reaktion mit Bromessigester kondensiert und der gebildete Oxyester C_{20} dehydratisiert und verseift. Nach der epochemachenden Erfindung des Lithiumaluminiumhydrids als Reduktionsmittel für ungesättigte Ester haben SCHWARZKOPF, CAHNMANN, LEWIS, SWIDINSKY und WUEST den Vitamin-A-Säureester zum Vitamin-A-Alkohol reduziert. Ausgehend von der kristallisierten C_{20}-Säure, gelang diesen Autoren 1949 auch die Darstellung von Vitamin-A-Kristallisaten.

Abb. 18. Vitamin-A-Synthese über die Vitamin-A-Säure aus C_{18}-Keton und Bromessigester



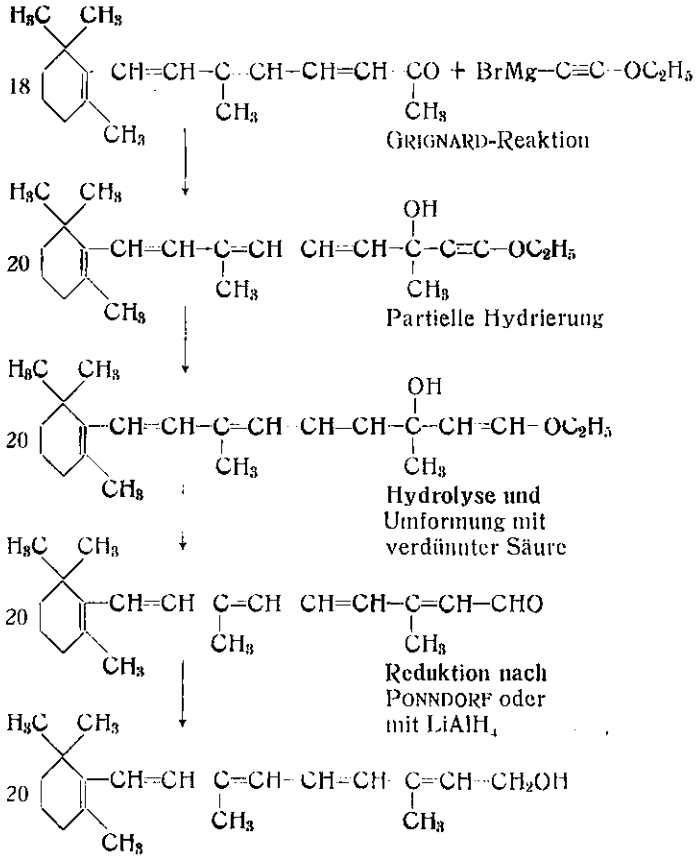
Vitamin-A-Säure:

ARENS und VAN DORP mit INHOFFEN, Nature **157**, 190 (1946); Recu. Trav. Chim. Pays-Bas **65**, 338 (1946)
KARRER, JUCKER und SCHICK, Helv. Chim. Acta **29**, 704 (1946)

Vitamin-A-Alkohol:

SCHWARZKOPF, CAHNMANN, LEWIS, SWIDINSKY und WUEST, Helv. Chim. Acta **32**, 443 (1949)

Abb. 19. Vitamin-A-Synthese aus C_{18}-Keton und Äthoxyacetylen ($C_{18} + C_2 = C_{20}$)



ARENS und VAN DORP, Nature **160**, 189 (1947); Recu. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 604 (1949)

Die Synthese von Vitamin A über die Vitamin-A-Säure wird von WENDLER, SLATES und TISHLER und durch eigene Arbeiten bestätigt. Auf Grund einer Reihe von Patentanmeldungen der Distillation Products (D. P. I.) darf angenommen werden, daß das noch unveröffentlichte Verfahren von CAWLEY et al.[10] genau mit dieser Synthese übereinstimmt. Der Vergleich der Synthesen über das C_{18}-Keton mit unserer Synthese aus dem C_{14}-Aldehyd zeigt folgende Ausbeuteunterschiede: Vitamin A entsteht aus dem C_{14}-Aldehyd in etwa doppelt so guter Ausbeute als aus dem C_{18}-Keton. Überdies ist die Ausbeute von C_{14}-Aldehyd aus β-Jonon doppelt so groß wie die beste Ausbeuteangabe von C_{18}-Keton aus β-Jonon.

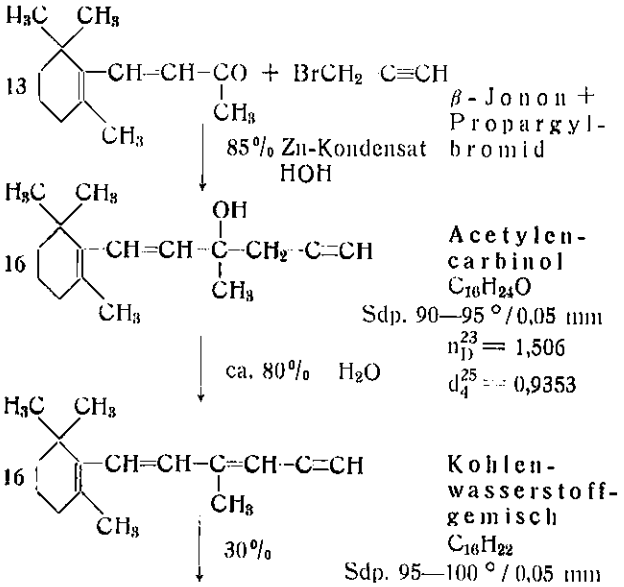
ARENS und VAN DORP beschritten 1947 einen origiuellen Weg, den wir im Prinzip schon bei der Besprechung des C_{15}-Aldehyds kennenlernten (Abb.19). Bei dieser Synthese wird das C_{18}-Keton durch eine GRIGNARD-Reaktion mit Äthoxyacetylen verknüpft, das Kondensationsprodnkt partiell hydriert und durch Einwirkung von wässeriger Salzsäure in den Vitamin-A-Aldehyd verwandelt. Die Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF ergab 1947 nur ein 35prozentiges Konzentrat des Vitamin A. 1949 wurde die letzte Stufe durch Einführung von Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel verbessert, worauf auch auf diesem Wege kristallisierte Esterderivate erhalten werden konnten.

Ich komme nun zur Besprechung unserer Synthesen, bei denen Propargylbromid als Mittelstück zum Aufbau der Kohlenstoffkette des Vitamin A verwendet wird. Diese Synthesen wurden unter Mitarbeit von A. BUSINGER, W. HUBER, H. LINDLAR, R. SCHETT, K. WARNAT und P. ZELLER durchgeführt. Ich habe darüber am 27. Februar 1949 im Detail vor der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern vorgetragen[11]. Die Schlüsselstufe ist immer eine REFORMATSKY-ähnliche Zinkkondensation zwischen Propargylbromid und einem α,β-ungesättigten Keton, die außerordentlich glatt ver-

[10] Science **107**, 346 (1947).

[11] Chimia **3**, 150 (1949).

Abb. 20. C_{16}-Kohlenwasserstoff
6-Trimethyl-cyclohexenyl-3-methyl-hexadien-(3,5)-in-(1)



Kristallisierter Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{22}$, Smp. 51—52 °

Sdp. 152—154 °/14—15 mm; n_D^{20} = 1,563; n_D^{55} = 1,5466

Ultraviolettabsorption: Max. 283 mμ (ε = 36 000)

Inflektionen bei ca. 273 mμ und 293 mμ

F. Hoffmann-La Roche, Chimia **3**, 150 (1949); Schweiz. Pat. 258 514

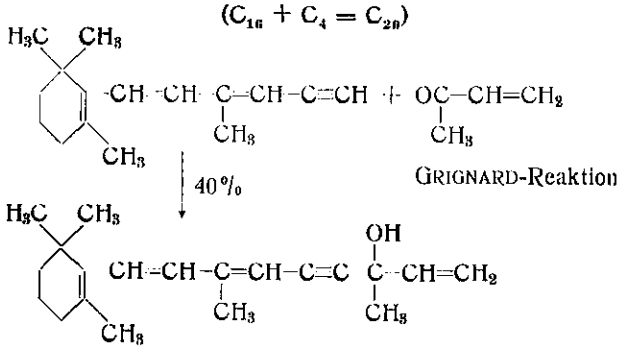
Frühere Darstellung eines öligen Kohlenwasserstoffes:

N. A. MILAS, Science **103**, 581 (1946); Vitamins & Hormones **5**, 22 (1947): Acetylenanlagerung an den C_{14}-Aldehyd und Wasserabspaltung

läuft. Als Beispiel wird in Abb. 20 die Kondensation zwischen β-Jonon und Propargylbromid gezeigt. Man läßt das Gemisch der Komponenten in trockenem Äther zum aktivierten Zink zufließen. Die Reaktion ist schwach exotherm und ist auch bei großen Ansätzen in 30 Minuten beendet. Das gebildete Acetylencarbinol besitzt an der Acetylenbindung ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom und kann in üblicher Weise durch eine GRIGNARD-Reaktion nochmals mit einer Carbonylverbindung kondensiert werden. Ich glaube, daß sich diese neue Reaktionsfolge allgemein bei Synthesen terpenoid gebauter Naturstoffe einbürgern wird.

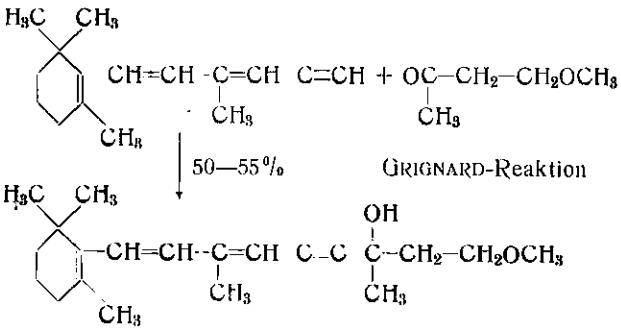
Im vorliegenden Fall entsteht aus dem Acetylencarbinol C_{16} durch Wasserabspaltung mit p-Toluolsulfosäure ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem eine der Raumformen in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 51—52 ° gewonnen werden kann. Wir haben das Acetylencarbinol, das Kohlenwasserstoffgemisch und den kristallisierten Kohlenwasserstoff mit Methylvinylketon und mit Methoxyäthylmethylketon kondensiert. Die Schlußstufen aller folgenden

Abb. 21. Aufbau des Kohlenstoffgerüstes aus C_{16}-Kohlenwasserstoff
($C_{16} + C_4 = C_{20}$)



3-Oxy-3,7-dimethyl-9-(trimethyl-cyclohexenyl)-nonatrien-(1,6,8)-in-(4)

Sdp. 135—140 °/0,02 mm; n_D^{23} = 1,555; Gef. H akt. 1,04



1-Methoxy-3-oxy-3,7-dimethyl-9-(trimethyl-cyclohexenyl)-nonadien-(6,8)-in(4)

Sdp. 180—190 °/0,02 mm; n_D^{23} = 1,538; d_4 = 0,977; EM_D = + 5,2

Erste Darstellung: MILAS, Science **103**, 581 (1946); Vitamins & Hormones **5**, 9 (1947); U. S. Pat. 2 369 160—167

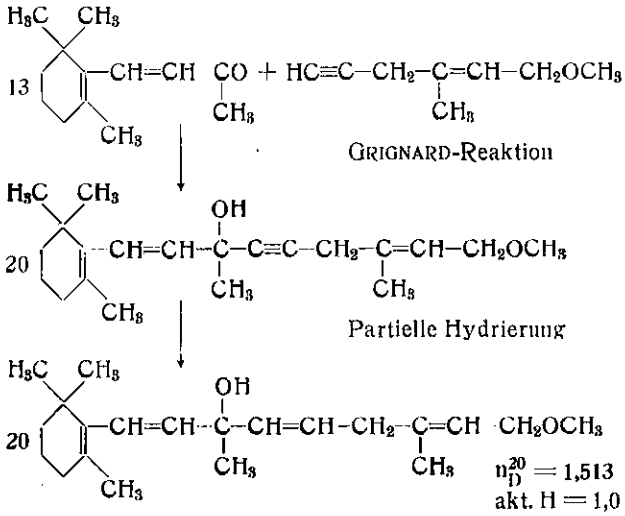
Synthesen verlaufen ungefähr nach dem Schema des ausführlich publizierten Verfahrens. Ich werde deshalb die Kondensationsreaktionen $C_{16} + C_4 = C_{20}$ (Abb. 21) und $C_{13} + C_7 = C_{20}$ (Abb. 22 und 23) nur kurz skizzieren und anschließend die Umformung der partiell hydrierten Produkte zum Vitamin A gesamthaft anhand der Formeltabelle in Abb. 24 besprechen.

Ähnliche Verbindungen, wie unsere Kondensationsprodukte in Abb. 21, hat N. A. MILAS vor uns aus seinem C_{14}-Aldehyd, Acetylen und einem C_4-Keton gewonnen.

Die Seitenkette der Kondensation $C_{13} + C_7$ (Abb. 22) entsteht durch Zinkkondensation zwischen Propargylbromid und Methylvinylketon und nachfolgender Umlagerung und Verätherung des gebildeten Oxymethylhexenins. Diese C_7-Seitenkette wird durch eine GRIGNARD-Reaktion mit β-Jonon verknüpft. Das entstehende Kondensationsprodukt ist wahrscheinlich identisch mit einer Verbindung, die

Abb. 22. Aufbau des Kohlenstoffgerüstes aus β-Jonon und 1-Methoxy-3-methyl-hexen-(2)-in-(5)

$(C_{13} + C_7 = C_{20})$



F. Hoffmann-La Roche, Schweiz. Pat. 254948; Chem. Abstr. **1949**, 9082

Frühere Darstellung:

OROSHNIK, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1627 (1945):
Kondensation $C_{15} + C_5 = C_{20}$

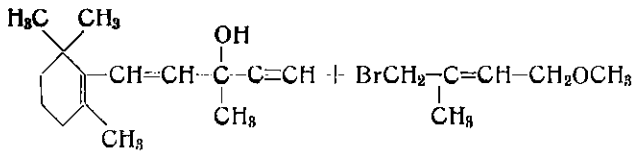
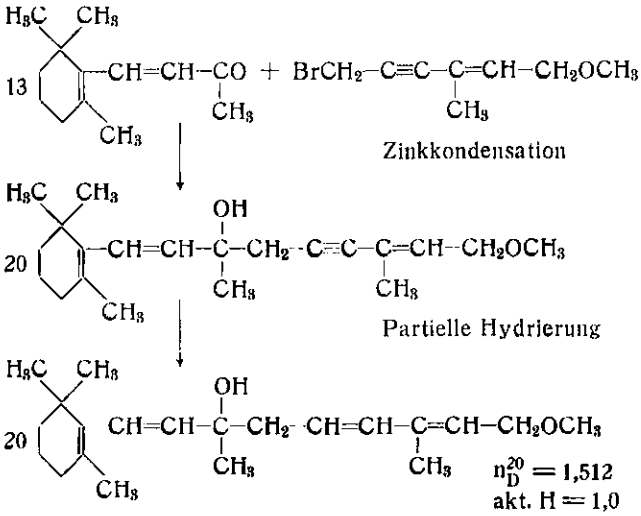


Abb. 23. Aufbau des Kohlenstoffgerüstes aus β-Jonon und 1-Methoxy-3-methyl-6-brom-hexen-(2)-in-(4)

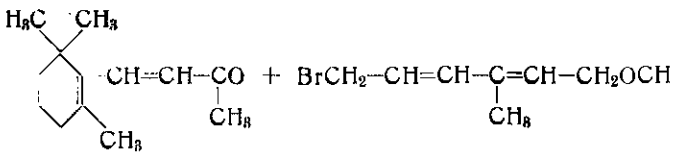
$(C_{13} + C_7 = C_{20})$



F. Hoffmann-La Roche, Chimia **3**, 150 (1949); Schweiz. Pat. 261 888

Frühere Darstellung:

KIPPING und WILD, Chem. Ind. **58**, 802 (1939):
Lithiumkondensation $C_{13} + C_7 = C_{20}$



W. OROSHNIK durch Acetylenanlagerung an β-Jonon und Verknüpfung des Acetylencarbinols mit einer C_5-Seitenkette gewonnen hat.

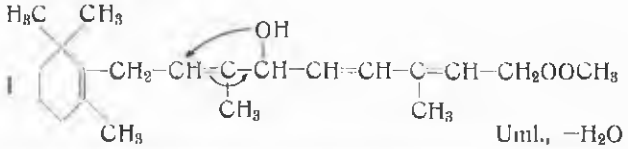
In Abb. 23 wird eine andere Seitenkette C_7 mit β-Jonon kondensiert. Es ist ein substituiertes Propargylbromid, das mit der REFORMATSKY-ähnlichen Zinkkondensation eine Ausbeute von 70 % ergibt. Die partielle Hydrierung führt zu einer Verbindung, die mit einem alten Kondensationsprodukt von KIPPING und WILD übereinstimmen könnte.

Die partiell hydrierten Kondensationsprodukte sind nun in Abb. 24 zusammengestellt. Rechts der Formeln sind die Operationen vermerkt, welche zur Überführung in Vitamin-A-Verbindungen nötig sind. Die erste Formel ist das Zwischenprodukt der Synthese aus dem C_{14}-Aldehyd mit einer sekundären Oxygruppe in der 6-Stellung. II und III sind die Kondensationsprodukte aus dem C_{16}-Kohlenwasserstoff und einem C_4-Keton mit je einer tertiären Oxygruppe in der 3-Stellung. IV und V sind Kondensationsprodukte aus β-Jonon und einer C_7-Seitenkette, die je eine tertiäre Oxygruppe in der 7-Stellung tragen. Ich hätte diese Liste noch um drei Verbindungen erweitern können, bei denen zwei Oxygruppen in 3- und in 7-Stellung im gleichen Molekül vorhanden sind. Alle diese Zwischenprodukte zeigen in der täglichen Dosis von 50 γ keine deutliche Wachstumswirkung.

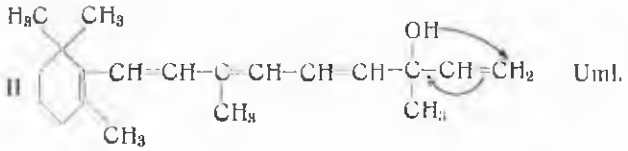
Wir haben nun alle uns geläufigen Umlagerungs- und Dehydratisierungsmethoden auf diese Verbindungen angewandt. Wir erhielten aus den Präparaten I—V Rohprodukte mit deutlicher Wachstumswirkung in der Dosis von 50 γ und gereinigte Konzentrate mit deutlicher Wachstumswirkung in der Dosis von 20 γ *pro die*. Die Rohprodukte aus der Verbindung I zeigen schon in der Dosis von 1 γ maximale Wachstumswirkung und übertreffen damit im Vitamin-A-Gehalt die anderen Rohprodukte um das Mehrfache. Wir haben bis heute nur aus dieser Synthese kristallisierte Vitamin-A-Verbindungen erhalten. Auffallend ist die relativ geringe Wirksamkeit der Rohprodukte aus den Verbindungen II und IV, von denen man bei formelmäßiger Betrachtung erwarten würde, daß die Pentaenkette besonders gut vorgebildet wäre. Die Experimente beweisen eindeutig, daß die Verbindung I mit der sekundären Hydroxylgruppe in 6-Stellung, die erst nach erfolgter Umlagerung abgespalten werden kann, das zweck-

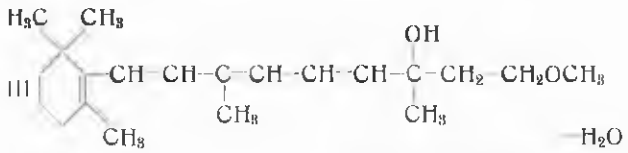
Abb. 24
Zwischenprodukte der Vitamin-A-Synthese

$C_{14} + C_6 = C_{20}$:

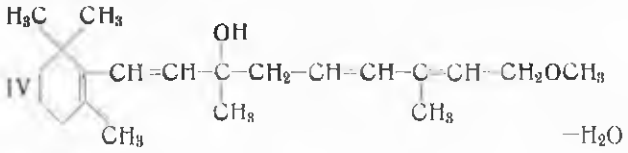


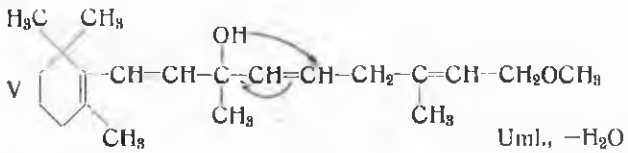
$C_{16} + C_4 = C_{20}$:





$C_{18} + C_7 = C_{20}$:



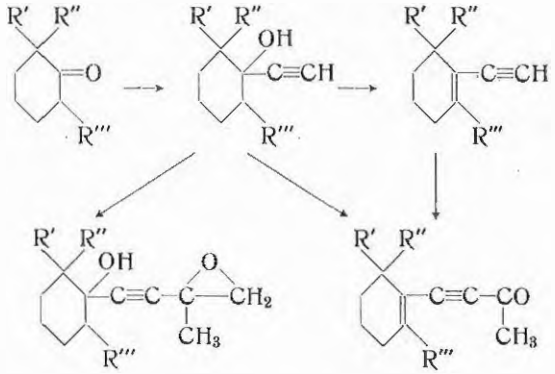


mäßigste Zwischenprodukt ist. Wir haben damit die Erkenntnis gewonnen, daß es viele Wege zum Aufbau des Kohlenstoffgerüstes des Vitamin A gibt, daß das Kriterium aller Synthesen aber erst bei der Bildung des Systems der fünf konjugierten Doppelbindungen liegt.

Mit einigen Zahlen möchte ich Ihnen noch den Umfang unserer Arbeit an den Synthesen, der Verfahrensentwicklung und der Beständigkeitsprüfung illustrieren: Wir haben seit 1944 mehr als 12 000 Absorptionsmessungen und mehr als 25 000 CARR-PRICE-Bestimmungen durchgeführt und über 18 000 Ratten für die biologischen Versuche verwendet. Die große biologische Arbeit, die von Herrn Prof. JÜRGENS und Frau Dr. PFALTZ durchgeführt wurde, soll besonders hervorgehoben werden.

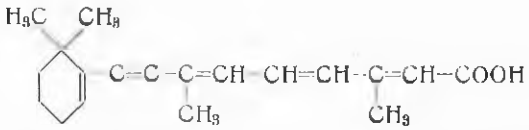
Mein Übersichtsreferat wäre unvollständig ohne die Erwähnung einiger Gegenwartsprobleme der Vitamin-A-Chemie: Seit 1947 bearbeiten HEILBRON, WEADON, SONDHEIMER und JONES die Synthese vitamin-A-ähnlicher Verbindungen aus Cyclohexanon durch Acetylenanlagerung, Wasserabspaltung und anschließende Kondensation mit Carbonylverbindungen (Abb. 25). Einige Vertreter des Tris-nor-vitamin-A haben wir bei den vitamin-A-ähnlichen Verbindun-

Abb. 25. Aufbau aus Cyclohexanon



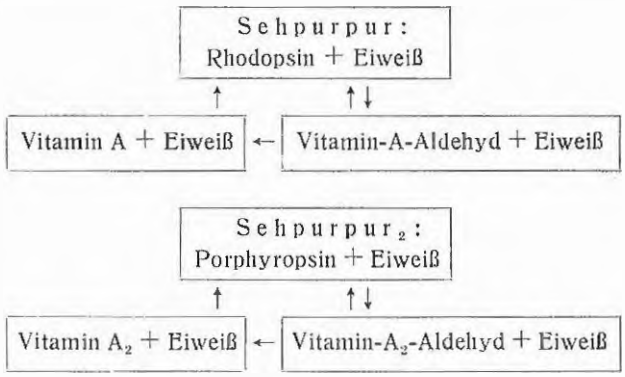
HEILBRON et al., J. Chem. Soc. **1948**, 386; **1949**, 287, 737, 742, 2023, 2028, 2031, 3120, 3123
MILAS et al., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1292, 1829 (1948)
SOBOTKA und CHANLEY, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3914 (1948)

Beispiel:



C_{19}-Säure: HEILBRON et al., J. Chem. Soc. **1949**, 2023

Abb. 26
Stoffwechsel von Retinen 1 und Retinen 2



WALD, Vitamines & Hormones **1**, 195 (1943)
MORTON, Biochem. J. **42**, 516 (1948); **43**, Ivi (1948)
BALL und MORTON, Biochem. J. **45**, 298 (1949)
MORTON und COLLINS, 1st Int. Congress of Biochemistry, Cambridge 1949, Abstr. of Commun., p. 69
WALD, 1st Int. Congress of Biochemistry, Cambridge 1949, Abstr. of Commun., p. 353

gen schon kennengelernt. Sie öffnen eine Fülle neuer Wege, wobei alle Synthesen auch auf substituierte Cyclohexanone übertragen werden können. Als Fernziel dürfte auf diesem Wege auch der Aufbau des Vitamin A erreichbar sein.

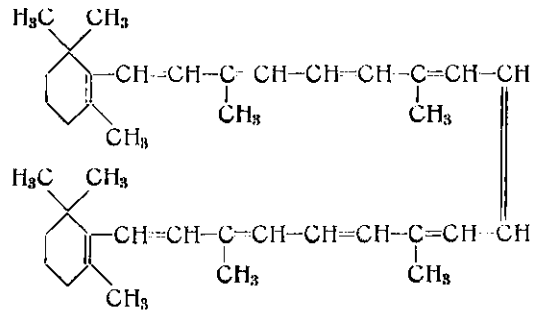
Am Internationalen Kongreß für Biochemie in Cambridge wurden von der Schule MORTON Arbeiten über Anfbau und Wirkungsweise von Rhodopsin und Porphyropsin vorgetragen. Beides sind eiweißhaltige Bestandteile des Sehpurpurs, die als prosthetische Gruppe Retinen 1 und Retinen 2 bzw. Vitamin-A- und Vitamin-A_2-Aldehyd enthalten (Abb. 26).

Eine reizvolle Erweiterung der Vitamin-A-Chemie ist die Synthese der Carotine und der carotinähnlichen Verbindungen. Diese große Gruppe von Naturstoffen steht dem Vitamin A konstitutionell sehr nahe. Der wichtigste Vertreter, das β-Carotin (Abb. 27), ist ebenfalls von der Schule KARRER strukturell aufgeklärt worden.

Sir IAN HEILBRON, der beinahe alle Vitamin-A-Synthesen vor ihrer Verwirklichung vorausgesehen hat, schrieb 1948 in seinem letzten Übersichtsreferat[12]: «And so after many years, victory has come, and the romance of exploration, of high hopes and bitter disappointment, will in a few years simply be recorded in the text-books of organic chemistry in a few terse sentences.» Wenn es mir gelungen ist, die technische Synthese zu einem schweizerischen Erfolge zu machen, so verdanke ich die Möglichkeit dazu der großzügigen Planung der Direktion von F. Hoffmann-La Roche und dem guten Teamgeist, der immer alle unsere Vitamin-A-Bearbeiter beseelte.

[12] Pedler Lecture J. Chem. Soc. **1948**, 393.

Abb. 27. β-Carotin



Strukturaufklärung:

KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN, Helv. Chim. Acta **13**, 1084 (1930)

Syntheseversuche:

KARRER und SCHWYZER, Helv. Chim. Acta **31**, 1055 (1948)
INHOFFEN, POMMER und BOHLMANN, Liebigs Ann. Chem. **561**, 26 (1949)
INHOFFEN, POMMER, METH, Liebigs Ann. Chem. **565**, 45 (1949)

Chronique Chronik Cronaca

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft bestellte in ihrer Versammlung in Basel, unter dem Vorsitz von Prof. W. KUHN, Basel, ihren neuen, zwei Jahre amtierenden Vorstand mit Prof. L. CHARDONNENS, Freiburg, als Präsidenten, und Prof. G. SCHWARZENBACH, Zürich, als Vizepräsidenten. Neu in den Vorstand gewählt wurde Prof. CH. J. BOISSONAS, Neuenburg.

WILHELM v. GONZENBACH *siebzigjährig*

Am 7. April feierte W. v. GONZENBACH, Ordinarius für Hygiene und Bakteriologie an der ETH, seinen 70. Geburtstag. Der Jubilar wurde in St. Gallen geboren, wo er die Jugendjahre bis zur Maturität verbrachte. Hierauf studierte er in Zürich und München Medizin. Eine schwere Erkrankung an Poliomyelitis zwang ihn zu dreijähriger Pause. Mit großer Willenskraft gelang es ihm, trotz bleibender Folgen der Krankheit das Studium erfolgreich abzuschließen. Als Assistent von Prof. W. SILBERSCHMIDT war er längere Zeit am Hygiene-Institut der Universität Zürich tätig. Im Jahre 1920 übernahm er die Leitung seines jetzigen Institutes an der ETH. W. v. GONZENBACH wirkte vor allem durch seine Menschlichkeit und vornehme Denkungsart. Als «Hygieniker der Tat» begnügte er sich nicht allein mit Forschung und Lehre, seine Tätigkeit griff hinein in das praktische Leben, und so holten immer wieder Männer der Praxis aus Industrie und Gewerbe sowie Behörden bei ihm Rat und Auskunft. Seine wissenschaftlichen Arbeitsgebiete umfassen Bakteriologie, Serologie, Desinfektion, Heizung und Lüftung, Wasserversorgung, Abwasser- und Abfallstoffbeseitigung, Bau- und Siedlungshygiene, Arbeitsphysiologie und Unfallverhütung. Der Jubilar ist in zahlreichen Kommissionen und Ämtern vertreten, die der Sozialhygiene dienen. W. v. GONZENBACH zählt zu den Hygienikern von internationalem Format.

FRANZ TANK *sechzigjährig*

Am 6. März feierte Prof. F. TANK, der Vorsteher des Institutes für Hochfrequenztechnik an der ETH, seinen 60. Geburtstag. Er ist in den Kreisen der schweizerischen Hochfrequenzindustrie und der Radio-Organisationen als vielfach maßgebende Persönlichkeit und bei den ehemaligen und gegenwärtig Studierenden an der ETH als verehrter Lehrer hoch geschätzt, und als Präsident der Schweizerischen Fernsehkommission steht er auf internationalem Plan auf dem Gebiet der Television an hervorragender Stelle. 1922 wurde TANK, der sich nach absolviertem Studium der Physik an der ETH und Promotion zum Dr. phil. II an der Universität Zürich 1918 als Privatdozent für Physik daselbst habilitiert und dann in London vornehmlich mit Optik und Hochfrequenztechnik beschäftigt hatte, zum o. Professor für Physik an der ETH ernannt. Durch seine Initiative entstand an der ETH das Institut für Hochfrequenztechnik. Für die Jahre 1943 bis 1947 wurde Prof. TANK die Würde des Rektors der ETH übertragen, wobei er vor allem die kulturellen und ethischen Aufgaben der Hochschule pflegte.

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

CHARLES SCHWEIZER

sechzigjährig

Unser Ehrenmitglied, langjähriger Verbandspräsident und aktives Mitglied der Redaktionskommission, Dr. CHARLES SCHWEIZER, feiert am 16. Mai in Gersau seinen 60. Geburtstag. CH. SCHWEIZER studierte in Genf Chemie, war dann je ein Jahr Assistent für Gärungsbiologie bei Prof. R. CHODAT und für Farbstoffchemie bei dem damals in Genf weilenden Prof. Dr. E. NOELTING aus Mülhausen. Noch während des Ersten Weltkrieges begab er sich nach Ungarn als Betriebschemiker der Preßhefe, Alkohole, Alkoholderivate und Pharmazeutika erzeugenden Moskovits AG., mit deren Verwaltungsratspräsidenten und Generaldirektor ihn noch heute freundschaftliche Beziehungen verbinden. Die Veränderung der politischen Verhältnisse veranlaßte ihn, in die Schweiz zurückzukehren, wo er während fünfzehn Jahren am Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern als Bakteriologe und Serologe arbeitete, bis er aus Gesundheitsrücksichten sich gezwungen sah, seinen Rücktritt zu nehmen, um sich in einem milden Klima niederzulassen. Für enzymologische und mikrobiologische Arbeiten wurde er von der «Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies» mit einer Medaille ausgezeichnet.

Von 1940 bis 1946 versah Dr. SCHWEIZER das Präsidium unseres Verbandes, und unter seiner Leitung erhielt der Schweizerische Chemiker-Verband, dessen Mitgliederbestand damals auf unter 50 gesunken war, neues Leben. Dabei kamen Dr. SCHWEIZER nicht nur seine umfassenden wissenschaftlichen Kenntnisse und organisatorischen Fähigkeiten, sondern auch seine gewinnende und charmante Art sehr zugute. In Anerkennung seiner Verdienste als Präsident verlieh ihm der Verband im Jahre 1946 die Ehrenmitgliedschaft. Aber auch nach dem Rücktritt von der Verbandsleitung hat er dem Verband die Treue gehalten; nicht nur ist er ein sehr aktiver Mitarbeiter an unserer Verbandszeitschrift Chimia, er steht auch heute noch dem Vorstand durch Rat und Tat zur Verfügung, und die neue Verbandsleitung weiß diese wertvolle Unterstützung sehr zu schätzen.

Mit dem herzlichen Dank für seine aufopfernde Arbeit verbinden wir die besten Wünsche für noch viele Jahre glücklichen Daseins im Kreise seiner Familie.

Namens des Schweizerischen Chemiker-Verbandes:
Prof. Dr. H. MOHLER, Präsident

Beschlüsse des Vorstandes

1. Die Generalversammlung, die im Zeichen des dreißigjährigen Verbandsjubiläums stehen wird, findet am 24. Juni 1950 in Zürich statt. Vormittags geschäftliche Sitzung, um 11.30 Uhr Vortrag von Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID ETH. Nach dem gemeinsamen Mittagessen findet eine Seefahrt statt. Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Traktandenliste und Rechnungsaufstellung zugestellt.

2. Für den Sommer oder anfangs Herbst ist ein in Zürich abzuhaltender Kurs über Potentiometrie in Aussicht genommen.

3. Der Vorstand unterbreitet der Generalversammlung einen Statutenentwurf zur Schaffung einer

Chemiker-Kammer

und führt dazu folgendes aus:

Nach einläßlichen Studien und langwierigen Beratungen ist der Vorstand des SChV jetzt in der Lage, den Mitgliedern zur Behandlung in der diesjährigen Generalversammlung einen formulierten Entwurf zur Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer vorzulegen.

Wie bereits an der letztjährigen Generalversammlung ausgeführt wurde, muß die Schweizerische Chemiker-Kammer als neues Organ des Verbandes durch eine Statutenrevision ins Leben gerufen werden. Für ihre Organisation und die Umschreibung ihres Tätigkeitsbereiches bestanden verschiedene Möglichkeiten, welche einer genauen Abklärung bedurften; sie fanden in fünf Entwürfen ihren Niederschlag, welche vom Leiter unserer Geschäftsstelle, Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, im Laufe der Beratungen dem Vorstand zur Prüfung unterbreitet wurden. Der Entwurf V hat nun zu einem einstimmigen Vorschlag des Vorstandes geführt, welcher im nachstehend abgedruckten Entwurf zur Neufassung der Statuten des SChV enthalten ist (vgl. Art. 4 Ziff. 3, Art. 5 Abs. 6 sowie Art. 7—9 des Statutenentwurfes).

Mit der vorgeschlagenen Lösung wird der Vorstand des SChV die Möglichkeit erhalten, besonders wichtige Berufs- und Standesprobleme der Schweizerischen Chemiker-Kammer zur Behandlung vorzulegen, welche er nicht von sich aus allein entscheiden möchte. Daß solche Probleme vorhanden sind, hat die vom SChV bei den Mitgliedern zu Jahresbeginn durchgeführte Umfrage bewiesen, deren statistische Verarbeitung gegenwärtig im Gange ist.

In bezug auf den organischen Aufbau der Schweizerischen Chemiker-Kammer hat der Vorstand, ausgehend

von einer gleich großen Minimalvertretung der im Verband vereinigten Hochschulchemiker und Technikumschemiker, den Gedanken einer proportionalen Vertretung der beiden Mitgliedergruppen im Auge gehabt.

Der Berücksichtigung der besonderen Probleme beider Mitgliedergruppen ist durch die Bildung von zwei Standeskommissionen — je eine für Hochschulchemiker bzw. Technikumschemiker — innerhalb der Schweizerischen Chemiker-Kammer Rechnung getragen worden, welche nach entsprechender Vorberatung der Kammer ihre Anträge stellen können. Grundsätzlich hat jedoch die Schweizerische Chemiker-Kammer die ihr zugewiesenen Aufgaben in gemeinsamer Tagung ihrer Mitglieder (Hochschulchemiker und Technikumschemiker) zu behandeln und zu lösen.

Die enge Zusammenarbeit zwischen Vorstand und Chemiker-Kammer wird nach dem vorliegenden Entwurf dadurch gewährleistet, daß in der Schweizerischen Chemiker-Kammer der Präsident oder Vizepräsident, eventuell ein anderes Vorstandsmitglied des SChV, den Vorsitz führt und der Vorstand des SChV außerdem je ein weiteres Vorstandsmitglied in jede Standeskommission abordnet.

Bei dieser Gelegenheit hat der Vorstand die Statutenrevision auch noch auf einige weitere Punkte ausgedehnt, deren Neuregelung oder Ergänzung sich durch die ständige Entwicklung des Verbandes und seiner Aufgaben aufdrängt.

Die vom Vorstand vorgeschlagenen Änderungen (einschließlich die Bestimmungen über die Schweizerische Chemiker-Kammer) sind im nachfolgenden Statutenentwurf durch *Kursiv*schrift hervorgehoben.

Der Vorstand lädt alle Mitglieder ein, den nachstehenden Entwurf schon jetzt zu studieren und — zum Zwecke der Entlastung der Diskussion in der Generalversammlung — allfällige Abänderungsanträge bis zum 31. Mai 1950 der Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, schriftlich einzureichen.

Der Vorstand hofft im übrigen, daß es der bevorstehenden Generalversammlung gelingen werde, die Schweizerische Chemiker-Kammer auf Grund des heute vorliegenden Entwurfes ins Leben zu rufen und die Wahl von acht Mitgliedern dieser Kammer für eine erste Amtszeit zu vollziehen.

Statutenentwurf

I. Name, Sitz und Zweck

Art. 1—3 unverändert.

II. Organisation

Art. 4. Die Organe des SChV sind:

1. die Generalversammlung,
2. der Vorstand,
3. *die Schweizerische Chemiker-Kammer,*
4. die Rechnungsrevisoren.

1. Die Generalversammlung

Art. 5. Die ordentliche Generalversammlung soll jährlich einmal stattfinden. Die Mitglieder sind dazu spätestens zehn Tage vor dem angesetzten Zeitpunkt schriftlich unter Angabe der Traktanden einzuladen.

Die Generalversammlung ist beschlußfähig, unbeschadet der Zahl der anwesenden Mitglieder. Im Verhinderungsfalle kann ein Mitglied ein anderes zur Stimmabgabe schriftlich bevollmächtigen, was im Protokoll zu vermerken ist.

Auf Beschluß der Generalversammlung muß geheime Abstimmung angeordnet werden. Der Präsident stimmt nicht, außer im Falle von Stimmengleichheit.

Bei Wahlen soll geheim abgestimmt werden; auf Beschluß der Generalversammlung kann offen gewählt werden.

Bei Stimmengleichheit entscheidet das Los.

Der Vorstand und die Rechnungsrevisoren *sowie die Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer* werden auf *eine Amtsdauer von drei Jahren* gewählt. Der Präsident wird von der Generalversammlung bestimmt; im übrigen konstituiert sich der Vorstand selbst. Die Mitglieder des Vorstandes und die Rechnungsrevisoren *sowie die Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer* sind wieder wählbar.

Auf Verlangen von wenigstens einem Zehntel der Aktivmitglieder muß der Vorstand eine außerordentliche Generalversammlung einberufen.

2. Der Vorstand

Art. 6. Der Vorstand, *der ausschließlich aus Schweizerbürgern und* dessen Mehrheit aus angestellten Chemikern gebildet sein soll, besteht aus:

a) dem Präsidenten,
b) dem Vizepräsidenten,
c) dem Kassier (Schatzmeister, Quästor),
d) dem Sekretär,
e) *den* Beisitzern, *deren Anzahl von der Generalversammlung bestimmt wird.*

Der Präsident leitet die Verhandlungen und Geschäfte, er besorgt die Abfassung des Jahresberichtes und führt die rechtsverbindliche Unterschrift kollektiv mit *dem Sekretär oder Kassier. Der Vorstand kann indessen einzelnen Vorstandsmitgliedern für bestimmte Geschäfte die Einzelunterschrift einräumen.*

Der Vizepräsident vertritt den Präsidenten in dessen Abwesenheit und in allen andern Verhinderungsfällen. Der Vizepräsident kann seinerseits durch andere Vorstandsmitglieder vertreten werden.

Der Kassier besorgt die Finanzen des SChV. Er schließt die Jahresrechnung auf Ende Dezember ab und veranlaßt die Revision durch die Rechnungsrevisoren. Der Kassier fordert bis Ende Januar die Mitglieder zur Zahlung des Jahresbeitrages auf. Er legt die Rechnung und das von ihm aufgestellte Budget für das neue Rechnungsjahr der Generalversammlung vor. Er führt ein Inventar über das gesamte Verbandsvermögen.

Der Sekretär führt das Protokoll über die Sitzungen und erledigt die laufenden schriftlichen Arbeiten. Er führt ein genaues Verzeichnis der Mitglieder. Er verwaltet das Archiv und das Material.

Die Beisitzer haben die andern Vorstandsmitglieder in ihren Arbeiten zu unterstützen.

Der Vorstand kann eine Geschäftsstelle schaffen und derselben bestimmte Arbeiten und Aufgaben übertragen.

Der Vorstand kann Spezialkommissionen, insbesondere eine Redaktionskommission für die Verbandszeitschrift, einsetzen und wieder abberufen.

Ferner ist der Vorstand kompetent, über die Entschädigungen an die Mitglieder des Vorstandes, an die Redaktion der Verbandszeitschrift, an die Mitglieder von Spezialkommissionen und der Schweizerischen Chemiker-Kammer, an die Geschäftsstelle und an weitere Mitarbeiter Beschluß zu fassen.

3. Die Schweizerische Chemiker-Kammer

Art. 7. *Die Schweizerische Chemiker-Kammer besteht aus dem Vorsitzenden sowie aus den Mitgliedern der Standeskommission für Hochschulchemiker und denjenigen der Standeskommission für Technikumschemiker.*

Auf je 100 Hochschulchemiker bzw. Technikumschemiker des Verbandes sind von der Generalversammlung je ein Mitglied der entsprechenden Standeskommission, mindestens jedoch je vier Mitglieder in jede Standeskommission zu wählen. Je ein weiteres Mitglied der beiden Standeskommissionen wird vom Vorstand des SChV aus seiner

Mitte ernannt. Die Studentenmitglieder fallen für die Berechnung der Mitgliederzahl der beiden Standeskommissionen nicht in Betracht.

Als Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer bzw. ihrer beiden Standeskommissionen sind auch Persönlichkeiten wählbar, die dem Verband nicht als Mitglied angehören, deren Mitarbeit in der Schweizerischen Chemiker-Kammer jedoch als wertvoll und wünschbar erscheint.

Art. 8. ***Die Schweizerische Chemiker-Kammer ist zur Behandlung besonders wichtiger Berufs- und Standesfragen der schweizerischen Chemikerschaft zuständig, die ihr vom Vorstand des SChV zur Prüfung, Antragstellung oder Beschlußfassung überwiesen werden.***

Soweit es sich dabei um Fragen handelt, welche ausschließlich oder überwiegend die Interessen der Hochschulchemiker oder der Technikumschemiker berühren, sind dieselben der entsprechenden Standeskommission zur Vorberatung und Antragstellung an die Schweizerische Chemiker-Kammer zu überweisen.

Art. 9. *Den Vorsitz in der Schweizerischen Chemiker-Kammer führt der Präsident des SChV oder der Vizepräsident oder ein anderes, vom Vorstand bezeichnetes Vorstandsmitglied.*

Die beiden Standeskommissionen wählen ihre Vorsitzenden aus ihrer Mitte selbst.

Die Schweizerische Chemiker-Kammer versammelt sich auf Anordnung ihres Vorsitzenden oder des Vorstandes des SChV sowie, wenn die Hälfte ihrer Mitglieder es verlangt. Die Schweizerische Chemiker-Kammer ist beschlußfähig, wenn mehr als die Hälfte ihrer Mitglieder anwesend ist.

Jede Standeskommission versammelt sich auf Einladung ihres Vorsitzenden oder wenn die Mehrheit ihrer Mitglieder es verlangt. Für die Beschlußfähigkeit jeder Standeskommission ist die Anwesenheit der Mehrheit ihrer Mitglieder erforderlich.

Die Schweizerische Chemiker-Kammer faßt ihre Beschlüsse mit Mehrheit der abgegebenen Stimmen. Bei Stimmengleichheit gibt der Vorsitzende den Stichentscheid. Die gleichen Grundsätze gelten für die Beschlußfassung der Standeskommissionen über Anträge an die Schweizerische Chemiker-Kammer.

Auch die der Schweizerischen Chemiker-Kammer nicht als Mitglied angehörenden Vorstandsmitglieder können jederzeit an den Sitzungen der Schweizerischen Chemiker-Kammer und ihrer Standeskommissionen mit beratender Stimme teilnehmen.

Über die Verhandlungen in der Schweizerischen Chemiker-Kammer sowie in deren Standeskommissionen ist zuhanden des Vorstandes des SChV Protokoll zu führen.

4. Die Rechnungsrevisoren

Art. 10 (= Art. 7 der jetzigen Statuten) unverändert.

III. Mitgliedschaft

Art. 11—13 (= Art. 8—10 der jetzigen Statuten) unverändert.

IV. Beiträge

Art. 14 (= Art. 11 der jetzigen Statuten) unverändert.

V. Sektionen

Art. 15. ***Auf Verlangen einer Gruppe von Mitgliedern,*** *die in der gleichen Ortschaft oder Gegend ansässig sind,* ***können Orts- oder Regionalsektionen gebildet werden. Ihre Tätigkeit wird durch ein vom Vorstand zu genehmigendes Reglement bestimmt. Die Auflösung der Orts- oder Regionalsektionen bleibt der Generalversammlung vorbehalten.***

VI. Austritt und Ausschluß

Art. 16—18 (= Art. 12—14 der jetzigen Statuten) unverändert.

VII. Verwaltungsjahr

Art. 19 (= Art. 15 der jetzigen Statuten) unverändert.

VIII. Statutenrevision

Art. 20 (= Art. 16 der jetzigen Statuten) unverändert.

IX. Auflösung

Art. 21 (= Art. 17 der jetzigen Statuten) unverändert.

X. Gesetzliche Bestimmungen

Art. 22 (= Art. 18 der jetzigen Statuten) unverändert.

XI. Schlußbestimmungen

Art. 23. Obige Statuten wurden in der Generalversammlung vom 24. Juni 1950 genehmigt. Sie ersetzen die Statuten vom 10. März 1946 und treten unverzüglich in Kraft.

Der Präsident: Der Sekretär:

Neue Mitglieder

Beyeler Emil, dipl. Chemiker, Seminarstr. 55, Wettingen
Borgeaud Pierre Dr., 38, av. de Sulley, La Tour-de-Peilz
Bukowiecki-Tusa Antoni Dr., Huttenstr. 56, Zürich 6
Burkhart Willi Dr., Alexanderstr. 4, Chur
Flütsch Christian Dr., Calandastr. 9, Zürich 48
Graf Paul Dr., Greyerzstr. 26, Bern
Haerry Peter Dr., Grünegg, Konolfingen
Herkenrath Erich Dr., Sitterna, Visp
Hösli Hans Dr., Bischofszell
Keller Jos., dipl. Ing., Roswiesenstr. 114, Zürich 51
Lanz Theodor Dr., Visp
Rochat René, chimiste, 59, rue de Carouge, Genève
Rohner Ferdinand Dr., Felsstr. 16, Neuhausen
Schmid Richard, dipl. Ing.-Chem., Bäretstraße, Visp
Soder Robert, dipl. Chemiker, Lavaterstr. 69, Zürich 2
Staub Hans Dr., Mittelbergsteig 15, Zürich 44
Straub W., Chemiker, Sägenstr. 42, Ems

Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Korrigenda: In Chimia 4, 89 (1950), rechte Spalte, muß es heißen: Kündig Silvano, und nicht: Kündig Silvano *Dr.*

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Verband Schweizerischer Abwasserfachleute

Tagung vom 15. Oktober 1949 in Aarau

A. Hörler (Zürich), *Die Tagung der Abwassertechnischen Vereinigung Deutschlands in Stuttgart 1949*

Die Abwassertechnische Vereinigung Deutschlands führte ihre Jahreshauptversammlung am 13.—16. September 1949 in Stuttgart durch. Es war dies seit dem Jahre 1939 die erste Tagung nach dem Kriege. Sie wurde auch von schweizerischen Sachverständigen besucht. Die Hauptthemen-Gruppen lauteten: A. Berichte der Leiter von elf Arbeitsausschüssen, B. Vorträge, C. Besichtigung der Hauptkläranlage Stuttgart-Mühlhausen.

A. Berichte der Leiter der Arbeitsausschüsse

Die Abwassertechnische Vereinigung hat bereits Arbeitsausschüsse, das sind Fach- oder Studiengruppen, gebildet, die die Aufgabe haben, die verschiedenen Sachgebiete der Abwassertechnik zu sichten und Richtlinien für deren allgemeine Anwendung aufzustellen. Diese Arbeitsausschüsse haben ihre Arbeit erst vor kurzem aufgenommen. Deshalb haben sie bis heute in der Hauptsache erst ihr Arbeitsprogramm umrissen. Es gelangen zur Bearbeitung:

1. Einheitliche Plandarstellung bei Kanalisationsprojekten.
2. Ausarbeitung einheitlicher Berechnungsgrundlagen für Kanalisationen.
3. Richtlinien für die Einleitung von Abwasser in öffentliche Gewässer; Fragen der Grundstückentwässerung wurden behandelt, konnten jedoch aus Geldmangel noch nicht bearbeitet werden.
4. Richtlinien für die Projektierung von Abwasserpumpwerken und Druckleitungen.
5. Richtlinien über die Behandlung von Industrieabwasser. Neben den in der Schweiz gebräuchlichen Methoden geht als wesentliches Merkmal hervor, daß man in Deutschland gewillt ist, auch von der Produktionsseite her in einen Betrieb einzugreifen. Damit wird bezweckt:
   a) eine Verminderung der Abwassermengen;
   b) eine produktionsseitig herbeigeführte Änderung in der Zusammensetzung der Abwasser, derart, daß eine Reinigung erleichtert wird;
   c) eine Verwendung des Betriebswassers im Kreislaufbetrieb; dabei können zwei Ziele erreicht werden, nämlich eine Ermässigung der Beanspruchung unserer Trinkwasserreserven und eine Herabsetzung der Abwassermengen;
   d) die einzelnen gleichartigen Industriebetriebe werden veranlaßt, sich selbst zu Studiengruppen zusammenzuschließen mit der Aufgabe, das Problem der Reinigung ihrer spezifischen Abwasser zu studieren und an die Hand zu nehmen.
6. Gewässerüberwachung: Nach Beendigung des Krieges waren die Gewässer in Deutschland rein, da praktisch keine industriellen Abwässer vorhanden waren und auch der häusliche Abwasseranteil infolge zerstörter Kanalisationen stark abnahm. Heute gibt die Verschmutzung der Gewässer bereits wieder zu Bedenken Anlaß. Die mangelhafte Reinhaltung der Gewässer ist zum Teil auf das Fehlen entsprechender Gesetze zurückzuführen. Abwasserverbände, die mit der Staatlichen Anstalt in Berlin zusammenarbeiten, haben sich als zweckmäßige Maßnahmen zur Bekämpfung der Gewässerverunreinigung erwiesen. Die Finanzierung der Verbände erfolgte durch Erhebung von Gebühren. Als Grundsatz gilt: «Wer schlecht klärt und das Gewässer stark verschmutzt, soll mit entsprechenden Gebühren belastet werden.» Die Grundlage für die Beurteilung der Verschmutzung bildet die «Abwasserlast» nach Dr. IMHOFF.
7. Wasserchemie. Richtlinien über Art, Zeit, Umfang und Methoden der Untersuchungen werden aufgestellt. Das Arbeitsprogramm soll veröffentlicht werden.
8. Wasserhygiene, Wasserbiologie und Wasserbakteriologie. Abhandlungen darüber sind im «Gesundheitsingenieur» und in der «Naturwissenschaftlichen Rundschau» erschienen. Gearbeitet wird gegenwärtig namentlich auf dem Gebiete der Methanbakteriologie.
9. Auf dem Gebiet der Hygiene stehen Erhebungen über die Übertragbarkeit von Infektionen und Untersuchungen über die Verunreinigung der Vorfluter im Vordergrunde.
10. Reinigung städtischer Abwasser. Zu lösende Aufgaben sind: Erforschung der Strömungsverhältnisse und der zweckmäßigsten Dimensionierung rechteckiger und runder Absetzbecken. Die Temperatur spielt dabei eine wichtige Rolle, ebenso Konzentrationsschwankungen. Das Abwasser verhält sich in der Regel nicht wie reines Wasser, das mit Fremdstoffen befrachtet ist, sondern wie eine homogene Flüssigkeit höheren spezifischen Gewichtes. Für die Entwässerung von Siedlungsgebieten wird eine Kanalisierung im Mischsystem empfohlen. Bei der Entwässerung im Trennsystem sollte eine Verbindung zwischen dem Regenwasser- und dem Schmutzwasserkanal erstellt werden, und zwar derart, daß der erste Regenwasserschub in die Schmutzwasserleitung gelangt und damit in die Kläranlage.
11. Landwirtschaftliche Abwasserverwertung: Die Erfahrungen der letzten Jahre in der West- und Ostzone werden zusammengestellt. Fortschritte wurden erzielt bei der Kompostierung des Kehrichtes zusammen mit dem Abwasserschlamm, wobei sich eine Mischung von 1 Teil Schlamm und 12 Teilen Kehricht als zweckmäßig erwies bei einem Wassergehalt von 30—35 %. Als Stapelzeit für das Schlamm-Kehricht-Gemisch wurden fünf bis sechs Monate empfohlen, wobei Temperaturen von gegen 70 °C ohne weiteres erreicht werden. Hernach wird das Gut vermittels Siebbänder von 25 mm Lochweite ausgesiebt. Der Rückstand, der vergraben oder vermahlen werden kann, beträgt 25 %. Die Ausbeute von 75 % wird in staubtrockener Form zu Düngzwecken verwendet (Großversuche von Prof. PÖPEL und Dr. STRAUB).

An diese Berichte der Leiter der Arbeitsausschüsse schloß sich eine Diskussion an. Eine Äußerung des Vorsitzenden, Dr. PRÜSS, dürfte wert sein, festgehalten zu werden; Dr. PRÜSS erklärte wörtlich: «Die Erhaltung unseres Wasserschatzes ist wertvoller als die Existenz selbst eines großen, industriellen Betriebes. Der Grundsatz, daß von einem Betriebe eine Abwasserreinigung nur soweit gefordert werden darf, als dies für diesen Betrieb finanziell zumutbar ist, ist deshalb zu verwerfen.»

(Schluß folgt) H. MOHLER

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Frontiers in Colloid Chemistry. Herausgegeben von R. E. BURK und O. GRUMMIT. 157 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1950. Gebunden $ 4.—.

Dieser Band enthält die achte und letzte Reihe von Vorträgen, welche unter dem Titel «Frontiers in Chemistry» an der Western Reserve University gehalten wurden. Es werden die Rolle der Adsorption in der Kolloidwissenschaft, die Grenzen der chromatographischen Adsorptionsanalyse, der Ionenaustausch unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen Harze, die Sedimentation, die Wasch- und Netzmittel, sowie die Organisation von Kristallen und Mizellen der Seifen und ihr Lösungs- und Reinigungsvermögen behandelt. Die Ausstattung ist erstklassig. CH. SCHWEIZER

Metabolism and Function. A Collection of Papers dedicated to OTTO MEYERHOF on the Occasion of his 65th Birthday. Herausgegeben von D. NACHMANSOHN. 348 Sei-

ten. Verlag Elsevier Publishing Comp., New York, Amsterdam, London und Brüssel, 1950. Gebunden fl. 22.75.

Dieses gut ausgestattete Sammelwerk enthält 38 Beiträge in englischer, deutscher und französischer Sprache über Muskel- und Nervenchemie sowie über pharmakologische Wirkungen. CH. SCHWEIZER

Arbeitsmedizin. Spezialhefte der «Ärztlichen Monatshefte», Heft 9 und 10 (1948) und Heft 1 (1949). GBS-Verlag, Gerber-Buchdruck, Schwarzenburg. Alle drei Hefte zusammen Fr. 16.— (auch einzeln erhältlich).

In diesen Sonderheften werden von bekannten Autoren Arbeitsrecht, Arbeitshygiene, Arbeitsphysiologie und -psychologie, Vergiftungen bei der Ausübung des Berufes, technische Möglichkeiten bei der Prophylaxe berufsbedingter Schädigungen, Fürsorge und Eingliederung Invalider und Infirmer behandelt. CH. SCHWEIZER

Chemie der Eiweißkörper. Von E. WALDSCHMIDT-LEITZ. 187 Seiten. Verlag F. Enke, Stuttgart 1950. Geheftet DM 16.—.

Die vorliegende Monographie geht aus einer an der Universität Erlangen gehaltenen Vorlesungsreihe hervor. Sie soll keine erschöpfende Behandlung der Eiweißchemie bringen, sondern sich auf die Darstellung der wesentlichsten Merkmale dieser Körperklasse beschränken. Es werden vor allem die chemischen Eigenschaften behandelt, während die physikalisch-chemischen und physiologischen nur in großen Zügen wiedergegeben werden. In 545 Fußnoten wird die Originalliteratur ausführlich erwähnt, soweit sie dem Autor bis Ende 1948 zugänglich war. Da dem Verfasser zu Hause keine ausreichende Bibliothek zur Verfügung stand, hat er sich auch im Ausland (namentlich in Basel) dokumentiert. Auf diese Weise ist es gelungen, in dieser Monographie den auf dem Gebiete der Proteine erreichten Stand in großen Zügen und an den wichtigsten Beispielen wiederzugeben. Druck und Papier zeigen wieder Vorkriegsqualität.

CH. SCHWEIZER

Organic Reactions, vol. V. Par R. ADAMS. 446 pages. Editeur: John Wiley & Sons Inc., New York 1949. Relié $ 6.—.

L'excellente collection des «Organic Reactions» vient de s'enrichir d'un nouveau volume préparé avec le même soin que ses prédécesseurs dont l'éloge n'est plus à faire. Le présent volume est consacré à une description théorique et pratique des réactions suivantes: synthèse d'acétylènes; cyanoéthylation; la réaction de DIELS-ALDER (IIIe partie): condensation des diènes avec des quinones et d'autres cyclènones; préparation des dérivés aromatiques fluorés à partir des fluoborates de diazonium (réaction de SCHIEMANN); la réaction de FRIEDEL-CRAFTS avec les anhydrides de diacides aliphatiques; synthèse de benzaldéhydes selon GATTERMANN-KOCH (CO + ClH en présence de catalyseurs); alcoylation réductrice de l'ammoniaque et d'amines primaires et secondaires à l'aide d'aldéhydes et de cétones selon LEUCKART; oxydation par l'anhydride sélenieux (transformation de groupes méthyle et méthylène respectivement en aldéhydes ou acides et en cétones); synthèse de HOESCH (condensation de nitriles avec des phénols ou des éthers phénoliques en hydroxy- ou alcoxy-cétones; condensation (selon DARZENS) d'aldéhydes ou de cétones avec un ester α-halogéné en α,β-époxy-esters et transformation de ces derniers en cétones ou aldéhydes. E. CHERBULIEZ

Principles and Practice in Organic Chemistry. Par HOWARD J. LUCAS et DAVID PRESSMAN. 557 pages. Editeur: John Wiley & Sons, Inc., New York 1949. Relié $ 6.—.

Il s'agit d'un manuel de laboratoire pour l'étudiant effectuant les travaux pratiques de chimie organique, dans lequel ce dernier trouvera non seulement des indications pratiques très précises quant aux manipulations, mais encore des explications théoriques fort intelligemment présentées, ainsi que des précisions utiles d'ordre général sur les procédés opératoires utilisés dans un laboratoire de chimie organique. En bref, un ouvrage qu'on ne peut que recommander à l'étudiant familiarisé avec l'anglais.

E. CHERBULIEZ

Organic Syntheses. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals, vol. 29. Editor-in-Chief CLIFF S. HAMILTON. 119 pages. John Wiley and Sons, Inc., New York 1949. Relié $ 2.50.

Voici encore une publication annuelle dont l'éloge n'est plus à faire, et dont le but est parfaitement défini par le titre. Ce 29e volume contient la description de la préparation de 34 produits. Signalons notamment de nouvelles précisions sur la fabrication de nickel RANEY particulièrement actif et destiné aux hydrogénations à basse pression. E. CHERBULIEZ

Organic Chemistry. By G. BRYANT BACHMAN, Professor of Chemistry, Purdue University (in International Chemical Series, LOUIS P. HAMMETT, Ph. D., Consulting Editor). 432 pages. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1949. Relié $ 34.—.

Cet ouvrage très bien conçu s'adresse plus particulièrement à ceux pour qui la chimie n'est pas la profession, mais dont les connaissances dans cette branche sont déjà quelque peu développées. Les diverses méthodes de la chimie organique sont clairement exposées, sans que l'auteur prétende toutefois en présenter tous les détails dont seuls les chimistes professionnels pourraient faire leur profit. — Certains chapitres sont particulièrement bien conçus: protéines; résonances électroniques dans les molécules organiques; constitution chimique et couleur; polymères synthétiques. Les deux derniers chapitres cités sont certainement les plus intéressants. En fin de chaque chapitre se trouvent des questions permettant au lecteur de contrôler lui-même l'état de ses connaissances.

CL. GIDDEY

The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards, and Solvents. Von M. B. JACOBS. 788 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York und London 1949. Gebunden $ 12.00.

Mit zunehmender Industrialisierung ist dem Schutze des Menschen in der Technik besondere Aufmerksamkeit zu schenken, womit sich die industrielle Hygiene, der besonders in Amerika in vermehrtem Maße Bedeutung zukommt, befaßt. Das Buch von JACOBS, das einen Teil der industriellen Hygiene, nämlich die analytische Bestimmung von gewerblichen Giften verschiedener Natur, zum Ziele hat, erschien erstmals vor acht Jahren; die vorliegende zweite, revidierte Auflage ist um mehr als 100 Seiten erweitert worden. Eingehend wird die richtige Entnahme von Proben von Gasen, Dämpfen und Staub anhand von instruktiven Zeichnungen besprochen, um dann die einzelnen Gifte zu behandeln, wobei den organischen Lösungsmitteln die ihnen in der Technik zukommende Bedeutung eingeräumt wird. Mehr als 1000 Originalarbeiten fanden Berücksichtigung.

H. MOHLER

Biophysical Research Methods. Von FR. M. UBER. 667 Seiten. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York und London 1950. Gebunden $ 9.50.

Neben der Anatomie entwickelte sich die Physiologie, von dieser zweigte die physiologische Chemie ab und heute spricht man bereits von einem vierten Zweig des vorklinischen Unterrichtes, der Biophysik. In der vorliegen-

den, von UBER herausgegebenen Sammlung werden von Spezialisten über physikalische Methoden referiert, die zur Lösung von biologischen, medizinischen und agrikulturchemischen Problemen herangezogen werden. Behandelt werden Osmose, Zentrifugierung, Viskosität, Temperaturmessungen, Kalorimetrie, bioelektrische Messungen, Elektrophorese, Ultraschall, spezielle Mikroskopie (inkl. Elektronenmikroskop), Spektroskopie, Röntgenspektren, Elektronen, Neutronen und Alpha-Teilchen sowie Isotopenaustausch. Das Werk enthält sehr wertvolle experimentelle Hinweise. H. MOHLER

Philosophische Grundlagen der Quantenmechanik. Von H. REICHENBACH. 198 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1949. Broschiert Fr. 19.—, gebunden Fr. 23.—.

Der Autor gibt in seinem Werk eine erkenntnistheoretische Analyse der modernen Quantenmechanik. Gestützt auf die Philosophie des logischen Empirismus, versucht der Verfasser eine philosophische Interpretation der Quantenphysik zu entwickeln, die frei von jeglicher Metaphysik ist und nur Aussagen macht, die sich durch Experimente bestätigen und in mathematischer Sprache ausdrücken lassen. Eine solche philosophische Interpretation ist zu begrüßen, denn mehr noch als die Relativitätstheorie von Raum und Zeit hat die Quantentheorie der Materie unsere herkömmlichen Vorstellungen der klassischen Physik erschüttert. Als PLANCK die Quantelung der Strahlungsenergie und EINSTEIN die «Nadelform» der Lichtstrahlung entdeckt und sodann BOHR die Anwendbarkeit der Quantenmethode auf die Atomstruktur erkannt hatte, begann nach dem Ersten Weltkrieg die Mathematisierung der Quantentheorie durch die grundlegenden Arbeiten von DE BROGLIE, HEISENBERG, SCHRÖDINGER und DIRAC. Die physikalische Deutung der erhaltenen Resultate zwang zur Einführung von Prinzipien, welche den bisherigen Rahmen der exakten Naturwissenschaften sprengten. Der Autor versucht mit den Hilfsmitteln der wissenschaftlichen Philosophie und der symbolischen Logik zu formulieren, worin die Neuartigkeit der logischen Form der Quantenmechanik besteht, und warum sie sich in Widerspruch zu allen traditionellen Begriffen von Erkenntnis und Wirklichkeit setzt. Das Ziel des Werkes, mit welchem die Reihe der «Grundlehren der exakten Wissenschaften» eröffnet wird, ist die Klärung der Begriffe, deren sich die moderne Quantenmechanik bedient.

Im ersten Teil des Buches werden die allgemeinen Gedankengänge, auf denen die Quantentheorie beruht, und ihre philosophische Interpretation dargestellt. Der zweite Teil gibt eine kurzgefaßte, für den Nichtspezialisten bestimmte Einführung in die mathematischen Methoden der Quantenmechanik. Im dritten Teil werden die philosophischen Interpretationen der Quantenphysik in strenger Form behandelt. Der Autor baut dabei eine «dreiwertige Logik» auf. Die von der Gattin des Verfassers ausgearbeitete Übersetzung aus dem Englischen ist durch einen Nachtrag bereichert worden, der auf eine Diskussion mit Prof. W. PAULI Bezug nimmt. H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER und Dr. H. FORSTER zeichnen in dieser Rubrik mit «C. S.» bzw. «H. F.»)

Analytische Chemie / Chimie analytique

543.7 ... *Schnellerkennung von Leichtmetallegierungen.* M. NIESSNER, Arch. Metallkde. **3**, 305—6 (1949). Die einfachsten chemischen Verfahren zur schnellen Unterscheidung von Leichtmetallegierungen sind die Tropfen- oder Tüpfelproben, die durch die Farbe des Reaktionsproduktes ein bestimmtes Legierungselement erkennen lassen, wenn dem aufgetropften Lösungsmittel (Lauge oder Säure) ein bestimmtes Reagens auf dem Metall oder auf Filterpapier zugegeben wird. Es gibt bereits eine Reihe solcher bewährter Schnellverfahren. Ein physikalisch-chemisches Verfahren beruht auf der Messung der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes, das aus der zu prüfenden Legierung und einem Kupfer- oder Kohlestab und Ammoniumchlorid als Elektrolyt gebildet wird. Die mit Millivoltmeter gemessene Spannung ist für eine bestimmte Legierung innerhalb enger Grenzen konstant. Die Legierungen Al-Mg (niederer Mg-Gehalt), Al-Mg-Si und Rein-Al können aber mit diesem Verfahren nicht unterschieden werden; sie müssen getüpfelt werden. E. KOCHERHANS

543.9 ... *Auswertung der Bakterizidie.* Chem. News **27**, 3888 (1949). — In einer redaktionellen Mitteilung wird auf ein neues von A. J. SALLE entwickeltes Verfahren aufmerksam gemacht. Dieses beruht auf der Beobachtung des Wachstums von Herzgewebe 13 Tage alter Hühnerembryonen und zugleich von Bakterien unter dem Einfluß der zu prüfenden Substanzen. Das Gewebe wird während 10 Minuten dem Einfluß der Substanz ausgesetzt und der erhaltene Effekt mit dem Bakterienversuch verglichen. Es wird ein Index erhalten aus dem Verhältnis der Konzentration des Keimgiftes, die gerade noch genügt, um das Gewebe zu töten, zur höchsten Verdünnung, die genügt, um während der gleichen Periode die Bakterien abzutöten. Die Methode soll es erlauben, die Konzentration von bakteriziden Substanzen zu bestimmen, die nötig ist, um Bakterien auf lebendem Gewebe zu zerstören. Die 10 Minuten Expositionszeit soll der vermutlich maximalen Einwirkungszeit der Substanz auf lebendem Gewebe oder der Schleimhaut entsprechen. Die Versuche erfolgten an Jod, Merthiolat, Mercurochrom und neueren Antibiotika. H. F.

545. ... *Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts in Aluminiumknetlegierungen.* A. J. SWAIN, J. Inst. Metals **75**, 863—8 (1949). — Bei Blech aus Al-Mg_7-Legierung besteht eine quantitative Beziehung zwischen dem Volumen der beim Eintauchen der Probe in eine Bichromatschmelze (10 Minuten bei 580 °C) gebildeten Hohlstellen und dem durch Heißextraktion im Vakuum ermittelten H_2-Gehalt. Der Betrag der Hohlstellenbildung kann aus der Änderung des spezifischen Gewichts ermittelt werden. Die Genauigkeit dieser H_2-Bestimmung wird mit ± 0,1 cm^3/100 g Metall angegeben. Das Verfahren ist möglicherweise auch übertragbar auf andere Al-Knetlegierungen außer Al-Mg, nicht aber auf Al-Gußlegierungen, wo anscheinend die dem Verfahren zugrunde liegende Proportionalität nicht besteht. A. KOLLER

545.82 .. *Die Analyse von Mischungen der Stereoisomere von Hexachlorcyclohexan vermittels der Infrarotspektroskopie.* L. W. MARRISON, J. Soc. Chem. Ind. **68**, 192—5 (1949). — Die chemische Untersuchung von Hexachlorcyclohexan in bezug auf dessen Isomere stößt auf große Schwierigkeiten. Der Verfasser arbeitete ein auf der Infrarotspektroskopie fußendes Verfahren aus, das erlaubt, in sehr kurzer Zeit und mit annehmbarer Genauigkeit etwa 400 Proben von rohem Hexachlorcyclohexan im Monat auf die vier Hauptisomere und sieben Nebenprodukte (Heptachlorcyclohexan, Octachlorcyclohexan, p-Dichlorbenzol und ε-Hexachlorcyclohexan) zu untersuchen. H. F.

545.84... *Anorganische chromatographische Adsorption.* L. SACCONI, Gazz. Chim. Ital. **78**, 583—91 (1948). *Die Pufferwirkung aktiver Aluminiumoxydoberflächen,* desgl. **79**, 141—52 (1949). *Einfluß der Ionenhydratation auf die chromatographische Adsorption. Chromatographie von Kobaltiaken,* desgl. **79**, 152—64 (1949). — In den vorliegenden Arbeiten werden Versuche mitgeteilt, die es ermöglichen sollen, ein allgemeines Analysenschema aufzustellen. Der Verfasser schließt aus seinen Untersuchungen, daß die Adsorption von Kationen an Al_2O_3 hauptsächlich von der Pufferwirkung an dessen Oberfläche abhängt, durch welche der *p*H anorganischer Lösungen bis nahe an den Neutralpunkt erhöht wird. Je größer die Hydratation von Kobaltiaken, um so stärker werden sie an Al_2O_3 adsorbiert.
H. F.

545.84... *Papierchromatographie der Edelmetalle.* M. LEDERER, Nature **162**, 776—7 (1948); Ref. Chem. Abstr. 3743 (1949). *Die Papierchromatographie anorganischer Anionen,* Australian J. Sci. **11**, 174 (1949); Ref. Chem. Abstr. 6883 (1949). *Trennung der Anionen der Chloridgruppe durch Verteilungschromatographie auf Papier,* Science **110**, 115—6 (1949); Ref. Chem. Abstr. 8972 (1949). — In der ersten der drei Arbeiten zeigt der Verfasser, wie man durch Auflösen in Königswasser, Verdünnen, Auftropfen auf ein Filterpapier und Entwickeln mit salzsäurehaltigem Butanol Au, Pt, Pd, Cu und Ag trennen kann. In der zweiten Arbeit wird ein Verfahren zur Trennung der Halogenide von den meisten anderen Ionen, der Nitrite von Bromaten, Jodaten und Perjodaten, der meisten einwertigen Anionen aus Mischungen mit mehrwertigen Anionen auf Filterpapier mit ammoniakalischem Butanol mitgeteilt. In der dritten Veröffentlichung wird ein neues Verfahren zum papierchromatographischen Nachweis von Cl-, Br-, J- und CNS-Ionen in ammoniakalischem Butanol angegeben. Dieses hält die Halogenide in ionisiertem Zustande, was ihre Absorption auf dem Filterpapier verhindert. Durch Besprühen mit $Fe(NO_3)_3$ und H_2O_2 erhält man für CNS' einen roten und für J' einen blauen Fleck. Weiteres Besprühen mit $AgNO_3$ entfärbt die Flecken und fällt die vier Anionen. Nach dem Waschen des Papiers mit HNO_3 dil. und Begasen mit H_2S entsteht bei Cl ein brauner Fleck (R_f 0,10—0,11) und bei Br ebenso ein brauner Fleck (R_f 0,15—0,18), wobei R_f das Verhältnis der durch das Ion zu der durch die Flüssigkeit durchwanderten Strecke bedeutet. Zur Identifizierung genügen 0,1 mg der Halogenide.
W. C. PATTENDEN, J. F. KEFFORD, E. R. R. / H. F.

Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale

66.01... *Literaturberichte über Grundoperationen.* Ind. Eng. Chem. **42**, 13—76 (1950). — Fortsetzung der letztjährigen Fortschrittsberichte (Chimia **3**, 91, 1949) über die physikalischen Verfahren der chemischen Industrie.
C. S.

66.093... *Verwendung von aktiviertem Bauxit für Dehydrierungsreaktionen in der organischen Chemie.* H. HEINEMANN et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 2928—31 (1949). — Für die Entwässerung wie auch für die unter Wasserabspaltung verlaufenden Kondensationsreaktionen in der organischen Chemie kann in vielen Fällen mit Vorteil an Stelle von aktivierter Tonerde oder ähnlicher Hilfsmittel auch aktivierter Bauxit verwendet werden, so z. B. zur Herstellung von absolutem Alkohol, Gewinnung von Aldehyden, Kondensation von Aceton zu Mesithylen, Herstellung von Aminen, Estern usw.
A. KOLLER

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

In den beiden abgelaufenen Monaten erreichte die Gesamtausfuhr chemischer Erzeugnisse folgende Wertbeträge:

Warengruppe	*Februar 1950* Exportwerte in	*März 1950* 1000 Fr.
a) Apotheker- und Drogeriewaren Parfümerien	19 074	18 820
b) Chemikalien*	5 817	6 359
c) Farbwaren	17 965	18 949
d) Technische Fette, Öle usw.	1 240	998
Total	44 096	45 126
zum Vergleich 1949	42 077	42 271

* ohne Zollpositionen 1084—7

Auf dem Gebiete der Außenhandelspolitik sind seit unserer letzten Berichterstattung verschiedene Vereinbarungen mit zum Teil wichtigen Abnehmerländern zustande gekommen. In bezug auf Großbritannien und das Sterlinggebiet ist es nach langen und teilweise schwierigen Verhandlungen gelungen, ein neues Abkommen abzuschließen, welches den Waren- und Zahlungsverkehr für ein weiteres Jahr, beginnend am 1. März 1950, regelt. Wie üblich umfaßt die Vereinbarung den allgemeinen Zahlungsverkehr mit dem gesamten Sterlinggebiet. In bezug auf den Warenverkehr dagegen wurde im einzelnen nur über die Positionen verhandelt, welche Großbritannien betreffen, während auf diesem Gebiet den andern Ländern des Sterlingblocks weitgehende Autonomie zukommt. Es stellt sich somit erneut die immer wieder schwierige Frage der Eingliederung der Begehren einzelner Sterlingländer in das in London gesamthaft vereinbarte zahlungsmäßige Totalvolumen. Bei diesem ließ sich leider eine beträchtliche Kürzung gegenüber dem Vorjahr nicht umgehen.

Als erstes Sterlinggebiet hat Indien in Bern Verhandlungen über den Warenverkehr geführt. In einer ersten Phase ließ sich eine Einigung in dem Sinne erzielen, daß die für die einzelnen Zweige der schweizerischen Exportindustrie vorgesehenen Mengen in Totalzahlen fixiert wurden. Der für die Chemie in Aussicht genommene Betrag entspricht annähernd dem im vergangenen Jahr erreichten Exportvolumen. Die Aufteilung innerhalb der einzelnen Warengruppen soll auf indischen Wunsch in einer zweiten Verhandlungsphase in New Dehli vorgenommen werden. Es ist möglich, daß sich an diese Verhandlungen mit Indien ähnliche mit Australien und allenfalls weiteren Ländern des Pfundgebietes anschließen.

Im Warenverkehr mit Großbritannien tritt an die Stelle der bisherigen von britischer Seite vorgenommenen Zweiteilung zwischen wichtigen und unwichtigen Waren eine Dreigliederung. Bei den sogenannten «Essentials» richten sich die Kontingente nach einer britischen Wunschliste, welche an chemischen Erzeugnissen pharmazeutische Roh- und Hilfsstoffe, synthetische Riechstoffe und Aromen, Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte, sowie Textilhilfsmittel umfaßt. Bei den «Less essentials» besteht insofern eine besondere Situation, als die Liste lauter Produkte um-

faßt, die auf der britischen Freiliste figurieren und somit an sich unbeschränkt zur Einfuhr zugelassen sind. Da aber die Zahlungsmittel auf britischer Seite nicht ausreichen, mußten auch für diese Warengruppe (an chemischen Erzeugnissen umfaßt sie lediglich die pharmazeutischen Spezialitäten) Begrenzungen vorgesehen werden. Unter den «Non essentials», deren Ausfuhr im Rahmen der vorgesehenen Beträge von der Schweiz verwaltet wird, figurieren an chemischen Produkten nochmals — und zwar als Zusatz zur «Essentials»-Liste — pharmazeutische Roh- und Hilfsstoffe und synthetische Riechstoffe und Aromen, ferner Leim und Gelatine. Während bei einzelnen die chemische Industrie interessierenden Positionen Kürzungen sich nicht vermeiden ließen, gelang es bei andern, im Vorjahr besonders stark beanspruchten Warengruppen einige bescheidene Erhöhungen durchzusetzen.

Der schweizerische Waren- und Zahlungsverkehr mit Ägypten war in der letzten Zeit durch den ständigen Übergang von einem Provisorium in das andere gekennzeichnet, und die immer wieder wechselnden Formalitäten bedeuteten für die Aufrechterhaltung eines normalen Exportverkehrs eine ganz bedeutende Erschwerung. Die im März abgeschlossenen neuen Vereinbarungen sehen nun wieder erstmals eine Regelung vor, die ab 1. April für ein Jahr Geltung haben soll. An Stelle der bisherigen, immer wieder ändernden Maßnahmen zur Verbilligung der ägyptischen Baumwolle wird nun eine Lösung darin gesucht, daß der Kurs für die Umrechnung der den schweizerischen Exporteuren zufallenden ägyptischen Pfund freigegeben wird. Kommt dieser Freikurs, wie angenommen wird, unter die offizielle Parität zu liegen, so entsteht dadurch ein Anreiz für den Export ägyptischer Ware nach der Schweiz, womit sich das gegenseitige Handelsvolumen vergrößern ließe. Dieses neue System, das auf den Großteil der chemischen Exportartikel Anwendung findet, wird sich zuerst einspielen müssen. Die kurze seit seiner Inkraftsetzung verstrichene Zeitspanne erlaubt noch kein schlüssiges Urteil über seine Auswirkungen.

Das Ergebnis der soeben mit Dänemark abgeschlossenen Verhandlungen ist ganz allgemein und für die chemische Industrie insbesondere wenig erfreulich. Solange der strenge Ausgleich zwischen Einfuhr und Ausfuhr eingehalten werden muß, sind die schweizerischen Exportmöglichkeiten ausschließlich durch unsere Aufnahmefähigkeit für dänische Produkte bestimmt, unter denen die landwirtschaftlichen Artikel an erster Stelle stehen. Die reichlichere Versorgung durch die schweizerische Landwirtschaft, wie das Auftreten neuer Lieferanten aus dem Ausland haben einen wesentlichen Rückgang der landwirtschaftlichen Importe aus Dänemark zur Folge gehabt, der sich notwendigerweise auf die schweizerischen Ausfuhrmöglichkeiten auswirkt. Daß die chemischen Positionen eine überdurchschnittliche Kürzung hinnehmen mußten, ist bei der steigenden Bedeutung, die der dänische Absatzmarkt in den letzten Jahren gewonnen hatte, ganz besonders bedauerlich.

Ebenfalls im Zeichen der Kürzungen steht das Ergebnis der Verhandlungen mit Jugoslawien, bei welchen es darum ging, das Abkommen von 1948 der heutigen Situation anzupassen. Diese ist leider derart, daß das vor drei Jahren vorgesehene Austauschvolumen drastisch um nahezu zwei Drittel gekürzt werden mußte. Es liegt auf der Hand, daß unter solchen Voraussetzungen die künftige Entwicklung unserer Exporte nur pessimistisch beurteilt werden kann, was auch daraus hervorgeht, daß vorläufig lediglich 5 % der ursprünglichen schweizerischen Ausfuhrkontingente freigegeben werden konnten.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

1. Galvanische Metallüberzüge

United Chromium, Incorporated, New York (USA):

HP 260 089 (5. 3. 45). Herstellung von Chromüberzügen mit einem Netzwerk aus Rissen durch Niederschlagen von Chrom aus einem Chromsäure und Sulfationen in einem Gewichtsverhältnis von 50—150 CrO_3: 1 SO_4 enthaltenden Elektrolyten bei einer Temperatur zwischen 48 und 71 °C und Ätzen des erhaltenen Niederschlages zwecks Bildung des Rißnetzes.

HP 262 807 (25. 8. 45). Herstellung von Chromüberzügen mit einem Netzwerk aus Rissen. Der unterhalb 71 °C aus einem Chromsäure und Sulfationen enthaltenden Elektrolyten gewonnene Chromüberzug wird vor dem zur Bildung des Rißnetzes dienenden Ätzen auf eine Temperatur zwischen 93 und 538 °C erhitzt. Die Wärmebehandlung vor dem Ätzen bewirkt normalerweise eine Reduktion der Größe der Feldflächen im Rißnetz.

The Mond Nickel Company Limited, London:

HP 263 666 (18. 6. 46). Vernicklungsverfahren, bei welchem eine aus mehreren Teilen gebildete Anode Anwendung findet. Diejenigen Teile der Anode, die sich nicht auflösen sollen (Stromzuführungsleiter, Anodenbehälter, Schweißnähte usw.), werden aus einer 8—30 % Chrom enthaltenden Nickel- oder Kobaltlegierung hergestellt.

2. Anodisches Oxydieren und Polieren von Metallen

Jean Frasch, Nanterre (Frankreich):

HP 259 827 (16. 7. 46). Verfahren zur galvanischen Bildung von Schutzschichten auf Magnesiumgegenständen durch Anwendung eines Bades, das neben Chrom und Sauerstoff enthaltenden Anionen (Chromat- oder Bichromationen) Kationen solcher Metalle enthält, die in Wasser lösliche Bichromate und in Wasser unlösliche Hydroxyde bilden (Aluminium, Zink, Cerium).

Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris:

HP 260 588 (28. 11. 46). Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von Aluminiumgegenständen mittels eines Wechselstromes, dem ein Gleichstrom überlagert wird. Dadurch kann eine gleichmäßige Färbung der Oxydschicht erreicht werden.

Léa-Léontine-Marie Chamagne née Bonnet, Paris:

HP 261 378 (21. 11. 46). Verfahren zum elektrolytischen Polieren von Metallgegenständen. Die Tendenz zur Erhöhung der Badspannung (und damit Abweichung von der günstigsten Polierspannung) während der elektrolytischen Behandlung wird durch Vergrößerung der Anodenfläche (eventuell mittels Eintauchens einer Hilfsanode oder durch tieferes Eintauchen des Metallgegenstandes) kompensiert. W. Tschudi

(Schluß folgt)

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 6 1950 PAG. 127—150

Übersicht über die gebräuchlichen Vitaminbestimmungsmethoden[1]

Von O. Wiss

Physiologisch-chemisches Institut der Universität, Schweizerisches Vitamininstitut, Basel

Die Entwicklung der Vitaminlehre beginnt mit der Erforschung der Ausfallserscheinungen und deren Behebung; über die Natur der Substanzen, auf deren Fehlen die Mangelerscheinungen zurückzuführen sind, ist anfänglich wenig bekannt. Im Zusammenhang mit den Fortschritten der organischen Chemie, vor allem durch den Ausbau der Isolierungsmethoden, erfolgen dann aber bald Strukturaufklärung und Synthese der einzelnen Vitamine. In neuerer Zeit hat die Vitaminforschung großen Auftrieb erfahren durch die Erforschung des Stoffwechsels der Mikroorganismen; eine ganze Reihe neuer, auch für das Tier wirksamer Vitamine ist so aufgefunden worden.

Auch die Vitaminbestimmungsmethoden sind von dieser Entwicklung abhängig. Anfänglich ist man fast ausschließlich auf die langwierige biologische Auswertung am Tier angewiesen. Die chemische Erforschung der Vitamine ermöglicht später die Ausarbeitung einer großen Anzahl von chemischen Bestimmungsmethoden. Schließlich hat sich auch durch die mikrobiologische Arbeitsrichtung eine vollständig neue Vitaminbestimmungsmethodik entwickeln lassen.

In den folgenden Ausführungen soll ein kurzer Überblick über die heute gebräuchlichen Vitaminbestimmungsmethoden gegeben werden. Es ist wohl verständlich, daß es sich bei der großen Anzahl von Möglichkeiten nur um eine Auswahl handeln kann, die sich auf diejenigen Methoden beschränken soll, welche sich im Laufe der Jahre an unserem Institut bei der Kontrolle von Lebensmitteln, Heilmitteln und Futtermitteln als besonders geeignet erwiesen haben.

I. Biologische Methoden

Einleitend wurde festgestellt, daß die Entwicklung der Vitaminbestimmungsmethoden in engem Zusammenhang steht mit der Vitaminforschung im allgemeinen. Dies gilt in besonderem Maße für die biologischen Vitaminbestimmungen im Tierversuch. Lunin, ein Mitarbeiter Bunges am physiologisch-chemischen Institut in Basel, hat im Jahre 1881 in Ernährungsversuchen festgestellt, daß Mäuse, welchen Kohlehydrat, Fett, Eiweiß, Salze und Milch verabreicht wurde, lange Zeit überlebten, während solche, denen anstelle der Milch deren Asche verfüttert wurde, in relativ kurzer Zeit zugrunde gingen. Er hat daraus geschlossen, daß neben den bisher bekannten Nahrungsbestandteilen: Kohlehydrat, Fett, Eiweiß und Salze, noch andere Stoffe vorhanden sein müssen, welche für die Ernährung unentbehrlich sind. Er schreibt ausdrücklich: «Diesen Stoffen nachzuspüren und ihre Bedeutung für die Ernährung zu erforschen, wäre eine Untersuchung von hohem Interesse.» Merkwürdigerweise wurden die Versuche von Lunin nicht fortgesetzt und sind deshalb frühzeitig in Vergessenheit geraten. Die Erforschung der Vitamine ist später zuerst von ganz anderen Voraussetzungen aus weitergeführt worden. Ohne auf die einzelnen Entwicklungsstufen weiter einzugehen, sei nur erwähnt, daß vor allem die Erforschung der Beriberi, zuerst am Mensch, später an der Taube, zu ähnlichen Ansichten geführt hat, wie sie schon viel früher von Lunin ausgesprochen worden sind. Erst im Jahre 1906 hat Hopkins die Luninschen Versuche wieder aufgenommen; er hat sich später vor allem auch um die quantitativen Verhältnisse gekümmert und festgestellt, daß diese Stoffe, die in sehr kleiner Menge wirksam sind, auf katalytischem Wege das Wachstum stimulieren müssen. Er hat deshalb wohl als erster die Wirkungsweise dieser Substanzen eindeutig umschrieben.

Lange bevor die Natur der Stoffe bekannt war, bestand das Bedürfnis der quantitativen Bestimmung. Vor der Besprechung der einzelnen Methoden sollen kurz einige wichtige allgemeine Voraussetzungen erwähnt werden. Voraussetzung für eine biologische Bestimmung sind geeignete Laboratoriumstiere, bei denen sich leicht Mangelerscheinungen hervorrufen lassen. Für diesen Zweck hat sich mit wenigen Ausnahmen die weiße Ratte als geeignet erwiesen. Eine weitere Voraussetzung ist das Vorhandensein eines sogenannten Grundfutters, das alle für das Leben notwendigen Stoffe, mit Ausnahme des zu bestimmenden Vitamins, in möglichst natürlicher und optimaler Form enthält, so daß die Behebung der Mangelerscheinungen vollständig dem zu bestimmenden Vitamin zugeschrieben werden kann. Die Bestimmung kann in Form des prophylaktischen oder des kurativen Testes erfolgen, wobei

[1] Nach einem Vortrag, gehalten vor der Berner Chemischen und Naturforschenden Gesellschaft am 8. Dezember 1949 in Bern.

im prophylaktischen Test einer Anzahl von Tieren von vorneherein abgestufte, bekannte Mengen des zu untersuchenden Vitamins in Form von Standardsubstanz, die gegenwärtig vom «National Institute of Medical Research» in London bezogen werden kann, und der zu testenden Substanz verabreicht werden und wobei festgestellt wird, in welchem Grade die verschiedenen Dosen das Eintreten von Mangelerscheinungen verhindern können. Bei der kurativen Methode wird bei allen Tieren ein Mangel erzeugt und dann durch Zugabe von Standarddosen und der zu bestimmenden Substanz der Heilungseffekt beurteilt.

Günstig liegen die Verhältnisse für die Vitamin-A-Bestimmung. Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung des Grundfutters.

Tab. 1

Grundfutter-Vitamin-A-Versuch:	
Casein (Wander, vitaminfrei, extrahiert)	18 %
Stärke (Manioka, Reis- oder Maisstärke)	54 %
Kokosfett	13 %
Salzgemisch Mc. Collum	5 %
Trockenhefe	10 %
Vigantol . . . . pro 300 g Fett	0,1 cm³
Cholinhydrochlorid einmal wöchentlich .	20 mg

Wird jungen Ratten im Alter von etwa dreißig Tagen ausschließlich dieses Futter verabreicht, so stellen sich nach einigen Wochen Ausfallssymptome ein, die sich in erster Linie in einer Beeinträchtigung

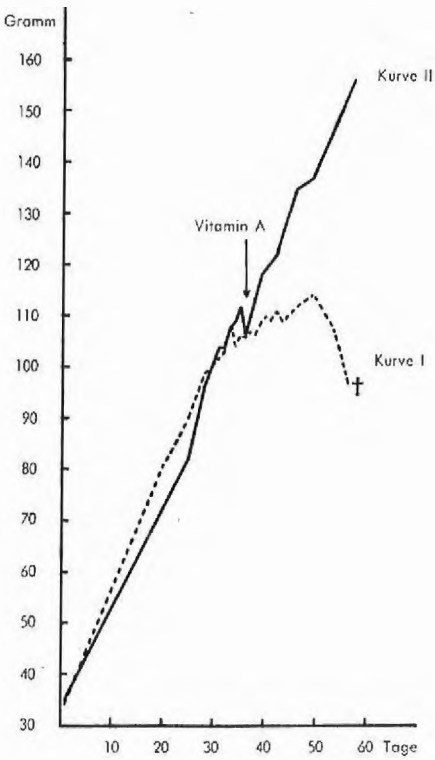


Abb. 1

des Wachstums äußern. Wesentlich ist die Tatsache, daß Mangelerscheinungen erst nach etwa vier Wochen auftreten, was darauf zurückzuführen ist, daß Vitamin A in der Leber gespeichert werden kann.

In Abb. 1 sind Wachstumskurven zweier Mangeltiere zu sehen. Aus der Kurve I ist ersichtlich, daß bei fortgesetzter Mangelnahrung das Tier sehr bald zugrunde geht, während, wie die II. Kurve zeigt, nach Zugabe einer angemessenen Vitamin-A-Menge (3,5 Einheiten pro Tag und Tier) das Wachstum sich wieder vollständig normalisiert. Bei der Durchführung der Vitamin-A-Bestimmung ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß Vitamin-A-Mangel nach erfolgtem Wachstumsstillstand eine akute Schädigung verursacht. Es muß deshalb sofort mit der Zufütterung begonnen werden, da sonst die Tiere so geschädigt sind, daß auch nach Zufütterung von Vitamin A keine Normalisierung des Wachstums zustandekommt. Eine weitere Erschwerung des Versuches ist dem Umstand zuzuschreiben, daß Tiere in der Mangelperiode sehr leicht Erkrankungen der Respirationsorgane anheimfallen. Die Wartung der Tiere bedarf deshalb ganz besonderer Sorgfalt. Sie müssen vor allem vor Unterkühlung geschützt werden, das heißt, die Raumtemperatur darf 24 °C nie unterschreiten. Im allgemeinen wird zur Auswertung die kurative Methode angewendet, wobei Standarddosen im Bereich von 1,5– 3,5 Einheiten einen gut abgestuften Wachstumseffekt ergeben.

Neben der Beeinträchtigung des Wachstums kann die sogenannte Kolpokeratose, ein Symtom, das ebenfalls bei Vitamin-A-Mangel auftritt, zur Auswertung herangezogen werden. Bei der weiblichen geschlechtsreifen Ratte wird von den zyklischen Veränderungen auch die Scheidenschleimhaut betroffen und zwar so, daß im Ruhezustand im Scheidenabstrich im wesentlichen Leukozyten und wenig Zellen sich nachweisen lassen. Im Stadium des Oestrus findet eine Keratinisierung der Scheidenschleimhaut statt, so daß im Ausstrich sogenannte verhornte Epithelschollen zu sehen sind. Diese zyklischen Veränderungen folgen sich in kurzen Zeitabständen. Der gesamte Zyklus benötigt einen Zeitraum von ungefähr fünf Tagen. Vitamin-A-Mangel äußert sich neben der Beeinflussung des Wachstums ganz allgemein in einer gestörten Epithelentwicklung. Das führt zur sogenannten Xerophthalmie, d. h. zu einer Schädigung des Hornhautepithels. Das hat bei der Ratte jedoch auch eine Störung der Entwicklung der Scheidenschleimhaut zur Folge, so daß im Ausstrich von Vitamin-A-Mangelratten während der Mangelperiode immer Schollen zu beobachten sind, während das bei den normalen Tieren nur während des Oestrus der Fall ist. Man kann diese Erscheinung in folgender Weise zur Auswertung heranziehen:

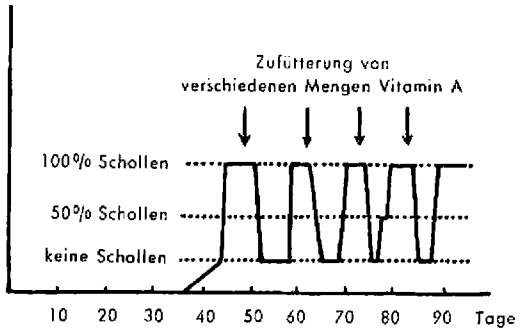


Abb. 2

Kastrierte weibliche Ratten, die somit keine zyklischen Veränderungen mehr durchmachen, werden solange vitamin-A-frei ernährt, bis auf Grund des Vitamin-A-Mangels das Schollenstadium zustande kommt. Zufuhr einer einmaligen Dose von Vitamin A hat eine Normalisierung zur Folge, die um so länger anhält, je größer die verabreichte Vitaminmenge ist. Die Anzahl der normalen Tage kann als Maß der Vitaminwirkung dienen. Beide Methoden, sowohl der kurative Wachstumstest als auch der Kolpokeratosetest sind als Testmethoden geeignet.

Auch für die Vitamin-D-Bestimmung stehen geeignete biologische Bestimmungsmethoden zur Verfügung. Ein Vitamin-D-Mangel hat bekanntlich, wie zuerst von MELLANBY festgestellt worden ist, eine Störung des Knochenwachstums zur Folge, die auf eine mangelnde Verkalkung zurückzuführen ist. Neben dem Vitamin-D-Mangel ist das Calcium—Phosphor-Verhältnis für das Zustandekommen der Rachitis von Bedeutung. Das zeigt sich vor allem sehr deutlich bei der experimentellen Rachitis der Ratte. Sie kommt nämlich nur dann zustande, wenn das Verhältnis Calcium zu Phosphor der Nahrungsbestandteile mindestens drei zu eins beträgt. Bei geringerem Calciumgehalt ist es bei Verabreichung einer vollständig vitamin-D-freien Nahrung nicht möglich, eine Rachitis zu erzeugen; oft ist sogar eine Erhöhung des Calcium—Phosphor-Verhältnisses bis auf zehn zu eins notwendig. Aber nicht allein das Calcium—Phosphor-Verhältnis ist maßgebend, auch der absolute Gehalt an Phosphor darf ein gewisses Maß nicht übersteigen. Ein prozentualer Gehalt in der Nahrung von über 0,5 % kann das Zustandekommen einer experimentellen Rachitis auch bei noch so hoher Calciumzufuhr verunmöglichen. Diese Verhältnisse müssen auch bei der Verabreichung des zu untersuchenden Materials berücksichtigt werden, d. h. es darf durch die Zufuhr der zu untersuchenden Substanz dieses Verhältnis nicht wesentlich geändert werden. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß Vitamin D durch Bestrahlung mit Ultraviolett *in vivo* synthetisiert werden kann, so daß die Tiere während der ganzen Versuchsperiode im Dunkeln gehalten werden müssen. Nach Verabreichung einer vitamin-D-freien Nahrung von folgender Zusammensetzung treten die Mangelerscheinungen im allgemeinen schon nach vierzehn Tagen auf, wenn etwa fünf Wochen alte Tiere für den Versuch verwendet werden.

Tab. 2

Grundfutter-Vitamin-D-Versuch:	
Kochsalz jodiert	1 %
Calciumcarbonat	4,5 %
	(evtl. 6 %)
Gluten	15 %
Maismehl (Vitamin-A-Quelle)	33 %
Weizen gemahlen (Vitamin-B-Quelle)	31 %
Gelatine	15 %
Wasser	120 cm³

Der Krankheitszustand läßt sich am einfachsten durch röntgenologische Kontrolle der Epiphysenfuge beurteilen. Besonders geeignet ist die Epiphysenfuge unmittelbar unter dem Kniegelenk. Kleine Röntgenapparate, wie sie von Zahnärzten benützt werden, genügen den Anforderungen.

In Abb. 3 sind verschiedene Heilungsgrade dargestellt, wobei das erste Bild den Heilungsgrad 1 = ausgeprägte Rachitis darstellt, während das letzte die Verhältnisse nach erfolgter vollständiger Heilung zeigt. Die Durchführung der Bestimmung kann auf prophylaktischem oder kurativem Wege erfolgen. Der kurativen Methode ist wegen ihrer größeren Genauigkeit der Vorzug zu geben. Es sind in diesem Falle allerdings zwei Aufnahmen pro Tier nötig, die erste nach zweiwöchiger Mangelperiode, die zweite nach einer Zufütterungsperiode von vierzehn Tagen. Die Auswertung erfolgt so, daß die verabreichten Dosen mit den durchschnittlichen Heilungsgraden in Beziehung gesetzt werden. Anstelle der Röntgenmethode kann der sogenannte Knochenlinientest oder der Knochenaschentest Anwendung finden. Beide Methoden sind langwieriger. In beiden Fällen muß der zu untersuchende Teil des Skelettes isoliert werden. Der Knochenaschentest hat den Vorteil, daß die Auswertung auf gravimetrischem Wege, d. h. objektiv, erfolgt.

Die biologischen Vitamin-D-Bestimmungen haben insofern in den letzten Jahren eine Erweiterung erfahren, als es sich als notwendig erwiesen hat, auf biologischem Wege Vitamin D_2 und D_3 zu unterscheiden. Vitamin D_2 ist das unnatürliche Vitamin, das durch Bestrahlung von Ergosterin dargestellt wird, während Vitamin D_3 in analoger Weise aus 7-Dehydrocholesterin gebildet wird und mit dem natürlicherweise im Lebertran vorkommenden Vitamin D identisch ist. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das Vitamin D_2, das auch heute noch zur Hauptsache zur Anreicherung verwendet wird, für die Behebung von Mangelerscheinungen bei

Vögeln weitgehend ungeeignet ist. Gegenüber Vitamin D_3 hat Vitamin D_2 beim Vogel eine etwa 20fach geringere Wirkung, während die Wirkung beim Säuger nach den gegenwärtigen Kenntnissen gleich ist. Die Differenzierung zwischen D_2 und D_3 kann dann wichtig werden, wenn es sich um die Beurteilung von Futtermitteln für Geflügel handelt. In diesem Falle muß die Auswertung an jungen Kückchen erfolgen. Sie wird ähnlich durchgeführt wie die Prüfung an der Ratte.

Im Gegensatz zu den erwähnten biologischen Methoden bietet die biologische Bestimmung des Vitamins C erhebliche Schwierigkeiten. Die Ratte ist als Versuchstier ungeeignet, weil sie von der Zufuhr von Vitamin C unabhängig ist, also offenbar diese Verbindung wie übrigens der Großteil der Säuger, synthetisieren kann. Man ist für die Bestimmung auf das Meerschweinchen angewiesen. Die Schutzdosis für das Meerschweinchen ist unverhältnismäßig hoch; sie beträgt etwa 0,5 mg pro Tag und Tier, so daß nur Substanzen geprüft werden können, die einen hohen Vitamin-C-Gehalt aufweisen. Weiter ist zu berücksichtigen, daß eine Anreicherung durch Extraktion im allgemeinen schwieriger ist, weil es sich um ein wasserlösliches Vitamin handelt. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Tatsache, daß es sich bei den Meerschweinchen um Herbivoren handelt. Die Zufuhr des zu untersuchenden Materials ist deshalb im allgemeinen viel schwieriger als bei der «allesfressenden» Ratte. Als Maß für die Wirksamkeit kann das Wachstum herangezogen werden. Es ist aber auch möglich, die Zahnwurzeln histologisch zu beurteilen. Schon sehr frühzeitig bilden sich bei Vitamin-C-Mangel typische Störungen in der Dentinbildung: unregelmäßige Anordnung der Dentinbildner, der sogenannten Odontoblasten, verminderte Dentinbildung, mangelnde Verkalkung des Prädentins. Analog zur Vitamin-D-Auswertung beurteilt man hier das histologische Bild und unterscheidet verschiedene Heilungsgrade.

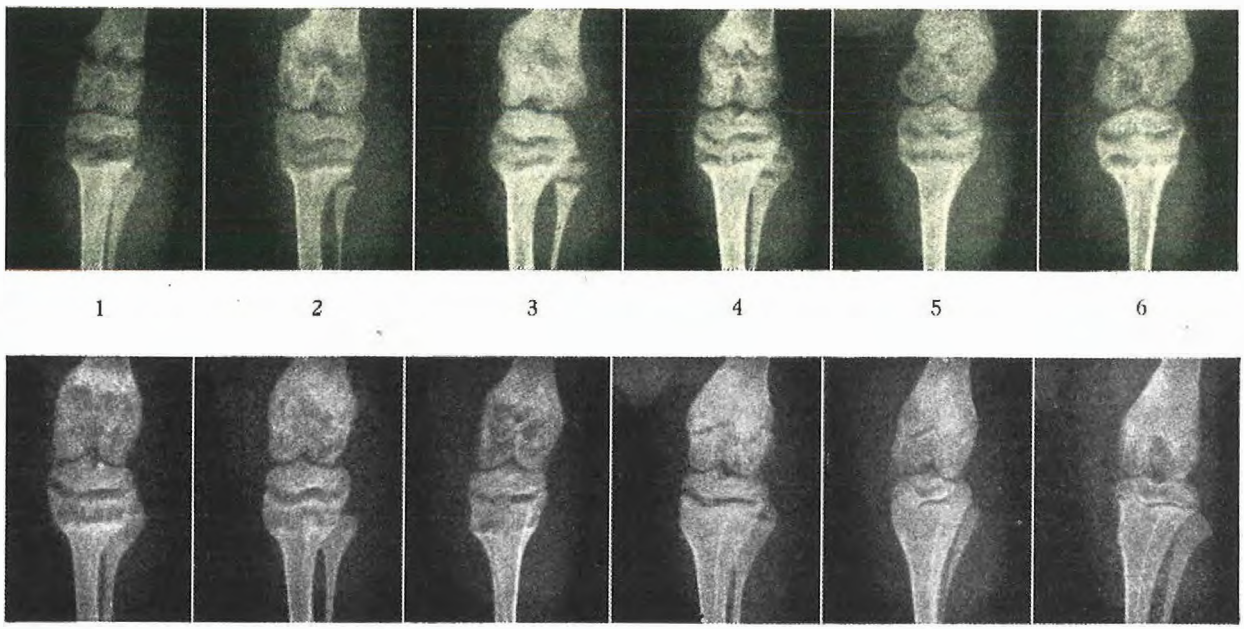


Abb. 3

Schwierigkeiten anderer Natur ergeben sich bei der biologischen Auswertung des B-Komplexes. Wie schon aus der Bezeichnung hervorgeht, handelt es sich um eine Gruppe von Substanzen, die häufig, wenigstens einige Vertreter von ihnen, in der Natur miteinander vergesellschaftet vorkommen. Eine wesentliche Voraussetzung für eine einwandfreie biologische Bestimmungsmethode ist aber das Vorhandensein eines Grundfutters, das weitgehend der natürlichen Futterzusammensetzung des betreffenden Versuchstieres entspricht und in dem nur gerade der zu bestimmende Stoff fehlt. Die Tatsache, daß eben diese Gruppe von Stoffen meistens miteinander vergesellschaftet ist und daß diese Stoffgruppe in den natürlichen Nahrungsstoffen sehr verbreitet ist, macht es schwierig, eine solche Grundfutterzusammensetzung zu finden. Meistens ist man gezwungen, weitgehend gereinigte Substanzen zu verabreichen. Vor allem ist es schwierig, das Futter hinsichtlich Vitamingehalt vollwertig zu gestalten. Die einzelnen bekannten Komponenten des Vitamin-B-Komplexes müssen in Form der reinen Vitamine dem Futter zugesetzt werden. Die Forschung der letzten Jahre zeigt jedoch eindrücklich, daß immer

wieder neue lebenswichtige Substanzen entdeckt werden. So gelingt es nicht, ein synthetisches Futter zu finden, das, wenn es auch alle bisher als lebenswichtig bekannten Stoffe enthält, die gleiche Wachstumswirkung hervorruft wie natürliches Futter. Es besteht deshalb immer die Möglichkeit, daß durch Zusatz des zu untersuchenden Substanzgemisches Stoffe zugeführt werden, die ein zusätzliches Wachstum hervorrufen, welches nicht auf die Anwesenheit des zu bestimmenden Vitamins zurückzuführen ist. Es ergibt sich deshalb die Notwendigkeit, für einzelne Vitamine spezifische Ausfallserscheinungen heranzuziehen und sich nicht ausschließlich auf die Wachstumswirkung zu beschränken. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Tatsache, daß zwischen einzelnen Vertretern des Vitamin-B-Komplexes und anderen Nahrungsbestandteilen interessante Wechselwirkungen bestehen, so daß entweder durch solche Stoffe die Ausfallserscheinungen verstärkt oder im Gegenteil aufgehoben werden. Es ist bekannt, daß beispielsweise ein Biotinmangel am Tier nur dann erzeugt werden kann, wenn gleichzeitig Eiereiweiß in großen Mengen verabreicht wird; nur unter diesen speziellen Ernährungsbedingungen ist eine biologische Auswertung möglich. Anderseits weiß man neuerdings, daß interessante Stoffwechselbeziehungen zwischen dem Tryptophan und der Nicotinsäure bestehen, indem diese Aminosäure die Nicotinsäure im Ernährungsversuch ersetzen kann. Zudem beeinflussen auch noch andere Aminosäuren die Mangelerscheinungen. Sie können besonders durch Glykokoll, Alanin, Arginin und Cystin intensiviert werden. Enge Beziehungen bestehen auch zwischen B_6- und Nicotinsäuremangel. So wurde kürzlich gefunden, daß der Nicotinsäurestoffwechsel bei B_6-Mangel gestört ist. — Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die biologische Auswertung der einzelnen Vertreter des Vitamin-B-Komplexes am Tier besonders problematisch ist und auch besondere Vorsichtsmaßnahmen erfordert. Praktische Bedeutung besitzt eigentlich nur noch die Vitamin-B_1-Bestimmung. Zweckmäßig wird die sogenannte Bradykardie-Methode verwendet. Sie beruht darauf, daß durch B_1-Mangel, und zwar schon sehr frühzeitig, die Pulsfrequenz herabgesetzt wird und daß nach Zufuhr einer einmaligen Dose des Vitamins eine Normalisierung zustande kommt, die um so länger dauert, je größer die Menge des verabreichten Vitamins ist. Die Zeitdauer der Normalisierung kann als Maß für die Vitaminwirkung herangezogen werden.

Größere Bedeutung als die biologische Auswertung der übrigen Vertreter des Vitamin-B-Komplexes hat die biologische Vitamin-K-Bestimmung. Vitamin K ist für den normalen Ablauf der Blutgerinnung notwendig. Die Erzeugung des Vitamin-K-Mangels stößt aber auf Schwierigkeiten, weil der Großteil der Tiere von der Zufuhr unabhängig ist, da die Synthese durch die Darmflora im allgemeinen für den Bedarf genügt. Bei Kücken gelingt es leicht, Mangelerscheinungen hervorzurufen. Diese äußern sich in vermehrter Blutungsneigung. Die Messung der Prothrombinzeit, die im Mangelstadium stark verlängert ist und nach Zufuhr von Vitamin K wieder auf die Norm zurückgeführt wird, ermöglicht eine quantitative Auswertung.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Vitamin E an der weiblichen Ratte bestimmt werden kann. Lang dauernder Vitamin-E-Mangel hat einen habituellen Abort zur Folge. Es wird experimentell diejenige Dose ermittelt, die eben noch bewirkt, daß ein normales Junges zur Welt gebracht werden kann.

Ein wesentliches Problem bei allen biologischen Bestimmungen ist die Auswertung der Ergebnisse. Relativ einfach gestaltet sich die Errechnung des Mittelwertes.

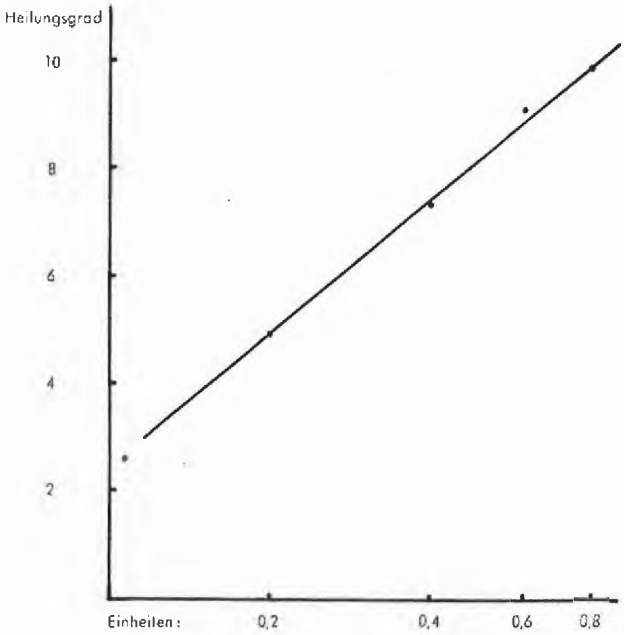


Abb. 4

So werden beispielsweise 4 verschiedenen Gruppen von je 10 Tieren während der Versuchsperiode je 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 Einheiten Vitamin D pro Tag verfüttert und nach Abschluß des Versuches der mittlere Heilungsgrad bestimmt. In einem Koordinatensystem wird auf der Ordinate der Heilungsgrad, auf der Abszisse die dazugehörige Dose in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Unter diesen Bedingungen ergibt sich im allgemeinen eine lineare Abhängigkeit. Das zu untersuchende Präparat wird in zwei Dosen verabreicht, die so gewählt sein müssen, daß der zugehörige Heilungsgrad auf die Standardkurve fällt. Durch Vergleich mit der Standardkurve können die Mittelwerte der beiden

Dosen ohne weiteres abgelesen werden. Damit ist jedoch nichts ausgesagt über die Genauigkeit der erhaltenen Werte. Wegen der Kompliziertheit und Langwierigkeit der Methode ist es auch nicht möglich, durch mehrfache Wiederholung des Versuches die Fehlerbreite zu ermitteln. Neuerdings sind aber statistische Methoden ausgearbeitet worden, die eine Berechnung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse ermöglichen. Die Zuverlässigkeit ist abhängig von der Anzahl der Tiere, der Schwankung der Einzelwerte innerhalb der gleichen Gruppe, der Steilheit der Standardkurve, der Tatsache, ob Männchen oder Weibchen für den Versnch verwendet worden sind. Da in den ersten Lebenswochen die Wachstumstendenz der männlichen Tiere ungefähr doppelt so groß ist wie diejenige der weiblichen, ist für dieselbe Genauigkeit des Ergebnisses die doppelte Anzahl von Weibchen notwendig. Wir verwenden die sogenannte Zweipunktmethode, wobei 4 Gruppen von Tieren je zwei Standard- und zwei Präparatdosen verabreicht werden. Es kann sich hier nicht darum handeln, auf die langwierigen Berechnungen einzugehen. Es soll nur am Beispiel gezeigt werden, wie bei der Vitamin-A-Auswertung die zuverlässigen Grenzeu liegen. Tab. 3 zeigt die Versuchsanordnung und die Wachstumswirkung der verschiedenen Präparat- und Standarddosen an 40 Tieren.

Tab. 3

	Standarddosen		Präparatdosen	
	1,5 E	2,5 E	1,5 E*	2,5 E*
	17	32	33	46
	32	42	30	48
	22	35	34	17
	19	18	25	33
	28	29	34	37
	22	41	25	31
	27	34	39	54
	44	52	36	42
	17	33	21	38
	27	43	39	49
Summe . . .	S_1 255	S_2 359	S_3 316	S_4 395
Mittelwert . .	d_1 25,5	d_2 35,9	d_3 31,6	d_4 39,5

* Auf Grund der Angabe errechnete Werte

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Grenzwerte sagen aus, daß bei einem P von 0,05, d. h. bei einer Wahrscheinlichkeit von 95 %, der tatsächliche Wert innerhalb der angegebenen Grenzen liegt.

Tab. 4

Angabe:	200000 Einheiten Vitamin A pro g
Gefundener Mittelwert:	262000 Einheiten Vitamin A pro g
Oberer Grenzwert:	363000 Einheiten Vitamin A pro g
Unterer Grenzwert:	192400 Einheiten Vitamin A pro g

II. Chemische Bestimmungsmethoden

In den dreißiger Jahren hat die chemische Erforschung der Vitamine großen Aufschwung erfahreu. Sie beginnt mit der Isolierung des Vitamins B_1 im Jahre 1926 durch JANSEN, dann erfolgt, vor allem durch Arbeiten von WINDAUS, KARRER, KUHN, WARBURG, REICHSTEIN und anderer, Isolierung und Konstitutionsaufklärung und zum Teil Synthese der Vitamin A, B_1, B_2, C und D. An die Entdeckung der in neuerer Zeit aufgefundenen Vitamine, wie beispielsweise Vitamin E, Vitamin K, Biotin, Folsäure usw., schließt sich die chemische Charakterisierung unmittelbar an.

Relativ frühzeitig wurde versucht, das Vitamin A auf chemischem Wege zu bestimmen, schon bevor die chemische Konstitution dieser Substanz genau bekannt war. Diese Bestimmung, die von CARR und PRICE angegeben worden ist und sich bis heute bewährt hat, beruht auf der Reaktion mit Antimontrichlorid, wobei sich ein blauer Farbstoff bildet, der allerdings sehr bald wieder spontan zersetzt wird. Neben dem Vitamin A reagieren in ähnlicher Weise andere Derivate des Jonons, so vor allem auch die Carotine. Vitamin A kann auch auf spektrographischem Wege bestimmt werden. Die Substanz zeigt im ultravioletten Bereich bei 3280 Å ein typisches intensives Absorptionsmaximum ($E^{1\%}_{1\,cm} = 2100$). Die Methode wird vor allem verwendet für Vitamin-A-Gehaltsbestimmungen im Lebertran, wobei im allgemeinen eine alkoholische 1prozentige Lösung verwendet wird. Die gefundene Extinktion multipliziert mit dem Umrechnungsfaktor von 1900 ergibt die Anzahl Einheiten pro Gramm des untersuchten Materials.

Vitamin B_1 wird zur chemischen Bestimmung nach JANSEN durch Oxydation in alkalischer Lösung in Thiochrom übergeführt. Thiochrom ist eine intensiv fluoreszierende Substanz, so daß schon kleine Mengen auf fluorometrischem Wege bestimmt werden können. Als weitere Möglichkeit der Vitamin-B_1-Bestimmung sei die zuerst von KINNERSLEY und PETERS verwendete Farbreaktion mit Diazobeuzolsulfosäure erwähnt.

Das Vitamin B_2 ist ohne Vorbehandlung zur fluorometrischen Bestimmung geeignet. Es besteht auch die Möglichkeit, nach R. KUHN die Substanz durch Belichten in alkalischer Lösung in Lumiflavin überzuführen. Dadurch wird die Bestimmung spezifischer gestaltet.

Unter den Vertretern des B-Komplexes eignet sich noch vor allem die Nicotinsäure bzw. das Amid der Nicotinsäure zur chemischen Bestimmung. Die freie Nicotinsäure oder das Nicotinsäureamid nach erfolgter Hydrolyse reagiert mit Bromcyan und ergibt mit aromatischen Aminen wie beispielsweise p-Methylaminophenolsulfat, Anilin oder Amino-

acetophenon gelb gefärbte Verbindungen. Solche Bestimmungen sind von BANDIER und HALD, MELNICK und FIELD, WANG und KODICEK und anderen ausgearbeitet worden.

Auch für weitere Vertreter des B-Komplexes sind noch Bestimmungen entwickelt worden, die aber im wesentlichen nur für Reinsubstanzen in Frage kommen.

Für die Vitamin-C-Bestimmung wird im allgemeinen die Reaktion mit Dichlorphenol-indophenol nach TILLMANS verwendet, die darauf beruht, daß die Ascorbinsäure stark reduzierende Eigenschaften aufweist, so daß durch Hydrierung des Dichlorphenol-indophenols eine Entfärbung zustande kommt. Meistens wird das Vitamin C auf Grund dieser Reaktion titrimetrisch bestimmt. Man kann jedoch auch auf kolorimetrischem Wege zum Ziele kommen. Eine weitere Methode wurde von ROE und OESTERLING angegeben. Ascorbinsäure wird mit Dinitrophenylhydrazin zur Reaktion gebracht und das entstandene Hydrazon kolorimetrisch bestimmt.

Auch für das Vitamin D sind chemische Bestimmungsmethoden vorgeschlagen worden. BRUCKMANN verwendet Antimontrichlorid als Reagens. Es entsteht in diesem Falle im Gegensatz zur Vitamin-A-Bestimmung ein gelber Farbstoff. Nach SCHALTEGGER wird Vitamin D mit Perchlorsäure behandelt und durch Zusatz verschiedener aromatischer Aldehyde in gefärbte Carbeniumsalze übergeführt. Weitere Methoden beruhen auf der Aufnahme des Absorptionsspektrums. Das Vitamin D zeigt bei 2650 Å ein charakteristisches Absorptionsoptimum. Es muß aber hervorgehoben werden, daß die Anwendung sowohl der chemischen als auch der spektrographischen Vitamin-D-Bestimmungsmethoden praktisch auf die Reinsubstanzen beschränkt ist.

Aus der Reihe der chemischen Vitamin-E-Bestimmungen soll die von KOFLER angegebene Methode hervorgehoben werden, wobei das Tocopherol durch Behandlung mit Salpetersäure in Tocopherolrot übergeführt wird, das mit Ortho-phenylendiamin ein fluoreszierendes Phenazinderivat ergibt. Weitere Methoden stammen von KARRER, EMMERIE, FURTER und MEYER und anderen.

Gewisse Bedeutung kommt noch der chemischen Bestimmung des Naphtochinons zu, das häufig als Vitamin-K-Ersatz verwendet wird. Das natürlich vorkommende Vitamin K enthält außer der Naphtochinon-Komponente den Phytyl-Rest. Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, daß das Naphtochinon eine größere biologische Wirksamkeit besitzt als die natürlich vorkommende Substanz. Durch Behandlung von Naphtochinon in alkalischer Lösung mit Cystein entsteht nach SCUDI und BUHS ein gelber Farbstoff.

III. Mikrobiologische Methoden

Die Fortschritte in der Erforschung des Bakterienstoffwechsels haben sich auf die Entwicklung der Vitaminforschung außerordentlich günstig ausgewirkt. Diese neue Arbeitsrichtung hat einerseits die Auffindung neuer Vitamine, anderseits aber auch eine vollständig neuartige Methodik der Vitaminbestimmung ermöglicht. Ursprünglich interessierte den Bakteriologen der Nahrungsbedarf der verschiedenen Bakterien nur insofern, als er Nährböden benötigte, welche die Züchtung von pathogenen Organismen erlaubten. WILDIER hat sich dann aber eingehend für die Wachstumsbedingungen der Hefe interessiert und festgestellt, daß neben den bisher bekannten Nahrungsbestandteilen ein Stoff notwendig ist, den er als «Bios» bezeichnete. Die Weiterentwicklung dieses Problems hat gezeigt, daß es sich nicht um einen einheitlichen Stoff, sondern um ein Stoffgemisch handelt. So wurde von WILLIAMS festgestellt, daß Vitamin B_1 das Hefewachstum zu stimulieren vermag. Dieser Feststellung kommt ganz besondere Bedeutung zu, weil dadurch bewiesen war, daß ein für den tierischen Organismus notwendiges Vitamin in analoger Weise von den Mikroorganismen benötigt wird. Die weitere Forschung des Stoffwechsels der Mikroorganismen hat dann zur überraschenden Erkenntnis geführt, daß ihr Bedarf an Vitaminen in vielen Fällen weitgehend demjenigen des tierischen Organismus entspricht. So müssen vor allem die Vitamine des B-Komplexes dem Tiere und einer Reihe von Mikroorganismen von außen zugeführt werden. Diese Erscheinung hat neben der Auffindung neuer Vitamine die Möglichkeit gegeben, einzelne Vitamine auf mikrobiologischem Wege quantitativ zu bestimmen. Es ist das Verdienst von SCHOPFER, als erster gezeigt zu haben, daß ein solches Vorgehen möglich ist, indem er eine Vitamin-B_1-Bestimmung ausarbeitete auf Grund der wachstumsfördernden Wirkung auf den *Phycomyces blakesleeanus*. In der Folge, vor allem aber in den letzten Jahren, sind dann für jeden einzelnen Vertreter des Vitamin-B-Komplexes solche Bestimmungsmethoden angegeben worden. Als Testorganismen werden vor allem Milchsäurebakterienstämme verwendet. Für einzelne Fälle haben sich auch Mutanten von *Neurospora*-Arten als zweckmäßig erwiesen. Tab. 5 (S. 134) zeigt eine Zusammenstellung von Methoden, die wir für die Bestimmung der einzelnen Faktoren des Vitamin-B-Komplexes verwenden.

Zur einwandfreien Bestimmung müssen hinsichtlich des verwendeten Organismus einige wesentliche Voraussetzungen erfüllt sein. Der zur Bestimmung verwendete Stamm muß so beschaffen sein, daß der Anspruch auf die Nährbodenbestandteile auch bei längerer Züchtung unverändert bleibt. Es muß ein Nährboden vorliegen, der alle für das

Tab. 5

Vitamin	Stamm	Autoren
B_1	*Phycomyces blakesleeanus*	SCHOPFER
B_1	*Lactobacillus fermentum* 36	SARETT und CHELDELIN
B_2	*Lactobacillus casei*	SNELL und STRONG
PP	*Lactobacillus arabinosus*	SNELL und WRIGHT
B_6	*Neurospora sitophila* 299	STOKES und Mitarbeiter
Pantothensäure	*Lactobacillus arabinosus*	SKEGGS und WRIGHT
Biotin	*Lactobacillus arabinosus*	BARTON-WRIGHT
Folsäure	*Streptococcus lactis R*	CAPPS, HOBBS und FOX
p-Aminobenzoesäure	*Acetobacter suboxydans*	LANDY und DICKEN
Inosit	*Neurospora crassa* 37401 a	BEADLE
Cholin	*Neurospora crassa* 34486	HOROWITZ und BEADLE
B_{12}	*Lactobacillus leichmannii*	LEES und EMERY

Wachstum nötigen Stoffe mit Ausnahme des zu bestimmenden Vitamins in möglichst optimaler Konzentration enhält, so daß durch weitere Zusätze keine zusätzliche Wachstumsstimulierung möglich ist. In einem bestimmten Konzentrationsbereich müssen steigende Mengen des zu bestimmenden Vitamins einen gut abgestuften Wachstumseffekt hervorrufen, so daß die Ermittlung einer Standardkurve möglich ist. Im Prinzip entspricht die Versuchsanordnung derjenigen einer biologischen Auswertung am Tier, d. h. einer Anzahl von Parallelansätzen wird dieselbe Menge Nährlösung und einerseits steigende Dosen des zu bestimmenden Vitamins, anderseits die zu untersuchende Substanz in ungefähr gleich abgestufter Weise zugegeben. Alle Ansätze werden auf dasselbe Volumen gebracht, im Autoklaven sterilisiert und anschließend mit je einem Tropfen einer Reinkultur des Mikroorganismus geimpft. Nach Abschluß des Versuches, d. h. nach wenigen Tagen, wenn es sich um ein Milchsäurebakterium handelt, nach etwa zehn Tagen, wenn es sich um den *Phycomyces* handelt, wird das Wachstum in den Versuchsansätzen bestimmt. Das kann bei Milchsäurebakterien durch einfache Titration der gebildeten Milchsäure oder durch Bestimmung des Trübungswertes der Bakteriensuspension erfolgen. Wenn Pilze verwendet werden, wird das Trockengewicht des Myceliums bestimmt. Zur Illustration mag folgendes Beispiel dienen (Tab. 6).

Es handelt sich um die Nicotinsäurebestimmung mit Hilfe des *Lactobacillus arabinosus*. In der Tabelle sind angegeben die Standarddosen und die Dosen des zu untersuchenden Präparates, daneben die nach Abschluß des Versuches verbrauchte Lauge, die zur

Tab. 6

Standarddosen	Zu untersuchendes Präparat	Titrationswerte	Auswertung
Leerwert		0,85 cm³ n/10 NaOH	
0,05 γ PP		2,25 cm³	
0,10 γ		3,4 cm³	
0,15 γ		4,45 cm³	
0,20 γ		5,45 cm³	
0,25 γ		6,4 cm³	
	5,0 mg	3,05 cm³	0,086 γ PP
	7,5 mg	4,0 cm³	0,129 γ
	10,0 mg	4,9 cm³	0,173 γ

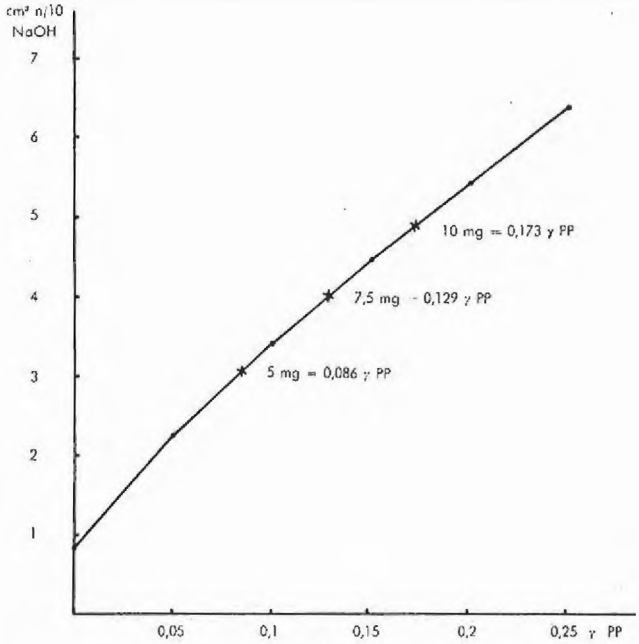


Abb. 5

Neutralisation der gebildeten Milchsäure nötig war. Zur Auswertung wird die Standardkurve aufgezeichnet und aus der Kurve der Gehalt der einzelnen Präparatdosen ermittelt. Für die Beurteilung der Zuverlässigkeit des Ergebnisses ist die Abweichung der erhaltenen Einzelwerte maßgebend. Sie sollten nicht mehr als ± 10 % voneinander abweichen.

IV. Beurteilung der verschiedenen Methoden

Wenn es sich darum handelt zu beurteilen, welche Bestimmungsmethode für den einzelnen Fall geeignet ist, so muß zum vorneherein einmal festgestellt werden, daß im allgemeinen die Bestimmung der Vitamine besondere Schwierigkeiten bereitet, vor allem wenn sie als Bestandteile kompliziert zusammengesetzter Stoffgemische vorliegen. Eine Reihe von besonderen Umständen ist dafür verantwortlich. Die Vitamine liegen im allgemeinen in sehr kleiner Konzentration vor, so daß nur sehr empfindliche Reaktionen für den Nachweis in Betracht

kommen. Das extreme Beispiel ist das Vitamin D. Als normale Tagesdosis für das Kind werden 400 Einheiten angegeben, d. h. in der Tagesdosis einer bestimmten Nahrung müssen nur 10 γ wirksames Vitamin vorhanden sein. Vitamine sind im allgemeinen kompliziert gebaute organische Verbindungen. Sie sind auf Grund ihrer physiologischen Funktionen als Wirkstoffe besonders reaktionsfähige Körper und deshalb der Gefahr der Zersetzung ausgesetzt. In vielen Fällen bestehen sehr enge Beziehungen zwischen Konstitution und Wirksamkeit, nämlich insofern als eine unbedeutende Abwandlung des Moleküls, beispielsweise Verlagerung einer Doppelbindung beim Vitamin A, oder Einführung einer Hydroxylgruppe, genügt, um die biologische Wirksamkeit vollständig aufzuheben. Es müssen deshalb an die Spezifität der Methoden, wenn es sich um chemische Bestimmungen handelt, ganz besonders hohe Anforderungen gestellt werden.

Zum Abschluß soll eine kurze Beurteilung der einzelnen Methoden versucht werden. Es kann sich allerdings nicht um ein abschließendes Urteil handeln, sondern es soll nur mitgeteilt werden, welche Methoden sich in unserem Institut für die Bestimmung der Vitamine in Heilmitteln, Lebensmitteln und Futtermitteln bewährt haben. Wir sind gezwungen, einzelne Vitaminbestimmungen in sehr verschiedenartig zusammengesetzten Substanzgemischen durchzuführen und bevorzugen deshalb jene Methoden, die einen möglichst allgemeinen Anwendungsbereich besitzen.

Bei der Bestimmung des Vitamins A ist zu unterscheiden, ob es als solches vorliegt oder ob das Provitamin bestimmt werden muß. Als natürliche Vitamin-A-Quelle kommt eigentlich nur der Lebertran in Frage. Für diesen Fall ist sowohl die CARR-PRICE-Reaktion als auch die spektrographische Methode anwendbar. Gewisse Vorsichtsmaßnahmen sind jedoch am Platze. Die CARR-PRICE-Reaktion ist nämlich nicht spezifisch für Vitamin A, sondern die Reaktion fällt auch mit unwirksamen Abbauprodukten oder andern ähnlich gebauten Substanzen positiv aus. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich durch die Tatsache, daß Trane Substanzen enthalten können, die einen hemmenden Einfluß auf die Reaktion ausüben. Die spektrographische Bestimmung gibt nur zuverlässige Werte, wenn der Verlauf der Absorptionskurve weitgehend demjenigen des reinen Vitamins A entspricht, was sehr häufig nicht der Fall ist. Dann kann unter Umständen die Verseifung zum Ziele führen. Es hat sich auch als zweckmäßig erwiesen, beide Bestimmungsmethoden an der gleichen Probe vorzunehmen. Übereinstimmung gibt einen hohen Grad von Zuverlässigkeit. Bei kompliziert zusammengesetzten Präparaten, wie beispielsweise Lebensmitteln und Futtermitteln, erhält man meistens mit der chemischen und der spektrographischen Methode keine befriedigenden Resultate. In solchen Fällen muß die biologische Methode herangezogen werden. Für den Nachweis von Provitamin in natürlichem Material ist die CARR-PRICE-Reaktion ungeeignet, denn neben den Provitaminen, die einen unveränderten β-Jononring enthalten müssen, geben auch andere biologisch unwirksame Carotinderivate Reaktionen. Die chromatographische Trennung in die einzelnen Komponenten kommt, da sie für analytische Zwecke zu kompliziert ist, meistens nicht in Frage. Es bleibt deshalb für die eindeutige Bestimmung der Provitamine in natürlichem Material nur die biologische Methode.

Beim Vitamin B_1 hat sowohl die chemische als auch die mikrobiologische und in geringerem Ausmaß die biologische Bestimmung Bedeutung. Die chemische Methode ist für einfache Fälle geeignet. Störend wirkt unter Umständen die Eigenfluoreszenz; durch Adsorption an Fullererde ist eine gewisse Verbesserung möglich, jedoch nur dann, wenn die Eigenfluoreszenz nicht sehr groß ist, d. h. nicht größer als die durch B_1 bedingte. Einen viel breiteren Anwendungsbereich besitzen die mikrobiologischen Methoden. Ihr Vorteil ist die große Empfindlichkeit. Für allgemeine Anwendung geben wir der *Phycomyces*-Methode nach SCHOPFER den Vorzug, obwohl sie langwieriger ist als die *Lactobacillus*-Methode, vor allem deswegen, weil bei Verwendung des *Lactobacillus* nur die nephelometrische Auswertung möglich ist und somit trübe und intensiv gefärbte Lösungen bei der Auswertung Schwierigkeiten bereiten. Es hat sich allerdings als notwendig erwiesen, den allgemein für den *Phycomyces*-Test verwendeten COONschen Nährboden zu modifizieren. Erst nach Zusatz eines B_1-freien Hefeextraktes und einer Peptonlösung erhält man im Standardversuch optimales Wachstum. Solange die Spezifitätsfragen bei mikrobiologischen Methoden nicht vollständig abgeklärt sind, kann es unter Umständen nötig sein, hin und wieder zu Kontrollzwecken auf die biologische B_1-Auswertung zurückzugreifen. Man kann aber auch oft zum Ziele kommen, indem man die chemisch erhaltenen Werte mit den mikrobiologischen vergleicht. Übereinstimmuug gibt in diesem Falle einen sehr hohen Grad der Zuverlässigkeit, weil die Fehlerquellen der chemischen und der mikrobiologischen Methode auf ganz anderen Gebieten liegen.

Für das Vitamin B_2 und die übrigen Vertreter des B-Komplexes sind die mikrobiologischen Bestimmungen die Methoden der Wahl. Für das B_2 ist in vielen Fällen noch die chemische Methode möglich. Wesentlich ist die Vorbehandlung, d. h. die Zerstörung anderer fluoreszierender Substanzen, die einen B_2-Gehalt vortäuschen könnten. Schwierigkeiten anderer Art ergeben sich für die Nicotin-

säurebestimmung. Im allgemeinen muß hier die chemische Methode weitgehend dem einzelnen Objekt angepaßt werden. Die chemischen Bestimmungen der übrigen Faktoren des B-Komplexes sind praktisch auf Reinsubstanzen beschränkt.

Die biologische C-Bestimmung hat den Nachteil der Unempfindlichkeit und Ungenauigkeit. Sie kommt nur in Frage, wenn aus speziellen Gründen die Prüfung der biologischen Wirksamkeit gewünscht wird. Die chemischen Vitamin-C-Bestimmungsmethoden haben allgemeine Anwendungsmöglichkeiten. Dabei bedeutet es ein großer Fortschritt, daß die ältere Methode unter Verwendung von Dichlorphenol-indophenol durch die von ROE/OESTERLING angegebenen Reaktion ergänzt worden ist. Der Vorteil dieser Methode liegt in der viel größeren Empfindlichkeit und in der Tatsache, daß Reduktone und Sulfhydrylkörper nicht mitbestimmt werden.

Beim Vitamin D liegen die Verhältnisse prinzipiell ähnlich wie beim Vitamin A. Es kommen chemische, spektrographische und biologische Methoden in Frage, doch muß hier ganz eindeutig der biologischen Bestimmung der Vorzug gegeben werden. Daß die chemische und die spektrographische Methode im allgemeinen nicht genügen, ist verschiedenen Umständen zuzuschreiben. Vitamin D ist bekanntlich in sehr geringer Konzentration wirksam. Die Tagesdosis enthält nur wenige γ, so daß die relative Unempfindlichkeit sowohl der chemischen als auch der spektrographischen Methode sich ungünstig auswirkt. Der Bedarf der Ratte ist hingegen gering. Es sind deshalb noch sehr kleine Konzentrationen der biologischen Bestimmung zugänglich. Auch hinsichtlich der Spezifität sind chemische und spektrographische Methode ungenügend, was um so mehr ins Gewicht fällt, als Material, das durch Bestrahlung angereichert worden ist, unwirksame Begleitsubstanzen enthalten kann, die ebenfalls eine positive Reaktion ergeben. Für einen einigermaßen allgemeinen Anwendungsbereich bleibt somit die biologische Bestimmung die Methode der Wahl. Wenn es sich darum handelt, zwischen Vitamin D_2 und D_3 zu unterscheiden, ist man auf alle Fälle auf den Tierversuch an Ratten und Kückchen angewiesen.

Die fluorometrische E-Bestimmung ist allgemein anwendbar. Die biologische Methode ist langwierig und ungenau.

Zur Beurteilung des Vitamin-K-Gehaltes ist man im wesentlichen noch auf die biologische Auswertung angewiesen. Wenn ein Präparat mit Methylnaphtochinon angereichert ist, können unter Umständen einfache chemische Methoden Verwendung finden.

Aus der gegebenen Zusammenstellung geht hervor, daß im Laufe der letzten Jahrzehnte in großer Anzahl einfache Vitaminbestimmungsmethoden entwickelt worden sind, welche in vielen Fällen die komplizierten langwierigen biologischen Auswertungen am Tier ersetzen können. Von den biologischen Bestimmungen sind noch die Vitamin-A- und vor allem auch die Vitamin-D-Bestimmung von großer Bedeutung, insbesondere wenn es sich darum handelt, diese Vitamine in kompliziert zusammengesetzten Stoffgemischen zu bestimmen.

Eine große Entwicklnng haben im Anschluß an die Strukturaufklärung und Synthese der Vitamine die chemischen Bestimmungsmethoden erfahren. Ihr Anwendungsbereich ist jedoch in vielen Fällen auf Reinsubstanzen oder Substanzgemische beschränkt, die das Vitamin in hoher Konzentration enthalten.

Die mikrobiologischen Methoden sind eine sehr willkommene Ergänzung der biologischen und chemischen Bestimmungsmethoden. Eine ganze Anzahl Faktoren des Vitamin-B-Komplexes lassen sich nur mit ihrer Hilfe mit annehmbarer Genauigkeit ermitteln.

Literatur

CHRISTIAN BOMSKOV, Methodik der Vitaminforschung. Georg Thieme Verlag, Leipzig 1935.

KATHARINE H. COWARD, The Biological Standardisation of the Vitamins. Baillière, Tindall and Cox, London 1938.

J. H. BURN, Biologische Auswertungsmethoden. Julius Springer Verlag, Berlin 1937.

FRITZ GSTIRNER, Chemisch-physikalische Vitamin-Bestimmungsmethoden. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1941.

The Association of Vitamin Chemists, Inc., Methods of Vitamin Assay. Interscience Publishers, Inc., New York 1947.

E. C. BARTON-WRIGHT, Practical Methods for the Microbiological Assay of the Vitamin B Complex and Essential Amino Acids. Ashe Laboratories, Ltd., London.

P. B. MÜLLER, Vitaminbestimmungen in Lebensmitteln mit chemischen Methoden. Mitt. Lebensm. Hyg. 40, 359 (1949).

Chemie-Ingenieur*

Einige Gedanken zum Thema

Von Dr. H. SCHENKEL, Neuewelt bei Basel

Der Wissenschafter ist der Sucher nach neuen Wegen, neuen Erkenntnissen. Er wird zu dieser Geisteshaltung erzogen. Der Ingenieur baut die neuen Wege aus zu Produktionsbahnen. Seine Schulung soll ihn zum Spezialisten des Ausbauens machen.

Betrachten wir die Entwicklung eines beliebigen Gebietes der Technik, so stellen wir fest, daß im Anfangsstadium auch die betriebstechnische Seite eines Problems dem Wissenschafter zum Ausbau überlassen bleibt. Sobald jedoch die Verfahrenstechnik einen gewissen Stand erreicht hat, braucht es zur Weiterentwicklung den Spezialisten des Ausbauens, den Ingenieur. Dies wird besonders einleuchtend demonstriert durch die Elektro- und Maschinenindustrie, welche mit dem Physiker allein, ohne Ingenieur, überhaupt nicht mehr denkbar wären. Ebenso hat die chemische Industrie der Vereinigten Staaten zum Chemie-Ingenieur greifen müssen, da sich dort die Verfahrenstechnik ungemein entwickelt hat. Die schweizerische chemische Industrie hat bis jetzt den Chemie-Ingenieur nicht benötigt, da sie mit einer primitiven Verfahrenstechnik auskommen konnte.

Sollen in der Schweiz Ingenieure der chemischen Technik ausgebildet werden? Im Artikel von Herrn Ingenieur J. BEGLINGER wird diese Frage mit Nein beantwortet. Es wird dort ausgeführt, die Ausbildung eines Spezialisten sei unnötig, wenn die Situation anderweitig, z. B. durch eine Dreierkombination von Chemiker, Physiker und Ingenieur, gemeistert werden könne. Die Praxis hat bis jetzt, wie oben gezeigt wurde, durchwegs anders entschieden, nämlich zugunsten des Spezialisten. Sie wird die Entscheidung auch in Zukunft so treffen, sobald sich diese Lösung als wirtschaftlich am günstigsten erweist. Es kann sich somit bei einer Diskussion über diesen Gegenstand nicht um die Frage handeln, ob es überhaupt am Platze sei, Chemie-Ingenieure auszubilden, sondern vielmehr um Fragen etwa folgender Art: Hätte die chemische Industrie der Schweiz im heutigen Zeitpunkt Verwendung für den Chemie-Ingenieur? Ist für die schweizerische chemische Industrie eine Entwicklung vorauszusehen, eventuell zu planen, welche solche Spezialisten benötigt? Ist es nicht für die Schweiz von größter wirtschaftlicher Wichtigkeit, neben dem international anerkannten Chemiker den hochqualifizierten Spezialisten der chemischen Technik heranzubilden?

Wenn diese Fragen mit Ja zu beantworten sind, dann ist auch die Ausbildung des Chemie-Ingenieurs geboten, gleichgültig, welchen Titel er nun dereinst auch erhalten möge.

* Siehe auch Chimia **3**, 293 (1949), und **4**, 6 (1950).

Chronique Chronik Cronaca

Universität und Staat

Wir geben im folgenden den Schlußteil der Rede, die Rektor Prof. Dr. P. KARRER anläßlich der 117. Stiftungsfeier der Universität Zürich am 29. April 1950 gehalten hat, wieder.

«Die Beziehungen des Staates zu seinen Hochschulen bergen Probleme, die von beiden Seiten viel Vertrauen und Takt erfordern. Es ist menschlich verständlich, daß der Staat die Hochschulen, die er unterhält, auch regieren will, und es ist andererseits eine aus der Geschichte des Geisteslebens der Völker erwiesene Tatsache, daß für den wissenschaftlichen Fortschritt nichts lähmender wirkt als der Zwang. Unsere kantonalen Universitäten haben bisher trotz der lawinenartig anwachsenden Organisation und Reglementierung des öffentlichen Lebens solchen Zwang nur in relativ unwichtigen Dingen zu fühlen bekommen, vor allem ist die Lehrfreiheit dank der Einsicht des Volkes und seiner Behörden voll erhalten geblieben. Unser Volk muß zu dieser Einsicht beglückwünscht werden, denn die Freiheit der Lehre und der Forschung dienen ihm selbst am besten.

Was soll aber die Hochschule heute tun, um ihren Dank den Mitbürgern in konkreter Weise auszudrücken? FLEXNER sagt in seinem Buch ‚Universities and National Life': ‚Die Universitäten sollen dem Volk nicht geben, was das Volk wünscht, sondern was es braucht.' Was brauchen die Völker heute?

Die unvergleichlichen technischen Fortschritte auf allen Gebieten, die das letzte halbe Jahrhundert brachte, diese Fortschritte, welche die Kontinente durch Eisenbahnen, Flugzeug, drahtlose Telegraphie und Radio verbanden und die Welt klein machten, diese Fortschritte, die die äußeren Lebensbedingungen der Menschen in ungeahnter Weise hoben — sie alle haben die Welt wohl reicher, aber nicht glücklicher werden lassen. Solche technische Entdeckungen und Erfindungen werden auch in Zukunft von den Hochschulen ausgehen, denn sie sind die Begleiter und Nutznießer der naturwissenschaftlichen Forschungen; sie sind es, was das Volk ‚wünscht'. Aber sind sie auch jenes, was das Volk ‚braucht'? Was das Volk, was der Staat heute in erster Linie braucht, das ist m. E. das Wiedererwachen der Ehrfurcht vor der Natur, vor der Schöpfung, die Ehrfurcht vor dem menschlichen

Individuum, die Ehrfurcht vor dem Recht. Diese Ehrfurcht ist unserer Generation weitgehend verlorengegangen. Die Hochschulen sollten sie durch tausend Stimmen verkünden. Es gibt keine Wissenschaft, die nicht die Möglichkeit böte, die Ehrfurcht vor der Schöpfung und den Geschöpfen zu wecken, denn der Weg dazu ist die selbstlose, nur der Wahrheit dienende Forschung. Die Universität hat für die Wahrheit einzustehen, auch wenn sie deswegen verfolgt wird.

Eine Rede, die der Rektor der Universität Edinburgh, Viscount HALDANE, 1907 vor den Studenten jener Hochschule hielt, führt den Titel: ‚The dedicated life', das geweihte Leben. Das Leben, von dem Lord HALDANE hier spricht, ist dasjenige der Universität, dasjenige der Dozenten und Studenten. Dieses Leben muß, wenn Zweck und Sinn der Hochschule verwirklicht werden sollen, selbstlose Hingabe an das eine Ziel sein: die Erforschung der Wahrheit. Das gilt für die Studenten ebenso wie für die Professoren. Dabei tut es nichts zur Sache, daß wir uns der Wahrheit immer nur nähern, sie aber niemals voll besitzen können. Wer diesem selbstlosen Streben sein Leben weiht, sei er Meister oder Schüler, wird auch eine andere Einstellung zu den Widerwärtigkeiten und Nöten des Lebens gewinnen. Zank und Hader der Menschen werden ihm weniger wichtig erscheinen, als sie von der Welt eingeschätzt werden, und er wird aus der Ehrfurcht, die ihm seine Forschungen für alles Bestehende aufzwangen, Duldsamkeit und Versöhnlichkeit für die Mitmenschen schöpfen. Daraus wird auch der Staat seinen Nutzen ziehen, der daher allen Grund hat, die selbstlose, nach objektiver Wahrheit strebende Arbeit seiner Hochschulen zu fördern und zu stützen.

An dem Echo, das aus seinen Universitäten zurückhallt, erkennt man die Stimme und die geistige Haltung eines Volkes.»

Akademische Grade

Die International Association of University Professors and Lectures (I.A.U.P.L.) beschäftigt sich schon seit mehreren Jahren mit dem dornenvollen Gebiet der Wertung akademischer Grade. Es mag von außen gesehen vielleicht etwas steril erscheinen, über die Ranghöhe der einzelnen Universitätsdiplome sich allzulange den Kopf zu zerbrechen. Es darf aber nicht vergessen werden, daß die steigende Bedeutung intellektueller Berufe in aller Welt, die zunehmende wissenschaftliche Ausbildung in sämtlichen Zweigen des Wirtschaftslebens und die Notwendigkeiten des internationalen Austausches dringend ein sorgfältiges Studium dieser Frage der Äquivalenzen verlangen. Jedes Land hat ein vitales Interesse daran, daß die auf seinen Universitäten ausgebildete Jugend in den kommenden Jahren den Weg in die Welt hinaus offen findet. An dieser Aufgabe arbeiten die Universitätslehrer, die sich um die Feststellung der Äquivalenzen bemühen. Wir können in diesem kurzen Bericht unmöglich dieses vielseitige Problem eingehender beleuchten, es liegt dem Berichterstatter vielmehr daran, das Gefühl für die Notwendigkeit dieser Arbeit wach zu halten, die gar nicht so weltfremd ist, wie das in der Öffentlichkeit manchmal bei dem Worte «akademisch» gern geglaubt wird. Die umfangreichen Vorarbeiten sind von Prof. R. C. MCLEAN (Großbritannien) in hervorragender Weise geleistet worden. Sie sollen weitergeführt werden, um dem kommenden Kongreß einen ausgereiften Bericht vorlegen zu können.

(Aus dem Bericht von Prof. Dr. A. PORTMANN über den 4. Kongreß der Internationalen Vereinigung der Hochschuldozenten vom 18. bis 23. April 1949 in der Schweiz, Schweiz. Hochschulzeitung Heft 6, 1949).

Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich

Die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich hielt vor einiger Zeit ihre Jahresversammlung ab, an der das Kuratorium eine große Reihe von Publikationen und Berichten über Arbeiten, die mit Hilfe der Stiftung durchgeführt worden sind, entgegennehmen konnte. Den eingereichten Subventionsgesuchen für Forschungen auf den Gebieten der verschiedensten Universitätsdisziplinen im Gesamtbetrag von rund Fr. 60 000.— konnte in fast vollem Umfang entsprochen werden. Der Gesamtbetrag aller von der Stiftung in den 35 Jahren ihres Bestehens bewilligten Subventionen hat nunmehr die Summe von einer Million Franken überschritten.

Ehrung

Prof. Dr. P. NIGGLI, Ordinarius für Mineralogie an der ETH und an der Universität Zürich, wurde von der «Société Française de Minéralogie et de Cristallographie» zum Ehrenmitglied ernannt.

Ernennungen und Kommissionen

Der Bundesrat hat den Privat-Dozenten Dr. P. PREISWERK für Experimentalphysik und Dr. H. WÄFFLER für Atomphysik den Titel eines Professors der ETH verliehen.

Der Bundesrat hat in die nachstehenden internationalen Kommissionen als Vertreter der Schweiz abgeordnet: a) Internationale Kommission für die Fischerei im Rhein: A. MATHEY-DORET, eidgenössischer Fischereiinspektor (Bern), als Kommissär; Dr. W. SCHMASSMANN, kantonaler Wasserwirtschaftsinspektor (Liestal), als Ersatzmann und Experte; b) Internationale Kommission für den Schutz des Rheines gegen Verunreinigung: Dr. phil. U. CORTI, Direktor der eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (Zürich), als Kommissär, F. BALDINGER, Bauingenieur, Leiter des kantonalen Amtes für Gewässerschutz (Aarau), als Ersatzmann und Experte.

Naturforschende Gesellschaft in Zürich

Die am 22. Mai abgehaltene Hauptversammlung der Naturforschenden Gesellschaft brachte außer den üblichen Vereinsgeschäften die turnusgemäße Teilerneuerung des Vorstandes.

Präsident für die nächste zweijährige Amtsdauer wurde Prof. Dr. H. SCHINZ, Vizepräsident Prof. Dr. W. SAXER.

E. HERZOG

Neue Kantonschemiker

Als neue Kantonschemiker werden an Stelle der in den Ruhestand tretenden Amtsvorgänger gewählt:

Dr. K. FÄSSLER, Zug, an Stelle von Dr. J. HUX (Amtsantritt: 1. Januar 1950); Dr. E. R. BURKARD, Solothurn, an Stelle von Dr. W. BISSEGGER (Amtsantritt: 1. März 1950); Dr. CL. MOSCA, Aargau, an Stelle von Dr. K. WISS (Amtsantritt: 1. April 1950).

Dr. FRITZ BRAUN †

Am 7. Mai starb in Wädenswil Dr. F. BRAUN im Alter von 60½ Jahren, der seit 1916 an der getränkechemischen Abteilung der Eidgenössischen Versuchsanstalt in Wädenswil tätig war. Dr. BRAUN war seiner großen Fachkenntnisse und hervorragenden Charaktereigenschaften wegen sehr geschätzt.

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

Generalversammlung 1950

30jähriges Verbandsjubiläum

Samstag, den 24. Juni

Chemiegebäude ETH, Universitätsstraße 6, Zürich

Geschäftliche Sitzung

Beginn punkt 9.30 Uhr

Traktanden

1. Protokoll der GV 1949
2. Bericht des Präsidenten
3. Bericht der Geschäftsstelle und der Stellenvermittlung
4. Chimia
5. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren
6. Budget und Jahresbeitrag
7. Statutenrevision
8. Wahlen: a) des Vorstandes
   b) von 8 Mitgliedern der Standeskommissionen
   c) der Rechnungsrevisoren
9. Bericht über die Umfrage
10. Verschiedenes

Vortrag

punkt 11.30 Uhr

Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID, ETH, Zürich: «Über alte und moderne Pigmente»

Anschließend Mittagessen und Seefahrt

Die Mitglieder des SChV erhalten die Abrechnung mit einer persönlichen Einladung zugestellt.

Assemblée générale de 1950

30e anniversaire de l'Association

Samedi, 24 juin

Chemiegebäude E.P.F., Universitätsstraße 6, Zurich

Séance administrative

à 9 h. 30 précises

Ordre du jour

1. Procès-verbal de l'Assemblée générale 1949
2. Rapport du Président
3. Rapport du Bureau et Service de Placement
4. Chimia
5. Rapport du Caissier et des Contrôleurs des comptes
6. Budget et Cotisation annuelle
7. Revision des Statuts
8. Elections: a) du Comité
   b) de 8 membres des commissions professionnelles
   c) des Contrôleurs des comptes
9. Rapport sur le Questionnaire
10. Divers

Conférence

à 11 h. 30 précises

Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID, ETH, Zürich: «Über alte und moderne Pigmente»

Après la conférence, dîner et excursion sur le lac

Les membres de l'A. S. C. recevront les comptes avec une invitation personnelle.

Bericht des Präsidenten über das Jahr 1949

Protokoll der Generalversammlung 1949. Das Protokoll wurde in Chimia Nr. 7 vom 15. Juli 1949 veröffentlicht. Schriftliche Einwände sind nicht erfolgt.

Geschäfte aus dem Vorjahr. Von der Generalversammlung 1949 übernahm der Vorstand drei Geschäfte: 1. Von den Herren Dr. AMMANN und Dr. SEEBACH wurde die Durchführung von wissenschaftlichen Tagungen zur Fortbildung des Chemikers angeregt. Hierauf wurden Schritte zur Abhaltung eines in Zürich durchzuführenden Kurses über Potentiometrie eingeleitet. Leider konnte der Kurs im Berichtsjahr noch nicht verwirklicht werden. 2. Auf Antrag von Herrn P.-D. Dr. BÜRGIN erklärte sich der Präsident bereit, wegen des im Entwurf vorliegenden Reglements für die Durchführung von höheren Fachprüfungen im Drogistengewerbe, das in bezug auf das Prüfungsfach Chemie viel zu weitgehende Anforderungen enthält, mit dem BIGA in Verbindung zu treten. Auf die Eingabe des Präsidenten wurde unser Verband vom BIGA zur Stellungnahme eingeladen. Die Angelegenheit ist noch pendent.

3. Die wichtigste Pendenz bestand in der von der Generalversammlung dem Vorstand übertragenen Kompetenz, je eine Spezialkommission von Hochschulchemikern bzw. Technikumschemikern zur Mitarbeit an den vorliegenden Entwürfen zur Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer zu berufen. Die schwierige Ausgangsbasis zur Schaffung dieser Kammer geht aus dem Bericht über die Generalversammlung 1949 hervor. Einerseits ist die erwartete Dachorganisation wissenschaftlicher und technischer Berufe, für die definitive Entwürfe vorlagen und der sich unser Verband anschließen wollte, nicht zustande gekommen. Andererseits befindet sich unser Verband in einer unklaren Situation, weil er von den im «Conseil de la Chimie Suisse» vereinigten chemischen Organisationen als reiner Berufsverband betrachtet wird und uns daher die Mitarbeit in diesem Verband schweizerischer chemischer Gesellschaften verunmöglicht ist, während verschiedene Anzeichen dafür sprechen, daß wir die Interessen sowohl der Hochschulchemiker als der Technikumschemiker nur ungenügend vertreten würden. Ein Bedürfnis nach einem Konkurrenzunternehmen zu den im «Conseil» vereinigten

Gesellschaften besteht nicht; was hingegen in der Schweiz fehlen dürfte, ist ein Berufsverband im engeren Sinne für Chemiker, der nicht nur die Standesinteressen vertritt, sondern auch die Fortbildung des Chemikers fördert. Letzterem Zweck dient unsere Verbandszeitschrift; eine bessere Wahrung der Standesinteressen als bisher soll durch die Schaffung der Chemiker-Kammer angestrebt werden. Eine weitere Schwierigkeit ergab sich aus dem Umstand, daß im SChV Hochschul- und Technikumschemiker bereits vereinigt sind und friedlich zusammenarbeiten, so daß eine Lösung gesucht werden mußte, die nicht zur Spaltung des Verbandes führt, aber auch die von den Hochschulen und den Techniken angestrebten Ausscheidungen ihrer Interessensphären und Bildungsziele nicht verwischt, sondern sie im Gegenteil klar herausstellt.

Die divergenten Interessen der beiden Berufsgruppen kamen bereits im Vorstand, wo Hochschulen und Techniken vertreten sind, deutlich zum Ausdruck. Ein Entwurf zur Schaffung einer Chemiker-Kammer konnte jedoch — entsprechend den demokratischen Prinzipien unseres Landes — nur befriedigen, wenn eine im Verband vertretene Minderheit (Technikumschemiker) durch eine Verbandsmehrheit (Hochschulchemiker) nicht beherrscht wird. Eine alle Teile befriedigende Lösung konnte leider im Berichtsjahr noch nicht ganz gefunden werden, wenn sich auch die verschiedenen Auffassungen bereits stark genähert haben. In dieser noch nicht völlig klaren Situation schien es unzweckmäßig, Spezialkommissionen zu berufen.

Gegenüber der Frage der Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer traten alle anderen Verbandsprobleme zurück, weshalb auch keine wichtigen Beschlüsse zu fassen waren.

Vorstand. Herr Dr. LANZ sah sich wegen der Verlegung seines Wohnsitzes ins Ausland bedauerlicherweise gezwungen, als Beisitzer zurückzutreten. Der Sekretär, Herr Dr. MOSER, stand wegen seiner außerordentlich starken beruflichen Beanspruchung dem Vorstand seit Mitte des Berichtsjahres nur noch in stark reduziertem Umfange zur Verfügung, weshalb eine Reihe von Sekretariatsgeschäften in die Geschäftsstelle des Verbandes übergeleitet werden mußten, um so mehr, als auch Frau VON KRAEWEL ins Ausland verreiste. Der Ausfall dieser beiden Kollegen mit großer Verbandserfahrung wirkte sich begreiflicherweise auf die Arbeit des Vorstandes, besonders in der Behandlung der Frage der Chemiker-Kammer, hemmend aus.

Sitzungen und Besprechungen. Der Vorstand hielt im Berichtsjahr eine einzige Sitzung, am 29. April, in Bern ab zur letzten Durchberatung der Traktanden für die Generalversammlung 1949; die übrigen Geschäfte gelangten auf dem Zirkularwege zur Behandlung. Am 7. Januar fand in Zürich eine Sitzung zwischen dem Präsidenten, dem Kassier und Herrn HEINZ SAUERLÄNDER zur Behandlung administrativer Fragen der Chimia statt. Der Präsident wohnte der Feier des 80. Geburtstages von Herrn Prof. Dr. FR. FICHTER, die von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 9. Juli veranstaltet worden war, bei, um dem Jubilar die in der Chimia erschienene Glückwunschadresse zu überreichen. Am 30. Oktober hielt die Schweizerische Chemische Gesellschaft in Basel eine außerordentliche Generalversammlung ab zur Beschlußfassung über die Erhöhung der Beiträge der ordentlichen Mitglieder (einschließlich Zustellung der Helv. Chim. Acta) von Fr. 25.— auf Fr. 35.— (unter Belassung des Beitrages für Studierende in der Schweiz auf der bisherigen Höhe von Fr. 25.—), für Mitglieder des Auslandes von Fr. 30.— auf Fr. 42.—. Die Versammlung stimmte diesem Antrag des Vorstandes einstimmig zu. Am 9. November hatte der Präsident in Basel eine Besprechung mit dem Präsidenten der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken wegen der projektierten Chemiker-Kammer.

Mitgliederbestand. Nach der Aufstellung des Kassiers, Herrn BURRI, verzeichnete der Verband am 31. Dezember 1949: 2 Ehrenmitglieder, 610 ordentliche Mitglieder, 170 Studentenmitglieder und 23 Firmenmitglieder, total 805, gegenüber 782 Ende 1948. Leider haben wir den Tod folgender Herren zu beklagen: Dr. G. LÜSCHER, Aarau, Dr. A. MYLIUS, Basel, und Dr. R. VIOLLIER, Basel.

Zeitschriftenfonds. Die Basler IG (Firmen Ciba, Sandoz und Geigy) überwies uns auch im Berichtsjahr einen Beitrag. Die Firma Sauerländer besorgte die Administration für den Verband wiederum kostenlos, obschon sie gegenüber dem Vorjahr vermehrte Arbeit verursachte, und steuerte damit indirekt an die Kosten der Zeitschrift bei. Der Schweizerische Chemiker-Verband ist diesen Firmen für ihre überaus wertvolle Unterstützung der Verbandszeitschrift zu großem Dank verpflichtet. Einzelheiten über die Rechnung der Chimia ergeben sich aus der Aufstellung des Kassiers, die den Mitgliedern zugestellt werden wird.

Beziehungen zu anderen Gesellschaften. Leider konnten wir einer Einladung zum 22e Congrès International de Chimie Industrielle in Barcelona keine Folge geben, hingegen hatte Herr Dr. MATILE, Visp, in Firma Lonza, die Freundlichkeit, auch unseren Verband in Barcelona zu vertreten.

Umfrage und Mitgliederwerbung. Die seit einiger Zeit immer mehr sich verschärfende Lage im Chemikerberuf, die Sorge um die Erhaltung der Arbeitsplätze und einer angemessenen Salärierung sowie die Placierung des Nachwuchses veranlaßten den Vorstand, eine von der akademischen Berufsberatung des Kantons Zürich gebotene Gelegenheit zu benützen, um durch eine Umfrage unter unseren Mitgliedern die Unterlagen für ein «Berufsbild des Schweizer Chemikers» zu erhalten. Diese Umfrage erstreckte sich über das Berichtsjahr hinaus, so daß erst im nächstjährigen Bericht auf das Ergebnis näher eingetreten werden kann. Gegen Ende 1949 wurde eine große Mitgliederwerbung eingeleitet, wobei uns die Firma Mosse-Annoncen AG., Zürich, durch ihren Prokuristen, Herrn SCHÜRMANN, wirksam unterstützte.

Korrespondenzen. Im Laufe von vier Jahren hat sich die Mitgliederzahl mehr als verdoppelt, und der Verband ist heute vom administrativen Standpunkt aus zu groß, um von einem nebenamtlichen Vorstand geleitet werden zu können, andererseits gestattet es unsere finanzielle Lage noch nicht, den Leiter der Geschäftsstelle ganz in unsern Dienst zu nehmen. Herr Rechtsanwalt DÜNKELBERG entlastete den Vorstand durch die Betreuung der Stellenvermittlung, durch seine gediegen abgefaßten Eingaben an Amtsstellen, die Mitarbeit bei der Rundfrage und der Mitgliederwerbung, vor allem aber durch die Ausarbeitung der verschiedenen Entwürfe für die Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer wirksam. Wie bereits erwähnt, erledigte die Firma Sauerländer wiederum die Administration der Zeitschrift kostenlos, und Herr SCHÜRMANN arbeitete bei der Mitgliederwerbung mit. Es ist dem Präsidenten ein großes Bedürfnis, für diese vielseitige Unterstützung in seiner Arbeit verbindlichst zu danken.

Der Vorstand wird wegen des erfreulichen Anwachsens des Verbandes nach einem Ausbau der Geschäftsstelle trachten müssen.

H. MOHLER

Bericht über die Chimia im Jahre 1949

Der Umfang der Verbandszeitschrift hat im Laufe der drei Jahre ihres Erscheinens sukzessive eine Steigerung erfahren von 258 Seiten (1947), 288 Seiten (1948) auf 308 Seiten (1949). Grundsätzlich wurde die bisherige Gestaltung beibehalten. Neu sind die von Herrn SCHÜRMANN auf Grund des Mitteilungsblattes des BIGA zusammengestellten Berichte über die Auswanderungsmöglichkeiten. In der Mustermesse-Nummer wurden im Hinblick auf die Versorgungslage im Energiesektor die Energiequellen der chemischen Industrie in einer Artikelserie thematisch behandelt.

Das Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie beleuchtete wiederum in regelmäßigen Beiträgen die schweizerische Chemiewirtschaft, während Herren des Patentamtes durch Übersichtsreferate die Patentrubrik gestalteten. Auch im Berichtsjahr bearbeitete Herr Dr. SCHWEIZER die Rubrik Referate, in Verbindung mit Herrn Dr. FORSTER, in dessen Händen wiederum der analytische Teil lag. Die Herren der Redaktionskommission unterstützten den Präsidenten in bisheriger Weise durch die Begutachtung eingegangener Arbeiten, Besprechung von Büchern, Beschaffung von Versammlungsberichten und durch verschiedene wertvolle Anregungen. Herr Dr. LÜTHI legte auch im Berichtsjahr das Inhaltsverzeichnis an. Herr HEINZ SAUERLÄNDER übernahm mit seinen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen seit Januar zusätzlich die Berechnung der Zeilenhonorare und ihre Auszahlung. Für diese allseitige Unterstützung dankt der Präsident seinen Kollegen in der Redaktionskommission, den übrigen Herren und den Mitarbeiterinnen von Herrn SAUERLÄNDER verbindlich.

Die Redaktionskommission hielt am 30. April 1949 in Bern eine Sitzung ab, in der eine Redaktionsordnung genehmigt wurde.

Als wissenschaftliche Zeitschrift muß die Chimia Manuskripte, Autorenkorrekturen und andere Akten archivieren, auch die umfangreiche Redaktionskorrespondenz und die Zeitschriften beanspruchen viel Platz, was erhebliche Auslagen für das in der Privatwohnung des Redaktionspräsidenten untergebrachte Redaktionsbüro verursachte.

H. MOHLER

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1949

Stellenvermittlung

Statistik:

Bestand der Stellensuchenden am 1. 1. 1949		51
Zuwachs 1949		51
Abgänge 1949:		
in Stellung	15	
gestorben	1	
abgemeldet	5	
abgereist ohne Adreßangabe	11	
total	32	32
Reinzuwachs 1949	19	19
Bestand am 31. 12. 1949		70

In diesen Zahlen sind die Anfragen von Stellensuchenden, welche nicht zu einer formellen Anmeldung bei der Stellenvermittlung führten, nicht berücksichtigt.

Im Verlaufe des Jahres wurden insgesamt 24 Ausgaben des Stellenbulletins versandt mit insgesamt 132 Stellenangeboten.

Arbeitsmarktlage. Wie schon unsere Statistik zeigt, hat sich die Arbeitsmarktlage für Chemiker im Jahre 1949 bedenklich verschlechtert. Gegenüber den Vorjahren ist die Zahl der offenen bzw. zu besetzenden Stellen sehr stark zurückgegangen. Andererseits finden wir unter den Chemikern, welche unsere Stellenvermittlung in Anspruch genommen haben, nicht nur junge Kräfte, welche nach Abschluß ihrer Studien eine Anfangsstelle suchen, sondern auch eine ganze Anzahl Chemiker, welche, teilweise nach langjährigem Dienstverhältnis, ihre Stellen wegen der rückläufigen Konjunktur in Teilen der Industrie verloren haben.

Bei dieser Sachlage mußten wir uns mit allem Nachdruck dafür einsetzen, daß freiwerdende oder neue Stellen für Chemiker durch Schweizer Arbeitskräfte besetzt werden konnten. Trotz des reichlichen Angebotes an einheimischen Arbeitskräften hatten wir im Berichtsjahre zahlreiche Gesuche um Arbeitsbewilligung für ausländische Chemiker zu begutachten. Diese Begutachtungen waren für die Geschäftsstelle mit erheblichen Umtrieben verbunden, galt es doch, dieselben auf die sachliche Berechtigung mit aller Sorgfalt zu prüfen. Obwohl die Gesuche durchwegs damit begründet wurden, man habe für die zu besetzende Stelle keinen geeigneten Schweizer Chemiker finden können, sind wir nur in ganz wenigen Fällen dazu gelangt, einer — und auch dann nur befristeten — Arbeitsbewilligung für ausländische Chemiker zuzustimmen. In den meisten Fällen konnten wir nach Ausschreibung im Stellenbulletin Offerten von geeigneten Schweizer Chemikern einreichen und den Nachweis leisten, daß die betreffenden Gesuche sachlich nicht fundiert waren. Die Behörden haben uns in unserem Bestreben, offene Stellen wenn immer möglich den einheimischen Chemikern zu reservieren, in verdankenswerter Weise unterstützt.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Die Geschäftsstelle hat im Berichtsjahr in enger Zusammenarbeit mit dem Vorstand insgesamt vier Entwürfe für die Organisation der von der Generalversammlung im Jahre 1948 grundsätzlich beschlossenen Schweizerischen Chemiker-Kammer ausgearbeitet.

Im weiteren wurde gegen das Jahresende hin eine Erhebung über die Verhältnisse im Chemikerberuf auf breiter Grundlage bei den Mitgliedern eingeleitet. Zum Entwurf eines Bundesgesetzes über die Arbeitsvermittlung wurde in einer Eingabe an das Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit Stellung genommen. Auf den Jahreswechsel hin wurde eine großangelegte Mitgliederwerbung vorbereitet. Schließlich hat die Geschäftsstelle sukzessive eine ganze Anzahl von administrativen Arbeiten übernommen und dem Vorstand auf diesem Gebiete eine längst fällig gewesene teilweise Entlastung ermöglicht.

Die Errichtung der Geschäftsstelle hat u. a. zur Folge gehabt, daß die Mitglieder vielfach die Gelegenheit wahrgenommen haben, um berufliche Anliegen mit dem Leiter der Geschäftsstelle persönlich zu besprechen.

E. A. DÜNKELBERG

Neue Mitglieder

Abegg Helmut Dr., Nordstr. 46, Chur
Ammann Alfons Dr., Heizenhof 9, Zürich-Höngg
Dürst Otto Dr., Fürfelderstr. 32, Riehen BS
Giovanoli Alpina Frl., stud. chem., Weißensteinstr. 31, Burgdorf
Hilty Hans, dipl. Chemiker, Graffeldstr., Buchs SG
Meyer Felix, dipl. Ing.-Chem., Friesenbergstr. 82, Zürich 55
Urech Paul Dr., Schöneggstieg, Neuhausen
Wegmüller Ernst, dipl. Chemiker, Weißenbühlweg 36, Bern

Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Basel

5. März 1950

R. SIGNER und P. SCHENK (Bern), *Fraktionierung von Aminosäuremischungen mit Dialysierkolonnen*

Über eine Dialysierkolonne zur Zerlegung von Mischungen niedermolekularer Stoffe wurde früher berichtet (Helv. Chim. Acta **29**, 1984, 1946; Chimia **2**, 142, 1948). Die Leistungsfähigkeit der Apparate wurde in letzter Zeit an Aminosäuremischungen geprüft, wie sie bei der sauren Hydrolyse von Eiweißstoffen anfallen. In jeder Fraktion wird durch Chromatographie an Säulen von Aktivkohle und Ionenaustauschern der Stickstoffanteil in den aromatischen, sauren, basischen und neutralen Aminosäuren bestimmt (vgl. P. SCHENK, Diss. Bern 1950). Durch Dialyse in einer 20stufigen Kolonne lassen sich noch keine Aminosäuren rein gewinnen. Dagegen gelingt eine weitgehende Abtrennung der anorganischen Salze, und es zeigt sich weiter eine systematische Verschiebung der Mengen an neutralen, sauren, basischen und aromatischen Aminosäuren in den Fraktionen. Autoreferat

J. C. WARF und W. FEITKNECHT (Bern), *Über Kupferhydrid, insbesondere die Kinetik der Zersetzung*

In der vorliegenden Arbeit sollten unter Verwendung physikalisch-chemischer Methoden die über Kupferhydrid bestehenden Widersprüche geklärt und die Beziehung zu andern metallischen Hydriden festgelegt werden, im weitern wurde die Kinetik der spontanen Zersetzung untersucht.

Kupferhydrid ist das einzige metallische Hydrid, das nur durch Reduktion von wässerigen Kupfersalzlösungen gewonnen werden kann. Das geeignetste Reduktionsmittel ist unterphosphorige Säure, nebstdem wird es auch durch Unterborsäure gebildet. Durch GRIGNARDS Reagens und Wasserstoff oder Lithiumaluminiumhydrid konnte es nicht erhalten werden. Es entsteht nie ganz rein; die reinsten Präparate enthielten 90 % CuH und 10 % Cu. Die Präparate zersetzen sich beim Trocknen, offenbar ist adsorbiertes Wasser zur Stabilisation notwendig.

Es konnte bestätigt werden, daß ein Gitter vorliegt, bei dem die Kupferatome hexagonal dichteste Kugelpackung haben, und es wird — wie von HÄGG vorgeschlagen — angenommen, daß die H- die Cu-Atome tetraedrisch umgeben. Zur Deutung der Bindungsverhältnisse wird von einem Vorschlag von RUNDLE über die Bindung in Einlagerungsverbindungen ausgegangen und angenommen, daß das zur Verfügung stehende Elektronenpaar über die vier Koordinationsstellen resoniert, d. h. daß eine 1/4-Bindung vorliegt.

Normal hergestelltes CuH hat eine Teilchengröße von etwa 1000 Å. Die bei der spontanen Zersetzung entstehenden Kupferkriställchen haben einen 30—50mal größeren Durchmesser.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung gehorcht während etwa zwei Dritteln des Reaktionsverlaufs der Gleichung einer Reaktion erster Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit folgt zwischen 30 ° und 80 ° sehr gut dem ARRHENIUSschen Gesetz. Die Aktivierungsenergie wird zu 21,0 kcal, der Häufigkeitsfaktor zu rund 10^{10} s^{-1} gefunden.

Die Reaktion ist wesentlich langsamer, wenn CuH in organischen Lösungsmitteln suspendiert ist; unter Paraffinöl z. B. ist die Halbwertszeit etwa dreimal so groß wie unter Wasser. Elektrolytzusätze, beispielsweise Na_2SO_4 und NaCl, können die Zersetzung ungefähr gleich stark verzögern. Acetat- und Citratpuffer sowie Natronlauge beschleunigen die Reaktion; die beiden letztern so stark, daß die Zersetzung auch bei Zimmertemperatur unmeßbar rasch erfolgt.

Die Deutung der kinetischen Messungen stößt bei Berücksichtigung der morphologischen Beobachtungen auf Schwierigkeiten. Möglicherweise spielen Komplexe mit Lösungsmittelmolekülen oder gelösten Ionen als Zwischenkörper eine maßgebende Rolle.

Die vorliegende Untersuchung wurde ermöglicht durch die «John Simon Guggenheim Memorial Foundation of New York». Dieser sei für die gewährte Unterstützung bestens gedankt. Autoreferat

G. SCHWARZENBACH (Zürich), *Metallkomplexe mit Polyaminen*

Die Komplexbildung der Kationen Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++} und Ag^{+} mit den folgenden Polyaminen: 1. Äthylendiamin (= en) $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$, 2. Diäthylentriamin (= den) $NH=(CH_2CH_2NH_2)_2$, 3. Triaminopropan (= ptn) $NH_2—CH_2—CH(NH_2)—CH_2—NH_2$, 4. Triaminotriäthylamin (= tren) $N\equiv(CH_2—CH_2—NH_2)_3$ und 5. Triäthylentetramin (= trien) $(—CH_2—NH—CH_2—CH_2—NH_2)_2$, wurde mit Hilfe von Gleichgewichtsmessungen studiert. Die Stabilität der Komplexe steigt bei den ersten 7 Gliedern der obigen Reihe der Metallkationen fast linear bis zum Kupfer an, um dann wieder abzunehmen. Quecksilber bildet stabilere Komplexe als Kupfer. Silber verhält sich ganz ausnehmend. Die Energie, die man bei der Anlagerung der Polyamine an die Metallkationen erhält, steigt an mit der Zahl der im Polyamin vorhandenen Aminogruppen. Jedoch kommt es auch auf die räumliche Anordnung der Aminogruppen an, so sind die Komplexe mit «ptn» durchwegs weniger stabil als diejenigen mit «den». Von den beiden Tetraminen bevorzugt Cu^{++} das «trien», die Kationen Co^{++}, Zn^{++}, Cd^{++} jedoch das «tren». Bei Mn^{++}, Fe^{++}, Ni^{++}, Hg^{++} sind die «trien»- und die «tren»-Komplexe etwa von derselben Stabilität. Man versteht diese Befunde bei der Annahme eines oktaedischen Koordinationpolyeders bei Mn^{++}, Fe^{++}, Ni^{++}, Hg^{++}, eines tetraedischen Koordinationpolyeders bei Co^{++}, Zn^{++}, Cd^{++} und eines quadratischen bei Cu^{++}. Ein Spezialfall liegt bei Ag^{++} vor, denn hier sind die Chelatkomplexe nur unwesentlich stabiler als die Ammoniakkomplexe. Auch mit Polyaminen betätigt offenbar das Silber lediglich die Koordinationszahl 2.

Autoreferat

TH. POSTERNAK (Lausanne) et W. H. SCHOPFER (Bern), *Sur le viburnitol*

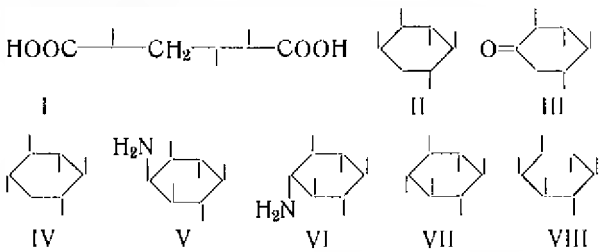
A côté du quercitol des glands, on a décrit deux cyclohexane-pentols naturels, le «l-quercitol» de *Gymnema sylvestre* (POWER et TUTIN, J. Chem. Soc. **85**, 624, 1904) et le viburnitol de *Viburnum tinus* (HERISSEY et POIROT, J. Pharm. Chim. [8] **26**, 385, 1937). Une comparaison directe de ces deux substances a prouvé leur identité. Le l-quercitol est sans action sur deux micro-organismes ayant besoin de méso-inositol comme facteur de croissance vitaminique: *Eremothecium Ashbyii* et le mutant «inositolless» de *Neurospora crassa*. Tous les échantillons de viburnitol étaient par contre nettement actifs, mais cette action est due à des petites quantités (4—5 %) de méso-inositol retenues tenace-

ment; nous avons pu les éliminer par cristallisation fractionnée des dérivés acétylés.

Par oxydation permanganique ménagée du viburnitol, on obtient de l'acide galacto-métasaccharonique I. Sous l'action d'*Acetobacter suboxydans*, il y a formation d'un cétose III qui, réduit par l'amalgame de sodium, fournit du désoxy-scyllitol IV (Helv. Chim. Acta **24**, 1045, 1941). Ces faits permettent d'attribuer au viburnitol la formule II.

L'hydrogénation catalytique de la phenylhydrazone ou de l'oxime du scyllo-ins-inosose (Helv. Chim. Acta **25**, 746, 1942) fournit, comme le prévoit la théorie, un mélange de 2 amino-désoxy-inositols désignés sous les noms d'inosamines SA et SB. L'inosamine SA étant oxydée plus rapidement par l'acide periodique que l'inosamine SB répond probablement à la formule V qui contient deux —OH et un $—NH_2$ voisins en cis. Par désamination nitreuse, l'inosamine SA fournit la forme racémique du cyclose III et aussi, par suite d'une inversion de WALDEN, du scyllitol VII. L'inosamine SB (VI) se transforme par le même traitement en d,l-cyclose III et en méso-inositol VIII. Il se trouve que l'inosamine SB est identique à l'«amino-désoxy-inositol III» de GROSHEINTZ et FISCHER (J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1482, 1948) obtenu par cyclisation d'un nitro-désoxy-aldose suivie de réduction. Sa transformation en méso-inositol par désamination constitue donc une synthèse complète de ce cyclitol à partir d'un sucre réducteur.

Le d,l-cyclose III obtenu par désamination nitreuse des inosamines fournit par hydrogénation catalytique en milieu neutre une substance qui représente probablement le viburnitol racémique.



I II III IV V VI VII VIII

Autoreferat

K. CLUSIUS (Zürich), *Reindarstellung des schweren Stickstoffisotops* $^{15}N_2$ *im Trennrohr*

Gewöhnlicher Stickstoff enthält 99,62 % ^{14}N und 0,38 % ^{15}N. Geht man von ihm oder einem auf einige Prozente ^{15}N vorangereicherten Material aus, so besteht das Gas praktisch nur aus den Molekelsorten $^{14}N_2$ und $^{14}N^{15}N$, da die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von $^{15}N_2$ viel zu klein ist. Ein solches Gas liefert am schweren Ende einer Trennrohranlage nur die Molekelsorte $^{14}N^{15}N$, d. h. höchstens einen Stickstoff mit 50 Atomprozent ^{15}N. Dies liegt daran, daß das Gleichgewicht

$$2\,^{14}N^{15}N \rightleftarrows {}^{14}N_2 + {}^{15}N_2$$

wegen der schlechten katalytischen Eigenschaften der im Trennrohr benutzten heißen Platindrähte für Stickstoff nicht eingestellt wird.

Es wurde nun eine aus 10 Einheiten von je 285 cm Länge bestehende Anlage mit Hilfe von Mitteln der Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie in Zürich errichtet, bei der das Gas in den Konvektionskreisen zwischen den Einheiten durch Funkenstrecken zirkulieren mußte. In diesen wird das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekelsorten über intermediär gebildeten atomaren Stickstoff eingestellt. So gelang erstmalig die Darstellung eines Stickstoffs mit einer Reinheit von 99,8 % $^{15}N_2$, wie anhand von bandenspektroskopischen Aufnahmen gezeigt wird.

Dieses Ergebnis beweist gleichzeitig, daß die SCHÄFERsche Theorie der Thermodiffusion sich in ihrer gegenwärtigen Form nicht aufrechterhalten läßt. Nach ihr sollte auf der «kalten» bzw. der «schweren» Seite einer Trennrohranlage die Molekelsorte mit der größten Entropie konzentriert werden. Beim Stickstoff würde dies, gleichgültig ob die Kernspinentropie hinzugenommen oder weggelassen wird, die Mischmolekel $^{14}N^{15}N$ sein, während tatsächlich die Molekel $^{15}N_2$ gefunden wird. Autoreferat

K. CLUSIUS und F. HITZIG (Zürich), *Gewinnung von* $GaCl_3$ *und* $GaBr_3$ *aus dem Metall und Metallhalogeniden*

Bei Vorstudien zur Isotopentrennung des Galliums mußte festgestellt werden, welche Metalle von den Dämpfen des Trichlorids nicht korrodiert werden. Gold, Platin, auch Wolfram und Molybdän erwiesen sich als widerstandsfähig; dagegen wurden Silber, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei angegriffen und mehr oder weniger schnell im flüssigen $GaCl_3$ aufgelöst. Die beiden ersten Metalle konnten durch stärkeres Erhitzen der Schmelze wieder regeneriert werden, wobei Gallium(III)-chlorid wegsublimierte. Hier handelt es sich offenbar um ein heterogenes Gleichgewicht der Art

$$GaCl_3 + Ag \rightleftarrows AgCl + GaCl_2$$

Dafür spricht noch, daß Silberchlorid mit Gallium(II)-chlorid beim Erwärmen Trichlorid und Silber liefert.

Diese Reaktionen legten es nahe, die Halogenierung von Gallium selbst mit Metallhalogeniden zu versuchen. Tatsächlich tritt sie beim Erwärmen von Gallium mit AgCl, CuCl, $PbCl_2$, $HgCl_2$, TlCl, AgBr, $PbBr_2$ u. dgl. ein, wobei die Bildung freien Gallium(III)-chlorids um so leichter erfolgt, je stärker die Reaktion exotherm ist. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde eine präparative Methode zur Darstellung von $GaCl_3$ und $GaBr_3$ ausgearbeitet. Sie ist mit 70—80 % Ausbeute speziell für die Zwecke der Isotopentrennung dem klassischen Verfahren überlegen. Denn es ist unmöglich, Gallium etwa in einem Strom des kostbaren $^{35}Cl_2$ zu chlorieren, während z. B. $Ag^{35}Cl$ quantitativ gewonnen und dann verarbeitet werden kann. Gewöhnliches $GaCl_3$ besteht wegen der Isotopie von Chlor (^{35}Cl, ^{37}Cl) und Gallium (^{69}Ga, ^{71}Ga) aus 8 Molekelsorten, die durch Verwendung von ^{35}Cl sofort auf 2 reduziert werden, was alle Trennversuche viel übersichtlicher gestaltet.

Die bei den Umsetzungen vorliegenden Zwischenverbindungen dürften Komplexsalze mit Gallium als Zentralatom und der Koordinationszahl 4 bzw. 6 sein, wie sie in der homologen Reihe der dritten Untergruppe häufig auftreten. Autoreferat

E. SCHUMACHER, H. MOLLET und K. CLUSIUS (Zürich), *Gasdichtemessungen mit der Schwebewaage*

Bei Schwebewaagen wird der unterschiedliche Auftrieb, den eine Hohlkugel in verschiedenen Gasen erfährt, zu sehr genauen Dichtemessungen verwendet. Wir haben eine Ausführungsform im Gebrauch, wie sie von STOCK und RITTER geschaffen und von LEHRER und KUSS technisch vervollkommnet worden ist. In einem Al-Block, der in einem auf mindestens 0,01 ° konstanten Umlaufthermostaten steht, befindet sich ein Glasgehäuse mit Gaszuleitung. Das kleine, aus Quarz gefertigte Waagesystem ruht darin auf einer Achatschneide und kann in bestimmtem Bereich frei schwingen. Der eine Hebelarm trägt die geschlossene Kugel von etwa 35 mm Durchmesser, der andere einen offenen Zylinder als Gegengewicht mit Zeiger. Die Nullmarke ist am Gehäuse angebracht. Die Einstellung wird mit Mikroskop und Okularskala abgelesen. Durch sorgfältige Regulierung des Fülldrucks der Waage mit einem Hilfsmanometer wird das Schweben des Systems erreicht.

Der Schwebedruck kann an einem weiten H-Manometer mit einem Kathetometer auf ± 0,02 mm abgelesen werden. Die Messungen sind relativ und beziehen sich auf reinste Eichgase: für die meisten Zwecke wird CO_2- und H_2O-freie Luft verwendet, außerdem rektifiziertes CH_4 und A sowie CO_2. Die Schwebedrucke verhalten sich umgekehrt wie die Molekulargewichte. Es müssen Korrekturen für das nichtideale Verhalten der Gase und für die Schwerpunktsverschiebung der Auftriebskugel bei verschiedenen Drucken angebracht werden. Molekulargewichte zwischen 16 und 60 lassen sich auf 0,01 % genau bestimmen. Eine Messung erfordert etwa 1 h und das Gas kann nachher quantitativ zurückgewonnen werden. Unter den vielen Anwendungsmöglichkeiten sei nur die der Analyse von Isotopengemischen angeführt. Bestimmungen von ^{15}N in Mischungen der Stickstoffisotope können mit einer (absoluten) Genauigkeit von ± 0,2 % durchgeführt werden.

Autoreferat

R. WIZINGER (Basel), *Untersuchungen über Methinfarbstoffe* (Kein Autoreferat eingegangen)

P. JOLIBOIS (Paris), *Sur une méthode de séparation par électrolyse à haute tension*

L'auteur après avoir rappelé les principes théoriques sur lesquels il s'est appuyé relatifs, 1° à la structure des électrolytes au voisinage d'une électrode, 2° à la composition d'un électrolyte non agité pendant le passage du courant décrit un nouvel dispositif.

Applications de cet appareil, p. e. : électrolyse du sulfate de baryum et séparation de la baryte pure, électrolyse des sels complexes, analyse des phosphates naturels, analyse des ciments, séparation de l'acide picrique dans le picrate de phenantrène, extraction de matières minerales dans les produits biologiques (feuilles de robinier).

Autoréféré (condensé)

J. CUEILLERON et H. SCARTAZZINI (Müllhausen), *Combustion des poudres d'aluminium et de magnésium dans l'oxygène*

Il est possible d'obtenir une flamme de poudre d'aluminium ou de magnésium dans l'oxygène en envoyant de la poudre du métal dans un courant d'oxygène au moyen d'une vis sans fin. Le mélange poudre-oxygène est allumé par une petite flamme de gaz d'éclairage. La flamme ainsi obtenue est parfaitement stable à condition :

1° d'assurer une arrivée régulière de poudre (ce que l'on obtient par tamisage, dégraissage et sécheage);
2° de donner au tube de sortie du mélange un diamètre fixé par la vitesse de combustion;
3° d'avoir une flamme d'allumage parfaitement stable.

Le bruleur débite 16 g de poudre métallique par minute et la quantité d'oxygène stœchiométrique. La flamme obtenue est particulièrement éblouissante. Elle est constituée par un «dard» où la température est maxima et un «panache» moins chaud; elle est surmontée d'un nuage de poussière d'alumine fondue en petits globules ayant environ 1 micron de diamètre ou de cristaux de magnésie de même taille.

L'examen spectrographique de ces flammes entre 2500 et 6000 Å montre sur un fond continu émis par l'oxyde incandescent :

1° dans le cas de l'aluminium : les bandes de AlO et les raies de Al; en plus des raies normales on trouve les raies d'arc 3082 et 3092 Å;
2° dans le cas du magnésium : les bandes de MgO et les raies de Mg; on trouve le doublet 3721—3726 Å signalé seulement une seule fois jusqu'ici; la raie 2852 présente le phénomène du renversement spontané.

La température maxima vraie des flammes a été déterminée par la méthode de KURLBAUM; on s'assure en opérant dans le vert et dans le rouge qu'il n'y a pas luminescence. On trouve :

pour l'aluminium	2900 °C,
pour le magnésium	2500 °C.

Il semble possible en plongeant un corps metallique dans la flamme aluminium-oxygène d'obtenir un revêtement fritté d'alumine.

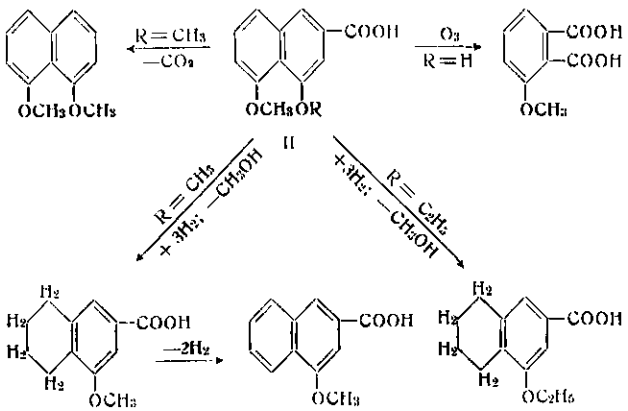
Autoréféré

H. SCHMID (Zürich), *Über die Konstitution des Eleutherols*

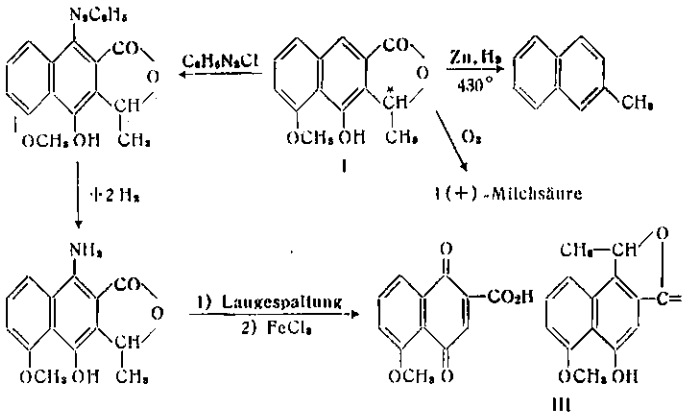
Aus den Knollen von *Eleutherine bulbosa* (MILL) URB., die in Java als Heilmittel Verwendung finden, wurde ein neuer Pflanzenstoff, das Eleutherol, isoliert. Die Substanz besitzt die Summenformel $C_{14}H_{12}O_4$ und ist optisch aktiv. Die vier Sauerstoffatome sind auf eine Methoxyl-, eine schwach saure, phenolische Hydroxylgruppe und eine Lactongruppe verteilt. Eleutherol wird mit kochender, verdünnter Lauge in eine C_{12}-Säure und Acetaldehyd nach folgender Gleichung gespalten:

$$C_{14}H_{12}O_4 + H_2O = C_{12}H_{10}O_4\,(\text{Eleutherolsäure}) + CH_3CHO$$

Die Konstitution der Eleutherolsäure (II, R = H) folgt zwangsläufig unter anderem aus den unten angeführten Abbaureaktionen:



Eleutherol selbst lieferte bei der Ozonisierung auch 3-Methoxy-phtalsäure. Es kann somit nur die Formel I oder III besitzen. Eine Entscheidung zwischen diesen allein möglichen Formeln konnte auf dem folgenden Wege erzielt werden:



III

Das rechtsdrehende Eleutherol I besitzt wie die natürlichen Eiweiß-Aminosäuren l-Konfiguration, da es durch Behandeln mit Ozon in die l(+)-Milchsäure übergeführt werden konnte. Eleutherol stellt das erste in der Natur angetroffene Naphtalid dar und darf aus diesem Grunde einiges Interesse beanspruchen.

Autoreferat

E. ABEL (London), *Über den Mechanismus von Redox-Reaktionen mit Sauerstoffsäuren als Partner*

Die Tatsache, daß Sauerstoffsäuren vielfach von Oxydations- und Reduktionsmitteln oxydiert und reduziert werden, die nicht anders zu reagieren vermögen als auf dem Wege stufenweiser Elektronenübertragung, zwingt, scheint es, zur Schlußfolgerung, daß auch Anionen von Sauerstoffsäuren solch stufenweiser Elektronenübertragung fähig sein müssen. Man gelangt in der Tat zu weitgehender Deutung der Kinetik von Redox-Reaktionen mit Sauerstoffsäuren als Partner (Halogen-|Jod-|sauerstoffsäuren, Halogen-|Jod-|sauerstoffpersäuren, Salpetrigsäure, Permanganat [Manganatsäure], usw.), sofern der Mechanismus der entsprechenden Redox-Reaktionen über einen Weg führt, auf dem Elektronenaufnahme oder -abgabe sich an einem sauerstoffhaltigen Kation (JO_2^+, JO^+, NO^+, MnO_2^{2+} usw.) vollzieht, das unter Beteiligung von H^+-Ion mit dem Sauerstoffsäure-Anion im Dissoziationsgleichgewichte steht. Es ist insbesondere diese Beteiligung der H^+-Ionen an diesem der geschwindigkeitbestimmenden Reaktion vorgeschaltenen Gleichgewicht, die aus letzterer Reaktion das H^+-Ion ausschaltet und so die vielfach beobachtete scheinbare Polymolarität der geschwindigkeitbestimmenden Stufe zu Bimolarität (v = prop. [kationisches Dissoziationsprodukt] · [Oxydans bzw. Reduktans]) erniedrigt. Autoreferat

Verband Schweizerischer Abwasserfachleute

Tagung vom 15. Oktober 1949 in Aarau

(Schluß)

A. HÖRLER (Zürich), *Die Tagung der Abwassertechnischen Vereinigung Deutschlands in Stuttgart 1949*

B. Vorträge

1. KORTE (Aachen), *Die strukturelle Neuordnung unserer Städte und die Siedlungswasserwirtschaft.* Die Abfallwirtschaft in Form eines geschlossenen Kreislaufes wird befürwortet. Dabei soll sich die landwirtschaftliche Verwertung auch auf den Kehricht erstrecken. Kompostwerke werden angeregt, sowie die Heranziehung des Methangases als Betriebsstoff.

2. GEIGER (Karlsruhe), *Strömungsvorgänge im Absetzbecken mit rechteckigem Grundriß.* Der Einlauf rechteckiger Absetzbecken ist bis heute noch nicht befriedigend gelöst. Umlenkkanäle bei der Abwasserzuleitung verursachen Walzenbildung, die Grundströmungen und Totwassergebiete zur Folge haben. Dadurch wird nur ein Teil des Beckens für die Absetzwirkung wirksam. Als Nutzungsgrad eines Klärbeckens wird das Verhältnis der tatsächlichen zur theoretischen Aufenthaltszeit im Becken festgelegt. Bei einer Beschickung der Becken mit Abwasser können nur die Strömungen an der Beckenoberfläche direkt beobachtet werden. Daraus lassen sich jedoch keine Rückschlüsse über die räumliche Verteilung der Strömungen im Becken ziehen. GEIGER gibt die Resultate eines neuen, von ihm entwickelten Beckeneinlaufes wieder, der aus einer Serie von Hosenrohren besteht. Die Einlaufenergie wird durch spezielle Anordnung dieser Einlaufrohre vernichtet. Das Strombild weist hiernach eine sehr schöne, gleichmäßige Verteilung des Fließvorganges über den ganzen Querschnitt auf. Der Nutzungsgrad für die verschiedenen Becken ergab auf Grund von Modellversuchen folgende Zahlen:

	Nutzungsgrad
Normaler Einlauf in Fließrichtung	0,878
Einlauf über Überfall gleichmäßig auf Beckenbreite verteilt	0,920
Einlauf innerhalb des Beckens mit Umkehrung der Wasserrichtung	0,892
Nach aufwärts gerichtete Einläufe	0,925
Einlauf durch Leitschaufeln möglichst günstig gestaltet	0,896
Neue Bauart	0,959

Zu diesen Versuchen ist folgendes zu sagen: Die Bewertung der Beckeneinläufe erfolgt ausschließlich auf Grund des Nutzungsgrades, also auf Grund des Verhältnisses der tatsächlichen zur theoretischen Aufenthaltszeit im Absetzbecken. Es scheint mir jedoch, daß es doch einzig und allein auf den Kläreffekt eines Beckens ankommt. Der Beweis, daß Becken mit höheren Nutzungsgraden auch proportional bessere Kläreffekte ergeben, müßte noch geliefert werden.

3. PASSAVANT (Michelbacherhütte), *Normung auf dem Gebiete des Kanalisationswesens.* Deutschland arbeitet gegenwärtig auch an der Vervollkommnung der DIN-Normen auf dem Gebiete des Kanalisationswesens. Da bei uns diese Normen nicht gebräuchlich sind, hat diese Normungsarbeit für die Schweiz auch nicht dieselbe Bedeutung wie für Deutschland, weshalb ich nicht näher auf diesen Vortrag eintreten möchte.

4. HUSMANN (Essen), *Die Aufgaben der Chemie in der Abwasserreinigung.* HUSMANN wies auf die Notwendigkeit einer engen Zusammenarbeit zwischen dem Chemiker und dem Ingenieur hin.

5. WIEGMANN (Essen), *Die abwassertechnische Flußgebietsplanung.* Nur die Zusammenfassung eines ganzen Flußgebietes zu einer Genossenschaft hat in Deutschland zum Erfolg geführt. Zuerst wurde die Emscher-Genossenschaft gebildet. Später sind mehrere andere Abwasserverbände auf ähnlicher Grundlage entstanden. Wesentlich ist die Bestandesaufnahme, d. h. die Erhebung sämtlicher Abwasserquellen, und die genaue Kenntnis über die Belastbarkeit des Vorfluters. Gleichzeitig sind die zweckmäßigsten Reinigungsverfahren für die häuslichen und industriellen Abwässer auszuarbeiten, um nicht nur Forderungen zu stellen, sondern auch den Weg zur Sanierung der Verhältnisse weisen zu können.

6. STUEWER (Hamburg), *Die Kanalgebührenfragen.* Gebühren werden erhoben:

1. in Form eines Beitrages an die Gestehungskosten der Kanalisation;
2. zur Beschaffung der Mittel für den Betrieb und Unterhalt, die Verzinsung und Tilgung des Anlagekapitals, d. h. für alle jene Ausgaben, die nicht durch Beiträge gedeckt sind; Rücklagen in einen Erneuerungsfonds sollten ebenfalls durch Gebühren gedeckt werden;
3. weitere Gebühren werden für Hausanschlüsse, die Entleerung der Hauskläranlagen, die Reinigung der Hauskanalisationen und für den Betrieb zentraler Kläranlagen erhoben.

Die Gebühren werden entweder als einmalige oder jährliche Kosten pro anstoßenden Meter des Grundstückes erhoben oder in Prozenten der Miete bzw. in Prozenten irgendeines Wertmaßstabes des anzuschließenden Gebäudes. Menge und Art des Abwassers sollten bei der Bemessung der Benützungsgebühr berücksichtigt werden.

7. NIEHUSZ (Frankfurt), *Gedanken zum Abwasserrecht.* Eine starre Unterteilung der Flüsse in Gewässer verschiedener Ordnung bezüglich der anzuwendenden Reinigungsverfahren hat sich nicht bewährt. Die Flußgebiete müssen individuell bezüglich ihrer Beeinträchtigung durch Abwasser betrachtet werden. Die Ausarbeitung von Abwasser-

lastplänen wird empfohlen. Auf Grund solcher Pläne wird ersichtlich, wieviel einem Gewässer an bestimmten Stellen noch zugemutet werden darf. Die Aufstellung von Gesetzen durch den Bund wird befürwortet, wobei der Bund allerdings nur Rahmengesetze erlassen sollte. Grundsätzlich ist jede Person, die Wasser aus einem Fluß bezieht, gleich zu behandeln wie jemand, der Abwasser einleitet. Der Bezüger übt durch die Herabsetzung der Verdünnungsmöglichkeit für den Fluß eine ähnliche Wirkung aus wie ein Abwasserlieferant. Auch bei der Verwendung von Abwasser zur Verregnung gelten ähnliche Gesichtspunkte, da Wasserverluste durch Verdunstung auftreten.

8. REINHOLD (Darmstadt), *Erfahrungen betreffend die Spulwurmplage.* Sämtliche Wurmeier können bei einer Absetzzeit von einer Stunde aus dem Abwasser in den Schlamm ausgeschieden werden. Zur Abtötung der Eier ist eine Ausfaulzeit von 180 Tagen erforderlich. Diese Zahl scheint allerdings nur bei der sauren Gärung Gültigkeit zu haben. Dr. SIERP berichtete, daß Temperaturen von 65 ° erforderlich sind, um Wurmeier zu vernichten, während Prof. REINHOLD die Auffassung vertritt, daß auch geringere Temperaturen zur Abtötung der Wurmeier genügen, sofern der die Eier enthaltende Schlamm eine Methangärung durchmacht. Die saure Gärung erhält Wurmeier und pathogene Bakterien monate-, zum Teil jahrelang, die Methangärung übt eine zerstörende Wirkung auf sie aus vergleichbar mit dem Penicillin.

9. KAES (Düsseldorf), *Die gesundheitlichen Gefahren in Entwässerungsbetrieben.* Da dieser Vortrag stark mit medizinischen Belangen, die bei Arbeiten in feuchten, abgeschlossenen Räumen unter Tag auftreten, zusammenhängt, soll im Rahmen dieser Übersicht nicht näher darauf eingetreten werden.

10. KUISEL (Zürich), *Die Möglichkeit der Anwendung von Schnellprüfungsverfahren für Abwasser- und Flußwasser.* Es ist anzunehmen, daß Herr KUISEL seinen Vortrag auch noch im Schoße des VSA halten wird, weshalb auf eine Inhaltsangabe verzichtet wird.

C. Kläranlage Stuttgart-Mühlhausen

Die Hauptkläranlage der Stadt Stuttgart ist ausgebaut auf 430 000 angeschlossene Einwohner. Die Vorklärwerke, Rechen und Sandfang sind auf dem rechten Ufer des Neckars, während die Hauptbauwerke auf dem linken Neckarufer liegen. Der Vorfluter, der Neckar, weist bei Niederwasser nur eine Wassermenge von weniger als 10 m³/s auf. Das Verdünnungsverhältnis bei einer durchschnittlichen Abwassermenge von 1,2 m³/s ist ungünstig, weshalb der mechanischen Klärung eine biologische Reinigung nachgeschaltet wurde.

Vorerst eine Gesamtübersicht über die Entwässerungsverhältnisse Stuttgarts:

Die mechanische Kläranlage weist eine Vielfalt verschiedenster Klärbecken auf: 4 Flachbecken von 31 m Länge, 9,5 m Breite und 3,5 m mittlerer Tiefe von 4120 m³ totalem Inhalt nach System MIEDER, mit Kratzerwagen versehen, und dahinterliegende getrennte Faulräume bilden eine erste Gruppe. Interessant ist, daß durch Spritzteller und langsam drehende Heizbündel Schwimmdecken bis 4,0 m Stärke bekämpft werden konnten ohne Ausräumung der Faulräume. Die Heizbündel sollen nie verkrusten, da mit niederen Vorlauftemperaturen gearbeitet wird. Zur Heizung der Faulkammern wird Stadtgas verwendet, das dem Gaswerk zu 7 Pf. pro m³ vergütet wird, während das Gaswerk umgekehrt für das Faulgas nur 3 Pf. pro m³ bezahlt. Von den 3 Faultürmen (Inhalt total 4950 m³) hat der südlichste durch einen Bombenangriff gelitten, so daß er außer Betrieb gesetzt werden mußte. Im übrigen ist die Kläranlage wieder voll in Betrieb.

Anschließend an die Flachbecken sind emscherbrunnenartige Absetzbecken mit separaten Nachfaulbecken angebaut.

Das daran anschließende sogenannte Stuttgarter Becken besteht aus einer eigenartigen Konstruktion von im Grundriß senkrecht zueinander angeordneten Absetzrinnen. Ein großes, quadratisches Becken dient zur Schlammausfaulung. Die feste Gasdecke befindet sich unter dem Trübwasserspiegel. Nur einzelne Gasglocken ragen aus dem Schlammwasserspiegel heraus. Dieses Stuttgarter Becken war ursprünglich als Regenwasserklärbecken gedacht, da die für den Neckar verantwortliche Aufsichtsbehörde der Stadt die Klärung der 5fachen Trockenwetterabflußmenge vorschrieb im Hinblick auf den Zustand des Vorfluters. Der Betriebsleiter der Kläranlage hat bald von der praktischen Seite her dieselbe Erkenntnis gewonnen, die heute allgemein bekannt ist, nämlich daß Regenwasserklärbecken auf dem Kläranlageareal im allgemeinen unzweckmäßig sind. Günstiger ist es, die Becken in den normalen Klärprozeß einzubeziehen und während der Dauer des Regens eine gewisse Überlastung der Becken in Kauf zu nehmen. Aus diesem Grunde sind heute die Stuttgarter Becken ständig in Betrieb.

An diese Stuttgarter Becken schließen sich noch Emscherbecken mit speziellen Nachfaulbecken an, sowie Neustädterbecken mit den bekannten Balkenverschlüssen mit zweiseitig angeordneten separaten Faulräumen. Zur Bedienung bzw. zum Unterhalt der einzelnen Gasglocken dient ein Ruderboot, das ständig auf dem Schlammwasserspiegel betriebsbereit zur Verfügung steht.

Die Klärbecken von rund 10 000 m³ Gesamtinhalt sind für rund 2 Stunden Aufenthaltszeit bei einer mittleren Belastung bemessen. Der totale Faulrauminhalt beträgt rund 24 000 m³ bzw. 56 L/E., wobei rund 20 % geheizt werden können. Außerordentliche Schwierigkeiten haben sich bei den einzelnen Becken keine ergeben. Mit sämtlichen Beckenarten konnten befriedigende Abflüsse erzielt werden.

Die Klärgaserzeugung beträgt rund 2 000 000 m³/Jahr bzw. pro Einwohner und Jahr rund 4,7 m³ bzw. 13 L/E/Tg. Sie ist also relativ gering, was durch die Nichtbeheizbarkeit eines großen Teiles der Faulräume erklärt werden kann.

Die biologische Reinigung erfolgt mit Tropfkörpern. Diese bestehen aus offenen rechteckigen Körpern aus Muschelkalksteinen von 1,65 m Höhe und einem totalen Nutzvolumen von 38 000 m³ bzw. rund 11 E/m³ Belastung. Ein Fünftel der Tropfkörper wird als hochbelasteter Tropfkörper betrieben mit einer Dosierung von 9 m³ Abwasser pro m³ Filtermaterial und Tag. Die übrigen 80 % arbeiten als normal belastete Tropfkörper mit einer Belastung von 1,5 m³/m³ Filter und Tag. Die Beschickung erfolgt zum Teil durch Drehsprenger. Feste Streudüsen sind in den toten Zwickeln aufgestellt. Da sich die Düsen immer von Zeit zu Zeit verstopften, sah sich die Stadt genötigt, zwischen Absetzbecken und Tropfkörper nachträglich noch eine Siebanlage einzubauen. Seither haben die Verstopfungserscheinungen aufgehört.

Zur Sedimentierung des biologischen Schlammes dienen 2 kreisrunde Nachklärbecken von je 30 m Durchmesser und 2,75 m mittlerer Beckentiefe. Der Absetzraum beträgt 3200 m³, was eine Absetzzeit von nur 44 Minuten ergibt, und eine Oberflächenbelastung von 3,05 m/Std. Überfallrate = 23 m³/m¹/Std. Die Ausräumung erfolgt im östlichen Becken mit einem einarmigen Kratzer System DORR, im westlichen Becken mit einer zweiarmigen Kratzerbrücke, System GEIGER.

Da der Abfluß zu viel absetzbare Stoffe aufwies, hat die Stadt Stuttgart beschlossen, die Nachklärbecken von 2 auf

4 Stück zu erhöhen und damit die Absetzzeit von 44 Minuten auf rund 1½ Stunden zu verlängern. Die beiden neuen Becken sind heute im Bau.

Der ausgefaulte Schlamm (15 000 m³/Jahr bei 70 % W. G. = 0,1 L/E/T) wird zum großen Teil auf Schlammtrockenbeeten getrocknet (O = 11 000 m², Füllhöhe 25 bis 30 cm). Zum Teil sind auch Schlammteiche vorhanden. Interessant ist die Verladung des Trockenschlammes von den Trockenbeeten her. Ein Portalbagger fördert den Trockenschlamm direkt in die Rollwagen.

Neben der Gratisabgabe von Schlamm an die Landwirte wird der Schlamm zu Biohum, Müllohum und Vitahum verarbeitet. Biohum stellt eine Mischung von frisch ausgefaultem Klärschlamm mit Torf dar, Müllohum ist getrockneter Klärschlamm + Müll nach Verrottung und Vitahum ein getrockneter Schlamm mit Zusatz von weiteren Stoffen, namentlich Torf. Der Verrottung von Müll mit Schlamm wird zukünftig eine größere Bedeutung beigemessen.

Gemessen an den absetzbaren mineralischen und organischen Stoffen werden in den Absetzbecken rund 81 % der absetzbaren Stoffe zurückgehalten. In der biologischen Anlage werden weitere 6 % dieser Stoffe als biologischer Schlamm abgeschieden, so daß der Reinigungseffekt der gesamten Anlage bezüglich der absetzbaren, mineralischen und organischen Stoffe 87 % beträgt. Die relativ geringfügige Verbesserung der Reinigungswirkung durch den biologischen Teil der Anlage dürfte nicht zuletzt in dem Umstand begründet sein, daß die Nachklärbecken zu knapp bemessen sind.

Als Ergebnis der Abwassertagung läßt sich feststellen, daß sich die Abwassertechnik in Deutschland mit den gleichen abwassertechnischen Fragen zu beschäftigen hat, mit denen auch wir uns befassen. Befriedigend ist, daß die Vorträge und Aussprachen immer wieder ergaben, daß wir in der Schweiz mit den Vorträgen und Veröffentlichungen unseres Verbandes den richtigen Weg in der Abwassertechnik eingeschlagen haben.

H. F. KUISEL, *Abwasserreinigung in England*

W. DARDEL, *Die zentrale Abwasserreinigungsanlage Mogden (West Middlessex)*

H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.4 ... *Synthese und Gewinnung von Chlorwasserstoffgas.* C. C. BRUMBAUGH et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 2165—7 (1949). — Chlorwasserstoffgas kann erhalten werden, indem man die bei der wässerigen Kochsalzelektrolyse neben Natronlauge entstehenden Gase Chlor und Wasserstoff (15 % Überschuß) unter Druck miteinander verbrennt. Das Reaktionsprodukt wird in 20prozentiger Salzsäure absorbiert, wodurch eine 36prozentige Säure entsteht, aus welcher der Chlorwasserstoff teilweise ausgetrieben und nach Abkühlen als trockenes Gas (99,5 %) erhalten wird. C. S.

666.29 ... *Titan in Porzellanemaillen.* G. H. SPENCER-STRONG und R. F. PATRICK, Ind. Eng. Chem. **42**, 253—6 (1950). — Einer der wichtigsten Fortschritte der Emailtechnik stellt die Verwendung von Titan, namentlich in Form von Titandioxyd, zur Erzeugung der Opaleszenz dar. Solche Porzellan-Email-Überzüge vereinigen in sich die Vorteile verschiedener anderer Emailtypen. Ganz besonders hervorzuheben ist, daß sie sich ohne vorangehende Grundierung direkt auf Metallen anbringen lassen. C. S.

666.3/7 ... *Titanatkeramik für elektromechanische Zwecke.* H. JAFFE, Ind. Eng. Chem. **42**, 264—8 (1950). — Die den meisten anderen Isolatoren überlegene Isolierfähigkeit von Titanoxyd wird durch keramische Produkte aus Titanaten, namentlich Bariumtitanat, noch um das Zehn- und Mehrfache übertroffen. Sie werden hauptsächlich in Kondensatoren für Television und bei der Erzeugung von Ultraschallwellen verwendet. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.1 ... *Kugelgraphit-Gußeisen.* M. G. FONTANA, Ind. Eng. Chem. **42**, Nr. 1, 67 A (1950). — Während im gewöhnlichen grauen Gußeisen, das sehr spröde ist und nur geringe Festigkeit besitzt, der Graphit flockenförmig verteilt ist, wurde kürzlich ein Gußeisen entwickelt, in welchem der Kohlenstoff in Form von Klümpchen oder Kügelchen vorkommt. Dieses Produkt erhält man, indem man das geschmolzene Metall mit kleinen Mengen von Magnesiumlegierungen (Mg-Ni, Mg-Si-Fe) behandelt. Dadurch werden die Festigkeit und die Dehnbarkeit ganz bedeutend verbessert unter Annäherung an die Eigenschaften des Stahles. Dieses neue Eisen behält aber anderseits die Vorteile des Graugusses, wie niederer Schmelzpunkt, Gießbarkeit, Bearbeitbarkeit und Billigkeit. Veränderungen am Ofen müssen nicht vorgenommen werden, um dieses Kugelgraphiteisen herzustellen. C. S.

669.1 ... *Hochfrequenzgeneratoren in der Metallindustrie.* R. WÄLCHLI, Neue Zürcher Ztg. Nr. 535, 15. 3. 1950. — Beim Härten, Anlassen, Spannungsfreimachen und Glühen von Stahl bietet heute die Anwendung von Hochfrequenzenergie ganz neue Möglichkeiten. Während der gewöhnliche Wechselstrom seine Richtung etwa 50mal in der Sekunde wechselt, tut dies der Hochfrequenzstrom bis einige hunderttausend- oder millionenmal. Je höher die Frequenz gewählt wird, desto mehr hat der hochfrequente Strom die Eigenschaft, sich an die Oberfläche des Metalles zu schmiegen. Dadurch ist es möglich, die Außenschicht eines Metalles zu erwärmen, währenddem der Kern des Materials kalt bleibt. Diese Eigenschaft wird z. B. bei der Oberflächenhärtung ausgenützt. Durch geeignete Formgebung und Dimensionierung der Drahtspule, welche das hochfrequente Magnetfeld erzeugt, ist es möglich, das Magnetfeld und somit die Erwärmung dort zu konzentrieren, wo man eine Wärmebehandlung wünscht, wie z. B. bei der Härtung von Lagerflächen. Diese partielle Erwärmung stellt nicht nur eine sehr einfache und rasche Behandlung dar, sondern ist zudem sehr wirtschaftlich, da nicht das ganze Stück erwärmt zu werden braucht. C. S.

669.24/.29 ... *Fabrikation titanreicher Legierungen.* E. I. LARSON et al., Ind. Eng. Chem. **42**, 237—42 (1950). — Von den Titanlegierungen zeigten namentlich solche besonders gute mechanische Eigenschaften, die auf 90—98 % Titan bis zu 0,6 % Kohlenstoff und bis zu 8 % Bor, Vanadium, Wolfram, Eisen, Mangan-Silicium oder Aluminiumchrom

enthalten. Eine Legierung mit 3 % Aluminium und 5 % Chrom soll sich in bezug auf Spannung ebenso widerstandsfähig wie Stahl erwiesen haben, obwohl ihr spezifisches Gewicht nur halb so groß ist. Diese korrosionsbeständige Legierung bewahrt ihre wesentlichen Eigenschaften auch unter hohen Temperaturen. C. S.

669.71 ... *Zur Entwicklung von Aluminiumlegierungen hoher Festigkeit.* W. B. F. MACKAY und R. L. DOWDELL, Metal Progr. **56**, 331—6, 404, 406 (1949). — Unter den Leichtmetallwerkstoffen ergeben die aushärtbaren Al-Legierungen die höchsten Festigkeitswerte. Große technische Bedeutung erlangten vorwiegend Legierungen der Gattung Al-Cu-Mg und Al-Zn-Mg, mit Cu bzw. Zn als hauptsächliche Legierungskomponente außer Al. Die Möglichkeiten der Entdeckung neuartiger Leichtlegierungen scheinen nun allmählich dem Ende entgegenzugehen, indem die bisherigen technisch noch nicht verwendeten Legierungselemente teils in Al nicht genügend löslich sind oder wegen allzu hoher Kosten ausscheiden. A. KOLLER

Allgemeine organische Industrien
Industries organiques générales

661.72 ... *Wasserlösliche Celluloseester als Emulgierungsmittel.* R. I. MORRISON und B. CAMPBELL, J. Soc. Chem. Ind. **68**, 333—6 (1949). — Celluloseester finden nicht nur als Kunststoffe und Lackrohstoffe, sondern auch als Emulgierungsmittel Verwendung. So erhält man mit Gemischen von Natriumcarboxymethylcellulose und anderen wasserlöslichen Celluloseestern verbesserte Emulsionen von mineralischen oder vegetabilischen Ölen, die möglichst wenig schäumen. C. S.

665.1/.3 ... *Chemikalien aus Fetten.* R. L. KENYON et al., Ind. Eng. Chem. **42**, 202—13 (1950). — Heute wird eine Reihe von Derivaten der höheren Fettsäuren in technischem Maßstab gewonnen. Mit Ammoniak bilden die Carbonsäuren Ammoniumsalze, welche durch Erhitzen unter Austritt von Wasser Amide ergeben:

$$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOONH_4 \rightarrow RCONH_2 + H_2O$$

Diese werden zur Verminderung der Klebrigkeit von Kautschuk und Harzüberzügen und zur Verbesserung der Gleitfähigkeit und des Glanzes von Tinten verwendet, sowie als gegenseitige Lösungsmittel für Wachse in Harzen und als Ausgangsmaterial für wasserabstoßende und weichmachende Mittel. Werden die Amine weiter bei höherer Temperatur erhitzt, so zerfallen sie in Nitrile, Fettsäuren und Ammoniak:

$$2RCONH_2 \rightarrow RC{\equiv}N + RCOOH + NH_3$$

Wenn Ammoniak im Überschuß vorhanden ist, bildet sich aus der Säure von neuem Ammoniumsalz und der Vorgang wiederholt sich, bis eventuell die Umwandlung in Nitrile quantitativ ist. Diese dienen als Weichmachungsmittel für synthetische Fasern, als Schmiermittel beim Garnspinnen, als Flotationsmittel und als Ausgangsmaterial für die Synthese von wasserabstoßenden Produkten. Nitrile ergeben durch Anlagerung von zwei Wasserstoffmolekülen mittels eines Katalysators primäre Amine:

$$RC{\equiv}N + 2H_2 \rightarrow RCH_2NH_2$$

welche ihrerseits mit Essigsäure in Aminoacetate übergeführt werden:

$$RCH_2NH_2 + CH_3COOH \rightarrow [RCH_2NH_2]^+[OCOCH_3]^-$$

Die Aminoacetate sind kationaktive Waschmittel. Mit drei Molen eines Alkylhalogenides, z. B. Methylchlorid, können aus Aminen auch quaternäre Ammoniumsalze erhalten werden:

$$RCH_2NH_2 + 3CH_3Cl \rightarrow [RCH_2N(CH_3)_3]^+Cl^- + 2HCl$$

Sie sind ebenfalls kationenoberflächenaktiv und besitzen starke bakterizide und fungizide Wirkung. C. S.

665.54 ... *Neuzeitliche Schmierölzusätze.* E. H. KADMER, Chem. Ing. Techn. **22**, 43 (1950). — In letzter Zeit ist eine ganze Anzahl von Schmierölzusätzen vorgeschlagen worden. So sollen Inhibitoren oder Antioxydationsmittel gegen «innere Ölveränderungen» und Antikorrosionsmittel gegen Angreifen der Lagerwerkstoffe wirksam sein. Hochleistungszusätze scheinen über die Wirkung der Inhibitoren hinaus in Fahrzeugmotorenölen die Fähigkeit aufzuweisen, Verunreinigungen abzulösen und in hoher Feinverteilung im Öl zu erhalten (*Detergent-dispersant-effect*). Viskositäts- und Stockpunktsverbesserungsmittel erniedrigen in einem beschränkten Viskositätsbereich den Erstarrungspunkt. Schaumverhütungsmittel wirken gegen die Bildung feinblasiger Ölschäume, welche die Ölalterung ungewöhnlich beschleunigen. C. S.

667.16 ... *Organische Titanverbindungen.* R. J. SPEER und D. R. CARMODY, Ind. Eng. Chem. **42**, 251—3 (1950). — Tetraalkylorthotitanate von der allgemeinen Formel $Ti(OC_nH_{2n+1})_4$, welche durch Einwirkung von Titantetrachlorid auf Alkohole erhalten werden und Analoga zu den Alkylsilikaten darstellen, eignen sich zum Wasserabstoßendmachen verschiedener Materialien, wie Papier, Leinen, Wolle, Rayon, Nylon, Seide, Filz und Holz. C. S.

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

667.12 ... *Die praktische Bedeutung der enzym chemischen Eigenschaften von enzymatischen Entschlichtungsmitteln.* E. SCHUBERT, Textil-Rdsch. **5**, 1 (1949). — Im Gegensatz zum Waschen (Chimia **1**, 57, 1947) werden zum enzymatischen Entschlichten nur die Amylasen gebraucht. Die Zukunft dürfte den Pankreas- und Bakterienamylasen gehören. Auch Malzamylasen werden verwendet. In Amerika haben auch Präparate mit Pilzamylasen eine gewisse Bedeutung. Die Eigenschaften dieser Amylasen sind voneinander stark verschieden. Je nach dem Entschlichtungsverfahren wird der eine oder andere Typ mit mehr oder weniger Berechtigung bevorzugt. Der Hauptvorteil der Pankreaspräparate ist in ihren großen Enzymreserven begründet, während der augenfälligste Nachteil in der relativ begrenzten Hitzestabilität liegt. Die Bakterienpräparate zeichnen sich durch ihre im allgemeinen sehr ausgeprägte Hitzebeständigkeit aus, während ihre relativ bescheidene Enzymreserve sich beim Arbeiten bei niedrigerer Temperatur ungünstig auswirkt. C. S.

677.47 ... *Über die färberischen Eigenschaften von Terylen.* E. WALTERS, Dyer **101**, 543 (1949); nach Textil-Rdsch. **5**, 32 (1950). — Bei aller Ähnlichkeit mit Nylon hat das Terylen (Chimia **1**, 168, 1947) doch manche abweichende Eigenschaften. Es unterscheidet sich von jenem durch höhere Dichte, besseren Griff und bessere Widerstandsfähigkeit gegen Licht. Namentlich aber liegen die Unterschiede auf färberischem Gebiet. Terylen besitzt zwar für dispergierte Acetatseifenfarbstoffe ähnlich liegende Sättigungspunkte wie Nylon und Acetatseide, nimmt die Farbstoffe aber viel langsamer auf. Auffallend ist die Steigerung der Aufziehgeschwindigkeit, wenn man die Temperatur von 90 auf 100 °C erhöht. Gegenwärtig werden die besten Resultate mit ausgewählten Dispersionsfarbstoffen bei möglichst hoher Temperatur ohne Zusatz von Quellmitteln erzielt. C. S.

677.47... *Saran, das Ausgangsmaterial, seine Ausrüstung und Verwendung.* A. T. LOOK, Canadian Textile J. **66**, 46 (1949); nach Textil-Rdsch. **5**, 106 (1950). — Saran ist eine Polyvinylidenchloridkunstfaser, die man durch Verspinnen in geschmolzenem Zustand erhält. Sie besitzt einen Erweichungspunkt von 140—160 °C und zeichnet sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und Lösungsmittel, sowie gegen Fäulnis und Pilzwuchs aus. C. S.

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

631.84... *Verwendung von Ammoniakwasser als Stickstoffdünger.* H. BRÜCKNER, Gas- und Wasserfach **90**, 378—82 (1949); nach Chem. Abstr. **44**, 782 (1950). — Ebenso wie gasförmiges Ammoniak (Chimia **2**, 283, 1948), kann auch das ungereinigte Ammoniakwasser der Gasfabriken als billiges Düngemittel verwendet werden. Es sollte im allgemeinen nicht später als drei Wochen vor der Aussaat oder Anpflanzung in den Boden gebracht werden, damit die Phenole Zeit haben, sich zu zersetzen. Ammoniakwasser wird am besten im Herbst oder Winter verwendet, vorzugsweise, wenn eine leichte Schneedecke die Verdunstung verhindert. Es kann auch zusammen mit Pflanzenabfällen auf Kompost verarbeitet werden. C. S.

637.1... *Entsäuerung von Milch durch elektrolytische Behandlung.* DENIER, Rev. Path. Comparée et Hyg. Gén. **49**, 4914 (1949); Ref. Chem. Abstr. **44**, 767 (1950). — Milch, welche zum Pasteurisieren zu sauer ist, kann man zwischen zwei Elektroden mit 4—8 Volt Spannung durchfließen lassen. Dadurch werden nicht nur der Säuregrad, sondern auch die elektrische Leitfähigkeit herabgesetzt und die für die Käsebereitung erforderlichen Qualitäten erhöht.
J. DUFRENOY / C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Die Chemiewirtschaft der Welt im Jahre 1949

C. C. CONCANNON, Vorsteher der Abteilung für Chemie im Amt für internationalen Handel des Handelsdepartementes der USA in Washington, berichtet in den «Chemical & Industrial News» (Nr. 1, 1950), daß sich die chemische Industrie der Welt weitgehend von den durch den Krieg erlittenen Störungen erholt hat.

Mit Ausnahme von Deutschland und Italien haben die meisten chemikalienerzeugenden Länder Westeuropas, einschließlich das Vereinigte Königreich, den Vorkriegsstand überschritten und Erweiterungen vorgesehen, welche sich noch über mehrere Jahre erstrecken werden. Aber auch Deutschland ist daran, wieder einen bedeutenden Platz in der Herstellung von Chemikalien und am Handel mit diesen Produkten einzunehmen.

Die bedeutendsten Entwicklungen auf dem Gebiete der chemischen Industrie sind bei der Erdölchemie vorgesehen. Zwei große Betriebe sind im Vereinigten Königreich eröffnet worden, und solche von bescheidenerem Umfange sind für Frankreich, Deutschland und die Niederlande geplant. In Kanada wurde Kapital für die Erweiterung der bereits bestehenden Betriebe zur Verfügung gestellt.

Nach Berichten der ECA (Economic Cooperation Administration) ist bei den Farbstoffen eine beträchtliche Überproduktion festzustellen. Das hindert allerdings einzelne Länder nicht daran, im Hinblick auf den Export neue Investitionen vorzunehmen. Wenn die für die nächsten Jahre von einzelnen großen Produzentenländern angekündigten Zahlen auch nur annähernd erreicht werden, so wird sich der Absatz schwierig gestalten. Die von den Westmächten besetzten Zonen Deutschlands, welche vor dem Krieg etwa 85 % der in Deutschland hergestellten Farbstoffe lieferten, werden 1952/53 ungefähr 30 % weniger erzeugen als 1938. Von dieser Menge soll dann etwa 50 % exportiert werden.

Bei den Kunststoffen herrscht eine ähnliche Lage wie bei den Farbstoffen, obwohl man hier mit einer beträchtlichen Ausdehnung der Anwendungsmöglichkeiten wird rechnen können. Ganz besonders groß sind die Exportmöglichkeiten für amerikanische Kunststoffe, welche wegen ihrer guten Qualität und ihres niederen Preises beliebt sind.

Sowohl in den Vereinigten Staaten als auch in anderen Ländern finden neue Schädlingsbekämpfungsmittel Absatz. Sowohl DDT als auch Benzolhexachlorid werden bereits in verschiedenen Ländern hergestellt, während auch weitere Länder, wie Ägypten und Indien, die Fabrikation dieser Produkte aufzunehmen beabsichtigen, wofür teilweise amerikanisches Kapital zur Verfügung gestellt wird. Methoxon, ein dem 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) ähnliches Unkrautbekämpfungsmittel, wird in beträchtlicher Menge in Großbritannien hergestellt, während das phosphathaltige Pestox-3 sich zur Bekämpfung von Blattläusen als wirksam erwies.

Im vergangenen Jahr hat der Verbrauch von Düngemitteln in den meisten Gebieten der Erde wiederum zugenommen und eine weitere Zunahme ist zu erwarten. Obschon die Produktion Höchstzahlen erreichte, konnte der Nachfrage nicht vollständig Genüge geleistet werden. Der Stand der Produktionszahlen steht durchschnittlich etwa 30 % über dem von 1938. Frankreich macht große Anstrengungen, um die Produktion der nordafrikanischen Rohphosphate zu steigern und namentlich den Anteil der an Phosphorsäure reichen Qualitäten zu erhöhen. Dadurch wäre eine völlig befriedigende Versorgung Europas gesichert. Bei den löslichen Phosphaten ist eine Überproduktion festzustellen, welche zu einer Konkurrenz verschiedener Produktionsländer auf dem gleichen Absatzmarkt geführt hat. Infolge gesteigerter Stahlerzeugung sind auch die Mengen anfallender Thomas-Schlacken gestiegen. In Westeuropa ist der Wegfall der Kalilager Ostdeutschlands durch intensiven Abbau der Lager in der Bizone und in Frankreich beinahe vollständig kompensiert worden; es scheint ein annähernder Ausgleich zwischen Produktion und Verbrauch zu bestehen. Die Stickstoffproduktion wird schon heute als überaus reichlich betrachtet, trotzdem Deutschland Stickstoff, ebenso wie Kali, noch nicht in Vorkriegsmengen erzeugt. Durch die Inbetriebsetzung bzw. Planung eigener Erzeugungsanlagen in verschiedenen Ländern wird die Konkurrenz noch verstärkt. Die ausgesprochensten Veränderungen haben aber in Nordamerika stattgefunden, wo die Stickstoffproduktion beinahe um das Vierfache, die Phosphatproduktion etwa um das Dreifache und die Kaliproduktion um mehr als das Dreifache zugenommen haben. Große Produktionsmöglichkeiten für Stickstoff finden wir sowohl in den

USA als auch in Kanada, während solche für Phosphate und Kali namentlich in den Vereinigten Staaten erhöht wurden.

Von anderen Chemikalien ist der Ausstoß während des vergangenen Jahres namentlich in Europa wesentlich verbessert worden. Bedeutend erweiterte Betriebe für die Alkaliindustrie sollen in England in den Jahren 1951 und 1952 vollendet werden. Deutschland hat die Erzeugung anderer Produkte, wie Chromchemikalien, ausgebaut. Es hat auch die Fabrikation von Kaliumpermanganat aufgenommen, das früher in Westdeutschland nicht erzeugt wurde. Im Orient werden japanische Chemikalien in steigenden Mengen zum Export angeboten. Indien und Pakistan erbauen Anlagen zur Gewinnung von Schwerchemikalien, wie Schwefelsäure und Natronlauge. Südafrika baut seine Alkaliindustrie aus und soll drei Fabriken für Chromchemikalien besitzen. In Europa hält die Abwanderung der Schwefelsäurefabriken vom Pyrit zum reinen Schwefel als Rohstoff an. Dieser wird namentlich aus den USA bezogen, während die italienische Schwefelindustrie aus technischen und wirtschaftlichen Gründen gegenwärtig nicht in der Lage ist, eine der amerikanischen qualitativ und preislich entsprechende Ware zu liefern. Da sich aber die gegenwärtig in den Vereinigten Staaten bekannten Schwefellager allmählich erschöpfen, wird von der ECA empfohlen, den Konsum von Naturschwefel möglichst einzuschränken, eine Rückkehr zum Pyrit ins Auge zu fassen und Rückgewinnungsanlagen zu errichten.

Ein Weltmangel an Chemikalien ist heute nicht mehr durch die Produktionsmöglichkeiten bedingt, sondern nur noch durch die Export- und Deviseneinschränkungen.

CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Fortsetzung)

Metallurgie

1. Eisen und Stahl

British Rolling Mills Limited, Tipton (Großbritannien):

HP 262 025 und **HP 262 334** (beide 26. 10. 46). Automatenstahl mit 0,25—0,32 % S, 0,32—0,40 % C, 1,12—1,60 % Mn, weniger als 0,05 % P und weniger als 0,30 % Si. Durch Erhitzen auf 860—880 °C, Abschrecken und Anlassen auf eine Temperatur zwischen 550 und 690 °C kann trotz des relativ hohen Schwefelgehaltes erhöhte Zugfestigkeit und Schlagfestigkeit erreicht werden.

Société Anonyme des Etablissements Jacob Holtzer, Paris:

HP 260 130 (14. 2. 47). Austenitische Eisenlegierung mit hoher Warmfestigkeit, enthaltend 0,01—0,30 % C, 15,0 bis 25,0 % Cr, 8,0—20,0 % Ni, 0,4—3,0 % Ti und weniger als 20,0 % Co. Die insbesondere im Gasturbinenbau verwendbare Legierung kann noch Molybdän oder Wolfram in Mengen von weniger als 5 % enthalten.

Hirsch Loevenstein, New York (USA):

HP 261 440 (27. 4. 46). Verfahren zum Härten der Oberflächen von eisernen Gegenständen durch Nitrierung. Die Gegenstände werden in Berührung mit einem Stickstoff abgebenden Gas (Ammoniak) und einer kohlenstoff- und sauerstofffreien Stickstoffverbindung (insbesondere verdampftes Amid oder Nitrid) eines Alkali- oder Erdalkalimetalles erhitzt. Die die Nitrierung beschleunigenden Alkali- oder Erdalkaliverbindungen können auch erst während des Nitrierens gebildet werden, indem ein Alkali- oder Erdalkalimetall in einen Ammoniakgasstrom eingebracht wird. Das Verfahren erlaubt die Nitrierung von austenitischen und rostfreien Stählen ohne vorherige Entpassivierung.

Schoeller-Bleckmann Stahlwerke AG., Ternitz (Österreich):

HP 262 024 (14. 1. 43). Mit Hartmetall zu bestückende Werkzeuge werden mittels eines 0,4—0,6 % C, 1,0—2,5 % Mn, 0,5—1,0 % Si und 3,0—6,5 % Cr enthaltenden Stahles hergestellt. Dieser (nicht hochlegierte) Stahl zeigt nach langsamer Abkühlung von ca. 1100 °C gute Festigkeit (z. B. 155 kg/mm²) und erlaubt daher das durch Hartlöten bei ca. 1100 °C erfolgende Befestigen von Hartmetallstücken, bei welchen zwecks Vermeidung schädlicher Spannungen langsam abgekühlt werden muß.

Victor Oliver Homerberg, Belmont (USA):

HP 262 349 (24. 5. 45). Verfahren zur Herstellung von nitrierten Gegenständen aus graphithaltigem Stahl durch Erhitzen eines 1—2 % C und 0,5—2,5 % Al enthaltenden Stahles auf eine oberhalb Ac_3 liegende Temperatur, rasches Abkühlen und nachfolgendes Erhitzen auf eine unterhalb Ac_1 liegende Temperatur, wobei der Kohlenstoff bis auf einen Rest zwischen 0,2 und 0,8 % als feinverteilter Graphit ausgeschieden wird. Nachher wird in Gegenwart eines Stickstoff abgebenden Mittels nitriert. Die erhaltenen Gegenstände besitzen große Oberflächenhärte, geringe Reibungskoeffizienten und selbstschmierende Eigenschaften vereint mit guter Bearbeitbarkeit.

The Nitralloy Corporation, New York (USA):

HP 262 614 (8. 11. 46). Verfahren zum Härten von Eisenlegierungen, die mindestens an der Oberfläche einen hohen Chromgehalt aufweisen, durch Nitrieren. Man erhitzt die Legierungen in Gegenwart eines Stickstoff abgebenden Gases (Ammoniak) und in Berührung mit einem (feinverteilten) Element, dessen Oxydbildungswärme pro Sauerstoffatom größer ist als die Bildungswärme des Chromoxyds (Cr_2O_3) pro Sauerstoffatom (Al, Ca, Mg, Si oder deren Legierungen).

Robert Krai, Straßburg (Frankreich):

HP 263 328 (22. 4. 47). Verfahren zur Herstellung von Gußeisen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. Um eine Aufnahme von Kohlenstoff im flüssigen Metall zu vermeiden, wird dieses nach Erreichen der höchsten Temperatur einer Berührung mit dem Brennstoff entzogen, indem es in einen Tiegel geleitet und dort gesammelt wird. Bei einem hierfür geeigneten Kupolofen sind die Luftzuführungsrohre im geringen Abstande, d. h. 3—10 cm, vom Boden angeordnet.

A. Finkl & Sons Company, Chicago (USA):

HP 263 329 (2. 6. 47). Insbesondere für Werkzeuge zum Warmschmieden geeignete Stahllegierung, enthaltend 0,45—0,60 % C, 0,90—1,10 % Mo, 0,85—1,15 % Cr, 0,45 bis 0,65 % Mn, 0,50—1 % Si und 1,00—1,75 % Ni.

W. TSCHUDI

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 7 1950 PAG. 151—174

Die Verwendung von Deuterium und «Flammenfärbern» zur Aufklärung des Mechanismus der Wasserstoffverbrennung in der Nähe der unteren Zündgrenze

Von KLAUS CLUSIUS

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

In ihrer klassischen Arbeit über das Volumgesetz gasförmiger Verbindungen entdeckten A. v. HUMBOLDT und J. GAY-LUSSAC die Zündgrenzen an Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen[1]. Sie fanden, wie auf Abb. 1 *a* angegeben ist, daß mindestens 9 % Wasserstoff mit Sauerstoff bzw. mindestens 8 % Sauerstoff mit Wasserstoff gemischt sein müssen, damit eine fortschreitende Verpuffung stattfindet. Außerhalb dieses Mischungsbereiches findet keine Verbrennung statt. In der Nähe der Zündgrenzen ist die Flammengeschwindigkeit verhältnismäßig klein, etwa 30 cm/s. Sie nimmt aber in dem Maße, wie man sich dem stöchiometrischen Verhältnis von 2 Teilen H_2 und 1 Teil O_2 nähert, rasch große Werte an und steigt bei der Ausbildung der Detonationswelle bis auf 2800 m/s.

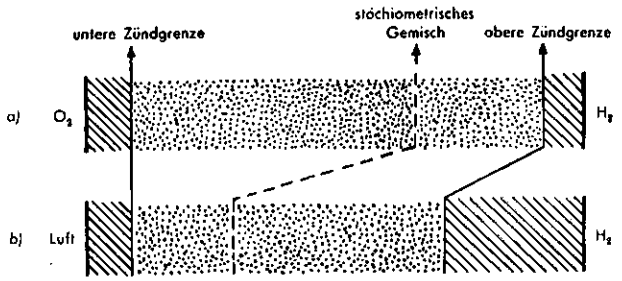


Abb. 1. Zündgrenzen für die allseitige Flammenausbreitung in *a*) Wasserstoff-Sauerstoff- bzw. *b*) -Luft-Mischungen. Explosionsgebiet punktiert; im schraffierten Gebiet erfolgt keine Reaktion

In den letzten Jahren ist nun das Wesen der unteren Zündgrenze sehr genau erforscht worden, und von ihren Eigentümlichkeiten soll im folgenden die Rede sein.

1. Die untere Zündgrenze bei magerem Wasserstoffgehalt kann zunächst als Wärmeexplosion erklärt werden. Danach reicht die bei der Reaktion erzeugte Energie an der Grenze eben aus, um die verbrennliche Mischung stets neu zu zünden; andernfalls wird die Flamme nicht fortgepflanzt, sondern erlischt. Für die Energieentwicklnng bei der Bildung von 1 Mol Wasserdampf haben wir

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O + 57\,800 \text{ cal}$$

Verbrennen gerade 9 % Wasserstoff, so werden $0{,}09 \cdot 57\,800$ cal frei, die zur Aufheizung von $91\ \% - \tfrac{1}{2} \cdot 9\ \% = 86{,}5\ \%$ Sauerstoff und 9 % gebildetem Wasserdampf dienen. Mit einer mittleren Molwärme von 8,0 cal für O_2 und 9,1 cal für H_2O, wie man sie in dem hier in Frage kommenden Temperaturgebiet ansetzen muß, ergibt sich die Temperaturerhöhung zu

$$\Delta T = \frac{57\,800 \cdot 0{,}09}{8{,}0 \cdot 0{,}865 + 9{,}1 \cdot 0{,}09} = 670°$$

Dadurch wird das Gasgemisch von Zimmertemperatur auf ~ 960 ° abs erhitzt. Bei dieser Temperatur zündet Wasserstoff erfahrungsgemäß ohne verzögernde Induktion, während bei tieferer Temperatur erhebliche Induktionszeiten auftreten, die eine Fortpflanzung der Flamme in der Mischung verhindern.

Ersetzt man den Sauerstoff durch Luft, so bleibt die untere Zündgrenze ungeändert (Abb. 1 *b*). Nach den Vorstellungen der Wärmeexplosion ist dies zu erwarten. Denn zur Verbrennung von 9 % H_2 werden nur 4½ % O_2 verbraucht, so daß im mageren Gebiet die Luftmischungen immer noch einen großen Sauerstoff-Überschuß enthalten. Da weiter die gaskinetischen und thermisch-kalorischen Eigenschaften des Stickstoffs, wie Wärmeleitung, Molwärme usw., denen des Sauerstoffs sehr ähnlich sind, ändert sich in dieser Hinsicht beim Ersatz eines großen Teils des Sauerstoffs durch Stickstoff nichts Wesentliches.

An der oberen Zündgrenze verhält es sich damit anders, da hier der Sauerstoff in einem Überschuß von Wasserstoff verbrennt. Die obere Zündgrenze sinkt in Luft wegen des viel geringeren Sauerstoffgehaltes bis auf 72 % H_2 (s. Abb. 1 *b*). Stöchiometrische Verbrennung findet mit Luft bereits bei 29,4 % H_2 statt, woraus sich schon qualitativ die viel geringere Heftigkeit derartiger Explosionen gegenüber reinem Knallgas, das 66 % H_2 enthält, erklärt.

[1] s. A. v. HUMBOLDT und J. GAY-LUSSAC, Abhandlungen über das Volumgesetz gasförmiger Verbindungen. J. Physique **60**, 129—58, an XIII, deutsch bei OSTWALDS Klassikern Nr. 42.

2. Die untere Zündgrenze des Wasserstoffs hat nun eine merkwürdige Besonderheit. Im Jahre 1914 beobachtete COWARD, daß unter bestimmten Bedingungen Flammen noch bei so niedrigen Gehalten wie 4 % H_2 in Sauerstoff oder Luft fortgepflanzt werden[2]. Während sich aber bei 9 % H_2 die Flamme nach jeder Richtung, also allseitig im Raume, ausbreiten kann, steigen die zwischen 4 und 9 % H_2 auftretenden Flammen nur vertikal von unten nach oben auf. Schon diese Tatsache deutet an, daß an ihrer Entstehung Strömungsvorgänge beteiligt sind.

Die Erscheinung ist deshalb so überraschend, weil bei 4 % H_2 die Verbrennungsenergie das Gas höchstens auf 350 °C zu erwärmen vermag, was im freien Gasraum niemals zur Entzündung des Wasserstoffs ausreicht. Solche Flammen müßten also eigentlich von selbst verlöschen. Noch paradoxer wird der Sachverhalt durch den Umstand, daß von den beigemischten 4 % Wasserstoff ungefähr nur der fünfte Teil verbrennt, wodurch die mittlere Temperatur der Gassäule höchstens auf 90 °C kommt! Steigt der Wasserstoffgehalt von 4 bis 9 %, so nimmt der Umsatz mehr und mehr zu, bis zuletzt fast aller Wasserstoff verzehrt wird.

Der Effekt eignet sich gut für einen Vorlesungsversuch. Ein 90 cm langes, 5 cm weites Glasrohr ist seitlich mit einem Hahn zum Evakuieren und Einlassen des Gemisches versehen und trägt an einem Ende zwei Aluminiumelektroden in 5 mm Abstand. Es wird eine 7½ %-H_2-Luftmischung bei 600 mm Gesamtdruck eingefüllt. Man stellt das Rohr vertikal so auf, daß sich die Zündstrecke zunächst oben befindet, und zeigt im verdunkelten Raum, daß ein Funkenstrom mehrmals einige Sekunden lang das Gemisch durchschlagen kann, ohne daß eine durchgreifende Reaktion eintritt. Nur in der unmittelbaren Umgebung des Funkenstroms findet eine Teilverbrennung statt. Darauf dreht man das Rohr um 180 ° und zündet nun von unten her. Jetzt setzt die Verbrennung sofort ein und die äußerlich nicht sichtbare Flamme steigt aufwärts, wobei sich die Wasserdampfbildung durch einen starken Beschlag auf der Glaswand verrät. Dieser kann durch vorheriges Einstäuben der inneren Rohrwand mit feingepulvertem Kaliumpermanganat oder Methylenblau noch besser sichtbar gemacht werden.

Zur Deutung der Erscheinung wies P. HARTECK darauf hin, daß an der Zündstelle durch partielle Verbrennung ein heißer Gasball entsteht, der konvektiv aufsteigt. Die Flamme wird durch Wasserstoff aufrecht erhalten, der infolge seiner großen Beweglichkeit aus dem Frischgas zudiffundiert und an der Ballgrenze verbrennt. Obwohl die Mischung an sich zuwenig Wasserstoff enthält, sorgt also der Diffusionsstrom für eine genügend hohe Konzentration in der Flammenfront. Der zuströmende Wasserstoff fehlt naturgemäß an anderer Stelle, so daß stets nur Teilverbrennungen stattfinden, wie man in der Tat beobachtet.

[2] H. F. COWARD und F. BRINSLAY, J. Chem. Soc. London 105, 1859 (1914).

3. Diese Diffusionshypothese ließ sich mit schwerem Wasserstoff ausgiebig prüfen[3]. Schwerer Wasserstoff übertrifft leichten nur um 1,8 cal in der Verbrennungswärme, d.h. um 3 %, und die Molwärme des schweren Wasserdampfs ist nur wenig größer als die des leichten. Infolgedessen werden bei der Verbrennung gleicher Molmengen der beiden Isotope in der Nähe der unteren Zündgrenze sehr nahe gleiche Temperaturverhältnisse geschaffen, zumal der größte Teil der Gasmischung in beiden Fällen aus Sauerstoff besteht.

Man findet nun einen erheblichen Unterschied in der Wasserstoffkonzentration, die eben noch eine aufsteigende Flamme hervorruft, wenn man H_2 mit D_2 vertauscht. In einem Messingrohr von 10 cm Durchmesser und 1 m Länge lag im Gemisch mit Sauerstoff bei einem Gesamtdruck von 600 mm Hg die untere Zündgrenze

bei 3,80 % H_2 bzw. 5,30 % D_2.

Diese Zahlen verraten, daß bei der aufsteigenden Flamme die entscheidende Rolle einem Diffusionsprozeß zufällt. Die zur Flammengrenze strömende Menge ist nämlich

$$\frac{dn}{dt} = -D\frac{dc}{dx}$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten und dc/dx den Konzentrationsgradienten des Wasserstoffs bedeuten. Steigen nun die «leichten» und «schweren» Flammen gleich schnell auf, was wegen der praktisch übereinstimmenden Dichten und Zähigkeiten der mageren Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische zutrifft, und beachtet man, daß in der Flammenfront die Wasserstoffkonzentration augenblicklich verschwindet, so können wir den Konzentrationsgradienten durch die Konzentration selbst ersetzen und erhalten für beide Isotope an der Zündgrenze

$$D_H \cdot c_H = D_D \cdot c_D$$

oder

$$\frac{D_H}{D_D} = \frac{c_D}{c_H} = \frac{5{,}30}{3{,}80} = 1{,}39.$$

In ausgezeichneter Übereinstimmung mit diesem Wert liefert die kinetische Gastheorie für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffisotope gegen Sauerstoff:

$$\frac{D_H}{D_D} = \sqrt{\frac{(M_O + M_H)\,M_D}{M_H\,(M_O + M_D)}} = 1{,}37_5$$

Damit ist der Diffusionscharakter des Verbrennungsvorgangs an der unteren Zündgrenze nachgewiesen.

4. Noch deutlicher wird der Reaktionsmechanismus durch Versuche mit H_2-D_2-Mischungen be-

[3] K. CLUSIUS und H. GUTSCHMIDT, Naturwiss. 22, 693 (1934), und Z. Elektrochem. 42, 498 (1936); K. CLUSIUS, W. KÖLSCH und L. WALDMANN, Z. physik. Chem. A. 189, 131 (1941), und K. CLUSIUS und G. FABER, Z. Naturf. 2a, 97 (1947).

leuchtet. Wenn wirklich Diffusionsprozesse eine entscheidende Rolle spielen, so muß der besser bewegliche leichte Wasserstoff bevorzugt in die Flamme strömen und dort verbrennen, während der schwere Wasserstoff mehr zurückbleibt und im unverbrannten Restgas angereichert wird. Dies ist wirklich der Fall, wie an Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen, deren Wasserstoff aus je 50 % H_2 und 50 % D_2 bestand, gezeigt werden konnte. Man beschreibt den Vorgang am besten mit dem in der Isotopenchemie üblichen Trennfaktor

$$F = \frac{(c_D/c_H)_{\text{nach dem Versuch}}}{(c_D/c_H)_{\text{vor dem Versuch}}}$$

Ist der Trennfaktor größer als 1, so hat Anreicherung, ist er kleiner als 1, so hat Verarmung an Deuterium stattgefunden; ist er gerade 1, so blieb durch die Reaktion das Mischungsverhältnis der Isotope ungeändert. Auf Abb. 2 ist der Verlauf der

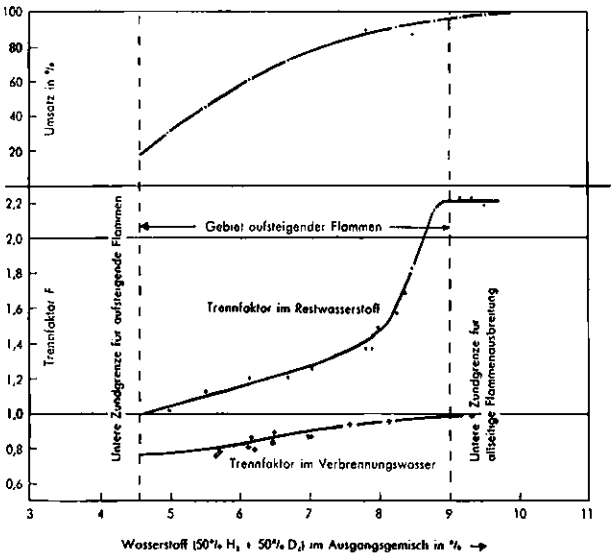


Abb. 2. Vorgänge in der Nähe der unteren Zündgrenze bei Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen. Der Übergang zum reaktionsunfähigen Konzentrationsbereich erfolgt bei 9 % Wasserstoff nicht abrupt. Vielmehr ist nach kleineren Konzentrationen hin bis 4,55 % ein Gebiet vorgelagert, in dem Flammen noch vertikal aufsteigen, sich aber nicht mehr allseitig ausbreiten können. Der Diffusionsmechanismus bei der Ernährung dieser Flammen kann aus den Entmischungserscheinungen abgeleitet werden, die bei H_2-D_2-Gemischen auftreten und quantitativ durch die isotopen Trennfaktoren beschrieben werden

Trennfaktoren und des Umsatzes eingetragen. Der Trennfaktor ist im unverbrannten Wasserstoffrest stets größer als 1, dagegen im verbrannten Wasserstoff, d. h. im entstandenen Wasser, stets kleiner als 1, was man nach der Diffusionsvorstellung erwarten muß. Bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen liegt der Trennfaktor im Gasrest nahe bei 1, da nur wenig Wasserstoff verbrennt und die Entmischung durch den Diffusionsvorgang die relativ große, unverbrannt bleibende Wasserstoffmenge kaum beeinflußt. Dagegen zeigt unmittelbar an der Zündgrenze das gebildete Wasser den Diffusionseffekt mit voller Schärfe und es werden so kleine Trennfaktoren wie 0,78 erreicht. Nähert man sich dem Gebiet allseitiger Flammenausbreitung, so steigt der Trennfaktor im gebildeten Wasser bis auf 1 an, da nun praktisch der gesamte Wasserstoff verbrennt. In dem verbleibenden winzigen Gasrest werden gleichzeitig sehr hohe Trennfaktoren erreicht, Werte wie 2,2, da das Gas hier dem Diffusionsvorgang voll ausgesetzt wird. Daß im Gebiet allseitiger Flammenausbreitung überhaupt noch ein Wasserstoffrest übrig ist, hängt mit dem kühlenden Einfluß der Gefäßoberfläche zusammen, in deren unmittelbarer Nähe eine dünne aufliegende Schicht von der Verbrennung nicht erfaßt wird. Gleichwohl diffundiert aus ihr während des Vorbeistreichens der Flamme Wasserstoff in die Brennzone, so daß an der Wand ein ähnlicher Mechanismus wirksam ist wie im Gebiet der aufsteigenden Flammen im freien Gasraum.

5. Die H_2- und D_2-Flammen strahlen nur die ultraroten Wasserdampf- und die ultravioletten Hydroxylbanden aus, so daß sie für das Auge so gut wie unsichtbar sind. Eine weitere Aufgabe bestand daher darin, die aufsteigenden Flammen sichtbar zu machen, um ihre Struktur in den Einzelheiten zu erkennen. Durch Zusatz gewisser gasförmiger Verbindungen wie Chromylchlorid oder Nickel- und Eisencarbonyl in Mengen von einigen Zehntelprozenten kann man die Flammenfront «anfärben»[4]. Diese Verbindungen bleiben im Gasraum unverändert, zerfallen aber in der Brennzone unter Bildung feinstverteilter Oxyde, die thermisch aufglühen und die Flamme in einem prachtvoll orangeroten Leuchten sichtbar machen. Es zeigte sich, daß je nach dem Mischungsverhältnis die verschiedensten Flammenstrukturen vorkommen. An der unteren Zündgrenze von 4 % entsteht ein einzelnes halbkugliges Flämmchen von etwa 4 mm Durchmesser, das mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 25 cm/s das Rohr durchläuft. Mit steigendem H_2-Gehalt bringt das erste Flämmchen durch Teilung andere hervor, deren Zahl bis auf 100 in einem Rohr von 5 cm Durchmesser anwachsen kann. Bei noch höheren Gehalten bilden sich geschlossene Flammenkuppen, in denen sich Diffusionsvorgänge durch heller leuchtende Flammenfäden deutlich abheben (Abb. 3). Meist eilen, zum Teil in regelmäßiger Anordnung, kleinere Flämmchen der Hauptflamme nach. Zugleich wird die Fadenstruktur immer feiner, um noch vor der Grenze für die allseitige Flammenausbreitung zu verschwinden und einer gleichmäßigen Leuchterscheinung Platz zu machen.

[4] G. Böhm und K. Clusius, Z. Naturf. 3 a, 386 (1948).

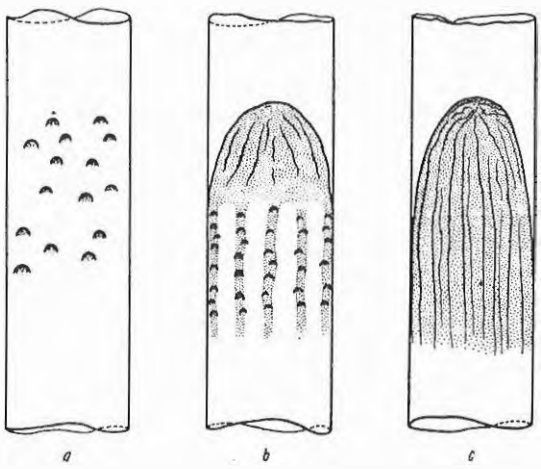


Abb. 3. Struktur aufsteigender Wasserstoffflammen, sichtbar gemacht durch «Flammenfärber»: *a*) Aufsteigende Einzelflämmchen. *b*) Aufsteigender Flammenkopf mit nachfolgenden regelmäßig angeordneten Einzelflämmchen. *c*) Aufsteigende Flamme mit Fadenstruktur

Die Phänomene in den aufsteigenden Wasserstoffflammen sind typisch für eine Reihe von Verbrennungsvorgängen, die erst in jüngster Zeit stärker beachtet werden. Bei ihnen handelt es sich um den seltsamen Fall, daß in einem zunächst homogenen reaktionsfähigen System durch den Reaktionsablauf scharfe räumliche Diskontinuitäten des Umsatzes und der Konzentrationen hervorgerufen werden. Solche Beobachtungen wurden noch an der oberen Zündgrenze schwerer Kohlenwasserstoffe, aber auch beim Brennen von Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen in Rohren und aus Düsen gemacht[5]. Mit ihnen wird ein neues Kapitel der Reaktionskinetik gasförmiger Systeme eröffnet, dessen Verständnis durch das Studium der Wasserstoffflammen an der unteren Zündgrenze weitgehend vorbereitet ist.

[5] W. JOST, Z. physik. Chem. A **193**, 332 (1944); H. BEHRENS, Naturwiss. **32**, 297 (1944); G. H. MARKSTEIN, J. Chem. Physics **17**, 428 (1949).

Von neuen Methoden der klinischen Chemie

Von CH. WUNDERLY

Medizinische Universitätsklinik, Zürich

Mit der stetigen Vertiefung biologisch-chemischer Erkenntnis und insbesondere den biochemischen Meßmethoden hat auch die klinische Chemie an Bedeutung gewonnen. Da ihre Meßobjekte, wie etwa die Körperflüssigkeiten, überaus komplexe Mischungen der verschiedensten Stoffarten darstellen, die zudem teils echt gelöst, teils kolloid gelöst vorkommen, waren viele der Untersuchungsmethoden lange Zeit inadäqnat und ihre Ergebnisse mit großen Fehlerspannen behaftet. Nur allmählich konnten die modernen, quantitativen Meßmethoden sich einführen, denn sie setzen einen Aufwaud an Apparatur und geschultem Personal voraus, wie ihn kleinere und oft auch mittlere Kliniken nicht leisten können. Als Beispiel diene die Präzipitinmethode, welche durch HEIDELBERGER und KENDALL schon 1929 durch die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL auf eine quantitative Basis gestellt wurde; allein es haben seither nur wenige Forschungsinstitute diese Bestimmungsart aufgenommen, während alle übrigen die Näherungsmethoden der serologischen Verdünnungsreihen beibehalten. So ist man heute zu einer Unterteilung der Untersuchungen gelangt, in welcher die eine Gruppe eigentliche Routinemethoden umfaßt, welche von Laborantinnen oder ausgebildeten Krankenschwestern leicht und in nützlicher Frist ausgeführt werden können; eine weitere Gruppe wird durch jene Verfahren gebildet, die zumeist der biochemischen Forschung entstammen und den klinisch-chemischen Problemen angepaßt werden. Die letztere Gruppe hat die Mitarbeit von Physiko-Chemikern, Kolloid-Chemikern oder physiologischen Chemikern zur Voraussetzung und bleibt deshalb den großen Kliniken vorbehalten. Mit dem Zurückdrängen der früher geübten empirischen Tests hat das Vertrauen der Ärzteschaft in die Ergebnisse des klinisch-chemischen Laboratoriums wesentlich zugenommen. Dies ist von entscheidender Wichtigkeit, weil es der aktiven Mitarbeit des Klinikers bedarf, um die Ergebnisse des Laboratoriums richtig zu beurteilen; denn die dort ermittelten Werte erhalten erst dann ihre volle Bedeutung, wenn sie im Zusammenhang mit allen übrigen klinischen Daten gesehen und ausgewertet werden. So schreibt E. UNDRITZ: «Es ist unter Umständen eine Leukocytose von 12000 Zellen pro mm^3 schon Ausdruck von infektiösen Prozessen, die einen sofortigen Eingriff erfordern; in anderen Fällen kann eine noch ausgesprochenere Leukocytose, selbst eine solche von 20 000, durch bloßes Nüchternbleiben im Laufe des Vormittags bei gesunden, vielleicht vegetativ labilen Individuen, hervorgerufen werden.» Hiermit ist gezeigt, wie die Auszählungen einer Zellart erst dann wertvoll werden, wenn der Kliniker sie in einen weiteren Rahmen stellt. Ähnliches gilt auch für die eigentlich chemischen Analysenresultate, und damit ist schon angedeutet, daß es einer besonders intensiven Zusammenarbeit von Chemiker und Kliniker bedarf.

Dazu ist erforderlich, daß der Chemiker bestrebt ist, eine möglichst klare Vorstellung zu gewinnen von biologischen Zusammenhängen, und andererseits der Kliniker gewillt ist, die Grenzen anzuerkennen, wie sie nun einmal jeder Meßart gesetzt sind. Da die Probleme oft die Möglichkeiten der rein chemischen Methoden übersteigen, muß der klinische Chemiker jederzeit bereit sein, sich die Mitarbeit von Enzymologen, Serologen, Physiologen oder Physikern zu sichern, denn die zweckentsprechende Koordination dieser Disziplinen bildet heute den kürzesten Weg zur erfolgreichen medizinischen Grundlagenforschung.

Nach diesen allgemeinen Ausführungen zum Aufgabenkreis des an der Klinik tätigen Chemikers sei nun übergegangen zu einigen Methoden, die wir in Zusammenarbeit mit F. WUHRMANN im Laufe der letzten Jahre entwickelt haben.

Die Messung des zellulären Faktors bei der Blutsenkungsreaktion

Wohl jeder hat in der Sprechstunde des Arztes schon die Glasröhrchen gesehen, in welchen die dünne Säule der dunkelgefärbten Blutzellen mehr oder weniger langsam zu Boden sinkt. Es ist dies die Blutsenkungsreaktion, welche dem Arzte wertvollen Einblick gestattet in krankheitsbedingte Änderungen der Blutzusammensetzung. Dank ihrer einfachen Technik wurde sie die meistverwendete Reaktion, genügt es doch, das frisch entnommene Blut des Patienten mit einigen Kristallen von Na-oxalat ungerinnbar zu machen und dann am graduierten Röhrchen die Werte abzulesen, bis zu welchem sich die Blutzellen nach einer und nach zwei Stunden gesenkt haben. Ausschlaggebend ist die Geschwindigkeit dieser Senkung. Seit FAHRAEUS 1917 die Blutsenkungsreaktion in die Kliuik einführte, sind Tausende von Untersuchungen ausgeführt worden, um die Faktoren kennenzulernen, welche zu dieser Senkung beitragen. So wurde erkannt, daß sie in erster Linie durch die Zusammensetzung der Blutproteine bedingt ist; dabei verhalten sich die Wirksamkeiten von Fibrinogen zu Euglobulin zu Pseudoglobulin zu Albumin wie 100 : 20 : 2 : 1,5. Mithin hat das als Fadenkolloid gelöste Fibrinogen (Teilchenlänge etwa 90 mμ) die weitaus größte Wirksamkeit. Für die Heterodispersität des Blutplasmas ist die Wechselwirkung von fibrillären und globulären Proteinen überaus charakteristisch. Jedwelche krankheitsbedingte Verschiebung verändert die Kolloidstabilität, auf deren Messung wir im Abschnitt über die Cadmiumreaktion zu sprechen kommen.

Nun war bekanntgeworden, daß bei gewissen Blutkrankheiten die roten Blutzellen ihre Ballungstendenz, d. h. ihr gegenseitiges Verkleben zu größeren Aggregaten, steigern und auf diese Weise die Senkung ihrerseits beschleunigen. Um diesen Beitrag, den man als zellulären Faktor bezeichnet, messen zu können, haben wir den Pektinstandard entwickelt. Vergleichsmessungen hatten uns gezeigt, daß die roten Blutzellen in physiologisch äquilibrierter Lösung von hochgereinigtem Apfelschalenpektin (Fadenkolloid) analog wie in Fibrinogensol senken. Das Pektinstandardsol enthält deshalb die bluteigenen anorganischen Ionen, ist auf den Blut-*p*H-Wert von 7,34 gepuffert und mit normalem Blutplasma isoviskös. Zur Untersuchung eines Patientenblutes werden dessen rote Blutzellen erst mit RINGER-Lösung dreifach auf der Zentrifuge gewaschen und darauf in genau reproduzierbarer Weise dem Pektinstandardsol zugemischt. Die Senkung wird stets parallel angestellt zu derjenigen im Oxalatplasma des betreffenden Patienten. Abb. 1 zeigt den Senkungsablauf mit halbstündigen Notierungen, wobei die oberen Menisken zum Vergleich das Verhalten von normalem Blut angeben. Es wurde darauf geachtet, die Normalsenkungswerte im Pektinstandard so zu wählen, daß auch eine verminderte Ballungstendenz der roten Blutzellen gemessen werden kann.

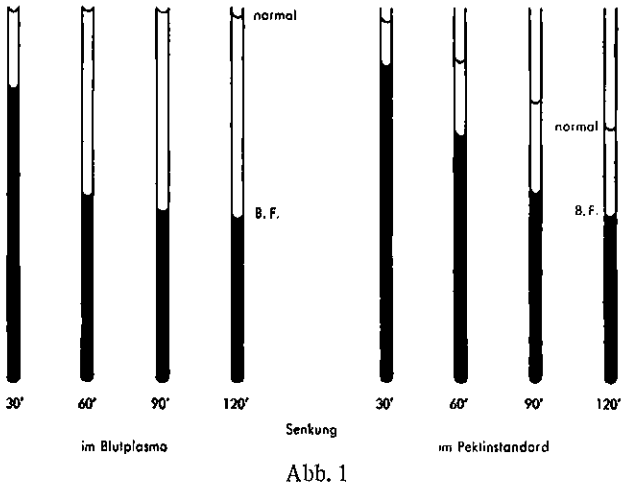


Abb. 1

Beispiel eines Patienten mit hämolytischem Icterus

Aus dem Senkungsverlauf im Pektinstandard erweist sich die erhöhte Ballungstendenz der roten Blutzellen in einem Fall von hämolytischem Icterus (Patient B. F.). Es ist Aufgabe des Klinikers, dieses Ergebnis folgerichtig einzureihen neben die morphologischen Befunde des hämatologischen Labors.

Die Prüfung der Wirkungsweise des Cadmiumreagens

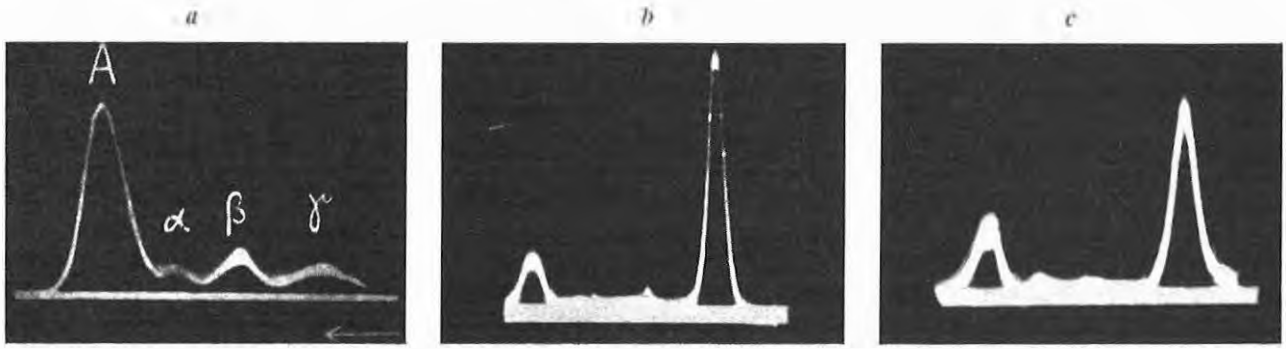
Als einfache Methode zur Prüfung der Serumlabilität haben wir 1945 die Cadmiumreaktion herausgebracht. Sie ist in erster Linie für den Praktiker geschaffen, dem sie nach wenigen Minuten bereits das Ergebnis anzeigt. Da weder eine optische Apparatur noch Erwärmen notwendig sind, kann sie leicht am Krankenbett ausgeführt werden. Die Tech-

nik besteht im Zutropfen einer 0,4prozentigen Lösung von $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ zu 0,4 cm³ des klaren Patientenserums. Ist das letztere krankheitshalber verändert, so ergeben 4 Tropfen des Cadmiumreagens schon nach 5 Minuten eine gut sichtbare Trübung. Dieselbe ist der Ausdruck einer erhöhten Kolloidlabilität, wie sie zustande kommt, wenn der Gehalt an feindispersen Albuminen unternormal geworden ist und dafür die grobdispersen und vermindert ionisierten Globuline zugenommen haben. Die Wirksamkeit des Cadmiumsulfates beruht hauptsächlich auf dem dehydratisierenden Effekt des zweiwertigen Anions. Nun läßt eine einfache Trübung noch keine genauere Aussage zu, welche der Globulinuntergruppen besonders erhöht ist. Da eine solche Detailkenntnis die Interpretation der Cadmiumtrübung für die klinischen Belange sehr viel interessanter gestaltet, haben wir uns der Elektrophorese bedient, um hier Einblick zu gewinnen. Wir fügten zu einigen Patientensera mit stark erhöhter Labilität abgestufte Mengen von Cadmiumreagens, warteten, bis die Trübung sich zur Flockung verdichtet, zentrifugierten diese ab und analysierten den sorgfältig dialysierten Serumrest mittels Elektrophorese. Der Vergleich der so gewonnenen Elektrophoresediagramme mit demjenigen des unvorbehandelten Serums erweist die am leichtesten ausfällbaren Proteine. Das Resultat einer solchen Untersuchungsreihe ist auf Abb. 2 abgebildet. Die Diagramme zeigen die absteigenden Proteingradienten mit der Wanderungsrichtung von rechts nach links.

Das Patientenserum (Diagramm *b*) zeigt die typische Zusammensetzung eines Myelom-Kranken (Geschwülste, die vom Knochenmark ausgehen). Gegenüber dem normalen Serum (Diagramm *a*) sind die γ-Globuline stark vermehrt und die Albumine ebensosehr vermindert. An den hohen γ-Globulingipfeln imponiert die Ähnlichkeit mit der idealen GAUSSschen Verteilungskurve, wie sie durch Diffusion zu erzielen ist. Die Planimetrierung der Diagramme gibt die Basis für die Gehaltsbewertung der einzelnen Globulin-Unterfraktionen α, β, γ, sowie der Albuminzacke A. Der Vergleich der Diagramme *b* und *c* zeigt die starke Abnahme des γ-Globulins. Im γ-Globulin spiegeln sich bekanntlich die Immunisationsprozesse des Organismus wider; so wurden darin nachgewiesen die Antikörper gegen Diphtherietoxin, Streptokokkentoxin, Typhus-H-Antigen, Influenzavirus, Masern und Mumps. Über die Größe dieses Antikörpergehaltes geben physikalisch-chemische Methoden allerdings keine Auskunft, sondern nur die immunserologische Technik der Präzipitation. Da aus technischen Gründen der Proteingehalt für die Elektrophorese konstant gehalten werden muß, könnte man (s. Abb. 2) eine Zunahme der Albumine herauslesen; die genaue Berechnung ergibt hingegen auch hier eine leichte Abnahme. Diese und ähnliche Studien lernten uns den Zusammenhang kennen zwischen Ausfall der Cadmiumreaktion und der Zusammensetzung der Serumproteine. Die so gewonnene Kenntnis war besonders wichtig für Kliniker, die nicht über eine Elektrophorese-Apparatur verfügen, sowie die praktizierenden Ärzte. Natürlich kann es sich nicht darum handeln, daß die einmalig ausgeführte Cadmiumreaktion gleich Auskunft gibt über den Charakter der Erkrankung. Dagegen bietet die wiederholt angestellte Probe, trotz ihres unspezifischen Charakters, dem Kliniker eine Aussage über den Krankheitsablauf sowie zur Prognose.

Die Messung der eluierenden Fähigkeit von Blutserum

Für die Zwecke der Adsorptionsanalyse sind Elutionsmittel geschaffen worden, deren Zusammensetzung die Ablösung des adsorbierten Stoffes be-



Serum, normal, Mensch — Patientenserum vor und nach Cadmiumreaktion

Abb. 2. Elektrophoresediagramme

günstigt. Auch im tierischen Organismus werden ständig aus den Geweben Abbauprodukte, Toxine und Pigmente eluiert. Hier bilden insbesondere die Serumproteine des Blutes ein wirksames Elutionsmittel und führen die abgelösten Substanzen über den Blutkreislauf dem Ausscheidungsorgan zu. Dabei zeichnen sich die Serumproteine insofern aus,

als sie neben wasserlöslichen auch fettlösliche Substanzen zu eluieren vermögen. Wie zu erwarten ist, schwankt die Fähigkeit stark je nach Zusammensetzung der Proteine. Diese können krankheitshalber so verändert sein, daß ihre hydrophilen Eigenschaften abnehmen und die lipophilen zunehmen, oder auch umgekehrt. Dieses unterschiedliche Verhalten spielt auch in der Therapie eine wichtige Rolle, man braucht nur an wasserlösliche und fettlösliche Vitamine zu denken. Um für diese Austauschvorgänge, wie sie sich im Organismus ständig zwischen Geweben und Blutstrom abspielen, eine streng vergleichbare Meßart zu schaffen, haben wir aus Membranen von Hautfasern tierischer Abkunft (nicht Cellophan), Scheiben von 9 cm Durchmesser, gestanzt und diese in PETRI-Schalen allseitig mit wasserlöslichen Farbstoffen (Evans-Blue, Trypanblau, Benzoblau, Trypanrot, Victoriablau, Kongorot) sowie den fettlöslichen Farbstoffen Sudanrot, Sudanschwarz und Blau B.Z.L. (Ciba) gefärbt. Der kolorimetrisch bestimmte Farbstoffschwund zeigt, wie viel Farbstoff auf die Hautfasermembran gegangen ist. Nun werden die gefärbten Membranen kräftig mit physiologischer Kochsalzlösung abgespült, wobei kein Farbstoff herausgelöst wird. Die so präparierten Membranen werden alsbald mit dem verdünnten Serum allseitig überspült und nach geeigneten Zeitabständen darin im Stufenphotometer (Zeiß) der eluierte Farbstoff bestimmt. Da von den Serumproteinen das Albumin die stärkste eluierende Wirkung zeigt, haben wir dieselbe vergleichend durchgemessen (Abb. 3). Die Zahlen geben an, wie viel γ-Farbstoff pro mg Albumin nach 48 Stunden bei 20 °C eluiert wurde.

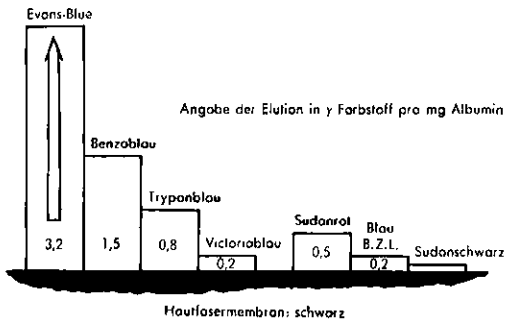


Abb. 3. Elution von vier hydrophilen und drei lipophilen Azofarbstoffen durch Albumin

Somit werden die fettlöslichen Farbstoffe schwächer eluiert, jedoch bestehen auch bei den wasserlöslichen Farbstoffen starke Unterschiede. Die stärkste Elution zeigt Evans-Blue, ein saurer Tolidinfarbstoff vom Molekulargewicht 948, der in angelsächsischen Ländern oft dazu benutzt wird, um das Plasmavolumen der Patienten zu messen. Wie Abb. 4 *a* zeigt, eluieren verdünnte Serumlösungen relativ mehr davon. Der Grund dafür dürfte in der bedeutenden Assoziation von Proteinteilchen zu gröberen Aggregaten zu suchen sein, wie sie *in vivo* stets vorliegt. In Abb. 4 *b* sind Versuche dargestellt, mit welchen das Bindevermögen des Serumproteins (normal) für Evans-Blue geprüft wurde. Dazu werden gleiche Farbstoffmengen zusammen mit abgestuften Serumverdünnungen über der Hautfasermembran stehengelassen.

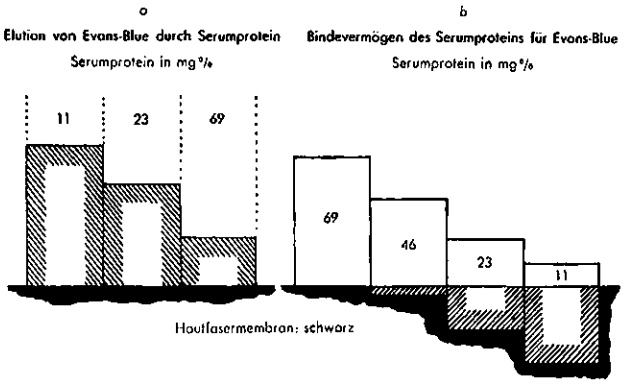


Abb. 4

Ein Serumproteingehalt von 69 mg% bindet allen Farbstoff, so daß davon nichts auf die Faser zieht, während 46 mg% Proteingehalt für die vollständige Bindung bereits nicht mehr genügen. Bei 23 mg% und 11 mg% Gehalt wird dies noch stärker sichtbar. Hier entsprechen die Bindeverhältnisse etwa solchen Patientensera, wo die lipoidtragenden α- und β-Globuline krankheitshalber stark vermehrt sind. Auf Grund der gezeigten Standardelution ist es möglich, Austauschvorgänge zu messen, die auch pharmakologisches Interesse bieten; so können als Indikatorsubstanzen Stoffe gewählt werden, die im Ultraviolett selektiv absorbieren oder Fluoreszenz zeigen.

Anwendungen der Spektralphotometrie

Für die zahlreichen optischen Bestimmungen des klinisch-chemischen Laboratoriums hat sich das BECKMAN-Spektralphotometer rasch eingeführt. Durch die Meßmöglichkeit im Ultraviolett wird es dem ZEISSschen Stufenphotometer entscheidend überlegen. So konnte insbesondere die klinische Eiweißforschung daraus großen Nutzen ziehen; denn es hatte sich gezeigt, daß bedeutsame Unterschiede in den biologischen Eigenschaften der Blutproteine sich mittels Elektrophorese oder Ultrazentrifugation nicht in eindeutiger Weise charakterisieren lassen. So können völlig veränderte Gerinnungseigenschaften eines Blutplasmas vorliegen, ohne daß es im Elektrophoresediagramm sichtbar wird; ebenso sagt ein Anstieg im Gehalt der γ-Globuline noch nichts aus über den Antikörpertiter des betreffenden Serums. In letzterem Falle führen erst immunchemische Methoden, wie die Präzipitation oder Agglutination, zum Erfolg.

Nun werden bei gewissen Erkrankungen der Bluteiweißbildungsstätten Proteine von atypischer Baustruktur gebildet. Da sie im elektrischen Feld dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besitzen wie physiologisch vorkommende Proteine, bilden sie im Elektrophoresediagramm keinen eigenen Gradienten. Die physikalisch-chemischen Methoden müssen hier ergänzt werden durch biologische der Immunchemie; denn es zeigte sich, daß die atypischen Paraproteine sich in ihrer antigenen Reizwirkung unterscheiden von den normal gebildeten Proteinen. Dadurch bilden sie nach intravenöser Injektion im Tierkörper (Kaninchen) spezifische Antikörper. Im Elektrophoresediagramm *e* der Abb. 5 wird die Zusammensetzung eines Kaninchenserums veranschaulicht. Auf diese Weise gelang uns in Zusammenarbeit mit A. HÄSSIG, F. WUHRMANN und F. HUGENTOBLER viermal der Nachweis von Paraproteinen im Patientenblut. Abb. 5 zeigt das Diagramm *d* eines

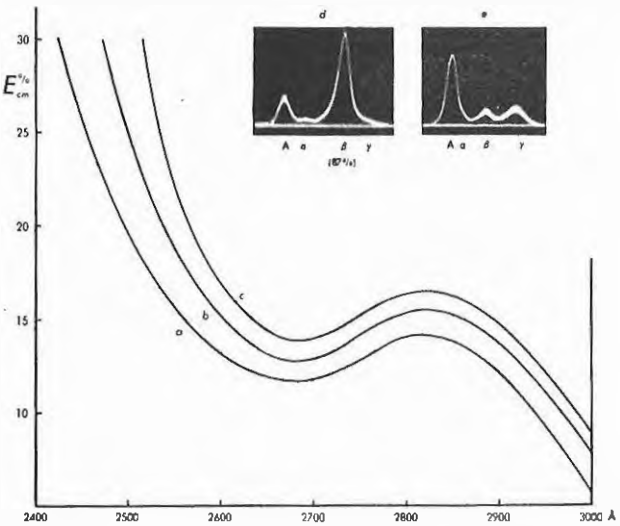


Abb. 5. Ultraviolettabsorption isolierter Proteinfraktionen bei *p*H 10

a) β-Globulin
b) γ-Globulin, normal
c) γ-Globulin des Patienten von Abb. 2 *b*
d) Diagramm eines Patienten mit extrem viel β-Globulingehalt (β-Myelom-Typus)
e) Diagramm eines Kaninchenserums

Patientenserums, wo in den 87 % β-Globulin (normalerweise nur 9—13 %) Paraproteine enthalten sind. Wir haben diese Fraktion durch Fällung mit Methanol/Wasser-Gemisch in der Kälte isoliert und ihre Absorption im Ultraviolett bestimmt (Kurve *a* in Abb. 5). Auf der Ordinate sind die Extinktionskoeffizienten eingetragen. Dadurch, daß im β-Globulin auch Lipoide enthalten sind mit einer kleineren spezifischen Absorption, liegt die Kurve etwas niedriger als *b*, welches die Absorption von normalem γ-Globulin darstellt, das mittels der COHNschen Methode der Äthanol-Fraktionierung gewonnen wurde. Auch das γ-Globulin des Patientenserums von *b* auf Abb. 2 wurde so isoliert und seine Absorption als Kurve *c* in Abb. 5 wiedergegeben.

Diese Kurve liegt deutlich höher als jene des normalen γ-Globulins (Kurve *b*, Abb. 5), auch wenn man die physiologische Schwankungsbreite berücksichtigt. Man darf daraus schließen, daß die chromophoren Aminosäurebausteine dieses γ-Globulins, wie Tryptophan und Tyrosin, im Patientenserum vermehrt vorhanden sind. Auf diese Weise lassen sich Fehlleistungen der Proteingenese des kranken Organismus charakterisieren. Eine eigentliche quantitative Bausteinanalyse, wie sie mit den modernen mikrobiologischen Bestimmungsmethoden schon ausgeführt wurde (CHIBNALL, BRAND, KASSEL, SNELL), übersteigt die Möglichkeiten des klinischen Laboratoriums. Es ist ferner zu beachten, daß die klinische Beurteilung sich zumeist nicht nach absoluten Werten richtet, sondern auf solche, die relativ sind in bezug auf die physiologische Schwankungsbreite. Es ist gegeben, daß diese Betrachtungsweise dem analytischen Chemiker fremd ist und deshalb nicht mit dem Odium der Ungenauigkeit behaftet werden sollte. Für den klinischen Chemiker sind die analytischen Methoden bereits angewandte Chemie, angewandt auf einen ganz speziellen Problemkreis, und es ist oft schon viel gewonnen, wenn die Methoden es ihm erlauben, die Grenzen des Normalfalles genau zu erkennen. Dazu sind ausgedehnte Versuchsreihen unerläßlich; um davon einen Begriff zu geben, sei angeführt, daß wir im Laufe der letzten Jahre für das Erstellen von 6300 Nephelogrammen der Patientensera über 69 000 Filtrationen ausführten, für 650 Aussalzungskurven 22 000 Mikro-KJELDAHL-Bestimmungen und für 800 Elektrophoresen 960 Liter Veronal-Acetat-Puffer benötigten. Daneben leistet das chemische Laboratorium der Klinik jährlich über 140 000 routinemäßige Einzelbestimmungen.

Im biologischen Geschehen nehmen die Gerinnungsvorgänge eine wichtige Stelle ein. Wo sie im Organismus krankheitshalber verändert sind, muß ihnen, entsprechend der Gefährlichkeit ihrer Folgen, alsbald größte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Um die Gelformation zu kennzeichnen, wie sie nach Einwirkung von Thrombin auf Fibrinogen eintritt, benutzten wir die Messung des Streulichtes im BECKMAN-Spektralphotometer. Hierzu wurden erst gesondert die Absorption von Thrombin, dem Gerinnungsferment, und seinem Substrat, dem Gerüsteiweiß Fibrinogen, aufgenommen (vgl. Abb. 6). Anschließend wurde auf das letztere unmittelbar in der Quarzzelle 4 γ Thrombin wirken gelassen und nach 15 Minuten die Absorption des gebildeten Fibrins gemessen. Dasselbe hatte mittlerweile ein Gel gebildet, von Auge unsichtbar, jedoch von einer Maschenweite, die eben eng genug ist, um ein Ausfließen der Flüssigkeit aus der Quarzzelle zu ver-

hindern. Die Textur der Vernetzung ist verschieden, je nachdem wir die Gelbildung bei *p*H 6,3 oder 7,6 vornehmen. Am «Rockefeller Institut for Medical Research» haben HAWN und PORTER (1947) solche Fibrinstrukturen elektronenoptisch aufgenommen (vgl. Abb. 6, oben). Die Versuchsbedingungen sind analog.

Wir finden unter identischen Bedingungen bei *p*H 6,3 das größere Streulicht als bei *p*H 7,6, eine Folge der verstärkten Längsaggregation der Fibrinfadenmoleküle. Da Thrombin heute in gleichbleibender Aktivität erhältlich ist, lassen sich auf diesem Wege krankheitsbedingte Änderungen in der Baustruktur des Substrates charakterisieren; ebenso kann man fibrinolytische Vorgänge exakt verfolgen. Der Vergleich der Absorptionskurven von Thrombin und Albumin (vgl. Abb. 6) zeigt die Ähnlichkeit im Gehalt chomophorer Aminosäurebausteine.

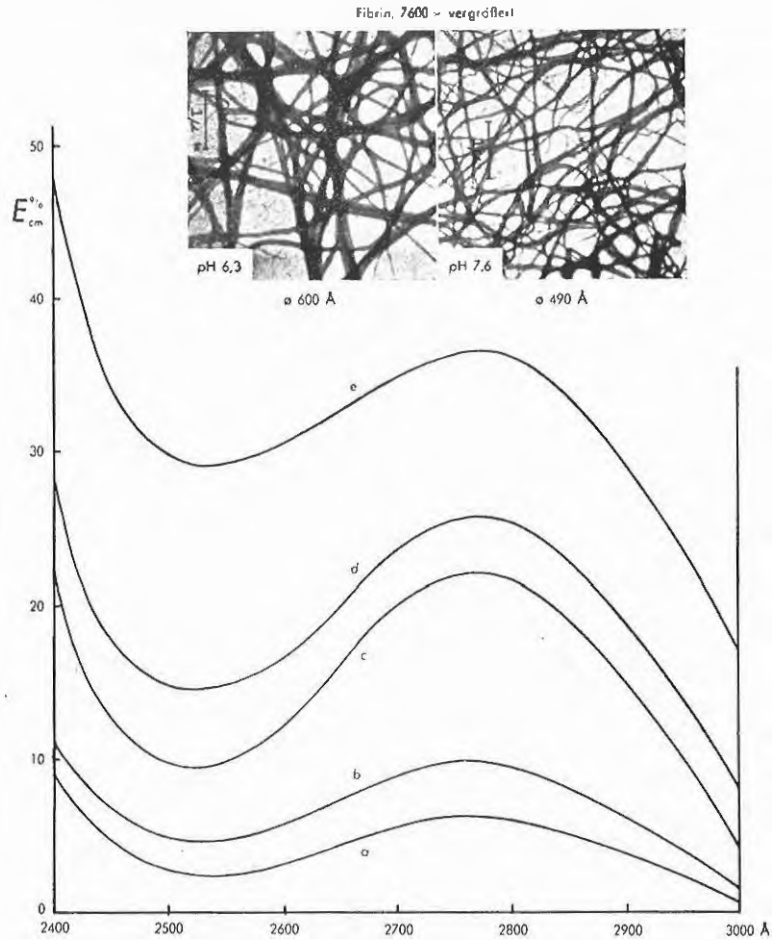


Abb. 6. Ultraviolettabsorptionskurven von
a) Albumin, *p*H 6,3
b) Thrombin, *p*H 6,3
c) Fibrinogen, *p*H 6,3
d) Fibrin, *p*H 7,6
e) Fibrin, *p*H 6,3

Mit den vorliegenden Ausführungen konnte nur ein kleiner Ausschnitt gezeigt werden von den analytischen Methoden, welche heute in der klinischen Chemie Eingang gefunden haben. So soll an die prächtigen Ergebnisse der Papier-Teilungschromatographie (DENT) erinnert werden, eine Methode, welche mit überaus kleinen Substanzmengen auskommt, was auf dem klinischen Gebiet von großer Bedeutung sein kann. Ferner haben schwedische Forscher mit der Ultrazentrifuge die Bildung von eigentlichen Makroglobulinen mit einem Molekulargewicht von bis zu einer Million (20 SVEDBERG-Einheiten) bei gewissen Blutkrankheiten nachweisen können (WALDENSTRÖM, PEDERSEN). Schließlich wird die Technik der Markierung physiologischer Substanzen, sei es mit stabilen oder radioaktiven Isotopen, ständig weiter ausgebaut. Sie machte es möglich, das Schicksal von transfundiertem Blut genau zu verfolgen, indem ein Eisenisotop vorher in das Hämoglobin des Spenders und ein weiteres Eisenisotop in dasjenige des Patienten eingebaut wurden; die Methode brachte völlig neuen Einblick in die Dynamik des Stoffwechselgeschehens und ihre therapeutischen Möglichkeiten sind nur erst angegangen. Die moderne Medizin verstand es, aus all diesen neuen Meßarten reichen Nutzen zu ziehen; sie hat erfahren, wie auf ihrem Gebiete die Flamme der Erkenntnis größer wurde, jedoch auch, wie die Trennlinie vom unbekannten Schatten ständig sich verlängert.

Komplexone in der gravimetrischen Analyse

Von Dr. Rudolf Přibil.

Aus dem Chemischen Institut der Karls-Universität in Prag

Nachdem die analytische Anwendung der Aminopolycarbonsäuren («Komplexone») auf die grundlegenden Arbeiten von Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Zürich, zurückgeht, dürfte die vorliegende Arbeit in der Schweiz besonderes Interesse finden. Redaktion

Die Anionen der Äthylen-diamin-tetra-essigsäure (H_4Y) bilden mit den meisten Metallionen Komplexverbindungen von einfacher Zusammensetzung MY^{z-4}. G. Schwarzenbach[1] untersuchte diese Komplexe und stellte ihre physikalisch-chemischen Konstanten fest. Außerdem hat er mehrere volumetrische Bestimmungen einiger Metalle, die auf der Bildung der erwähnten Komplexe gegründet sind, vorgeschlagen.

Meistens sind diese Metallkomplexe recht beständig, in einigen Fällen sind dieselben aber so labil, daß das Metall mit geeignetem Reagens auch in Anwesenheit von Komplexon quantitativ gefällt werden kann. Damit eröffnet sich eine neue Möglichkeit der Anwendung der oben erwähnten und ähnlicher Substanzen (der sogenannten Komplexone), und zwar als Tarnungsmittel für spezielle Fällungen und Trennungen einiger Metalle von vielen anderen. Die systematische Untersuchung dieser Frage ist im Gange und einige Beispiele der bereits erreichten Resultate werden im folgenden mitgeteilt.

Aus den meisten metallischen Y-Komplexen scheidet Ammoniak kein Metallhydroxyd aus. Ausnahmen bilden hier nur Beryllium, Zirkon und Titan. Desgleichen o-Oxychinolin (sogenanntes Oxin), das aus der ammoniakalischen und ammoniumacetatalkalischen Lösung der mit H_4Y getarnten Metallionen kein Oxychinolat ausscheidet, mit Ausnahme von Eisen, Aluminium, Magnesium und Uranyl-Ionen. Aus der sauren Lösung (Essigsäure und Ammoniumacetat) werden vom Oxin ungefähr 24 Kationen niedergeschlagen; aber in Anwesenheit von Komplexon unter den gleichen Bedingungen werden bloß Wolframat, Molybdat und Uranyl-Ionen quantitativ ausgeschieden. Der erste Partner dieser Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems, das Chrom, zerstört als Chromat das Komplexon. Außer den erwähnten Elementen der sechsten Gruppe wird durch Oxin in saurer Lösung unter angegebenen Bedingungen nur noch Vanadat (V^V) ausgeschieden. Schon diese Beispiele zeigen, welche Vorteile die Anwendung von Komplexonen in der Gewichtsanalyse bietet.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung von Beryllium

Mit Ausnahme einiger Extraktionsmethoden[2] wurde bis jetzt keine brauchbare Fällungsmethode von Beryllium in Anwesenheit von Aluminium, Eisen und anderen Metallen vorgeschlagen. Der Mangel ist hauptsächlich durch die bescheidene Auswahl der Fällungsformen von Beryllium verursacht. Gewöhnlich wird das Beryllium als Hydroxyd, als Beryllium-Ammonium-Phosphat oder als basisches Carbonat gefällt; die Wägungsformen sind BeO, $Be_2P_2O_7$ und selten $BeSO_4$.

Benützt man zur Tarnung der begleitenden Elemente das Dinatriumsalz der Äthylendiamin-tetra-essigsäure (Komplexon III), so wird das Beryllium quantitativ als Hydroxyd aus der Lösung, die Fe, Al, Pb, Cu, Ni, Co, Mn, Zn und noch andere Ionen enthalten kann, auf folgende Weise gefällt[3]: Man versetzt die Lösung, welche außer den übrigen Elementen höchstens 0,2 g BeO enthalten darf, mit ausreichender Menge des Komplexons oder dessen Lösung, verdünnt mit Wasser auf 150 bis 200 cm³, neutralisiert mit Ammoniak auf Methylrot und filtriert. Die klare Lösung wird bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Ammoniak (12 bis 20 cm³ 14-prozentigem NH_3 auf 150 cm³ Lösung) gefällt. Nach mindestens dreistündigem Stehen wird das ausgeschiedene Berylliumhydroxyd filtriert, mit heißer 1prozentiger Ammoniumnitratlösung gründlich ausgewaschen und nach dem Veraschen des Filters 30 Minuten scharf geglüht. Unter diesen Bedingungen ist der Fehler nie größer als 2 %, in guter Übereinstimmung mit K. Bleyer und B. Boshart[4]. Aluminium in 130 % des Berylliumgehaltes nicht übersteigenden Mengen stört die Bestimmung nicht; ist mehr Aluminium anwesend, so sind die Ergebnisse höher und die Fällung muß wiederholt werden. Die störenden Adsorptionserscheinungen werden auch bei Anwesenheit von anderen Metallen beobachtet. Phosphate dürfen nicht anwesend sein, da sie die gleichzeitige Berylliumphosphatfällung verursachen. Falls Phosphate anwesend sind, müssen sie vor der

[1] Die interessanten Mitteilungen von G. Schwarzenbach, die über Komplexone (Artikel I—XV) in den Jahrgängen 1946/49 der Helv. Chim. Acta erschienen sind, haben die hier erwähnte Anwendung der Komplexone in der Analyse angeregt.

[2] F. S. Havens, Z. anorg. allg. Chem. **16**, 15 (1898).

[3] J. Kucharský, Diss. Prag 1949.

[4] K. Bleyer und B. Boshart, Z. anal. Chem. **51**, 748 (1912).

Bestimmung als Phosphomolybdat ausgeschieden werden. Das überschüssige Molybdän beeinflußt die nachfolgende Berylliumbestimmung nicht. Die beschriebene Methode wurde mit gutem Erfolg in der Analyse von Berylliumlegierungen und -mineralien verwendet.

In ähnlicher Weise findet auch die gewichtsanalytische Bestimmung von Titan und Zirkon statt, wie dies die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen beweisen.

2. Gewichtsanalytische Bestimmung von Wolfram[5]

Das Wolfram kann quantitativ mit Oxin aus schwach saurer Lösung in Anwesenheit von Pb, Hg, Bi, Cu, Cd, Fe, Al, Cr, Co, Ni, Mn, Zn und $UO_2^{\cdot\cdot}$ in folgender Weise gefällt werden: Die saure, möglichst chloridfreie Lösung wird ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Wolframtrioxyd mit überschüssiger Komplexon-III-Lösung und mit Natronlauge oder Ammoniak bis zur Auflösung des Niederschlages versetzt. Der Überschuß von Alkali wird mit 50 % Essigsäure neutralisiert, noch 1 cm³ derselben hinzugefügt und bei Zimmertemperatur nach R. BERG[6] mit alkoholischer Oxinlösung gefällt; die Reaktionsflüssigkeit wird nachher bis zur Siedehitze gebracht und noch heiß filtriert. Der Niederschlag wird am Filter mit heißem Wasser gewaschen, mindestens eine Stunde bei 120 °C getrocknet und gewogen.

3. Volumetrische Wolframbestimmung

Die bekannte bromometrische Bestimmung der Oxychinolinkomponente ist hier durch die Unlöslichkeit des W-oxychinolats in Säuren kompliziert. Wegen der Zersetzung des Oxychinolins kann die konzentrierte Schwefelsäure zur Auflösung des Niederschlages nicht angewendet werden. W-oxychinolat ist in 4normaler warmer Kalilauge gut löslich. Beim Ansäuern fällt jedoch das Wolframtrioxyd aus; dasselbe verhindert die titrimetrische Oxinbestimmung. Wird aber die Lösung vor dem Ansäuern mit ausreichender Menge (10 bis 20 cm³ 10prozentiger Lösung) Oxalsäure versetzt, so bleibt sie nach dem Ansäuern klar und kann nachher zur normalen Bestimmung des Oxychinolins nach R. BERG[6] verwendet werden.

4. Die Bestimmung von Wolfram und Uran

Nach H. FLECK[7] wird Uran in Anwesenheit von Wolfram aus schwach alkalischer Lösung, die durch Zusatz von speziellem Puffer aus Essigsäure und Natriumacetat auf *p*H 6 bis 9 gebracht wird, durch Oxin gefällt. Wird das Filtrat nach der Uranfällung mit Essigsäure angesäuert, so kann auch Wolfram mit Oxin nachher quantitativ ausgeschieden werden. Dies kann wohl nur selten in Betracht kommen, da die meisten Elemente durch Oxin teils in alkalischer, teils in saurer Lösung mitgefällt werden. In der mit Komplexon versetzten Lösung kann jedoch Wolfram in Anwesenheit von Uran bei *p*H 4,5 folgendermaßen gefällt werden: Die neutrale Lösung wird mit etwa 2 cm³ 20prozentiger Ammoniumacetatlösung und 1 cm³ 50prozentiger Essigsäure (beim Gesamtvolumen von etwa 80 cm³) versetzt und nach bereits angegebener Vorschrift mit Oxinlösung gefällt. Nach erfolgter Einstellung des *p*H des Filtrates auf etwa 8, die mit Ammoniak bewirkt wird, folgt die Uranfällung. In alkalischer Lösung stört diese Fällung bloß die Anwesenheit von Eisen, Aluminium, Kupfer und Magnesium.

5. Die Bestimmung von Wolfram neben Eisen, bzw. von Kupfer

Wolfram kann in saurer Lösung unter den gleichen Bedingungen wie bei der Trennung von Uran auch von Eisen und Kupfer quantitativ getrennt werden. In dem mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzten Filtrat nach der Wolframbestimmung kann Eisen oder Kupfer mit Oxin gefällt werden, wobei das *p*H des alkalischen Filtrates von 8 aufwärts liegt.

6. Bestimmung von Wolfram, Eisen und Kobalt

Zuerst wird Wolfram aus saurer Lösung mit Oxin gefällt. In dem mit Ammoniak auf *p*H 8 bis 9 gebrachten Filtrat erfolgt bei Zimmertemperatur die Eisenfällung. Die Lösung wird auf 80 °C erwärmt und das ausgeschiedene Eisen-chinolat abfiltriert. In ammoniakalischer Komplexonlösung scheidet sich Kobalt mit Oxin nicht aus. Wird aber das Komplexon mit äquimolarer Calciumnitrat-Lösung gebunden, so wird das Kobalt aus dem Komplex verdrängt und sofort mit vorhandenem Oxin gefällt. Man verfährt folgendermaßen: Das Filtrat nach der Trennung des Fe-oxinats wird mit 5 g vom festen Ammoniumacetat und mit so viel Calciumnitrat, das der anwesenden Menge des Komplexon äquivalent ist, versetzt und das ausgeschiedene Kobalt-oxin weiter verarbeitet. Kleiner Überschuß von Calcium (bis zu 50 %) stört die Bestimmung nicht.

7. Gewichtsanalytische Bestimmung von Molybdän[8]

Die quantitative Molybdäntrennung mit Hilfe von Oxinfällung ist praktisch von allen Elementen, mit Ausnahme von Wolfram, Vanadin und Titan, durchführbar. Am besten verfährt man wie folgt: 60 bis 80 cm³ der neutralen Lösung werden mit ausrei-

[5] V. SEDLÁŘ, Diss. Prag 1949.
[6] R. BERG, Das Oxychinolin. Stuttgart 1935.
[7] H. FLECK, Z. anal. Chem. 114, 57 (1938).
[8] M. MALÁT, Diss. Prag 1949.

chender Menge Komplexon, die zur Bindung begleitender Kationen nötig ist, versetzt und die Azidität der Lösung auf *p*H 4 bis 5 durch Zusatz von 3 cm³ des Acetatpuffers (aus 3 Teilen 50prozentiger Ammoniumacetatlösung und 4 Teilen 50prozentiger Essigsäure) gebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wird fast zum Sieden erhitzt, mit 3prozentiger Oxinacetatlösung gefällt und nach kurzem Aufkochen die ausgeschiedene Fällung noch warm filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen[8] und bei 130 bis 140 °C getrocknet. Zum Unterschied von Wolfram störten die Chloride nicht.

In der bei Wolfram angegebenen Weise können die gleichzeitigen Bestimmungen von Molybdän und Eisen, von Molybdän und Kupfer und von Molybdän und Uran ausgeführt werden. So können die verschiedenen Mengen von Molybdän herab bis zu 3 mg mit maximalem Fehler 0,5 % bestimmt bzw. getrennt werden. Auch umgekehrt, bei größeren Mengen von Molybdän, die bei der Bestimmung 0,1 g Mo nicht überschreiten sollen, wurden keine größeren Abweichungen von den Sollwerten beobachtet.

8. Die Bestimmung von Wismut neben Blei[9]

In einer Lösung, welche Komplexon im Überschuß enthält, werden Blei und Wismut mit Ammoniak nicht gefällt. Unter Zusatz von überschüssigem Calciumnitrat wird Wismut aus dem Komplex verdrängt und durch das vorhandene Ammoniak als Hydroxyd niedergeschlagen. Dies kann zur Trennung von Blei und Wismut benützt werden, wenn man folgendermaßen verfährt: Die saure, chloridfreie Reaktionsflüssigkeit, die Wismut und Blei enthält, wird ohne Rücksicht auf die sich dabei bildende Trübung mit Ammoniak auf Phenolphtalein neutralisiert, mit einem Überschuß von Komplexon III versetzt und auf 70 bis 80 °C erwärmt; zu der schwach ammoniakalischen Lösung wird die 10prozentige Calciumnitrat-Lösung tropfenweise hinzugefügt, solange noch eine Trübung oder schnell zu Boden sinkende Fällung entsteht. Nach 5 bis 10 Minuten langem Stehen wird das ausgeschiedene Wismuthydroxyd filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Falls keine Chloride anwesend sind, enthält das gefällte Bi-hydroxyd kein Blei, jedoch gewisse Mengen von mitgerissenem Calcium. Deshalb muß man den Niederschlag gleich am Filter mit heißer 15prozentiger Salpetersäure auflösen und die Fällung noch einmal mit Ammoniak bei Zusatz von etwas Hydroperoxyd (diesmal ohne Komplexon) wiederholen. Nach erfolgter Filtration wird der Niederschlag geglüht und das entstandene Wismutoxyd, Bi_2O_3, gewogen. Die Hydroxyde der Alkalimetalle dürfen zur Neutralisation nicht verwendet werden, da sie aus dem Bleikomplexonat kleine Mengen von Bleihydroxyd ausscheiden. — In dieser Weise ist die Wismutbestimmung auch in Anwesenheit von anderen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, insbesondere von Kupfer und Cadmium, zuverlässig durchführbar.

Zur Komplexbildung kann man auch die Nitrilotriessigsäure bzw. ihre Alkalisalze anwenden. Aber das Bleinitrilotriacetat ist weniger stabil als der Komplex mit Äthylendiamintetraessigsäure; deshalb muß man die Verdrängung von Wismut mit Calciumnitrat bei einem niedrigeren *p*H, am besten zwischen 7,5 bis 8 (d. i. bei beginnendem Farbumschlag der Rosolsäure), ausführen. Unter Komplexonzusatz sind noch 3 mg Wismut neben 800 mg Blei genau bestimmbar.

Für die Bestimmung von Spuren Wismut in Blei, die große Mustermengen benötigt, wurde folgende Arbeitsvorschrift ausgearbeitet: 10 bis 20 g (eventuell mehr) Blei werden mit Salpetersäure aufgelöst, auf 600 cm³ mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zum auftretenden Farbenumschlag des Methylrots neutralisiert. Nun fügt man eine Suspension von 2,5 g Kalomel in Wasser hinzu, und nach kurzem Aufwärmen läßt man die Reaktionsflüssigkeit 5 Stunden ruhig stehen. Nach erfolgter Filtration wird der angesammelte Niederschlag direkt am Filter mit heißer verdünnter Salpetersäure digeriert. Das so erhaltene Filtrat, welches das gesamte Wismut und nur kleine Mengen Blei enthält, wird mit wenig Komplexon und mit äquimolarer Menge Calciumnitrat versetzt und mit Ammoniak auf Phenolphtalein alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Wismuthydroxyd ist in diesem Falle blei- und calciumfrei und kann nach erfolgtem Glühen als Bi_2O_3 gewogen werden. — Auf diese Art wurden ganz verläßlich 4 mg Wismut neben 20 g Blei bestimmt.

9. Die Reinigung der gefällten Metazinnsäure

Beim Auflösen von verschiedenen zinnhaltigen Legierungen in der Salpetersäure entsteht die Zinnsäure, die man durch wiederholtes Eindampfen quantitativ in die Metazinnsäure überführen kann. Dieselbe enthält stets beträchtliche Mengen von adsorbierten Schwermetallen und muß deshalb für gewichtsanalytische Bestimmung durch zeitraubendes Verfahren gereinigt werden. Gewöhnlich wird die Digestion mit Natriumsulfid angewandt. Dabei werden die Schwermetallkationen als Sulfide gefällt. Zinn bildet das lösliche Sulfosalz, aus dessen Lösung durch Ammoniumnitrat schon das reine Zinndioxyd, SnO_2, erhalten werden kann. — Die ausgeschiedene rohe Metazinnsäure kann von mitgerissenen fremden Metallkationen aber sehr einfach durch die Digestion mit heißer Komplexonlösung be-

[9] J. Čuta, Diss. Prag 1949.

freit werden. Dies geschieht folgendermaßen: Der Abdampfrückstand nach dem Abrauchen der Salpetersäure wird mit derselben Säure mäßig angesäuert und mit heißem Wasser ausgezogen. Der klare Wasserauszug wird abgegossen, die übriggebliebene Metazinnsänre wird mit heißer, schwach saurer Komplexon-III-Lösung dekantiert, qnantitativ abfiltriert und am Filter einigemale mit derselben Lösung ausgewaschen. Nach Ausglühen des Niederschlages erhält man ganz reines Zinndioxyd. — Für die Metaantimonsäure kann dieses Verfahren nicht benützt werden, da dieselbe in Komplexon teilweise löslich ist.

Zusammenfassung

In einer kurzen Übersicht wurden einige Beispiele der gewichtsanalytischen Bestimmungen verschiedener Elemente unter Verwendung von Salzen der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III der Firma B. Siegfried, Zofingen) angegeben.

1. Beryllium (ähnlich wie Titan und Zirkon) kann aus der mit überschüssigem Komplexon versetzten Lösung quantitativ als Berylliumhydroxyd gefällt werden, indessen die anderen Metallionen als feste komplexe Tetraacetate getarnt werden.

2. Unter Komplexonzusatz können aus saurer Lösung bei *p*H 4 (Puffer: Ammoniumacetat und Essigsäure) Molybdän und Wolfram durch o-Oxychinolin in Anwesenheit von 22 verschiedenen Kationen gefällt werden. Unter angegebenen Bedingungen kann die Wolfram-(Molybdän)-Trennung von Eisen, Kupfer und Kobalt ausgeführt werden.

3. In den mit Komplexon versetzten ammoniakalischen Lösungen kann aus den Blei- und Wismut-Komplexen durch Calciumnitrat n u r Wismut quantitativ verdrängt und als Hydroxyd gefällt werden.

4. Die beim Auflösen von Zinnlegierungen resultierende Metazinnsäure kann durch Dekantation mit heißer Komplexonlösung von den adsorbierten Metallsalzen befreit und nach Verglühen direkt als reines Zinnoxyd, SnO_2, gewogen werden.

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.R. Burri, Spitalstraße 15, Luzern
Sekretär / Secrétaire: Dr. M. Lüthi, Alpenstraße 10, Burgdorf
Geschäftsstelle und Stellenvermittlung / Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telephon 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.

Organe des Verbandes

Die durch die Generalversammlung vom 24. Juni 1950 und den Vorstand in der anschließenden Sitzung bestellten Organe des Verbandes sind:

1. Vorstand

Präsident: Prof. Dr. H. MOHLER, Stadtchemiker, Milchbuckstraße 54, Zürich 57
Vizepräsident: Dr. A. FERRERO, Ing.-Chimiste, Avenue de Miremont 1, Genève
Kassier: W. R. BURRI, dipl. Chemiker, Spitalstraße 15, Luzern
Sekretär: Dr. M. LÜTHI, Chemiker, Alpenstraße 10, Burgdorf
Beisitzer: Dr. CH. SCHWEIZER, Chemiker, Gersau
Dr. E. ZIEGLER, Technischer Direktor, Kemptthal
FR. BARFUSS, dipl. Chemiker, Weiherhofstraße 25, Basel

2. Chemiker-Kammer

Präsident: Prof. Dr. H. MOHLER

Mitglieder:

A. Standeskommission für Hochschulchemiker

Dr. A. FERRERO, Genève (Vertreter des Vorstandes des SCh V)
Vize-Direktor Dr. K. FREY, Chemiker, Rebgasse 30, Binningen (Vertreter des Vereins ehemaliger Chemiestudierender an der ETH Zürich)
Dr. R. GUNST, Chemiker, Bäumlihofstraße 185, Basel (Vertreter der Vereinigung ehemaliger Chemiestudenten der Universität Basel)
Prof. Dr. R. SIGNER, Universität Bern, Aebnitstraße, Gümligen
Dr. E. ZIEGLER, Technischer Direktor, Kemptthal

B. Standeskommission für Technikumschemiker

P. BÜHLER, dipl. Chemiker TB, Hohmaadstraße 32, Thun
W. EDINGER, dipl. Chemiker TW, Rüchligweg 8, Aarau
E. HAFNER, dipl. Chemiker TB, Attisholz
Dr. M. LÜTHI, Chemiker, Burgdorf (Vertreter des Vorstandes des SCh V)
A. SCHWEIZER, dipl. Chemiker TW, Hohwartweg 7, Muttenz

3. Geschäftsstelle und Stellenvermittlung

E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt, Seefeldstraße 8, Zürich 8

Der Bericht über die Generalversammlung erscheint in der August-Nummer.

Auswanderungsmöglichkeiten

Argentinien. Die argentinischen Einwanderungsbehörden haben als Einschiffungshäfen für die ausgewählten Einwanderer in Italien *Genua* und *Neapel* und in Spanien *Vigo* und *Cadiz* bestimmt. Es ist damit zu rechnen, daß sich auch die schweizerischen Auswanderer, die sich in einem der erwähnten Häfen nach Argentinien einschiffen und 2. oder 3. Klasse reisen, nochmals einer Untersuchung durch einen argentinischen Arzt unterziehen müssen, selbst wenn sie bereits durch den Vertrauensarzt des zuständigen argentinischen Konsulates in der Schweiz untersucht worden waren.

Der Rückgang des Produktionsvolumens in vielen Industrien und die Tatsache, daß auch die Zahl der Neugründungen zurückgegangen ist, sind nicht ohne Einfluß auf den Arbeitsmarkt geblieben. Auch die Folgen der in den ersten Nachkriegsjahren eingetretenen Überindustrialisierung machen sich fühlbar. Deshalb können die Aussichten bestenfalls für tüchtige Berufsleute als verhältnismäßig günstig betrachtet werden. Doch soll die Auswanderung nach Argentinien nur ledigen Personen angeraten werden, die nicht über 35 Jahre alt sind. Die Lebenskosten sind gestiegen, die Lohn- und Wohnverhältnisse prekär, so daß im großen ganzen genommen äußerste Vorsicht und reifliche Überlegung am Platze sind.

Australien. Einwanderer in Australien können zollfrei einführen: Möbel und Haushaltungsgegenstände, die sie schon mindestens ein Jahr im Gebrauch hatten und deren Wert 125 australische Pfund nicht übersteigt. Diese Vergünstigung wird jeder erwachsenen Person gewährt. Das gleiche gilt für zollpflichtige Waren (außer Rauchwaren und alkoholischen Getränken) im Höchstwert von 30 Pfund, doch dürfen diese Waren nicht für den Verkauf bestimmt sein. Die Teuerung macht rapide Fortschritte. Da die Lohnerhöhungen mit ihr nicht Schritt halten oder von ihr jeweils bald wieder überholt werden, ist das Leben für die Kreise mit bescheidenem und mittlerem Einkommen neuerdings schwerer geworden, zumal da auch die Lage auf dem Wohnungsmarkt sich sehr verschlimmert hat.

Belgien. Die in den letzten Mitteilungen (Februar) gemeldeten Schwierigkeiten haben sich um eine weitere vermehrt. Das belgische Arbeitsministerium hat in einer Bekanntmachung vom 31. Januar 1950 auf die Abschaffung der Arbeitstoleranzbewilligung aufmerksam gemacht und von den zuständigen Ämtern scharfes Durchgreifen gefordert. Diese Bekanntmachung und ihr Widerhall in der Öffentlichkeit lassen erkennen, daß in Belgien zurzeit die Aussichten für stellensuchende Schweizer sehr gering sind. Die «Stagiaires» werden allerdings von der Neuregelung nicht betroffen.

Belgisch-Kongo. Die Einwanderungsbedingungen in dieses zukunftsreiche Land haben eine kleine Erleichterung erfahren, indem die für die Niederlassungsbewilligung von Kolonisten festgelegten Fristen etwas abgekürzt wurden.

Brasilien. Ansiedlung in Pinhalão. Der Gemeinnützige Auslandsiedlungsverein Zürich will in Zusammenarbeit mit einem neugegründeten brasilianischen Unternehmen eine größere Anzahl Schweizerfamilien in der Gegend von Pinhalão ansiedeln. Das Unternehmen, das eine chemische Fabrik errichten will, würde den Siedlern Land zu herabgesetzten Preisen abgeben, wogegen sich diese unter anderm zum Anbau von Mohn und Lieferung der Mohnkapseln verpflichten müßten.

Zuverlässige Kenner Brasiliens raten jedoch von der Sache dringend ab, da das Projekt den Landesverhältnissen nicht genügend Rechnung trage und zudem finanziell unzureichend fundiert sei.

Deutschland (russische Zone). Für die Einreise sind Anmeldungen in russischer Sprache an die Gesandtschaft der Sowjetunion in Bern, Brunnadernrain 37, zu richten. Für die notwendigen Übersetzungen steht den Gesuchstellern die Vereinigung der Rußlandschweizr in Bern zur Verfügung. Das Eidgenössische Politische Departement ist vorbehältlich näherer Prüfung bereit, das Gesuch zu unterstützen. Mit einer raschen Erteilung des Einreisevisums ist jedoch nicht zu rechnen.

Deutschland (Westzone). Die Lebensverhältnisse in Westdeutschland können hinsichtlich der Versorgungslage als normal bezeichnet werden. Mit der Wohnungs- und der Gehaltsfrage ist es dagegen noch durchaus unbefriedigend bestellt. Niedere Löhne und hohe Steuern lassen eine Auswanderung nach Deutschland noch als sehr wenig verlockend erscheinen.

Frankreich. Schweizerbürger, die zum Antritt einer Stelle nach Frankreich reisen wollen, müssen unter allen Umständen im Besitze eines vom französischen Arbeitsministerium ordnungsgemäß visierten Arbeitsvertrages sein, auf Grund dessen sie das erforderliche Einreisevisum bei dem für ihren Wohnsitz zuständigen französischen Konsulat einholen können. Sache des Arbeitgebers in Frankreich ist es, dem Arbeitnehmer einen visierten Arbeitsvertrag zu verschaffen. Heute kann man nicht mehr mit der bisher geübten Nachsicht rechnen, sondern die Lage ist vielmehr so, daß die französischen Behörden mit aller Entschiedenheit wieder auf der genauen Einhaltung ihrer Vorschriften bestehen. Sie werden Schweizer, welche dies nicht beachten sollten, inskünftig in die Schweiz zurückschicken, von wo aus die Betreffenden ihre Schriften in Ordnung bringen müssen.

Für die Ausübung eines selbständigen Berufes, z. B. als Kaufmann, Industrieller oder als Landwirt, ist ebenfalls ein Einreisevisum erforderlich, das beim französischen Konsulat nachgesucht werden muß.

Für die Überweisung von Lohnersparnissen schweizerischer Arbeitnehmer, die in Frankreich in einem Anstellungsverhältnis arbeiten, gilt immer noch folgende Regelung:

1. Personen, welche mehr als 600 000 fFr. im Jahr als Bruttogehalt beziehen, müssen dem *Office des changes, Service des autorisations et transferts, Paris,* ein besonderes Gesuch um Erteilung einer Transferbewilligung einreichen. Das genannte Amt setzt den Höchstbetrag der Überweisung von Fall zu Fall in eigener Kompetenz fest.
2. Für Personen, die bis zu 600 000 fFr. brutto im Jahr verdienen, kommt das vereinfachte Verfahren zur Anwendung, d. h. sie benötigen keine besondere Bewilligung, sondern ihr Arbeitgeber kann die Sache mit der zuständigen Zwischenstelle des Office des changes gemäß den Weisungen dieses Amtes regeln. Arbeitnehmer, deren Bruttojahreslohn höchstens 240 000 fFr. beträgt, können 20 % ihres Lohnes überweisen, sofern sie ledig sind oder ihre Familie in Frankreich Wohnsitz hat, und 50 %, wenn ihre Familie in der Schweiz wohnhaft ist. Unter Familie sind der Ehegatte und die Kinder zu verstehen.
3. Auf Personen, die zwischen 240 000 und 600 000 fFr. beziehen, wird allgemein der Überweisungssatz von 20 % angewendet, ohne Rücksicht auf den Wohnort ihrer Familie. Sie können aber mindestens 120 000 fFr. im Jahr transferieren, falls die Familie ihren Wohnsitz in der Schweiz beibehalten hat.

Großbritannien und Nordirland. Das Gesuch um eine Arbeitsbewilligung für einen Ausländer ist vom Arbeitgeber an das Ministry of Labour and National Service zu richten. Die Bewilligung ist etwa an die gleichen Bedingungen geknüpft, die auch in der Schweiz für ausländische Arbeitnehmer gelten.

Honduras. Von einer Auswanderung nach diesem Lande wird nach wie vor abgeraten, trotz der eifrigen Propaganda, die ein gewisser ERNST VON KÄNEL von Tegucigalpa aus entfaltet.

Indonesien. Die Regierung der Vereinigten Staaten von Indonesien erteilt ausländischen Arbeitnehmern nur dann Einreisebewilligungen, wenn diese von landesansässigen Firmen nachgesucht werden. Ingenieure, Chemiker und Geologen werden zur Hauptsache von der Zentral-Regierung oder von den großen Ölfirmen angestellt. Für alle diese Posten können meistens nur Leute verwendet werden, die der indonesischen oder zum mindesten der holländischen Sprache mächtig sind, um sich mit dem einheimischen Hilfspersonal verständigen zu können. Die führenden Ölgesellschaften wissen genau, woher sie ihre Ingenieure, Chemiker und Geologen beziehen wollen. Für die Auswahl von Geometern z. B. schickt die BPM (Bataafsche Petroleum Maatschappij), eine Tochtergesellschaft der Shell Petroleum Company, ihre eigenen Leute nach der Schweiz, um die ihr genehmen Kandidaten im Benehmen mit dem ihnen passenden Technikum auszuwählen. Bei der BPM sind, soweit Ingenieure, Chemiker und Geologen in Betracht kommen, die höheren Posten bereits seit Jahren mit einer Anzahl tüchtiger Schweizerkräfte besetzt. Daß diese, wo es möglich ist, Landsleute für offene Stellen zuziehen, liegt auf der Hand, so gut wie die amerikanischen Ölgesellschaften in erster Linie die Bürger ihres eigenen Landes berücksichtigen.

Die Lebensbedingungen sind ungünstig. Die Wohnungsnot in den meisten größeren Orten ist derart akut, daß es überhaupt beinahe unmöglich ist, Neuzuziehende unterzubringen. Der Lebensunterhalt ist sehr teuer. Die Löhne haben im allgemeinen mit der zunehmenden Teuerung nicht Schritt gehalten. Dazu kommen die hohen Steuern. Neuangekommene können ihre allfälligen Ersparnisse wegen den Deviseneinschränkungen nicht in die Schweiz überweisen, es sei denn, sie könnten nachweisen, daß sie Unterstützungspflichten zu erfüllen haben. Schließlich müssen auch die innern politischen Verhältnisse des Landes berücksichtigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß einem Schweizer, der eine Stelle bei der Regierung, einer der großen Ölfirmen, der führenden Banken oder einem andern großen Geschäftsunternehmen erhalten kann, von der Stellenannahme nicht abgeraten werden muß, da diese Unternehmen in der Regel ihre eigenen Häuser und Fürsorgeeinrichtungen und ihren eigenen Sicherheitsdienst haben.

Mexiko. Für schweizerische Auswanderer sind folgende neue Bestimmungen von Bedeutung.

Der Einwanderer, der die ihm bei der Einreise auferlegten Bedingungen nicht mehr erfüllt, ist verpflichtet, dies innert der nächsten 15 Tage dem Innenministerium zu melden und innert 30 Tagen das Land endgültig zu verlassen. Seine Einwanderungspapiere werden annulliert. Während 5 Jahren, also bis zur Erlangung der Eigenschaft eines «Eingewanderten» (Inmigrado), muß ein Einwanderer jährlich um die Verlängerung seiner Aufenthaltsbewilligung einkommen.

Falls ein Einwanderer (Immigrante) nach Ablauf von 5 Jahren innerhalb der vorgeschriebenen Frist nicht das Gesuch stellt, die Eigenschaft eines Eingewanderten (Inmigrado) zu erhalten oder wenn ihm ein solches Gesuch abgelehnt wird, werden seine Einwanderungspapiere annulliert unter Angabe der Frist, innert der er das Land zu verlassen hat.

Schweden. Die bisher großzügige Aufnahme von ausländischen Arbeitskräften ist einer strengen Praxis gewichen. Es ist jedem Schweizer dringend davon abzuraten, ohne Arbeitsbewilligung in Schweden einzureisen.

Thailand (Siam). Die beabsichtigte Gründung von zwei neuen Zuckerfabriken bietet vielleicht die Möglichkeit zur Anstellung ausländischer Fachleute. Immerhin sind die Aussichten auf eine baldige Anstellung von Zuckerchemikern noch gering.

Die Einwanderungsquote für die Angehörigen fremder Staaten pro 1950 ist wieder auf je 200 Personen festgesetzt worden.

Tschechoslowakei. Für die laufende Überweisung von Ersparnissen nach der Schweiz werden von der zuständigen tschechoslowakischen Nationalbank den in der Tschechoslowakei lebenden Schweizern keine Bewilligungen erteilt. Dagegen besteht nach der zurzeit geltenden Regelung die Möglichkeit, nach der Rückkehr in die Schweiz die gesammelten Ersparnisse als Rückwanderer-Transfer hereinzubringen. Ferner können pro Jahr 1000 Franken als Reisequote in Anspruch genommen werden.

Vereinigte Staaten. Nach dem Immigrations Act von 1917 kann ein Ausländer des Landes verwiesen werden, wenn er innerhalb von fünf Jahren seit seiner Einwanderung der Öffentlichkeit zur Last fällt, sofern seine Notlage nicht auf Ursachen zurückzuführen ist, die erst nach seiner Einreise eingetreten sind. Für den Ausländer ist es daher wichtig, nachweisen zu können, daß die genannten Voraussetzungen für seine Ausweisung (deportation) nicht vorliegen. Die Ausweisung kann auch dann vermieden werden, wenn die Personen, die bei der Einreise das «Affidavit of support» für den Einwanderer leisteten, dieser Verpflichtung auf die Aufforderung der zuständigen Behörden hin nachkommen.

Die «Contract labor clause», d. h. die Bestimmung, daß ein Einwanderer vor seiner Einreise keinerlei Abmachung mit einem Arbeitgeber in den USA treffen darf, gilt für Chemiker nicht, was vielfach nicht bekannt ist. (Zusammengestellt auf Grund des Mitteilungsblattes des Biga.)

H. SCHÜRMANN

Neue Mitglieder

Firmenich & Co., Case Jonction, Genève
Galvacrom S.A., Via Monte Ceneri 12, Lugano
Dr. H. Großmann & Co., Fabrik Pharmazeut. Präparate, Basel 9
Heitz Friedrich Ludwig Dr., Universitätsstr. 46, Zürich 6
Kera-Werke AG., Laufenburg
Paramed AG., Baden
Chem. Fabrik Schärer & Schläpfer AG., Grenchen
Sanitin-Gesellschaft Bugmann & Co., Goldau am Rigi
Schmid-Henzi G., Dr., Höhenweg 7, Burgdorf
Schrämli Werner, cand. chem., Grund 1, Turbenthal
Schütz Jakob, stud. chem. tech., Kasernenstr. 42, Bern
Sträuli & Co., Winterthur
Vereinigte Schweizerische Rheinsalinen, Schweizerhall

Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Biochemische Vereinigung Bern

Sitzung vom 2. Februar 1950

H. FRIEDRICH-FREKSA (Tübingen), *Über Virusstoffe* (nach Arbeiten aus dem Kaiser-WILHELM-Institut für Biochemie, Prof. BUTENANDT)

Der Referent zeigte in eindrücklicher Weise, wie mit Hilfe der Ultrazentrifuge nach SVEDBERG nicht nur das Molekulargewicht von Viren bestimmt, sondern auch auf deren Form geschlossen werden kann. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist von drei Größen abhängig, nämlich der Masse des Teilchens, der Dichte des Lösungsmittels und des Reibungswiderstandes, was in folgender Formel ausgedrückt werden kann:

$$s = \frac{m \cdot \left(1 - \frac{\varrho_e}{\varrho}\right)}{f} \qquad (1)$$

(ϱ_e = Dichte des Lösungsmittels, ϱ = Dichte des Teilchens, f = Reibungsfaktor). Die Diffusionskonstante andererseits wird ausgedrückt durch die Formel:

$$D = \frac{k \cdot T}{f} \qquad (2)$$

(T = absolute Temperatur). Aus diesen beiden Größen wird das Molekulargewicht verschiedener Virusarten bestimmt. Vorerst wurde diese Molekulargewichts-Bestimmungsmethode nach SVEDBERG mit andern Methoden verglichen, so anhand von Enolase einerseits und l-Myosin andererseits. Nach dieser Methode ergab sich für Enolase ein Molekulargewicht von 63 700, nach der chemischen Hg-Bestimmungsmethode von WARBURG 64 000 und nach der relativen Lichtstreuungsmethode von DEBYE 63 000; für l-Myosin hingegen 838 000 und osmotisch bestimmt 840 000 ± 33 000. Nach dieser kurzen Einführung und Beschreibung der Technik ging der Referent auf einzelne Virusarten ein, welche in ihrer Struktur und Größe genauer untersucht wurden.

Das Tabakmosaikvirus. Mit Hilfe der Diffusions- und Sedimentationsmethode wurde ein Molekulargewicht von $40 \cdot 10^6 \pm 5 \cdot 10^6$ ermittelt. Nach der Lichtstreuungsmethode von DEBYE kommt man ebenfalls auf diese Zahl von $40 \cdot 10^6$. Man kann nun mit Hilfe der Diffusion und Sedimentation — man muß bei verschiedenen Konzentrationen messen und dann diese Werte auf Null extrapolieren — nicht nur die Masse, sondern auch den Formfaktor bestimmen, also feststellen, wie weit die Form von der Kugelform abweicht. Man vergleicht die erhaltenen Werte mit dem Wert eines gleich großen kugelförmigen Teilchens, so daß nach dem STOKESschen Gesetz das Verhältnis der Reibungsfaktoren $\frac{f}{f_0} = 1$ wird für kugelförmige Teilchen. Das Enolasemolekül z. B. ist kugelförmig, weshalb der Formfaktor auch 1 beträgt. Eine Abweichung von der Kugelform ergibt einen größeren Faktor als 1, so beim Tabakmosaikvirus, wo $\frac{f}{f_0} = 2$ ist. Die Untersuchungen wurden angeregt durch die Entdeckung STANLEYS, der gewisse Virusarten kristallin erhalten konnte. Der Referent verwies vor allem auf die Arbeiten von MELCHERS, SCHRAMM und BERGOLD, welche sich um die Erforschung des Tabakmosaikvirus besonders verdient gemacht haben. Bei der Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop zeigt sich, daß die stäbchenförmigen Teilchen auf der Aluminiumfolie zerbrechen, und zwar ist die Abspaltung vom *p*H abhängig; bei *p*H 9 ist diese Spaltung besonders stark. Die Spaltstücke nähern sich der Kugelform, was sich auch im Formfaktor ausdrückt. Interessanterweise nimmt nun $\frac{f}{f_0}$ wohl zunächst ab, aber nur bis zur halben Größe der Teilchen, um bei noch kleineren Spaltstücken wieder zuzunehmen. Deshalb scheinen die kleinsten Spaltstücke wieder stäbchenförmig zu sein. Diese Spaltstücke sind inaktiv, erzeugen also keine Infektion. Durch Ansäuern können die Spaltprodukte wieder zur ursprünglichen Größe zusammengefügt werden, ohne jedoch die Infektionswirkung zurückzuerlangen. Der Wunschtraum, sie zu aktivieren, ist noch nicht in Erfüllung gegangen. Zwei Modelle — die bis jetzt noch nicht bewiesen werden konnten — wurden aufgestellt, um sich diese Spaltung vorzustellen. Bisher wurde anhand eines sechseckigen Prismas die Spaltung dargestellt. Vorerst spalten sich die Körper längs, dann quer — wobei eben annähernd die Kugelform erreicht wird — und schließlich wieder längs. Heute wird mehr das Spiralmodell oder «Törtchenmodell» — wie es auch etwa benannt wird — bevorzugt. Es gibt verschiedene Stämme des Tabakmosaikvirus, die sich durch verschiedene Symptome unterscheiden lassen, z. B. unterschiedliche Infektiosität. Umgekehrt ist natürlich die Infektiosität abhängig von der Konzentration. Bei bestimmten Blattarten zeigt sich auf der einen Blatthälfte mit gewöhnlichem Tabakmosaikvirus keine Infektion, während auf der andern Blatthälfte mit einem andern Stamm lokale Läsionen erzeugt werden. Es sind auch Mutationen bekannt, wie z. B. die Stämme *vulgare* und *dahlemense* zeigen, welche beide gelbgefärbte Mutanten bilden, nämlich *flavum* bzw. *luridum*. Beim serologischen Nachweis der Mutation zeigen sich bei beiden Mutanten gemeinsame Gruppen, die antigene Eigenschaften besitzen. In quantitativer Hinsicht sind diese gleichen Gruppen in den verschiedenen Stämmen mehr oder weniger vorhanden. Es gibt drei Arten Antikörper: solche, welche für alle Stämme spezifisch sind, gruppenspezifische und solche, welche für einen einzelnen ganzen Stamm spezifisch sind. Der Zusammenschluß gewisser Spaltprodukte führt zu neuen Mutanten, d. h. eine Untereinheit mutiert. Eine andere Erklärung der Mutation ist die Änderung der Struktur, wie man es sich ähnlich in der Metallurgie durch Kristallgitter vorstellt, d. h. das Molekül als Ganzes schlägt in ein anderes Molekül um.

Das Polyedervirus. Bei Seidenraupen, Nonnenraupen und andern Insekten gibt es die sogenannte Polyederkrankheit, deren Erreger sich als polyederartige Körperchen im Zellkern finden lassen. Dieses Virus wird relativ leicht rein gewonnen, indem man die befallenen Tiere faulen läßt. Die Polyeder setzen sich ab. Sie sind kristallin, was röntgenographisch feststellbar ist. Im Schichtenversuch durch Sedimentation sinkt die Infektiosität rasch ab. Durch leichte Alkalibehandlung teilt sich jedes Virus in Stäbchen (2, 3, 4, je nach Art), was elektronenmikroskopisch gut sichtbar ist. Hier sind die Spaltprodukte noch infektiös. In der elektronenmikroskopischen Aufnahme zeigen sich Stäbchen mit Hüllen (Polyederprotein) und verschieden großen Stäbchen ohne Hülle, was auf einen gewissen Entwicklungszyklus schließen läßt. Welche Beziehung das Hüllprodukt allerdings zum eigentlichen infektiösen Stäbchen hat, kann noch nicht gesagt werden. Jedenfalls entstehen aus diesen «Eiern» mit schwachen Alkalien neue Stäbchen.

Zum Schlusse der mit reichlich Bildmaterial versehenen Ausführungen erwähnte der Referent noch kurz das atypische Geflügelpestvirus, das auf Hühnerei

gezüchtet werden kann und ein Molekulargewicht von 800 000 aufweist. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt interessanterweise eine Streckung der sonst gekrümmten Teilchen in Salzlösungen. L. ANKER

Association des Chimistes de Genève

Assemblée du 10 mars 1950

R. FLATT (Lausanne), *Contribution à l'étude des équilibres hétérogènes*

La découverte des gisements potassiques à Stassfurt en 1843 a posé aux chimistes des problèmes difficiles à résoudre. Il était certain que les sels potassiques d'Allemagne provenaient de l'évaporation de l'eau de mer. Celle-ci contient de nombreux constituants minéraux dont les principaux sont les ions Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Cl^-, Br^-, SO_4^{--}, CO_3^{--} et BO_2^-. Il s'agissait d'établir, par des recherches de laboratoire, les conditions de formation des divers sels qu'on rencontre dans les gisements potassiques de l'époque géologique du Zechstein.

Les travaux fondamentaux furent exécutés par VAN'T HOFF (Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers, 1912). Ces recherches concernent essentiellement le système quinaire

$$Na^+—K^+—Mg^{++}—Cl^-—SO_4^{--}—H_2O$$

Grâce au travail conséquent et minutieux d'un grand nombre de chimistes spécialisés dans le domaine des équilibres hétérogènes, nous disposons actuellement des diagrammes de solubilité de ce système pour tous les cas où il s'agit de solutions saturées de chlorure de sodium.

On peut construire dans ces diagrammes les trajectoires de cristallisation et en déduire les diverses phases solides qui se déposent successivement lorsqu'on évapore à sec l'eau de mer.

D'autre part, les diagrammes de solubilité de ce système sont d'une grande utilité pour l'industrie potassique qui s'occupe de la préparation des sels de potassium purs à partir des minerais.

Les méthodes de travail mises au point lors des recherches sur les sels potassiques sont employées avec succès aussi dans d'autres domaines de la chimie. De nombreux procédés industriels reposent sur la connaissance des diagrammes de solubilité; citons comme exemples la conversion du salpêtre et la fabrication du carbonate de sodium selon le procédé SOLVAY.

L'industrie des engrais emploie couramment des diagrammes de solubilité pour l'établissement de cycles de fabrication. Les matières premières les plus importantes utilisées pour la préparation des engrais chimiques sont les suivantes:

KCl extrait de la sylvinite ou de la carnallite,
NH_3 fabriqué à partir de H_2 et de N_2,
HNO_3 obtenu par oxydation de NH_3,
$Ca_3(PO_4)_2$ sous forme de phosphorite ou d'apatite.

L'étude complète concernant l'emploi de ces matières serait l'établissement des diagrammes de solubilité du système

$$H^+—K^+—NH_4^+—Ca^{++}—Cl^-—NO_3^-—PO_4^{---}—H_2O$$

Il est pratiquement exclu de faire l'étude de ce système compliqué qui est composé de 7 constituants indépendants. Si l'on veut faire œuvre utile dans ce domaine, il faut traiter des problèmes partiels, c'est-à-dire des systèmes qui ne renferment qu'une partie des ions énumérés ci-dessus.

Voici à titre d'exemples quelques sujets qui ont été traités.

L'établissement du diagramme de solubilité du système quaternaire $Ca^{++}—H^+—Cl^-—PO_4^{---}—H_2O$ pour 25° a conduit à la conclusion qu'on peut obtenir, avec un rendement très intéressant, du phosphate monocalcique cristallisé par l'action de l'acide chlorhydrique sur la phosphorite.

Ce même système a été étudié à —10°; le diagramme est particulièrement intéressant par le fait qu'il apparaît ici une surface de cristallisation de la glace.

Le phosphate monocalcique peut également être préparé à partir de la phosphorite et de l'acide nitrique (étude du système $Ca^{++}—H^+—NO_3^-—PO_4^{---}—H_2O$.)

Dans le système $Ca^{++}—NH_4^+—H^+—NO_3^-—H_2O$ on peut obtenir à 25°, suivant les proportions, 9 phases solides différentes: le nitrate de calcium avec 4, 3, 2 ou 0 H_2O, le nitrate d'ammonium neutre et un nitrate acide $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$, ainsi que les trois sels doubles $5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 3H_2O$ et $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3$.

Lors d'une étude du système $H_3PO_4—NH_3—H_2O$, on a observé la formation d'un phosphate acide d'ammonium de la formule $(NH_4)_3H_6(PO_4)_4$, sel qui, jusqu'à présent, était inconnu.

La construction des diagrammes de solubilité se fait à l'aide de méthodes qui sont particulières à ce genre de recherches. On prépare les solutions saturées d'une ou de plusieurs phases solides dans de tubes scellés qu'on abandonne pendant plusieurs semaines au thermostat. L'analyse des solutions exige beaucoup de soin; les divers constituants doivent être dosés avec une grande précision.

L'identification des phases solides présente parfois de grandes difficultés. On a recours aux procédés les plus divers: examen au microscope polarisant et au microscope stéréoscopique, analyse rœntgenographique, application de la méthode des restes dans ses nombreuses variantes.

La méthode des restes ne s'emploie pas seulement pour la détermination de la composition d'un corps de fond formé d'une seule substance, mais aussi pour l'identification de plusieurs phases solides dans un corps de fond. Par exemple, on a pu prouver par la méthode des restes qu'un corps de fond obtenu dans un système quinaire renfermait 4 sels différents et que la solution obtenue dans cette expérience correspondait par conséquent à un point invariant de l'isotherme à 25° du système étudié. Cette isotherme est un diagramme à 4 coordonnées.

Autoréféré

Assemblée du 19 avril 1950

E. MOLES (Madrid), *Revision des poids moléculaires et atomiques par voie physico-chimique, notamment par la méthode des densités limites*

E. MOLES a d'abord présenté la méthode qui s'applique exclusivement aux gaz. Cette méthode, créé par PH. A. GUYE à Genève, a été perfectionnée par E. MOLES à Madrid par l'évaluation exacte d'une source d'erreur: l'adsorption des gaz aux parois des récipients en verre. Ce procédé a permis à E. MOLES d'assurer l'exactitude d'un certain nombre de poids atomiques jusqu'à la cinquième décimale.

Schweizerisch-Britische Gesellschaft

Sitzung vom 27. März 1950

G. F. MARRIAN (Edinburgh), *Recent Trends in Hormon Research*

Der menschliche Körper erzeugt eine große Anzahl von Hormonen, deren jedes seine ganz spezifisch anregende

oder regulierende Wirkung hat. Diese Hormone werden in den Drüsen für innere Sekretion an einer Stelle des Körpers produziert und wirken an einer ganz anderen Stelle. Es kommt häufig vor, daß die eine oder andere dieser Drüsen zu viel oder auch zu wenig von einem bestimmten Hormon produziert. In diesem Falle werden die Funktionen des Körpers im ganzen gestört, so daß spezifische Krankheitssymptome auftreten.

Wohl das bekannteste Beispiel ist das Hormon der Schilddrüse «Thyroxin», welches durch das Blut allen Körperteilen zugeführt wird und welches das Tempo reguliert, mit welchem die Nahrungsmittel in Wärme bzw. in Energie umgesetzt werden. Mangelt es an diesem Hormon, so entsteht die «Myxoedema» genannte Krankheit. Die Körpertemperatur sinkt, es tritt Verfettung ein, und die geistige Regsamkeit wird sehr herabgesetzt. Dieses kann durch tägliche kleine Gaben von Thyroxin oder von Schilddrüsenextrakt behoben werden.

Es ist noch kein Jahr bekannt, daß *Rheumaboid arthilis* durch das Hormon «Cortison» aus der Nebennierenrinde heilbar ist. Leider hat die Behandlung gewisse Nachteile, dennoch sind die Resultate bemerkenswert, da selbst schwer verkrüppelte bettlägrige Patienten sich schon nach wenigen Einspritzungen fast normal bewegen konnten. Bei täglicher Einspritzung hielt diese Besserung an.

Die Nebennieren sind zwei kleine Drüsen, welche oberhalb der Nieren gelagert sind. Sie bestehen aus Mark und Rinde.

ADDISON untersuchte vor vielen Jahren eine mit der Funktion der Nebennieren zusammenhängende Krankheit, die jetzt ADDISONsche Krankheit genannt wird. Symptome sind Muskelschwäche und bronzefarbige Verfärbung der Haut. Diese Krankheit ist ausnahmslos tödlich. Bei der Leichenschau findet man die Nebennieren mehr oder weniger vollständig durch Tuberkulose zerstört.

Auch Tierversuche mit operativer Entfernung der Nebennieren führen in wenigen Tagen zum Tode der Versuchstiere. Die von Physiologen und physiologischen Chemikern angestellten Versuche reichen noch nicht aus zur Erklärung des Verhaltens der ihrer Nebennieren beraubten Tiere. Immerhin ergaben sie bereits wertvolle Resultate: 1. Die Nebennieren kontrollieren die Verteilung von Salzen und Wasser zwischen Blut und Gewebe. 2. Sie beeinflussen die Verbrennung von Kohlehydraten in den Geweben. 3. Die Nebennieren beeinflussen die Speicherung von Kohlehydraten in der Leber. 4. Sie beherrschen die Umwandlung von Proteinen in Kohlehydrate im Körper. 5. Nicht ganz sicher ist, ob die Nebennieren auch die Verwendung der Fette im Körper regulieren.

Versuche, nebennierenlose Tiere durch Gaben von Nebennierenextrakten am Leben zu erhalten, blieben jahrelang erfolglos, bis 1931 amerikanische Forscher einen Extrakt herstellten, welcher es gestattete, die Versuchstiere längere Zeit am Leben zu erhalten. Dieser Extrakt wirkt auch bei menschlichen Patienten, welche an der ADDISON-Krankheit leiden.

1935 begannen KENDALL in der Mayo-Klinik und WINTERSTEINER in New York mit der chemischen Aufklärung dieses Nebennierenrindenextraktes, 1937 kam REICHSTEIN hinzu, welchen wir den größten Teil unserer heutigen Kenntnisse über die Nebennierenhormone verdanken. Es wurde eine große Reihe bisher unbekannter Substanzen aus Nebennierenextrakten herausisoliert, von diesen erwiesen sich sechs als mehr oder weniger wirksam im Tierversuch. Das wichtigste dieser Präparate ist das KENDALL-Compound-E oder Cortison, von welchem 10 mg täglich genügen, um ADDISON-Kranke einigermaßen in Form zu halten.

HENCH, von der Mayo-Klinik, vermutete einen Zusammenhang zwischen Gelenkrheumatismus und dem einen oder anderen der Nebennierenhormone. Er ging davon aus, daß bei an Gelenkrheumatismus leidenden schwangeren Frauen während der Schwangerschaft eine Besserung des Gelenkrheumatismus festzustellen ist. Diese brachte er in Zusammenhang mit der durch die Schwangerschaft gesteigerten Hormonbildung. HENCH folgerte daraus, daß es möglich sein müsse, den Gelenkrheumatismus durch Gaben eines der Nebennierenhormone zu heilen.

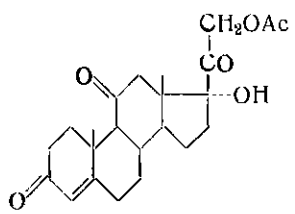
Da es nicht möglich war, für entsprechende Versuche ausreichende Mengen von Nebennierenextrakten zu erhalten, gingen REICHSTEIN und KENDALL, in Gemeinschaft mit den Chemikern der amerikanischen Merck-Gesellschaft daran, Cortison künstlich herzustellen. Es ist erst ein Jahr her, daß 300 g künstliches Cortison erhalten werden konnte, welche es HENCH erlaubten, die notwendigsten Versuche anzustellen. Die Resultate waren verblüffend.

Ferner fanden HENCH und KENDALL, daß die «Pituitary-Drüse», eine kleine Drüse an der Schädelbasis, fünf oder sechs verschiedene Hormone produziert, von welchen eines die Nebennierenrinde zur Bildung von Cortison anregt. Dieses wird mit «ACTH» bezeichnet. Statt Cortison einzuspritzen, kann man also auch ACTH einspritzen und so die Nebennieren des Patienten anregen, genügend Cortison zu produzieren.

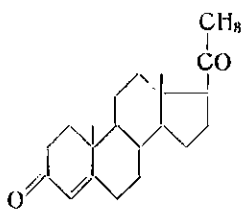
Leider ist das Problem der Bekämpfung des Gelenkrheumatismus hiermit praktisch nicht gelöst. Denn sowohl Cortison als auch ACTH sind zurzeit viel zu schwer zugänglich und viel zu teuer. Die für die Versuche verwendeten 300 g Cortison kamen der *Merck Co.* auf 300 000 $ zu stehen. Es besteht aber kaum ein Zweifel, daß bei weiterer Ausarbeitung des Herstellungsverfahrens diese Klippe überwunden werden wird. Leider treten bei der Hormonbehandlung des Gelenkrheumatismus unerwünschte Nebenwirkungen auf, so daß es immerhin zweifelhaft ist, ob man diese in größerem Maße wird empfehlen können. Hauptergebnis ist also einstweilen ein Ansporn zu weiterer Forschung. Es gilt, die Wirkungsweise des Cortisons bei Gelenkrheumatismus aufzuklären, ebenso die Wirkung der Nebennierenhormone auf den ganzen Körper und auch das Wesen des Gelenkrheumatismus selbst.

Bemerkenswert ist, daß es zur Behandlung von Gelenkrheumatismus 100 mg Cortison pro Tag braucht, zehnmal soviel, als notwendig ist, um einen ADDISON-Kranken am Leben zu erhalten. Daraus kann man schließen, daß beim Gelenkrheumatismus nicht die ungenügende Hormonbildung der Nebennierenrinde, sondern ein anormal hoher Verbrauch an Cortison im Körper im Spiele ist. Um dieses nachzuprüfen, wären methodische Versuchsserien am Menschen notwendig. Die notwendige Menge Cortison ist leider zurzeit nicht zu beschaffen.

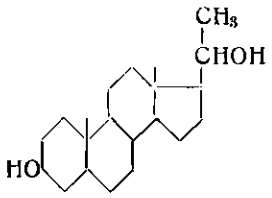
Als Notbehelf verwendete nun der Vortragende ein dem Cortison sehr ähnlich aufgebautes Hormon: Progesteron, welches leicht zugänglich ist. Dieses wird im Körper teilweise zu Pregnandiol reduziert, welches im Harn ausgeschieden wird.



Cortison



Progesteron



Pregnandiol

Als Versuchspersonen kamen normale und an Gelenkrheumatismus leidende Männer, und Frauen oberhalb der Wechseljahre, in Frage. Jüngere Frauen fielen außer Betracht, weil diese sowieso Progesteron ausscheiden. Die Resultate dieser Versuchsreihen waren verblüffend. Alle gesunden Männer und Frauen schieden etwa 10 % des eingespritzten Progesterons in Form seines Reduktionsproduktes Pregnandiol im Harn aus, die an Gelenkrheumatismus leidenden etwa doppelt so viel.

Diese Versuche beweisen selbstverständlich nichts über das Verhalten von Cortison im Körper, aber angesichts der sehr ähnlichen Struktur der beiden Hormone ist es doch mindestens wahrscheinlich, daß Cortison sich ähnlich verhalten wird. Sobald Cortison in ausreichenden Mengen verfügbar ist, müssen diese Versuche unbedingt gemacht werden, und es ist vorauszusehen, daß amerikanische Forscher zuerst in der Lage sein werden, sie anzustellen.

Hauptresultat der bisherigen Versuche ist ein Wechsel auf die Zukunft. Man wird jetzt bei Hormonmangelkrankheiten seine Aufmerksamkeit nicht nur auf die Produktion richten müssen, sondern auch auf seinen Verbrauch und die Umwandlung, welche das Hormon im gesunden und im kranken Körper erleidet.

Auch auf anderen Gebieten sind analoge Beobachtungen gemacht worden. So ist im Urin von Krebskranken regelmäßig, im Urin von Gesunden niemals eine Substanz zu finden, welche als Umwandlungsprodukt einer der Nebennierenrindenhormone gedeutet wird. Es wäre vermessen, schon behaupten zu wollen, daß damit die Ursache der Krebskrankheit gefunden sei. Alles was wir mit Sicherheit sagen können, ist, daß der Krebs mit einem anormalen Verbrauch eines bestimmten Hormons Hand in Hand geht.

E. HERZOG

Eidgenössische Technische Hochschule

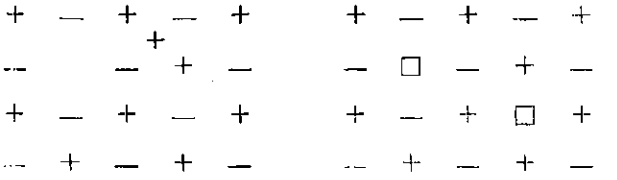
Photographisches Institut

Kolloquium vom 4. Mai 1950

J. EGGERT und H. AMMANN, *Referat über die photographische Konferenz in Bristol* (27. bis 31. März 1950).

Von den etwa vierzig Spezialvorträgen, über die referiert wurden, seien hier nur die folgenden herausgegriffen:

Nach der durch die Leitfähigkeitsversuche untermauerten Auffassung der Forschergruppe von Bristol (MOTT, MITCHELL und Mitarbeiter) ist das Kristallgitter der lichtempfindlichen Teilchen nicht ideal regelmäßig, vielmehr verlassen einzelne Silberionen ihre Plätze und bewegen sich frei im Zwischengitterraum (FRENKELsche Fehlordnung), wogegen die wesentlich größeren Halogenionen praktisch unbeweglich sind. Neuerdings mehren sich die Anzeichen, daß neben dieser FRENKELschen Fehlordnung ein anderer Gitterdefekt auftritt, welchen man als «SCHOTTKYsche Fehlordnung» bezeichnet. Das Gitter weist «Löcher» auf, es fehlt hier und dort ein Silberion und irgendwo in der Nachbarschaft fehlt dann auch ein Halogenion, so daß diese Löcher immer paarweise auftreten.



FRENKELsche Fehlordnung SCHOTTKYsche Fehlordnung

Wie MITCHELL an einer Reihe sehr eindrucksvoller perspektivischer Zeichnungen demonstrierte, können die «Löcher» der SCHOTTKYschen Fehlordnung nicht nur paarweise auftreten, sondern auch in größeren Gruppen. Sie bilden die Ansatzstellen für die Keime des latenten Bildes im Inneren der Halogensilberkörner. Wird durch Lichtwirkung das Elektron von einem Bromion abgelöst, so fällt das Elektron in eines der mit Silberionen umgebenen Löcher und bildet dort ein «*F*-Zentrum». Derartige Löcher können zwar auch an der Kristalloberfläche oder unmittelbar unter der Kristalloberfläche liegen, doch wiegen hier die auf chemischem Wege erzeugten Reifkeime vor. Diese entstehen hauptsächlich durch schwefelhaltige Stoffe, welche Spuren von Silbersulfid bilden. Nach STASIW sollen sich Schwefelionen S^{--} in das Silberbromidgitter einbauen, nach MITCHELL können sie nur in der Nähe eines «Loches» Platz finden, wobei S^- an Stelle von Br^- tritt und ein weiteres Elektron frei wird, welches seinerseits in ein von Ag^+-Ionen umgebende «Loch» fällt.

Strittig ist noch die Frage der Beweglichkeit der Br^--Ionen, welcher man durch Verwendung radioaktiver Isotope näher zu kommen sucht. Nach LANGER und nach GRIMLEY sind sie ungefähr gleich beweglich wie die Ag^+-Ionen, nach ZIMEN ist ihre Beweglichkeit um einige Zehnerpotenzen geringer, wie es in Anbetracht der verschiedenen Größe der beiden Ionen zu erwarten ist. Es sollen weitere Versuche zur Klärung dieser Frage unternommen werden.

POHL (Göttingen) hat seine Versuche über Farbzentren fortgesetzt. KCl-Kristalle verfärben sich, wenn man sie in der Hitze mit K-Dampf behandelt. Man muß annehmen, daß die K-Atome dabei ein Elektron abgeben und ionisieren und daß die entstehenden Elektronen von Löchern mit positiver Umgebung eingefangen werden. Dabei entsteht eine scharf begrenzte Absorptionsbande. Bestrahlt man einen verfärbten KCl-Kristall mit dem dieser Bande entsprechenden monochromatischen Licht, so entfärbt er sich wieder. Dabei entstehen in der Nachbarschaft der ersten Bande weitere Absorptionsgebiete. POHL bezeichnet diese nacheinander auftretenden Banden mit *A*, *B*, *C*, *D*, *E* und *V*, äußert sich aber einstweilen nicht über deren Natur. MITCHELL vermutet, daß sie den *F*-Zentren der von ihm postulierten verschiedenen Lochkombinationen entsprechen könnten.

PICK (Göttingen) und SCHNEIDER (Newcastle upon Tyne) arbeiteten mit verfärbten KCl-Kristallen, deren Farbzentren durch Bestrahlung mit äußerst harten Röntgenstrahlen entstanden sind. Hierbei zeigte es sich, daß nicht nur die bekannten Absorptionsbanden der Farbzentren entstehen, sondern daneben noch eine kurzwellige ganz flache Bande, welcher man die Bezeichnung *V*-Bande gab. Die Banden *F* und *V* stehen in nahem Zusammenhang. Bestrahlt man mit einem den beiden Banden entsprechenden monochromatischen Licht, so werden beide Banden zugleich ausgebleicht.

BOISSONNAS (Neuchâtel) hat seine Versuche an großen Silberhalogenid-Einkristallen fortgesetzt und gefunden, daß solche Kristalle, wenn sie unbelichtet mit Entwicklerflüssigkeit behandelt werden, eine auf diskrete Ober-

flächenstellen beschränkte Silberabscheidung zeigen. Das Silber scheidet sich hierbei in Form von Sechsecken, Romben oder Quadraten ab. Die Gestalt hängt davon ab, in welcher Richtung der Kristall geschnitten worden war. Wird die polierte Kristallfläche vor der Entwicklung mit einer dünnen Gelatineschicht versehen, so wachsen aus den Silbervielecken dornenartige Dendriten heraus, welche teilweise über die Gelatineschicht hinausragen.

KRUMMENERL (Berlin) sprach über das Wesen der Silberhalogenidsuspensionen. Er zeigte an Hand einer großen Anzahl von Elektronenmikroskopaufnahmen, daß ein großer Teil der verwendeten Stoffe (Benzimidazol usw.) die Halogensilberpartikeln vollständig einhüllt; diese Umhüllung hemmt deren Angriff durch Reduktionsmittel. Dieses bezeichnet er als «Hüllhemmung» im Gegensatz zu der «Hafthemmung» von Stoffen, über deren Natur er sich nicht äußerte, die sich nur an einzelnen Stellen der Teilchenoberfläche festsetzen, und gerade diese Substanzen sollen in viel geringerer Menge bereits wirksam sein als die anderen.

LORENZ (Berlin) zeigte ähnliche Versuche mit kolloidem Gold.

AMMANN (Fribourg) gab eine Methode bekannt, welche erlaubt, verschiedene Emulsionsrezepte vergleichbar graphisch darzustellen. Es handelt sich um Konzentrationen bzw. Volumen-Zeit-Diagramme, gesondert für alle am Fällvorgang beteiligten Reaktionspartner.

FALLA (Liège) zeigte unter Verwendung des Phasenkontrastverfahrens erhaltene mikrophotographische Aufnahmen. Hierbei ergaben sich charakteristische Farbänderungen, welche sich aus den optischen Eigenschaften der anwesenden Stoffe berechnen lassen. Umgekehrt sollte es möglich sein, aus den beobachteten Farben Schicht- und Teilchendicke zu berechnen, doch sind hierfür noch weitere Untersuchungen erforderlich.

WEST (Rochester) behandelte die Beziehung zwischen der spektralen Empfindlichkeit und der elektrischen Leitfähigkeit der belichteten Schicht unter Verwendung verschiedener Sensibilisatoren. Dabei stellte sich heraus, daß gewisse Desensibilisatoren die Photoempfindlichkeit herabsetzten und gleichwohl die Photoleitfähigkeit erhöhten.

CARROL und WEST (Rochester) behandelten das Wesen der Sensibilisation, sowohl die reinen Absorptionserscheinungen als auch die spezifische Lichtabsorption bei verschiedener Konzentration der Sensibilisatorfarbstoffe und bei gleichzeitig zugesetzten Übersensibilisatoren.

LOWE, JONES und ROBERTS (Rochester) behandelten die chemischen Faktoren, welche die Empfindlichkeit beeinflussen, wie labile Schwefelverbindungen, Reduktionsmittel und Goldsensibilisation. HOERLIN und MÜLLER fanden, daß die Empfindlichkeit für sichtbares Licht von 4259 Å durch Goldsensibilisation auf das Zehnfache gesteigert werden kann. Dagegen ist die Empfindlichkeitssteigerung bei weichen Röntgenstrahlen (ohne Verstärkungsfolie) nur 1,5 und bei sehr harten Röntgenstrahlen von 0,01 Å wieder 10. Es erscheint zunächst auffällig, daß gerade die kurzwelligsten Röntgenstrahlen dieselbe Verstärkung aufweisen wie das sichtbare Licht und die weichen Röntgenstrahlen eine viel geringere. Es erklärt sich dadurch, daß bei der Absorption eines Energiequants durch ein Ion neben einer weicheren Röntgenstrahlung ein Photoelektron mit um so größerer Energie ausgeschleudert wird, je härter die ursprüngliche Röntgenstrahlung war. Dieses Photoelektron hat bei weicher Röntgenstrahlung eine Reichweite von etwa 3 μ bei harter bis zu 100 μ. Bei weicher Röntgenstrahlung kommt also das Photoelektron schon nach dem Passieren von etwa zwei Körnern zum Stillstand, bei harter Strahlung aber erst nach dem Passieren von 50 oder mehr Körnern. Nur verliert das ausgeschleuderte Photoelektron seine Hauptenergie, mit welcher es in den Körnern Entwicklungskeime erzeugt, erst kurz vor seinem Stillstand. Zu Beginn seines Fluges dagegen verursacht es nur hie und da eine Ionisation. Diese kann zwar einen Keim bilden, bleibt aber in den meisten Fällen für die Entwicklung wirkungslos. Sorgt man aber durch die Goldbehandlung dafür, daß schon diese kleine Kornveränderung zu Beginn des Fluges wirksame Entwicklungskeime zu bilden vermag, so kann eine Steigerung der Zahl der entwicklungsfähigen Körner um das Zehnfache eintreten.

LOENING (Kodak, Harrow) hat Versuche über das photochemische Verhalten von Silberbromid-Solen angestellt, welche er als einfache Modellsysteme für die photographische Schicht betrachtet. Er kann mit diesen äußerst feinkörnigen Suspensionen den Rückgang des latenten Bildes im Innern und an der Oberfläche der Teilchen verfolgen, wo der Rückgang vorwiegend stattfindet. Er kann ferner den Auskopiervorgang ohne Entwicklung studieren und kommt zu dem Schluß, daß die bekannte verstärkende Wirkung des Natriumnitrates auf der Bildung besonders wirksamer Elektronenfallen beruht.

Herr und Frau A. VASSY (Paris) haben ihre Studien über die Änderung der spektralen Empfindlichkeit von LIPPMANN-Emulsionen beim Lagern fortgesetzt und erweitert und dabei ihre von anderer Seite angezweifelten Resultate bestätigt gefunden (vgl. Chimia 3, 194 [1949]).

J. EGGERT (Zürich) sprach über seine Belichtungsversuche mit Jodstickstoff. Da er das gleiche Thema bei der Physikalischen Gesellschaft Zürich behandelt hat, berichten wir an anderer Stelle darüber.

BURTON (Harrow) gab eine Theorie der photographischen Schwärzungskurve, HAUTOT (Liège) eine kritische Betrachtung der Vorstellungen über das Wesen des latenten Bildes, in welcher er von seiner eigenen, noch vergangenes Jahr in Zürich vertretenen Ansicht etwas abrückt. Er betont, daß die Entwicklungskeime an der Kornoberfläche und im Korninneren streng auseinanderzuhalten sind. BÄCKSTRÖM (Stockholm) hat die Lichtempfindlichkeit und die Photoleitfähigkeit von unter hohem Druck stehenden photographischen Schichten bestimmt. SAUVENIER (Liège) zeigte, daß die Solarisation unabhängig ist von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. STEVENS (Harrow) berichtete von Versuchen über die Zerstörung des latenten Bildes auf der Kornoberfläche, mit und ohne Veränderung der Innenkeime.

Die Damen FARRAGGI und ALBOUY (Paris) ergänzten ihre bereits in Zürich gemachte Mitteilung über das bei der Photographie von Korpuskularstrahlenspuren beobachtete Verblassen des photographischen Primäreffektes im Laufe der Zeit. Fräulein DILWORTH (Brüssel) sprach über die Schwierigkeiten beim Entwickeln der für das Studium von Kernreaktionen und Höhenstrahlen verwendeten, fast millimeterdicken photographischen Schichten und über die mathematische Erfassung der beim Trocknen solcher Schichten eintretenden Kornverschiebungen.

MORAND (Paris) berichtet über die von WINAND (Paris) gemachte Beobachtung, daß beim Einfall von Korpuskularstrahlen in die photographische Schicht jeweils ein Korn jeder Spur, wahrscheinlich das letzte, bereits ohne nachfolgende Entwicklung merklich geschwärzt wird. BERG (Harrow) verlas eine Arbeit von JENNY (Basel) über von WIZINGER (Basel) hergestellte Polymethinfarbstoffe, welche als Sensibilisatoren für Korpuskularstrahlen in Frage kommen.

E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Schule des Denkens. Vom Lösen mathematischer Probleme. Von G. POLYA. 266 Seiten. Verlag A. Francke AG., Bern 1949. Gebunden Fr. 9.80.

Das in der «Sammlung Dalp» erschienene Buch des bekannten Mathematikers und hervorragenden Pädagogen, der früher an der ETH wirkte und nun an der Universität Stanford in Kalifornien tätig ist, wendet sich an junge Menschen, die Freude und Interesse am mathematischen Denken besitzen, aber auch an jedermann, der sich mit Denkaufgaben beschäftigt, denn das Buch ist eine ausgezeichnete Anleitung zur Logik. In bezug auf die Darstellung des Stoffes erinnert es an LEONHARD EULERS Vollständige Anleitung zur Algebra, die Grundlage ist jedoch breiter. Das Buch, dem die fünfte, etwas erweiterte Auflage der englischen Ausgabe «How to Solve It» zugrunde liegt, ist lebendig und sehr geistreich geschrieben.

H. MOHLER

Die Genfer Nomenklatur in Chiffern und Vorschläge für ihre Erweiterung auf Ringverbindungen. Von W. GRUBER. 72 Seiten. Beiheft Nr. 58 zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik». Weinheim 1950. Broschiert DM 4.50.

Ein neues Ordnungssystem für organische Verbindungen unter Einhaltung der bewährten einfachen Regeln der Genfer Nomenklatur, das die Trivialnamen nicht abschaffen, sondern sie in verstärktem Maße gebrauchen will.

Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehung zu den Fermenten. Von W. LANGENBECK. Zweite Auflage. 136 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. Broschiert DM 15.—.

Fortschritte der chemischen Forschung. Herausgegeben von F. G. FISCHER, H. W. KOHLSCHÜTTER, KL. SCHÄFER; Schriftleitung H. MAYER-KAUPP. Bd. 1, 1./2. Heft. Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1949. Broschiert DM 36.—.

Die «Fortschritte der chemischen Forschung» bringen Berichte monographischen Charakters über Themen aus allen Gebieten der wissenschaftlichen Chemie. Die Darstellung ist streng wissenschaftlich, jedoch derart gehalten, daß auch der auf Nachbargebieten Tätige an das Verständnis der Probleme herangeführt wird.

Neuere Forschungen über Pflanzenschutz und Viruskrankheiten. Heft 16 der Sammlung «Landwirtschaftliche Vorträge». O. JAAG, Immunkrankheiten; A. ROZENDAAL, Die Bedeutung der Serologie für die Saatkartoffelproduktion; J. MÜNSTER, Les maladies à virus de la pomme de terre; C. ZÄCH, Die Entwicklung der organischen Pflanzenschutzmittel, ihre Natur und Wirkungsweise; M. STAEHELIN, Influence des traitements sur la physiologie de la plante. Verlag Huber & Co. AG., Frauenfeld 1949. Broschiert Fr. 6.—.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Ausfuhrwerte der chemischen Industrie in den Monaten April und Mai 1950 zeigen folgendes Bild:

Warengruppe	*April 1950*	*Mai 1950*
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfümerien	17 902	18 401
b) Chemikalien*	5 304	6 461
c) Farbwaren	13 750	18 387
d) Technische Fette, Öle usw.	1 080	1 469
Total	38 036	44 718
zum Vergleich 1949	41 759	33 820

* ohne Zollpositionen 1084—7

In der Berichtsperiode ist auf dem Gebiet des Waren- und Zahlungsverkehrs mit dem Ausland im Zuge des Abbaues des Vollmachtenrechtes die auf kriegswirtschaftlichen Noterlassen beruhende Ausfuhrbewilligungspflicht aufgehoben und durch die schon vor dem Krieg bestehende Zahlungsbescheinigung ersetzt worden. Das wesentliche Merkmal der neuen Regelung, die in einem Bundesratsbeschluß vom 12. Mai 1950 festgelegt wurde, liegt hinsichtlich des Warenverkehrs darin, daß die Ausfuhr nicht mehr durch ein besonderes Bewilligungsverfahren, sondern wieder durch die Beschränkung der Zulassung zum Zahlungsverkehr gesteuert wird. Seit Inkrafttreten des erwähnten BRB, d. h. seit dem 1. Juni 1950, kann deshalb die Ausfuhr auch nach Ländern mit gebundenem Zahlungsverkehr vollständig frei erfolgen. Der Exporteur hat aber in dem Zeitpunkt, in dem er die Auszahlung verlangt, den Nachweis zu leisten, daß seine Forderung im Rahmen der Zahlungskontingente berücksichtigt werden kann. Diesen Nachweis hat er vor allem mit einer Bescheinigung der zuständigen Kontingentverwaltungsstelle zu erbringen, um die er zweckmäßigerweise schon vor dem Versand der Ware nachsucht, da er andernfalls Gefahr läuft, daß ihm die Bescheinigung wegen Erschöpfung des betreffenden Kontingentes nicht mehr ausgestellt werden kann. Der praktische Vorteil der neuen Regelung, die grundsätzlich am System des bilateralen Zahlungsverkehrs, wie er mit den meisten Ländern besteht, nichts ändert, liegt für den Exporteur darin, daß mit der Ausfuhrbewilligung auch die Gebühr von ¼ % wegfällt. Dagegen kommt dem Exporteur eine gegenüber bisher bedeutend erhöhte Verantwortung zu, da er sich nun sebst vergewissern muß, ob seine Forderung zur Zahlung zugelassen werden kann. Eine Ausfuhrbewilligungsstelle, die mit der Zulassung des Exportes auch den Zahlungseingang gewährleistet, besteht nicht mehr.

In den abgelaufenen zwei Monaten sind wiederum mit verschiedenen Staaten Wirtschaftsbesprechungen geführt worden.

Mit Schweden wurde nach längeren Verhandlungen eine Vereinbarung über den gegenseitigen Warenverkehr für die Zeit vom 1. Mai 1950 bis 30. April 1951 getroffen. Da sich die Ausfuhr von Schweden nach der Schweiz von 1948 auf 1949 um die Hälfte verringert hatte und wenig Aussicht auf einen Aufschwung besteht, mußten auch die schweizerischen Exportkontingente, trotz immer noch reger schwedischer Nachfrage, ganz wesentlich reduziert werden. Für chemische Produkte stehen nur noch Franken 4 725 000.— gegenüber Fr. 26 120 000.— in der abgelaufenen Vertragsperiode zur Verfügung. Die Nachteile des bilateralen Systems, das auf einen ausgeglichenen Zahlungsverkehr Bedacht nehmen muß und es deshalb unmöglich macht, die Ausfuhr in erster Linie nach den

Marktbedürfnissen zu orientieren, zeigen sich im Falle Schweden wieder besonders deutlich.

Mit Holland wurde über die Freigabe von weiteren Quoten der im Oktober 1949 festgesetzten Kontingente verhandelt, von denen bis 1. April 1950 36 % zur Verfügung gestellt worden waren. Die holländischen Behörden waren der Meinung, daß zur Erhaltung des Zahlungsgleichgewichtes für die Zeit ab 1. April 1950 eine Herabsetzung der freizugebenden Quoten unumgänglich sei. Die schweizerische Delegation vertrat dagegen im Hinblick auf den relativ günstigen Clearingstand die Auffassung, daß die bisherigen prozentualen Freigaben zur Anwendung gebracht werden sollten. Mit dieser Ansicht ist sie schließlich durchgedrungen, so daß bis Ende September 1950, d. h. bis Ende der Vertragsperiode, weitere 36 %, somit total 72 % der Kontingente freigegeben wurden. Eine vollständige Ausnützung der Kontingente wird nicht möglich sein, da dazu die im Zahlungsverkehr verfügbaren Mittel doch nicht ausreichen.

In einer Vereinbarung mit Ostdeutschland vom 1. November 1948 war vorgesehen worden, daß mindestens 30 % der in der Schweiz zur Einzahlung gelangenden Beträge für den Kauf schweizerischer Waren verwendet werden sollten. Die für solche Käufe nicht benötigten Mittel konnten für den Ankauf von Waren drittländischen Ursprungs benützt werden. Da diese Vereinbarung aber keine Belebung des Warenverkehrs mit Ostdeutschland brachte, bezeichnete die Schweiz die Klausel, daß bis zu 70 % der Mittel für drittländische Waren Verwendung finden konnten, als nicht mehr tragbar. In der 2. Hälfte des Monates April weilte nun eine schweizerische Delegation in Berlin um über die Abänderung der Vereinbarung vom Jahre 1948 zu verhandeln. Da die ostdeutschen Behörden aber auf der erwähnten Klausel beharrten und zudem den schweizerischen Begehren bezüglich der Zusammensetzung der zukünftigen schweizerischen Ausfuhr nicht entsprachen, mußten die Verhandlungen unterbrochen werden. Es besteht aber beidseitig die Absicht, den Waren- und Zahlungsverkehr fortzuführen. So hat sich Ostdeutschland bereit erklärt, weiterhin für eine Anzahl Waren schweizerischen Ursprungs, so auch für verschiedene chemische Produkte, Einfuhrbewilligungen zu erteilen. Ob und wann die Verhandlungen fortgesetzt werden können, ist noch ungewiß.

Seit mehreren Wochen laufen in Bern zwischen der Schweiz und Italien Zollverhandlungen, die kurz vor Ostern und auch neuerdings wieder unterbrochen werden mußten. Italien hat einen neuen Zolltarifentwurf mit sehr hohen, zum großen Teil ausgesprochen prohibitiven Ansätzen ausgearbeitet. Gegenüber der Schweiz ist Italien aber bei zahlreichen Positionen noch an die im Handelsvertrag vom 27. Januar 1923 vereinbarten Ansätze gebunden. In den Verhandlungen in Bern erstrebt Italien nun die Anpassung des Tarifteiles des Handelvertrages vom Jahre 1923 an seinen neuen Tarif. Da die von Italien vorgesehenen neuen Ansätze den schweizerischen Export nach diesem Land praktisch zum Erliegen bringen würden, hat die schweizerische Delegation, gestützt auf sehr detaillierte Unterlagen der verschiedenen Industrien, wesentliche Reduktionen verlangt. Italien hat bis jetzt aber nur bei einer ungenügenden Anzahl von Positionen, unter denen sich auch solche befinden, die die chemische Industrie interessieren, annehmbare Konzessionen gemacht. Da die Schweiz jedoch im Interesse der Aufrechterhaltung ihres Exportes nach ihrem südlichen Nachbarland darauf bedacht sein muß, daß ihren Minimalforderungen weitgehend entsprochen wird, ist der Ausgang der Verhandlungen noch durchaus ungewiß. Am 29. April 1950 hat Italien nun den Tarifteil des Handelsvertrages vom Jahre 1923 auf Ende Mai 1950 gekündigt. Es hat aber seinen neuen Tarif nicht schon, wie ursprünglich vorgesehen, auf den 1. Juni in Kraft gesetzt, sondern dessen Einführung auf den 15. Juli des laufenden Jahres verschoben.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Schluß der Rubrik «Metallurgie»)

2. *Leichtmetalle*

Rolls Royce Limited, Derby (Großbritannien):

HP 260 645 (18. 9. 46). Aluminiumlegierung mit geringem Ausdehnungskoeffizienten, enthaltend 10,0—15,0 % Si, 0,1—0,8 % Ni, wenigstens 0,05 % Cu und wenigstens 0,05 % Ag, aber Cu und Ag zusammen 0,35—1,0 %, 0,15—0,45 % Mn und 0,07—0,55 % Mg.

Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis (Schweiz):

HP 261 162 (25. 10. 47). Herstellung von Aluminium durch Erhitzen von tonerdehaltigen Stoffen mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel (Koks, Ruß oder CO) und einem Halogenid ($AlCl_3$ oder AlF_3). Man läßt das Halogenid bei einem Druck von höchstens 30 mm Hg und bei einer Temperatur von mindestens 1300 °C einwirken und entfernt die gebildete dampfförmige Aluminiumhalogenverbindung aus dem Reaktionsgemisch, worauf sie durch Abkühlung in Aluminium und in das als Ausgangsstoff benutzte Halogenid zersetzt wird.

Aluminium Company of America, Pittsburgh (USA):

HP 259 877 (25. 5. 46). Verfahren zum Entfernen von Eisen aus Metallschmelzen mit mehr als 80 % Magnesium durch Einführen von Zirkoniumchlorid in solcher Menge (0,25—5,0 %), daß das Eisen ausgefällt wird. Der Eisengehalt in der Schmelze kann auf weniger als 0,005 % gesenkt und damit das Widerstandsvermögen gegen Korrosion erheblich verbessert werden.

Magnesium Elektron Limited, London:

HP 261 434 (22. 3. 46). Magnesiumlegierung mit Zirkonium (wenigstens 0,3 %) und mindestens einem Erdalkalimetall mit einem Atomgewicht zwischen 87 und 138. Diese Erdalkalimetalle (Strontium oder Barium), die die Einführung des Zirkoniums erleichtern und ein feinkörniges Gefüge bewirken, können in Mengen von 0,001 bis 1 % zugegeben sein.

Dominion Magnesium Limited, Toronto (Canada):

HP 262 337 (4. 12. 45). Herstellung von Magnesium durch Reduktion von Magnesiumoxyd mit Ferrosilicium. Das Reaktionsgemisch enthält 110—130 % der zur Reduktion des Magnesiumoxyds theoretisch notwendigen Menge an Silicium. Diese Maßnahme erhöht die Ausbeute, erlaubt eine raschere Umsetzung und ist besonders vorteilhaft bei Verwendung von Dolomit.

3. Andere Nichteisenmetalle

The Mond Nickel Company Limited, London:

HP 261 435 (29. 3. 46). Herstellung von bei höheren Temperaturen beanspruchten Metallgegenständen aus einer Nickellegierung mit 5—30 % Cr, 0,05—0,5 % C und 0,02 bis 1,5 % Ti, wobei die Legierung einer Lösungsglühung bei mindestens 1075 °C, einer die Ausscheidung der gelösten Phase verhindernden Abkühlung und einer Wiedererhitzung auf mindestens 600 °C unterworfen wird.

HP 261 677 (29. 3. 46). Herstellung von bei höheren Temperaturen beanspruchten Metallgegenständen aus einer wenigstens 20 % Ni, 1,5—5 % Ti, höchstens 30 % Cr und höchstens 0,25 % C enthaltenden Legierung, wobei die Legierung einer Lösungsglühung bei mindestens 900 °C und einer die Ausscheidung der gelösten Phase verhindernden Abkühlung unterworfen wird.

HP 263 715 (29. 3. 46). Herstellung von bei höheren Temperaturen beanspruchten Metallgegenständen aus einer mindestens 50 % Ni, 5—30 % Cr, höchstens 0,25 % C, höchstens 1,5 % Ti und höchstens 5 % Al enthaltenden Legierung, wobei der Titangehalt und der 1,5fache Aluminiumgehalt mindestens 1,5 % der Legierung ausmachen und die Legierung einer Lösungsglühung bei mindestens 900 °C und einer die Ausscheidung der gelösten Phase verhindernden Abkühlung unterworfen wird.

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):

HP 263 073 (13. 9. 46). Herstellung einer hitzebeständigen austenitischen Legierung, die 15—35 % Ni, 20—40 % Co, 17—22 % Cr, 3—15 % Mo, 1—9 % W, 0,5—3 % Mn, 0,1—0,7 % Si und weniger als 0,2 % C enthält. Die Legierung, deren Komponenten einem gewissen Verhältnis (innerhalb eines bestimmten Bereiches) entsprechen müssen, wird einer Ausscheidungshärtungsbehandlung unterworfen und ist insbesondere im Gasturbinenbau verwendbar.

HP 263 074 (17. 9. 46). Metallegierung mit 32—42 % Ni, 10—23 % Co, 16—25 % Cr, 3—19 % Fe, 2—4 % Ti, 2—10 % mindestens eines weiteren Metalles der 6. Gruppe des periodischen Systems der Elemente (Mo, W), 0,1—1 % Al, 0,5—3 % Mn und 0,5—2 % Si. Diese Legierung ist ausscheidungshärtbar und kann zur Herstellung von Gegenständen verwendet werden, welche gute Oxydations- und Kriechwiderstandsfähigkeit bei hohen Temperaturen von 650—815 °C erheischen.

International General Electric Company, Inc., New York (USA):

HP 260 131 (10. 1. 47). Nickellegierung mit 5—20 % Cr, 5—15 % Mo und 4,5—6 % Al. Gute Oxydationsbeständigkeit und hohe Festigkeit (z. B. 21 kg/mm² bei 815 °C) ist bereits im Gußzustand vorhanden.

Rolls Royce Limited, Derby (Großbritannien):

ZP 261 875 (27. 11. 46) **zum HP 253 298** (Chimia 3, 28, 1949). Nickellegierung mit großer Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und Korrosion bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C, enthaltend 1,0—9,0 % Al, 13—27 % Cr, 10,1—35 % Co, 0,01—5,0 % Ti und wenigstens 30 % Ni.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 262 027 (22. 1. 46). Herstellung einer harten Kupferlegierung mit 5—30 % Ni und 5—30 % Mn, die einer eine Ausscheidungshärtung bewirkenden Wärmebehandlung unterworfen wird, beispielsweise durch Erhitzen auf eine Temperatur von mindestens 650 °C, Abschrecken und Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 300 und 600 °C. Die Legierung kann im weichen Zustande (nach dem Abschrecken) bearbeitet werden und besitzt gutes Widerstandsvermögen gegen Korrosion.

Coast Metals, Inc., New York (USA):

HP 262 851 (3. 4. 46). Nickel-Chrom-Legierung mit 35 bis 55 % Ni, 25—40 % Cr und 10—20 % W, wobei der Nickelgehalt den Chromgehalt übersteigen muß. Die Legierung ist besonders widerstandsfähig gegen Einwirkung von Bleioxyd und anderen Bleiverbindungen, wie diese bei der Verbrennung bleihaltiger Brennstoffe auftreten.

4. Pulvermetallurgie

a) Pulverherstellung

Erik Harry Eugen Johansson, Stockholm (Schweden):

HP 259 894 (9. 1. 46). Herstellung von Metallpulver rundlicher Kornform durch Reduktion mindestens einer Metallverbindung mit einem weniger edlen Metall, wobei man die Metallverbindung (z. B. Eisenchlorid) und das weniger edle Metall (Kalium oder ein anderes Alkalimetall), in einer Gasatmosphäre dispergiert, bei einer unter dem Schmelzpunkt des herzustellenden Metalles liegenden Temperatur miteinander zur Reaktion bringt.

HP 262 028 (5. 1. 46). Ein Metall wird in nicht kompakter Form (Metallpulver oder Metallschwamm) erhalten durch Austreiben aus einer Metallverbindung mittels eines weniger edlen Metalles, das durch Elektrolyse eines eine Verbindung des weniger edlen Metalles (z. B. Alkalihydroxyd) aufweisenden Elektrolyten, in den die erstgenannte Metallverbindung (z. B. Eisenoxyd) eingebracht und in dem sie praktisch unlöslich ist, erhalten wird. Die zu reduzierende Metallverbindung kann in Pulverform oder in Form einer gesinterten Masse in den Elektrolyten eingetragen bzw. auf die Kathode aufgebracht werden.

Davide Primavesi, Lugano (Schweiz):

HP 261 436 (14. 12. 46). Eine zu einer Elektrode verformte Mischung einer Metallverbindung (Erze, Oxyde und andere reduzierbare Metallverbindungen) und eines Reduktionsmittels (Kohlenstoff) wird als Anode geschaltet und in einem als Elektrolyt dienenden Salzbad (Halogenide, Cyanide, Borate oder Phosphate von Alkali- oder Erdalkalimetallen) so hoch erhitzt, daß Reduktion eintritt, wobei das gebildete Metall an der Kathode (durch geeignete Wahl der Badtemperatur als Pulver) ausgeschieden wird.

Buel Metals Company, Painesville (USA):

HP 262 036 (17. 12. 45). Herstellung von porösem, leicht pulverisierbarem Eisen durch Elektrolyse einer wässerigen Ferrochloridlösung, enthaltend 20—125 g Fe pro Liter, mit einer Stromdichte von höchstens 4,3 A/dm². Durch Erhitzen in Wasserstoff kann der Eisengehalt erhöht werden (99,5—99,9 % Fe). Das Pulver kann ohne Anwendung von Wärme in Matrizen geformt werden.

René Planiol, New York (USA):

HP 263 724 (30. 12. 46). Verfahren zur wenigstens teilweisen Reduktion von Metalloxyden, die unterhalb 900 °C durch Wasserstoff reduzierbar sind (Kupfer-, Nickel- oder Eisenoxyd), indem man die Metalloxyde in feinverteiltem Zustande (Partikelgröße unterhalb 100 μ) einem Strom des Reduktionsgases beifügt. Die notwendige Reaktionswärme kann durch Vorheizen des Oxyds (auch des Reduktionsmittels) zugeführt werden.

b) Herstellung der Sinterkörper

Davide Primavesi, Lugano (Schweiz):

HP 260 662 (10. 5. 47). Herstellung von Gegenständen aus Sinterstahl, wobei man aus einem Eisen enthaltenden Metallpulver Körper preßt, die bei 800—1000 °C mit einem Kohlenstoff abgebenden Gas (CO enthaltendes Gas) aufgekohlt und erst nachher bei höherer Temperatur gesintert werden.

HP 262 348 (10. 5. 47). Herstellung von Sinterkörpern mit einem Porenvolumen von unter 15 %. Man sorgt für die Anwesenheit von Stoffen (Oxyd, intermetallische Verbindungen), welche während des Pressens das Kaltverschweißen der Metallkörner verhindern und bei der nachfolgenden Sinterung mindestens teilweise in das Gefüge des Sinterkörpers eingebaut werden.

HP 263 726 (14. 5. 47). Herstellung von Formkörpern aus Kupfer-Aluminiumbronze. Man stellt ein Pulver her, in dem die beiden genannten Legierungskomponenten und ein hydridbildendes Zusatzmetall (Titan, Molybdän, Lithium) miteinander legiert sind, und verpreßt zu Formkörpern, die unterhalb der Sintertemperatur zwecks Hydridbildung mit Wasserstoff behandelt werden, worauf bei einer Temperatur gesintert wird, bei der das Hydrid unter Wasserstoffabgabe zerfällt und Aluminiumoxyd durch den naszierenden Wasserstoff reduziert wird.

HP 263 727 (28. 8. 47). Herstellung von Sinterkörpern aus Eisen und Stahl durch Sintern in einer Schutzgasatmosphäre (CO, CO_2 und N_2 enthaltend), die eine Nachoxydation bei der Abkühlung verhindert und das Einhalten genauer Kohlenstoffgehalte der Sinterkörper ermöglicht.

Metallwerk Plansee Gesellschaft m. b. H., Reutte (Österreich):

HP 262 026 (31. 5. 47). Herstellung eines Sinterwerkstoffes aus einem eisenhaltigen Pulver und mindestens einem Carbid der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems. Nach dem Pressen und Sintern der höchstens 45 % Carbid enthaltenden Mischung wird gehärtet (durch Abschrecken von Temperaturen zwischen 1100 und 1350 °C) und eventuell angelassen.

HP 262 860 (27. 11. 47). Herstellung von Sinterstahlkörpern mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,2—2 %. Das gepreßte Pulvergemisch (z. B. Eisenpulver, Chrompulver und Graphit) wird bei 700—1000 °C vorgesintert, im erkalteten Zustande verdichtet und dann bei einer Temperatur zwischen 1150 und 1300 °C fertiggesintert.

HP 263 716 (27. 11. 47). Hartmetallegierung, die 55—80 % Titancarbid, 5—40 % Niobcarbid und 5—20 % mindestens eines der Metalle der Eisengruppe (Fe, Ni, Co) enthält.

Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis (Schweiz):

HP 259 878 (8. 5. 47). Herstellung von Leichtmetallkörpern mit einem spezifischen Gewicht von höchstens 5, einer Zugfestigkeit von über 25 kg/mm² und einer Brinellhärte von mindestens 75 kg/mm² auch im geglühten Zustande, durch Kaltpressen und Warmverformen von oberflächlich oxydiertem Leichtmetallpulver, bei dem mindestens 50 Gewichtsprozent der Pulverteilchen eine Dimension von weniger als 2 μ besitzen.

American Electro Metal Corporation, Yonkers (USA):

HP 262 612 (10. 4. 47). Herstellung eines dichten, festen und überwiegend aus Aluminium bestehenden Formlings, indem Aluminiumpulver und Aluminiumlegierungspulver verpreßt und zwischen 580 und 615 °C gesintert werden, bis die Aluminiumlegierung die Poren zwischen den Aluminiumpulverteilchen ausgefüllt und sich mit diesen in oberflächlichen Schichten legiert hat.

5. *Schutzüberzüge auf Metallen*

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):

HP 259 831 (17. 3. 47). Gemisch für die Aktivierung von Metalloberflächen, enthaltend ein Dialkalimetallphosphat und mindestens ein wasserlösliches Salz eines Metalles der Gruppe IV b des periodischen Systems der Elemente (Zinn oder Blei).

HP 261 381 (10. 3. 47). Herstellung von korrosionsbeständigen Phosphatdeckschichten auf Metalloberflächen, wobei vor der Bildung der Phosphatdeckschicht die Metalloberfläche mit einer Lösung von Dinatriumphosphat und einer Titanverbindung aktiviert wird.

American Chemical Paint Company, Ambler (USA):

HP 261 134 (9. 6. 47). Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen (insbesondere aus Eisen und Stahl) für das Aufbringen von organischen Überzügen (Farben, Lacke). Die Oberfläche wird zuerst mit einer sowohl primäre als auch sekundäre Alkaliphosphate enthaltenden Lösung und alsdann mit einer Chromsäurelösung behandelt, die einen *p*H-Wert zwischen 2,0 und 4,6 und einen nur geringen Gehalt an Fremdsalzen aufweist.

HP 261 135 (24. 6. 47). Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen und Stahl durch Behandeln mit der Lösung eines primären Metallphosphates, dessen Metall in den Überzug geht (Zn, Mn, Cd, Ca), und eines Oxydationsmittels, wobei die Phosphatlösung während der Behandlung hinsichtlich des Gehaltes an sekundärem Metallphosphat übersättigt gehalten wird und unterhalb 50 °C zur Anwendung gelangt.

Charles Somville, Burght-les-Anvers (Belgien):

HP 259 832 (12. 6. 47). Um Gegenstände aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für das Aufbringen von Überzügen vorzubereiten, werden die Gegenstände zunächst künstlich oxydiert, hernach wird die Oxydschicht mindestens teilweise wieder entfernt. Es wird eine Verbesserung der Haftfestigkeit erreicht.

Société Continentale Parker, Clichy (Frankreich):

HP 260 320 (10. 8. 46). Herstellung unlöslicher Schutzschichten auf metallischen Oberflächen mittels einer phosphatierenden Lösung, die Phosphorsäure, eine damit ein saures Phosphat bildende Metallverbindung (Zinkoxyd), ein Nitrit und eine weitere Mineralsäure (Salpetersäure) enthält.

6. *Chemische Metallreinigung und Rostschutzmittel*

Eggler & Matt, Zürich:

HP 259 833 (9. 12. 47). Flüssiges Rostentfernungs- und Rostschutzmittel, enthaltend eine Phosphorverbindung (Phosphorsäure) und ein Harnstoff-Formaldehydkondensat (eventuell noch Ammoniumlactat).

Fritz Zumbrunnen, Zürich:

HP 260 321 (2. 10. 47). Verfahren zum Entrosten von Eisen mit einem Mittel, das freie Phosphorsäure und ein saures Alkalisalz der Phosphorsäure enthält.

Socitété de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris:

HP 261 133 (25. 7. 46). Zum Schutze von Metallen, die mit einer wässerigen Flüssigkeit in Berührung stehen, werden in der Flüssigkeit Gelatine und ein gerbend wirkendes Mittel (Chromat oder Bichromat von Zink oder Mangan) gelöst.

Lino Bazzanella, Genf:

HP 262 563 (5. 7. 47). Entfettungsmittel, insbesondere für Metalle, enthaltend einen schweren Kohlenwasserstoff (Masut oder Sangajol) und ein Chlorderivat eines niederen Kohlenwasserstoffes (Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff).

W. TSCHUDI

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 8 1950 PAG. 175—202

Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie III*

Galvanische Stromerzeugung in Primär- und Sekundärelementen

Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Domat/Ems

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Holzverzuckerungs-AG.

Sekundärelemente (Akkumulatoren)[4]

Seit etwa neunzig Jahren sind in der Entwicklung der Akkumulatoren (Sammler) keine entscheidenden Änderungen oder Fortschritte in elektrochemischer Richtung zu verzeichnen, was die Auswahl der stromliefernden Vorgänge anbetrifft. Nach wie vor existieren nur zwei bewährte Typen: der Bleiakkumulator und der alkalische Nickel/Eisen- bzw. Nickel/Cadmium-Akkumulator (auch «Stahlsammler» genannt).

Beim Bleiakkumulator in seiner so einfachen Kombination trifft eine Reihe günstiger Umstände zusammen. Die hohe Überspannung sowohl des Wasserstoffs wie des Sauerstoffs an Blei ermöglicht überhaupt erst das Arbeiten des Bleiakkumulators. Die Bleidioxydbildung und Zersetzung beim Laden und Entladen erfolgt bei mäßigen Stromdichten weitgehend reversibel, das Dioxyd leitet sehr gut, scheidet sich festhaftend auf der Elektrode ab, ist im Elektrolyten praktisch unlöslich, außerdem ein Depolarisator mit hohem positivem Oxydations/Reduktions-Potential und guter Depolarisationsgeschwindigkeit. Das Bleisulfat kristallisiert ebenfalls festhaftend auf der Elektrode aus und behindert trotz schlechter Leitfähigkeit auf Grund seiner porösen Struktur den Stromdurchgang nicht. Der Elektrolyt Schwefelsäure leitet in den verwendeten Konzentrationen ausgezeichnet, so daß der innere Widerstand des Bleiakkumulators sehr niedrig bleibt.

Der Zweite Weltkrieg mit seinen riesigen Anforderungen auch auf diesem Gebiet brachte enorme Produktionssteigerungen. Allein in den USA wurde in der letzten Kriegsphase vom jährlichen Bleiverbrauch von einer Million Tonne fast ein Drittel für Bleiakkumulatoren verwendet! Zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden durch die Kriegserfordernisse veranlaßt, zum Teil auch schon in der Vorkriegszeit durchgeführt.

Zur Beurteilung der Akkumulatoren bedient man sich bekanntlich verschiedener Maßzahlen, von denen die wichtigsten die Amperestundenkapazität (oft schlechthin als Kapazität bezeichnet), und die Wattstundenkapazität (Produkt von Ah-Kapazität und mittlerer Entladespannung) sind, die man auf die Gewichts- (und für verschiedene Zwecke auch auf die Raum-) Einheit bezieht (Energie- oder Arbeitsausbeute in Wh/kg oder Wh/dm³). Häufig dient zur Charakterisierung auch der reziproke Wert, den man als Energie- oder Arbeitsgewichtsaufwand (Energiegewicht = Gewicht bzw. Volumen pro Wh) bezeichnen kann. Unter dem Ah- bzw. Wh-Wirkungsgrad versteht man das Verhältnis der Elektrizitätsmengen in Ah bzw. Energiemengen in Wh bei der Entladung und Ladung — unter festgesetzten Bedingungen der Stromstärke, Spannung und Temperatur; es beträgt in Ah etwa 90 %, in Wh etwa 77 % (bei einer mittleren Entladespannung von 1,95 V). Weiterhin interessiert oft der sogenannte Leistungsgewichtsaufwand (Leistungsgewicht) während einer bestimmten Zeit (z. B. Gewicht pro geleistete Watt in 1 Stunde (= Energieaufwand × Zeit). Auch der Temperaturkoeffizient der Kapazität ist von Interesse. Auf die methodische Durchführung von Messungen zur Bestimmung solcher Daten soll hier nicht eingegangen werden, sie ist in letzter Zeit wesentlich verbessert und automatisiert worden.

Die Zahlenwerte solcher Daten hängen wegen der Polarisationsverhältnisse stark von den Entladebedingungen ab. Aus der Arbeitsgleichung des Pb-Akkumulators:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$$

kann man den Ah- bzw. Wh-Aufwand leicht theoretisch berechnen und ihn mit den tatsächlich erreichten Werten vergleichen. Nach der obigen Gleichung

* Schluß des in Chimia 4, 83 (1950) begonnenen Artikels.

[4] Übersichts- und Fortschrittsberichte: siehe z. B. VINAL, Storage Batteries (New York 1940); ROSE, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 112 (1942), **85**, 10 (1944), **87**, 9 (1945), **89**, 38 (1946); VINAL, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 35 (1947); DROTSCHMANN/MOLL, Die Fabrikation von Trockenbatterien und Akkumulatoren (Leipzig 1941); DROTSCHMANN, Arch. Metallkde. **1**, 143 ff. (1947); JUMAU, Rev. Gén. Electr. **56**, 281 (1947) [Franz. Patente über Bleisammler]; THOMAS, J. Electrochem. Soc. **93**, 56 N (1948); ferner: BIOS Final Report No. 384, 1129.

würde man bei völliger Ausnützung der Grundstoffe Pb, PbO_2 und H_2SO_4 theoretisch rund 12 g/Ah brauchen, oder anders ausgedrückt würde 1 kg der aktiven Massen eine Strommenge von etwa 85 Ah liefern. Dabei ist aber noch nicht berücksichtigt, daß ja von Schwefelsäure ein Überschuß da sein muß, weil die theoretisch zugrunde gelegte Menge nur die umgesetzte Menge bedeutet und außerdem auf reine Schwefelsäure ohne Wasser bezogen ist. Das Trägermaterial, die Leitmassen, Ableitungen usw. sind in der Berechnung nicht inbegriffen, so daß man schon theoretisch wesentlich weniger Ah pro kg gewinnen kann, als oben angegeben ist. In der Praxis wird eine vollständige Ausnützung der aktiven Massen auch nicht annähernd erreicht, sie beträgt im Höchstfalle unter besonders günstigen Umständen 50—60 %. Dabei hängt der Ausnützungsgrad sehr stark von der Art und Dicke der Platten und der Entladungsdauer, d. h. Entladestromstärke bzw. Stromdichte ab. Bei langsamer, z. B. zehnstündiger Entladung liefern z. B. gewisse Großoberflächensammler etwa 5 Ah/kg bzw. 10 Wh/kg (bei einer mittleren Entladespannung von 2 V), Gitterplattensammler 16 Ah/kg bzw. 32 Wh/kg und im Krieg entwickelte Spezialsammler mit sehr dünnen Platten 20—25 Ah/kg bzw. 40—50 Wh/kg. Bei Starkstromentladungen innert fünf Minuten sind dagegen die Werte bei den gleichen Typen: 0,85 Ah/kg (1,3 Wh/kg, hier ist die mittlere Entladespannung wesentlich niedriger), 3,5 Ah/kg (5,2 Wh/kg) und 10 Ah/kg (17 Wh/kg). Man sieht dabei übrigens, daß die Steigerung durch Wahl anderer Plattentypen bei der Starkstromentladung sich mehr auswirkt. Je höher die Stromstärke bzw. Stromdichte ist, um so weniger können die stromliefernden Vorgänge in das Elektrodensystem hineinreichen. Eben aus diesem Grunde muß man die aktive Masse immer weitergehend in dünnere Platten unterteilen und dadurch die Diffusionsverhältnisse und die Berührungsflächen mit der Säure verbessern, obwohl dieses Bestreben an der mechanischen Haltbarkeit bald eine Grenze findet — und dadurch auch das Verhältnis von aktiver Masse zu dem benötigten Trägermaterial ungünstiger wird. Neben der Diffusion ist für die gegenüber der theoretischen verringerte praktische Kapazität die Widerstandserhöhung der aktiven Masse durch das nicht- bzw. sehr schlecht leitende Bleisulfat und seine diffusionshindernde Porenverstopfung und schließlich auch die Widerstandserhöhung des Elektrolyten infolge der abnehmenden Säurekonzentration verantwortlich zu machen[5]. Auch die Struktur des Kontakts zwischen der aktiven Masse und dem Träger spielt eine wichtige Rolle. Das gleiche gilt für die Diffusion der Säure zu den und in den Platten — wobei die negativen Platten immer eine große Volumporosität und grobe Poren besitzen —, nicht mehr dagegen bei hohen Stromdichten, wo es vielmehr auf die wahre Porenoberfläche, d. h. auf die Größe der Berührungsfläche zwischen den aktiven Massen und dem Elektrolyten innerhalb der Poren ankommt. Bei immer höheren Stromdichten ist die Zeit zum Hineindiffundieren der Säure in die Poren, die dann zudem noch leichter mit Bleisulfat abgedeckt werden, zu kurz; praktisch arbeitet dann nur die Oberflächenschicht der aktiven Massen in Berührung mit der Säure.

Die eben erörterten Verhältnisse haben zu zahlreichen Untersuchungen Anlaß gegeben, auch zu Porositätsmessungen[6], wobei man aus der Volumporosität und dem Porendurchmesser die wahre Porenoberfläche berechnen kann. Für die Struktur der Oberfläche und auch die Diffusion ist der Zusatz von Spreizmitteln (*expanders*) wichtig, von denen die gebräuchlichsten bisher Bariumsulfat (im Verhältnis von etwa 1 % der Masse) und Ruß (0,5 %) waren. Sie werden den negativen Platten zugesetzt, um deren die Kapazität verringernde Schrumpfung zu vermindern, welche durch Kornvergrößerungen und Volumänderungen verursacht wird. Auch organische Spreizmittel — von denen schon früher u. a. Lignin bzw. Ligninderivate verschiedentlich Anwendung fanden — wurden in neuerer Zeit verwendet[7]. Ein Teil dieser Mittel wird am schwammigen Blei adsorbiert, verhindert die zu sehr abdeckende Abscheidung des $PbSO_4$ und verringert dessen Teilchengröße, so daß ein größerer Teil der Bleioberfläche für den Entladungsvorgang freibleibt. Außerdem wird scheinbar auf der Oberfläche des gleichzeitig zugesetzten Bariumsulfats das $PbSO_4$ abgeschieden. Die Kapazität ist merklich höher als ohne Spreizmittelzusatz; besonders ist dies wichtig für Starkstromentladungen bei niedrigen Temperaturen. Eine ausführlichere Behandlung verschiedener Zusatzmittel (mit Patent- und Literaturverzeichnis) gibt RITCHIE[8], über Zusätze für weitere Zwecke s. DROTSCHMANN[9].

Die schon erwähnten Volumänderungen der aktiven Massen infolge ihrer verschiedenen Dichte könnten übrigens bewirken, daß eine ideale 100prozentige

[5] Messungen mit Tabellen von R_i und Temperaturkoeffizienten: siehe z. B. GÉNIN, Rev. Gén. Electr. **56**, 159 (1947).

[6] HAUEL, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 231 (1940), **79**, 268 (1941); SAMSONOW und KUSNEZOWA, J. Org. Chem. [russ.] **4**, 318 (1941); BÉCOT, Rev. Gén. Electr. **47**, 203 (1940); DROTSCHMANN, Batterien **11**, 207 (1943), Arch. Metallkde. **1**, 179 (1947); Methodik: siehe auch: MANEGOLD, Koll.-Z. **81**, H. 1 (1937); BJERRUM und MANEGOLD, Koll.-Z. **43**, 5 (1927); MANEGOLD und SOLF, Koll.-Z. **55**, 273 (1931).

[7] WILLIHNGANZ, National Lead Co. Res. Labor, Publ. 46 (1940), 63 (1942); Trans. Electrochem. Soc. **79**, 243 (1941), **92**, 281 (1947).

[8] RITCHIE, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 229 (1947).

[9] DROTSCHMANN, Arch. Metallkde. **1**, 184 (1947); HOEHNE, Chem. Fabrik **9**, 259 (1936).

Ausnutzung der Massen (wenn sie möglich wäre) zum mechanischen Reißen und Zerfall der Platten führen würde. Bei der Ladung erfolgt eine Umwandlung der aktiven Massen bei den Negativen bis etwa 90 %, bei den Positiven bis maximal 95 %.

Die Menge des Elektrolyten, also der Schwefelsäure, bestimmt die Kapazität des Sammlers (wobei es auf die für den elektrochemischen Vorgang benötigte Menge am Reaktionsort der Oberfläche bzw. in den Poren der Massen ankommt). Die Konzentration der Säure beeinflußt die Spannung (und damit auch die Wh-Kapazität), die Selbstentladung und die Lebensdauer. Von Bedeutung ist auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Säure, welcher seinerseits mit der Temperatur und Dichte der Säure variiert. Der spezifische Widerstand, und auch die Viskosität — deren Auswirkung noch stark von der Plattenstruktur, d. h. der Porosität, abhängt — sind in konzentrierterer Schwefelsäure stärker temperaturabhängig als in verdünnter und beeinflussen daher in stärkerer Säure auch die Kapazität mehr als in verdünnter[10]. Mit sinkender Temperatur nimmt die Kapazität stark ab, um so stärker, je höher die Belastung (Entladestromstärke bzw. Stromdichte) ist[11]. Eine eingehende theoretische und experimentelle Untersuchung über die Abhängigkeit der EMK von der Temperatur und Säurekonzentration findet sich bei HAMER[12].

Wegen der Anforderungen an das Akkumulatorenblei bzw. die Legierungen und die Füllmassen muß auf die Literatur verwiesen werden[13], über Blei-Calcium-Legierungen, Zusätze von Wismut usw. siehe z. B. HOEHNE[14], THOMAS[15] u. a. Im Kriege machte sich die Knappheit an Antimon, welches dem Blei in Mengen von 5—12 % zugesetzt wurde, sehr erschwerend bemerkbar. Antimon begünstigt die Selbstentladung der positiven wie auch der negativen Platten (an die es auch durch Diffusion in gelöstem Zustand von den Positiven gelangt), besonders bei höheren Säurekonzentrationen und Temperaturen[16]. FINK und DORNBLATT[17] schlagen vor, einer Bleilegierung mit 4 % Sb 0,1 % Ag zuzusetzen.

Für die Lebensdauer und Lagerfähigkeit der Bleiakkumulatoren spielt auch die Selbstentladung eine wichtige Rolle[18]. Diese ist bekanntlich in den negativen Platten durch eine langsame chemische Umsetzung des schwammigen Bleis mit der Schwefelsäure bedingt, stark begünstigt durch eventuelle Verunreinigungen der Säure, welche die Überspannung des Wasserstoffes herabsetzen, in gleichem Sinne wirken auch Temperaturerhöhung und steigende Säurekonzentration, weiterhin wird auch Blei durch gelösten Sauerstoff in Gegenwart von Schwefelsäure oxydiert. An den positiven Platten wird die Selbstentladung in der Hauptsache durch eine Lokalelementwirkung verursacht, bei welcher Pb und PbO_2 in Schwefelsäure an der Berührungsfläche von Masse und Gitter kurzgeschlossen miteinander reagieren, hier in stärker konzentrierter Säure weniger als in verdünnter. Eine Steigerung der Ausnützung in Starkstromentladungen setzt die Lebensdauer herab. Auch hier spielt neben den dünneren und damit größere Berührungsflächen enthaltenden Platten die höhere Temperatur eine Rolle, deren günstige Wirkung auf die Kapazitätssteigerung infolge der Abnahme von innerem Widerstand und Viskosität durch die steigende Selbstentladung zum Teil kompensiert wird.

Eine zu hohe Säurekonzentration zerstört die Gitter rasch, in zu verdünnter Säure wächst die Sulfatierung in schädlicher grober Form zu stark an. Zusätze gewisser Sulfate wirken hier durch Herabsetzung der Korngröße des Bleisulfates günstig. Das für die Lebensdauer der Negativen schädliche Schrumpfen wird wie schon erwähnt durch Zusätze von Spreizstoffen eingeschränkt; bei Verwendung von Holzseparatoren werden aus diesen ligninsulfosaure Salze herausgelöst, welche ebenfalls die Schrumpfung verringern.

Mit sinkender Temperatur nimmt die Selbstentladung ab, ebenso aber auch die Kapazität. Man hat viel Arbeit darauf verwendet, um den Bleiakkumulator bei tiefen Temperaturen arbeitsfähig zu erhalten, ohne daß dieses Problem zufriedenstellend gelöst worden wäre. Der Gefrierpunkt der Schwefelsäure hängt stark von deren Konzentration ab. Er beträgt etwa für Säure vom spezifischen Gewicht 1,30: —70 °, 1,24: —46 °, 1,18: —21 °, 1,12: —10 °C. In bezug auf das Einfrieren des Elektrolyten ist also der Akkumulator nur in entladenem bzw. halbgela-

[10] Siehe auch VINAL und CRAIG, J. Res. Nat. Bur. Stand. **10**, 781 (1933), **13**, 689 (1934).

[11] LINDEN, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 223 (1947).

[12] VOSBURGH und CRAIG, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2009 (1929); HAMER, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 9 (1935); HARNED und HAMER, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 27, 35 (1935); CRAIG und VINAL, J. Res. Nat. Bur. Stand. **24**, 475 (1940).

[13] Siehe z. B. VINAL, Storage Batteries (1940); DROTSCHMANN, Arch. Metallkde. **1**, 159, 175 (1947); VINAL, CRAIG und SYNDER, J. Res. Nat. Bur. Stand. **10**, 795 (1933).

[14] HOEHNE, Z. Metallkde. **30**, 52 (1938); Metallwirtschaft **21**, H. 15/16 (1942), **23**, 60 (1944); Arch. Metallkde. **2**, 311 (1948); BOUTON und PHIPPS, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 305 (1947) [Analyse].

[15] THOMAS, FORSTER und HARING, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 313 (1947); siehe auch BYFIELD, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 259 (1941).

[16] ZACHLIN, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 365 (1942), **92**, 259 (1947).

[17] FINK und DORNBLATT, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 269 (1941).

[18] Siehe z. B. DROTSCHMANN, Arch. Metallkde. **1**, 156 (1947) [auch über den Einfluß von Zusätzen]; HOEHNE, Arch. Metallkde. **3**, 185 (1949); ZACHLIN [16]; HOFMANN, Werkstoffe und Korrosion **1**, 47 (1950).

denem Zustand gefährdet[19]. Die Viskosität nimmt mit abnehmender Temperatur zu, ebenso der innere Widerstand und die Polarisationsspannung. In den negativen Platten nimmt der Porositätsgrad bis etwa — 15 °C linear, von da an steiler ab, während bei den positiven Platten dieser Einfluß praktisch zu vernachlässigen ist. Bei Temperaturen von — 40 °C ist es praktisch unmöglich, den Bleiakkumulator zu laden, und in diesem Falle immer noch der beste Ausweg, ihn durch Außenheizung auf die richtige Temperatur zu bringen. Bei hohen Entladestromstärken und niedrigen Temperaturen tritt an der negativen Elektrode eine beträchtliche Übersättigung des Elektrolyten mit Bleisulfat und plötzlicher Kristallabscheidung ein. Über den Einfluß der Temperatur auf die Formierung der Platten liegt nur unvollständiges Material vor[20]; das Formieren bei niedrigen Temperaturen erhöht die Anfangskapazität, verringert aber die Lebensdauer.

Die Frage der Separatoren (Scheider) kann hier im einzelnen nicht behandelt werden[21]. Im Interesse einer hohen Belastbarkeit und eines entsprechend geringen Plattenabstandes wurde die Herstellnng geeigneter Separatoren besonders wichtig. Holz-, mikroporöse Gummi- und Kunststoffscheider aus feinen Polysterenfasern, Igelit PCU, Ebonit, Bnna, Mipolam, Glasfasern mit Gummi kombiniert usw. wurden weiterentwickelt. Auch in den USA bedeutete im Zweiten Weltkrieg die Knappheit an Rohgummi für diese Zwecke eine große Schwierigkeit.

Die Theorie der stromliefernden Vorgänge im Akkumulator hat in den letzten Jahren keine besonderen Arbeiten mit neuen Ergebnissen gezeitigt[22]. Ihre thermodynamische Behandlung ist vor nunmehr vierzig Jahren in vorbildlicher Weise schon durch DOLECALEK[23] erfolgt und hat seitdem in der Hauptsache nur Ergänzungen durch neue thermodynamische und thermochemische Daten benötigt. Die «Doppelsulfattheorie» hat sich im allgemeinen durchgesetzt, nach welcher Ladungs- und Entladungsvorgänge durch das Schema:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

gekennzeichnet werden (→ = Entladung, ← = Ladung). Der Name «Doppelsulfat» soll andeuten, daß bei der Entladung Bleisulfat sowohl an der Anode wie an der Kathode gebildet wird. Noch nicht geklärt im einzelnen ist bisher der kinetische Reaktionsmechanismus der Vorgänge, d.h. die beim Reaktionsablauf eventuell auftretenden Zwischenstufen. Zur Aufklärung dieser Vorgänge mittels mikroskopischer, röntgenographischer, elektronenoptischer und elektronenmikroskopischer Methoden sind außer früheren amerikanischen Untersuchungen in neuester Zeit besonders von schweizerischer Seite unter der Leitung von FEITKNECHT von GROSSENBACHER und GÄUMANN wichtige Arbeiten durchgeführt worden[24]. Danach ist die Kristallgröße des $PbSO_4$ an der entladenen Platte etwa 5—10mal größer (etwa 2×10^{-4} cm) als die des PbO_2 an der geladenen (10^{-5} cm). Letzteres besteht häufig aus mikroporösen Aggregationen kleinerer Teilchen zusammen mit dem stets noch vorhandenen $PbSO_4$. Bei der Ladung wird das zunächst vorhandene (bzw. bei der Formation gebildete) $PbSO_4$ — eventuell über intermediär gebildetes Pb $(SO_4)_2$ und Hydrolyse — in PbO_2 übergeführt, welches in die Sulfatkristalle hineinwächst und diese fortlaufend aufzehrt. Es liegt hier eine topochemische Umsetzung im festen Zustand vor, wodurch poröse Pseudomorphosen $PbO_2/PbSO_4$ entstehen. In diesen finden sich immer Einschlüsse des Ausgangsmaterials, welches durch mangelnden Kontakt mit dem PbO_2 nicht völlig umgewandelt werden kann. Dieser Kontakt spielt eine wichtige Rolle, welche natürlich sehr von den Entladungsbedingungen, der Dicke und Oberflächenstruktur des Trägermaterials usw. abhängt. Bei der Entladung liefert das PbO_2 Pb^{++}-Ionen. Diese wachsen auch bei langen Entladungen als $PbSO_4$ auf den noch vorhandenen Sulfatsplittern auf und liefern so relativ große Kristalle, deren Größe von der Anzahl vorhandener Keime und den Entladungsbedingungen, insbesondere der Stromstärke, abhängig ist. Die sehr instruktiven elektronenmikroskopischen Aufnahmen GÄUMANNS zeigten, daß bei der Ladung die Kristalle durchfressen oder unregelmäßig angefressen werden, während bei der Entladung die Sulfatbruchstücke wieder zu großen glatten Kristallen anwachsen. Auf Einzelheiten auch über die gleichzeitig durchgeführten elektrochemischen Messungen kann hier nicht mehr eingegangen werden. Jedenfalls verspricht die Fortführung solcher morphologischer elektronenmikroskopischer Untersuchungen weitere auch für die Praxis wertvolle Aufschlüsse. Freilich stößt das Erkennen von eventnellen Zwischenprodukten wegen deren kurzer Lebensdauer und Veränderung durch die Arbeitstemperaturen bei der

[19] SANDMEIER, Techn. Mitt. (Schweiz. Tel. Telegr. Verw.) 24, 272 (1946).

[20] HATFIELD und BROWN, Trans. Electrochem. Soc. 72. 361 (1937); GREENBURG und CALDWELL, Trans. Electrochem. Soc. 80, 71 (1941); LYNES, HOVORKA und WELLS, Ind. Eng. Chem. 37, 776 (1945).

[21] Siehe z. B. VINAL, [4], S. 45 ff.; ferner: BIOS Final Report No. 1129, 18, 45, 55.

[22] VINAL, [4], S. 163; DROTSCHMANN, Arch. Metallkde. 1, 148 (1947); VINAL, Electronic Eng. 67, 456 (1948); CRAIG und VINAL, J. Res. Nat. Bur. Stand. 22, 55 (1939).

[23] DOLECALEK, Die Theorie des Bleiakkumulators (Halle 1904).

[24] FEITKNECHT und GROSSENBACHER, Chimia 1, 117 (1947) [Vortragsreferat]; GROSSENBACHER, Diss. Bern 1947; GÄUMANN, Diss. Bern 1949.

Präparierung im Elektronenmikroskop auf große Schwierigkeiten.

Zu erwähnen sind noch neuere Arbeiten, Varianten des Bleiakkumulators mit Ersatz der Schwefelsäure durch andere Elektrolyte zu schaffen. Maßgebend dafür waren die Erwägungen, daß das PbO_2 im Bleiakkumulator[25] in seinem Ausnützungsgrad besonders bei hohen Entladestromdichten und niedrigen Temperaturen durch die Bildung des unlöslichen Bleisulfates bei der Entladung begrenzt wird, ebenso das Blei in der negativen Elektrode. Man könnte hier einen Fortschritt vor allem hinsichtlich der Belastbarkeit und der Verwendung bei tieferen Temperaturen durch Benutzung von Elektrolyten, die lösliche Sulfate bilden, erwarten. In dieser Richtung sind einige Arbeiten über Bleiakkumulatoren mit Perchlorsäure, Borfluorwasserstoffsäure und Siliciumfluorwasserstoffsäure durchgeführt worden[26]. Die stromliefernde Reaktion in einem Perchlorsäureelement ist derjenigen im normalen Bleiakkumulator ganz analog:

$$PbO_2 + Pb + 4HClO_4 \rightleftarrows 2Pb(ClO_4)_2 + 2H_2O$$

Da das Bleiperchlorat löslich ist, werden die Elektroden nicht wie durch das Bleisulfat abgedeckt, so daß man mit wesentlich höheren Stromdichten (bis zu 50 A/dm^2) belasten kann. Das Bleidioxyd wird aus Nitratlösungen auf Trägermetallen niedergeschlagen, am besten auf Nickel oder nickelplattiertem Al, Fe oder Cu; als Negative dienen Bleibleche oder bleiplattierte Metalle. Die Elemente arbeiten noch bei $-40\,°C$ mit genügender Kapazität. Die Entladungscharakteristik hängt außer von der Stromdichte auch von der Säurekonzentration und der Temperatur ab. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Literatur verwiesen werden[26]. Die Batterien wurden im Zweiten Weltkrieg für militärische Sonderzwecke bei extremen Bedingungen entwickelt und oft auch nur für einmalige Starkstromentladung als Primärelemente verwendet; sie waren als Füllelemente ausgebildet, denen der Elektrolyt erst kurz vor der Inbetriebnahme zugefügt wurde. Weitere Entwicklungsarbeiten sind notwendig, vor allem zur Verringerung der Selbstentladung in geladenem bzw. halbgeladenem Zustand in den positiven Platten. HBF_4 scheint in dieser Beziehung der $HClO_4$ überlegen zu sein.

Über den alkalischen («Stahl») Eisen/Nickel- bzw. Cadmium/Nickel-Akkumulator liegen aus neuerer Zeit relativ wenig Forschungsarbeiten vor[27].

Interessanterweise ist im Gegensatz zur europäischen Produktion der alkalische Sammler in den USA im Krieg nur ganz untergeordnet in Erscheinung getreten. Dies ist einerseits zurückzuführen auf die große Verknappung an Cadmium, zum andern auf die ungünstigere Energiekapazität gegenüber dem Bleiakkumulator. Bei mittleren Belastungen ist zwar bei Stahlsammlern listenmäßiger Ausführung die Amperestundenkapazität höher als die der Bleiakkumulatoren (bis 25 Ah/kg), doch die Energiekapazität in Wh/kg wegen der bedeutend niedrigeren Entladespannung geringer. Bei stärkeren Belastungen in kurzen Entladeperioden, wo die Entladespannung bis 0,6 V und eventuell darunter sinken kann, liegt die Wh-Kapazität naturgemäß noch bedeutend ungünstiger. Der innere Widerstand des alkalischen Sammlers ist im Durchschnitt höher als der des Bleiakkumulators. Der Temperaturkoeffizient der Spannung ist positiv und steigt mit sinkender Konzentration des Elektrolyten (Kalilauge) an. Die Kapazität wird durch diejenige der positiven Nickeloxyd- bzw. Hydroxydelektrode begrenzt, welche wesentlich niedriger als die der negativen Eisen- oder Cadmiumelektrode ist. Die irreversiblen Spannungsverluste kommen hier zum größten Teil auf das Konto der Ladung, vor allem bei der negativen Platte. Während der Entladung verteilen sich die Verluste relativ gleichmäßig auf die gleichen Platten (nur am Ende der Entladung fällt das Potential der positiven Platte stark ab). Beim Bleiakkumulator sind die Verluste infolge der Konzentrationspolarisation andersartig und ziemlich gleichmäßig auf Ladung und Entladung verteilt, sie gehen meist zu Lasten der positiven Platte.

Ein Vorteil des alkalischen Sammlers gegenüber dem Bleiakkumulator ist seine leichtere Erholungsmöglichkeit nach starken Stromstößen und längerem Nichtgebrauch sowie nach größerer Überladung, die größere Widerstandsfähigkeit gegenüber groben mechanischen Beanspruchungen und auch eine größere Beständigkeit bei höheren und tiefen Temperaturen. Dabei ist der Cadmium/Nickel-Sammler dem Eisen/Nickel-Sammler insofern überlegen, als der letztere bei höheren Temperaturen eine bedeutend stärkere Selbstentladung hat und bei tiefen Tem-

[25] Neuere Messungen über dessen elektrische Leitfähigkeit: siehe THOMAS, J. Electrochem. Soc. **94**, 42 (1948).

[26] SCHRODT, OTTING, SCHOEGLER und CRAIG, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 405 (1946); WHITE, POWER, MCMURTRIE und PIERCE, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 73 (1947); SCHRODT, CRAIG und VINAL, Rep. Nat. Bur. Stand. Progr. 1911 (1943); VINAL, Electronic Eng. **67**, 456 (1948); HAYMANN, ROMEYER und VERWEY, Niederl. Pat. 61 906 (1948); BRICKWEDDE, J. Res. Nat. Bur. Stand. **42**, 309 (1949).

[27] GRUBE und DOETSCH, Z. Elektrochem. **42**, 247 (1936); VINAL, [4]; HAUEL, Trans. Electrochem. Soc. **76**, 435 (1939); SCARPA, Energia elettr. **25**, 95 (1948); BERG, Iron Steel Eng. **26**, 133 (1949); WINKLER, Diss. TH Dresden 1949; ferner BIOS Final Rep. 708, 1129; BERG, Iron Steel Eng. **26**, No. 9, 133 (1949); GLEMSER und EINERHARD, Z. Elektrochem. **54**, 302 (1950); CASSIDY, J. Chem. Educat. **27**, 63 (1950).

peraturen die Eisenelektrode in der Kalilauge leichter passiv als die Nickelelektrode wird. Übrigens ist die prozentuale Ausnützung der Massen beim alkalischen Sammler eine höhere als beim Bleiakkumulator.

Die Nickel/Cadmium-Sammler waren mit Negativen, die noch etwa 18—20 % Eisen enthielten, ausgestattet. Solche Platten lassen sich sowohl chemisch wie auch elektrolytisch herstellen. Beim chemischen Verfahren geht man von einer Mischung von Eisen- und Cadmiumoxyd aus, wobei das letztere durch Auflösen von Cadmium in Salpetersäure, Fällen des Hydroxyds, Waschen, Trocknen und Glühen desselben gewonnen wird. Das Verhältnis von Cd zn Fe in den endgültigen aktiven Massen ist dann etwa 77 : 12 %. Bei den elektrolytischen Verfahren werden Fe und Cd gleichzeitig aus einer Lösung ihrer beiden Salze etwa im Verhältnis 65 % Cd und 20 % Fe abgeschieden. Das etwas wirtschaftlichere elektrolytische Verfahren liefert aktivere Negative, die aber im Ruhezustand mehr Wasserstoff entwickeln, also eine höhere Selbstentladung aufweisen.

Der Cadmiumsammler bzw. der Cadmiumsammler mit geringem Eisenzusatz hat den früheren Eisen/Nickel-Sammler weitgehend verdrängt, besonders wegen der hohen Selbstentladung des letzteren. Zu der Wasserstoffentwicklung an der Eisenelektrode kommt noch bei frisch aufgeladenen positiven Elektroden durch Zersetzung von intermediär gebildetem NiO_2 eine Sauerstoffentwicklung mit der Gefahr einer Knallgasbildung hinzu. Andererseits veranlaßte die Cadmiumverknappung auch nach dem Kriege, den alkalischen Sammler wieder auf Eisenbasis umzustellen. Auf Anregung und unter anfänglicher Leitung des Verfassers sind in den letzten Jahren einige Forschungsarbeiten über den reinen Eisen/Nickel-Sammler durchgeführt worden[28], wobei der Frage der Herstellung eines aktiven Eisenpulvers besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Neben einem schädlichen Einfluß von Mangan, welcher durch Erhöhung der Reduktionstemperatur des Eisenoxyds bei der Herstellung des aktiven Eisens praktisch ausgeschaltet werden konnte, zeigte sich interessanterweise, daß die Anwesenheit kleiner Mengen Schwefel beim Reduktionsvorgang die elektrochemische Aktivität des gebildeten Eisens erhöhte. Mit so erhaltenem Eisen ließ sich ein Gewichtsaufwand von nur 1,8—2,5 g/Ah für die erste Entladestufe erreichen.

Dem Elektrolyten der alkalischen Sammler wurden nach einem alten Vorschlag EDISONS noch kleine Mengen Lithiumhydroxyd zugesetzt[29]. Dieser Zusatz erhöht zwar den inneren Widerstand und die Ladespannung und verkleinert die Entladespannung, hat aber andererseits den Vorteil, den Nutzeffekt und Wirkungsgrad zu erhöhen (also die Abgabe einer größeren Strommenge bei gleicher Ladungsmenge zu ermöglichen) und die Carbonatanreicherung der Kalilauge zu vermindern und zu verlangsamen.

Einen erheblichen Fortschritt in der Entwicklung der alkalischen Sammler bedeutete die Herstellung und Entwicklung von gesinterten Platten («Durac-Batterien») durch die Akkumulatorenfabrik AG. in Hannover (AFA)[30], wodurch infolge des geringeren inneren Widerstands und der besseren Struktur neben einer größeren Stabilität höhere Belastnngen — auch bei niedrigeren Temperaturen — ermöglicht wurden. Für die positiven Platten wurde Nickel bei 900—960 °C gesintert, mit wässeriger Nickelnitratlösung imprägniert und in verdünnter NaOH zur Abscheidung von Nickelhydroxyd elektrolysiert (wobei durch gleichzeitige Wasserstoffentwicklung das Porengerüst offengehalten wurde), von NO_3' durch Waschen befreit, getrocknet und dieser Prozeß einige Male wiederholt. Die negativen Platten wurden nach einem ähnlichen Verfahren hergestellt. Man geht dabei von einem Metallpulver mit etwa 70 % Cu und 30 % Ni aus, welches bei 880—920 °C gesintert wird. Anschließend erfolgt eine Imprägnierung mit einer $CdCl_2$-Lösung, dann wird Cadmiumhydroxyd durch Elektrolyse abgeschieden und entsprechend weiterbehandelt. Solche positive Platten von 60 × 70 × 2 mm wurden mit fünf Negativen, getrennt durch 0,8 mm starke Separatoren von Polyvinylchlorid, zu einer Zelle kombiniert ($R_i = 0{,}002\,5\ \Omega$), dem Elektrolyten werden etwa 4 g LiOH pro Liter zugesetzt. 19 solcher Einzelzellen wurden im Kriege von der AFA zu Batterien mit einer Gesamtspannung von etwa 24 V und einer Kapazität von 10 bzw. 20 Ah vereinigt, die besonders in Flugzeugen viel Verwendnng finden. Bei Starkstromentladungen mit 100 bis 110 A bei Zimmertemperatur ging die Anfangsspannung von etwa 23,5 V in 7,5 Minuten auf 18 V zurück. Die Kapazitätsverluste im Ruhezustande betrugen in den ersten vierzehn Tagen etwa 1 %, später 0,2 % täglich. Die Durchbildung der Durac-Batterien bedeutet einen sehr bemerkenswerten Fortschritt für die Entwicklung der alkalischen Sammler, und die erreichte Erhöhung der Energieausbeute auf über 28 kWh/kg (bei zehnstündiger Entladung) ist als besondere Leistung anzusprechen.

Damit soll die Erörterung über die Sekundärelemente abgeschlossen werden. Wie einleitend erwähnt, sind trotz vieler Versuchsarbeiten seit Jahr-

[28] WINKLER, Diplomarbeit TH Dresden 1946, Diss. TH Dresden 1949.

[29] TURNOCK, Trans. Electrochem. Soc. **32**, 405 (1917); HOFER, Batterien **12**, 247 (1943), 257, 270 (1944).

[30] BIOS Final Rep. No. 1129; CHU, Nat. Res. Council Canada No. ERB 172 (1947); FLEISCHER, J. Electrochem. Soc. **94**, 289 (1948).

zehnten nur die bewährten Typen des Blei- und alkalischen Sammlers mit ihren elektrochemischen Grundprinzipien praktisch verwendet worden[31]. Die inzwischen erreichten Fortschritte sind in der Hauptsache konstruktiver Natur, freilich auch erst durch ein vertieftes Eindringen in den Mechanismus der stromliefernden Vorgänge mit all ihren Nebenvorgängen erreicht worden.

Zu erwähnen sind schließlich noch die Versuche, zur Gewichtsersparnis und Erhöhnng der Kapazität und Belastbarkeit die notwendigen dünnen aktiven Schichten dadurch zu realisieren, daß man die Elektrodensubstanz in dünnsten Schichten anf leitend gemachte Glas- oder Kunststoffäden aufbringt und dadurch die so wichtigen Diffusionsverhältnisse verbessert[32].

Primärelemente

Forschungs- und entwicklungsmäßig sind hier größere Fortschritte als bei den Sekundärelementen zu verzeichnen[33], wiederum zu einem erheblichen Teil veranlaßt durch die Notwendigkeiten des Zweiten Weltkrieges, der an Qualität und Quantität gewaltige Anforderungen stellte (in den USA wurden 1944 über zwei Milliarden Trockenelemente hergestellt). Materialschwierigkeiten und besondere Ansprüche in der militärischen Verwendbarkeit bei extrem hohen und tiefen Temperaturen, große Lagerbeständigkeit, Betriebssicherheit, hohe Belastbarkeit und Energieausbeute usw. spielten dabei eine einschneidende Rolle.

Bei den Elementen mit festen Depolarisatoren ist in den bekannten LECLANCHÉ-Elementen, vor allem in der Form der Trockenelemente[34] das natürliche und synthetische Mangandioxyd ebenso wie Graphit und Ruß, weiterhin intensiv auch röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht worden[35].

[31] Interessante Überlegungen über die Möglichkeiten andrer Entwicklungen: siehe WEINER, Chem.-Ztg. **1941**, 12.

[32] Schweiz. Pat. 227 670; Franz. Pat. 879 329; siehe auch: Schweiz. Pat. 249 236 [Einbettung der aktiven Masse in porösen Stromleiter]; ferner Schweiz. Pat. 254 917.

[33] Über einen Teil der deutschen Kriegsarbeiten: siehe BIOS Final Rep. No. 362; ferner: JUMAU, Rev. Gén. Electr. **56**, 217 (1947); GENIN, Rev. Gén. Electr. **57**, 27 (1948); VINAL, [22] (1948); Tagungsreferate: J. Electrochem. Soc. **95**, 54 N, 80 N, 85 N (1948), **96**, 33 C, 34 C (1949).

[34] DROTSCHMANN, Trockenbatterien (Leipzig 1944); Nat. Bur. Stand. Circ. C 466 (1947); BOLEN und WEIL, Georgia Inst. Techn. State Eng. Expt. Sta. Spez. Rep. No. 27 (1948) [Literatur und Patentübersicht mit über 3500 Zitaten]; VINAL, Industrial Standardization **18**, 277 (1947).

[35] MCMURDIE, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 316 (1944); COLE, WADSLEY und WALKLEY, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 133 (1947); MRGUDICH und CLOCK, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 351 (1944); WATSON, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 77 (1947); J. Appl. Phys. **17**, 121 (1946); MCMURDIE, CRAIG und VINAL, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 509 (1946); BRENET und HERAUD, Comptes rendus **226**, 413 (1948); BRENSON, GLUCK und KAUFMANN, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 441 (1946) [Leitfähigkeitsmessungen].

Für Zellen mit kurzzeitigen höheren Belastungen konnte man durch Beimischen von besonders gut depolarisierendem synthetischem Mangandioxyd erhebliche Kapazitätssteigerungen erreichen. Man kann dazu aus $MnSO_4$ gefälltes Manganhydroxyd vor seiner Weiteralterung in Gegenwart von 0,03—3 n-NaOH oxydieren und erhält ein Produkt von $MnO_{1,85}$—$MnO_{1,9}$[36]. Aus der Entladungskurve der Abb. 1 ist die Kapazitätssteigerung zu erkennen.

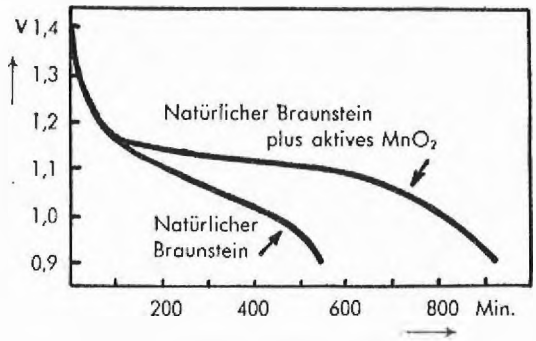


Abb. 1 (aus COPELAND, [36], S. 112)

Ähnliches gilt für eine Zelle von CLOCK[37], der man in der normalen «D»-Ausführung (31,8 mm äußerer Durchmesser) im Anfang der Entladung kurzzeitig Ströme bis zu 21 A entnehmen kann. Über die stromliefernden Vorgänge im LECLANCHÉ-Trockenelement wurden verschiedene Arbeiten durchgeführt[38], bei denen auch meist die summarische Gesamtreaktion

$$Zn + MnO_2 \rightarrow ZnO \cdot Mn_2O_3$$

bestätigt wurde. Die Beziehungen zwischen Stromkapazität und Belastung werden weitgehend durch die Struktur in der C/MnO_2-«Puppe» bestimmt, eine ausführliche Arbeit darüber findet sich bei COLEMANN[39], siehe anch CAHOON[40], sowie FR. MÜLLER und REUTHER[41], dort finden sich auch Einzelpotentialmessungen mit Sonden und Röhrenvoltmeter, ebenso in einer neueren Arbeit von WADSLEY und WALKLEY[42]. Über *p*H-Messungen in verschiedenen Schichten der Puppe siehe CAHOON und HEISE[43], siehe auch MCMURDIE, CRAIG und VINAL[44].

[36] COPELAND und GRIFFITH, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 495 (1946); COPELAND, GRIFFITH und SCHERTZINGER, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 127 (1947); siehe auch FEITKNECHT und MARK, Helv. Chim. Acta **28**, 129 (1945).

[37] CLOCK, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 217 (1947).

[38] COPELAND und GRIFFITH, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 495 (1946); siehe auch DROTSCHMANN, Z. Elektrochem. **54**, 304 (1950).

[39] COLEMAN, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 545 (1946).

[40] CAHOON, Trans. Electrochem. Soc. **68**, 177 (1935), **92**, 159 (1947).

[41] MÜLLER und REUTHER, Z. Elektrochem. **47**, 177 (1941); Chem. Techn. **16**, 51 (1943).

[42] WADSLEY und WALKLEY, J. Electrochem. Soc. **95**, 11 (1949).

[43] CAHOON und HEISE, J. Electrochem. Soc. **94**, 214 (1948).

[44] MCMURDIE, CRAIG und VINAL, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 509 (1946).

Die Frage des Elektrolyten im Trockenelement wurde im Krieg besonders akut, als man für verschiedene Zwecke Batterien bei tiefen Arbeitstemperaturen benötigte. In Deutschland, wo die Schwierigkeiten der Chlormagnesiumverwendung weitgehend überwunden waren, wurden von der Firma *Pertrix* ihre Batterien (monatliche Produktion zwei Millionen Zellen) auf dieser Basis weiterverwendet. Besonders in den USA wurden verschiedene Arbeiten zur Realisierung kältebeständiger Elemente ausgeführt[45]. Dazu wnrden als Elektrolyte bzw. Elektrolytzusätze $CaCl_2$ und $MgCl_2$, vor allem aber Lithiumchlorid und Methylaminhydrochlorid benutzt (etwa 47 % in einer 3prozentigen wäßrigen Lösung von $ZnCl_2$, später mit einem spannungsstabilisierenden Zusatz von NH_4Cl). Es wurden Elemente hergestellt, die bei — 40 °C je nach der Belastung noch 10—20 % der Kapazität bei Zimmertemperatur hatten, während normale Zellen vom LECLANCHÉ-Typ bei etwa — 20 °C schon nicht mehr arbeitsfähig sind. Interessant ist eine Untersuchung über die Möglichkeit, kältebeständige Zellen durch Verwendung von flüssigem SO_2 zu konstruieren, wobei (bei Na- bzw. Mg-Anoden und inerten Fe-Kathoden) JB_3 und $FeCl_2$ im Elektrolyten aufgelöst wurden[46]. Solche Zellen zeigten bei — 60 °C noch eine Ruhespannung von 2,7 V, bei nicht zu hohen Stromentnahmen noch 1,2 V. Auch flüssiges NH_3 und andere nichtwäßrige Elektrolyte wurden untersucht. In neuerer Zeit sind zahlreiche Zellenkombinationen auf ihre Verwendungsfähigkeit bei tiefen Temperaturen (bis zu — 75 °C) untersucht worden[47], darunter bisher kaum erforschte wie z. B. Cd-Anoden in 43prozentiger HBF_4 mit MnO_2-, AgCl- und J_2/AgCl-Kathoden, ferner Pb/CH_3NH_2HCl—$LiCl/MnO_2$, $Mg/LiBr$—$MgBr_2/MnO_2$ u. a. Die geringe Lösungsgeschwindigkeit der Anoden bei extrem tiefen Temperaturen, die starke Viskositäts- und Polarisationszunahme (vor allem infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen) bilden erschwerende Bedingungen.

Das «National Bureau of Standards» berichtet auch über Versuche zur Erprobung der Lagerung und Arbeitsfähigkeit von Trockenbatterien bei höheren Temperaturen[48].

Bemerkenswert ist die bereits vor Beginn des Zweiten Weltkrieges begonnene und in diesem ausgebaute Entwicklung der Platten- (Schichten-) Elemente bzw. Batterien anstelle der bisher üblichen zylindrischen Anordnung von Kohle und Zink[49]. Man spart dadurch an Verbindungsmaterial der Einzelzellen, Gewicht und Raum. Im Prinzip werden dabei dünne Platten unter Zwischenschaltung des Elektrolyten gegenübergestellt und die Rückseite der Elektrode der ersten Zelle in direkten Kontakt mit der gegenpoligen Elektrode der zweiten Zelle gebracht. Man erhält also ein System bipolarer Elektrodenanordnungen, bei welchen die beiden Einzelelektroden elektrisch leitend, aber zur Vermeidung von inneren Kurzschlüssen flüssigkeitsdicht verbunden sind und gleichzeitig einen Teil der Gefäßwandung bilden. Für die Einzelkonstruktion solcher doppelpoliger Elektroden ist besonders in den USA und Deutschland viel Entwicklungsarbeit aufgewendet worden, um so mehr, als dieses Prinzip auch in anderen Primärbatterien Verwendung fand[50], vor allem für Luftsauerstoffbatterien. Über die im Krieg erzielten Fortschritte ist relativ wenig bekanntgeworden. Die Kohle- bzw. Graphitschicht wurde häufig in Mischung mit einem Kunstharz (z. B. «Oppanol») auf die Zinkplatte aufgebracht.

Eine bedeutsame Entwicklung erfuhren die Luftsauerstoffelemente[51], ausgehend von der Erkenntnis, daß beim LECLANCHÉ-Element außer dem Mangandioxyd auch der an ihm und an der Kohle adsorbierte Luftsauerstoff einen wesentlichen Teil der Depolarisationswirkung übernimmt. Die starke Verknappung an MnO_2 im Kriege beschleunigte die Entwicklung der Luftsauerstoffbatterien erheblich. Zahlreiche Schwierigkeiten mußten überwunden werden. Die aus poröser Aktivkohle bestehende Kathode muß einerseits den Luftsauerstoff in genügender Menge fortlaufend adsorbieren, darf aber andererseits durch den Elektrolyten in dieser Fähigkeit nicht behindert werden. Entlüftung und Belüftung müssen während der Entladung genügend wirksam bleiben. Im alkalischen Elektrolyten ordnet man die Elektrode im oberen Teil des Elementes an, damit das entstehende spezifisch schwerere Zinkat nach unten sinkt und nicht die Poren der Kohleelektrode verstopft. Man kann auch das Zinkat durch zugefügtes $Ca(OH)_2$ entfernen und dabei gleichzeitig die Natronlauge wieder regenerieren:

$$Ca(OH)_2 + Na_2Zn_2O_3 \rightarrow CaZn_2O_3 + 2NaOH$$

Die erhebliche Leistungsverbesserung der Luftdepolarisationselemente in den letzten Jahren ist eng verknüpft mit der Verbesserung in der Herstellung von Aktivkohlen, vor allem durch HEISE von

[45] Siehe z. B. OTTO, MOREHOUSE und VINAL, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 419 (1946); WILKE, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 433 (1946).

[46] SCHACHL und MCDONALD, J. Electrochem. Soc. **94**, 299 (1948).

[47] GARRETT, WELSH, WOODRUFF, COOPER und HEIKS, J. Physic. Colloid Chem. **53**, 505 (1949).

[48] HAMER, SCHRODT und VINAL, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 449 (1946).

[49] BIOS Final Rep. No. 362; DROTSCHMANN, [34], S. 328 ff.

[50] Für Zn/PbO_2-Elektroden: siehe die unter Leitung des Verfassers durchgeführte Diplomarbeit BEUTLER (TH Dresden 1946).

[51] Siehe z. B. DROTSCHMANN, [34], S. 299 ff.

der *National Carbon Comp.*, welcher diese sowohl für die Zwecke der galvanischen Stromerzeugung wie auch für die Elektrolyse in Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sehr vervollkommnete [52]. Neuere Elemente enthalten als Elektrolyten NaOH in einer Konzentration von etwa 250 g/l, die Ruhespannung beträgt bei 20 °C 1,45—1,47 V, wovon auf die Kohleelektrode + 0,13 V und die (amalgamierte) Zinkelektrode — 1,32 V entfallen. Der Vorgang an der Sauerstoffelektrode verläuft ja nicht reversibel, sondern geht teilweise über eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd[53], die sich allerdings nur bei niedrigen Temperaturen und sehr hohen Stromdichten potentialbestimmend und auf den Sauerstoffverbrauch auswirkt. Von der *National Carbon Comp. Inc.* sind zwei Typen von Luftdepolarisationselementen entwickelt worden, eine für normale und Radioverwendungszwecke, eine zweite für größere Stromentnahmen besonders für das Eisenbahnsignalwesen. Die letztere arbeitet bei der etwa doppelten Stromdichte (0,72 A/dm²) wie die erstere und einer durchschnittlichen Entladestromstärke von 2 A für Dauerentladung, von 3 A für intermittierende Entladung und benötigt die doppelte Elektrolytmenge pro Wh wie die erstere. Die Zellen werden zur Ingebrauchnahme durch Einfüllen von Wasser zu festem Natriumhydroxydmonohydrat in Betrieb gesetzt. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden ([52], 1947). Gegenüber den bisher im amerikanischen Eisenbahnsignalwesen verwendeten LALANDE-Zellen mit CuO-Depolarisator gleicher Ah-Kapazität besitzen die neuen Luftdepolarisationselemente wegen ihrer doppelt so hohen mittleren Entladespannung die doppelte Wattstundenkapazität — einige Entladungskurven zeigt Abb. 2. Die kleineren Typen für Radiozwecke (mit nur 0,65 A Entladestromstärke) benötigen nur etwa 2,6 cm³ Elektrolyt pro Wh, die großen etwa 6,2 cm³.

Neuerdings hat man versucht, in MnO_2-Depolarisationselementen auch Magnesium- bzw. Magnesiumlegierungen als Anoden zu verwenden. KIRK und FRY[54] beschreiben eine solche Zelle mit einer Kathode der Zusammensetzung 450 g MnO_2 + 50 g Acetylenruß. Ammonchlorid kann wegen der zu großen Selbstentladung nicht als Elektrolyt verwendet werden. Die Verfasser benutzten Bromide,

[52] Siehe z. B. HEISE, Trans. Electrochem. Soc. **75**, 147 (1939), **77**, 411 (1940), **92**, 173 (1947); HEISE und SCHUMACHER, Trans. Electrochem. Soc. **62**, 383 (1932); HEISE, SCHUMACHER und FISHER, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 173 (1947); HEISE, J. Electrochem. Soc. **95**, 130 C (1949).

[53] Siehe hierzu auch: BERL, Trans. Electrochem. Soc. **83**, 253 (1943); WINSLOW, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 411 (1947); WEISZ und JAFFE, J. Electrochem. Soc. **93**, 128 (1948).

[54] KIRK und FRY, J. Electrochem. Soc. **94**, 277 (1948); CLARK und KIRK, Chem. Ind. **65**, 498 (1949).

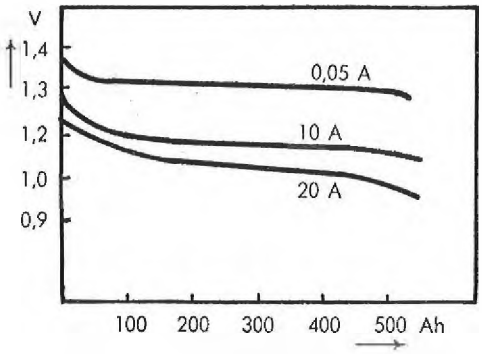


Abb. 2
(entnommen aus Trans. Electrochem. Soc. **92**, 179, 1947)

vor allem Strontiumbromid, teilweise unter Zusatz von Ammoniumchromat als Inhibitor.

Die Verwendung von Magnesium oder anderen Leichtmetallen als Lösungsanoden in Primärelementen liegt natürlich aus zwei Gründen nahe: Einmal wegen der theoretisch zu erwartenden höheren Spannung, und dann wegen des geringeren Äquivalentgewichtes, woraus eine höhere Energieausbeute (Wh/kg) bzw. ein geringerer Energiegewichtsaufwand (kg/Wh) resultieren sollte. Die Normalpotentiale E° (also ohne Belastung) von Zink, Aluminium und Magnesium betragen — 0,76, — 1,76 und — 2,34 V, die für die Lieferung von 26,8 Ah (= 1 F) theoretischen Gewichtsmengen (Äquivalentgewichte) 32,7, 9,0 und 12,2 g. Man könnte also theoretisch mit einer bestimmten Gewichtsmenge Magnesium eine dreimal größere Strommenge bei einer über dreimal so hohen Spannung als bei einer gleichen Gewichtsmenge Zink erhalten. (Volumenmäßig, also für die Maßzahlen Ah/cm³ bzw. cm³/Ah, verschieben sich diese Verhältnisse wegen der großen Dichteunterschiede der Metalle.) Praktisch haben aber die bisherigen Arbeiten darüber noch zu keinen voll befriedigenden Ergebnissen geführt. Die entgegenstehenden Schwierigkeiten sind in der Hauptsache einerseits in dem zu starken chemischen Angriff der Leichtmetallanode (Selbstentladung) im Ruhezustand, andererseits darin zu sehen, eine Passivierung während der Stromlieferung durch zugesetzte Inhibitoren zu vermeiden. Außerdem liegen die Betriebsspannungen insbesondere bei höheren Belastungen weit unter dem Wert der EMK (Ruhespannung). In der Schweiz wurden von FICHTER[55] Elemente Mg/Elektrolyt/MnO_2, C konstruiert. Als Elektrolyt erwies sich besonders geeignet eine Lösung von 20 % $Na_2S_2O_8$, 6 % Na_2SO_4, 0,2 % NaOH und 0,5 % $K_2Cr_2O_7$. Das Anodenmaterial besteht zweckmäßig aus einer Mg-Legierung mit 6 % Al oder besser mit 2 % Mn, welche korrosionsbeständiger ist.

[55] FICHTER, Chimia 1, 141 (1947) [dort auch Literatur über frühere Arbeiten]; Schweiz. Pat. 245 180 (1947).

Die bisherige Entwicklung von Primärelementen mit Magnesium bzw. Magnesiumlegierungen wurde im Krieg durch den Verwendungszweck bestimmt. Für Batterien mit flüssigen Elektrolyten wurde Chromsäure mit verschiedenen Zusätzen verwendet. BARBIAN und NULTY[56] untersuchten CrO_3-Elektrolyte mit H_3PO_4 und SO_4''-Zusätzen, am geeignetsten war eine Zusammensetzung von 40 % CrO_3 und 23 % H_3PO_4. Die potentialbestimmende Reduktion von Cr^{6+} zu Cr^{3+} ist unvollkommen, sie wird scheinbar, auch im Potential, durch SO_4''-, auch NO_3'- und F'-Ionen katalytisch beeinflußt. Die Amperestundenkapazität der Zellen ist in bezug auf das Elektrolytvolumen ungünstiger als bei den Luftdepolarisationselementen[57], und bei intermittierender Entladung treten Schwierigkeiten durch die Korrosion in den Ruhepausen ein[58], doch sind Verbesserungen durch weitere Forschungsarbeiten zu erwarten.

Chromsäure ist an sich vor allem für kurzzeitige Starkstromentladungen ein ausgezeichneter Depolarisator, besonders wenn sie bei höheren Temperaturen in Spezialbatterien durch die Zellen umgepumpt wird. Für diesen Zweck wurden in Deutschland Entwicklungsarbeiten für Torpedo-Antriebsbatterien durchgeführt[59]. Solche Batterien hatten bipolare Elektrodensysteme mit Anoden aus Magnesium und Kathoden aus auf dünnen Aluminiumfolien aufgebrachter Kohle; Elektrolyt war CrO_3/HNO_3. Die Ruhespannung war etwa 2,2 V, die Betriebsspannung bei hoher Belastung betrug 1 V. Ähnliche Batterien wurden nach Kriegsende in unveröffentlichten Forschungsarbeiten des Verfassers mit bipolaren Zink/Kohle-Elektroden und schnellströmenden Chromsäureelektrolyten untersucht, wobei sich extrem hohe Belastungen bis zu 100 A/dm² erreichen ließen. Die Selbstentladung ist hierbei natürlich bei den hohen Temperaturen (welche für die Verringerung des inneren Widerstandes und der Polarisation günstig sind) infolge der JOULEschen Wärme erheblich, doch spielt dies bei den kurzen verlangten Betriebsperioden von wenigen Minuten nur eine untergeordnete Rolle.

Von MULLEN und HOWARD[60] wurde für Spezialzwecke mit langer Lagerfähigkeit ein Element mit Magnesiumanode und AgCl als kathodischer Depolarisator entwickelt, in welches erst bei Ingebrauchnahme Wasser eingefüllt wird, das durch sich bildenden Cl'- und Mg''-Ionen schnell eine genügende Leitfähigkeit erlangt. Magnesiumfolien von nur 25—75 μ Dicke sind durch ein trockenes absorbierendes Papier von ebenso dünnen Silberfolien, die elektrolytisch mit AgCl bedeckt sind, getrennt; die Elektroden sind spiralig umeinander gewunden. Dieses Element ist leicht, hat geringen Raumbedarf, benötigt keinen besonderen Elektrolyten und kann daher unbegrenzt gelagert werden. Es besitzt eine recht konstante Entladespannung von 1,4—1,5 V, eignet sich für Entnahme sowohl von kleinen wie auch großen Strömen und besitzt erstaunlich hohe Energieausbeuten bis zu 43 Wh/kg[61].

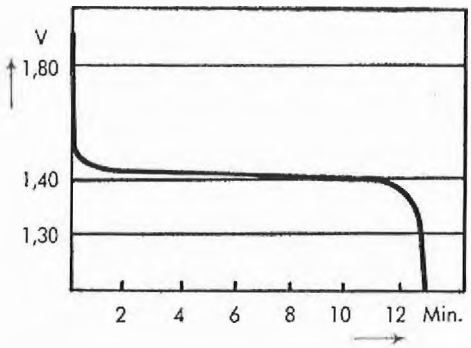


Abb. 3 (entnommen aus DENISON, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 394, 1946)

Auch Silberperoxyd wurde in neuen Elementen als Depolarisator verwendet, z. B. in der Anordnung Zn/25 % KOH/Ag_2O_2, mit Asbestdiaphragmen[62]. Auch hier ergeben sich günstige Entladebedingungen. Abb. 3 zeigt eine Entladekurve einer solchen Zelle bei 7 A Belastung. Die Energieausbeuten sind hoch.

Interessante neue Zellentypen ergaben sich bei der Entwicklung des sogenannten RM-Elementes[63], eines alkalischen Trockenelementes der Zusammensetzung

$$Zn/Zn(OH)_{2\,fest},\ KOH\ aq.,\ HgO_{fest}/Hg$$

mit der stromliefernden Gesamtreaktion:

$$Zn + H_2O + HgO \rightarrow Zn(OH)_2 + Hg$$

(und: $Zn(OH)_2 + KOH \rightarrow KHZnO_2 + H_2O$)

Als Anode wird Zink entweder in Blech oder Pulverform amalgamiert verwendet, die Kathode enthält 95 % des Depolarisators HgO und 5 % Graphit

[56] BARBIAN und NULTY, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 387 (1947); DE LONG und BARBIAN, US Pat. 2 481 204; RACLOT, Rev. Aluminium **26**, 343 (1949).

[57] HEISE [Diskussionsbemerkung], Trans. Electrochem. Soc. **91**, 405 (1947).

[58] Über Korrosion von Mg-Anoden siehe auch: ROBINSON, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 485 (1946).

[59] BIOS Final Rep. No. 1129. [529 (1946).

[60] MULLEN und HOWARD, Trans. Electrochem. Soc. **90**, [61] Weiteres über Mg-Elemente: siehe KNIGHT, Materials & Methods **24**, 1469 (1946); LAWSON, US Pat. 2 445 306 (1948).

[62] WHITE, PIERCE und DIRKSE, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 467 (1946); DENISON, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 387 (1946).

[63] RUBEN, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 183 (1947); FRIEDMANN und CANLEY, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 195 (1947); siehe auch RUBEN, US Pat. 2 463 316 (1949) [Depolarisator $KMnO_4$], US Pat. 2 463 565 (1949); US Pat. 2 481 539, 2 482 514 (1949); DANIEL, US Pat. 2 480 839 (1949); siehe auch SALCEDO, Anales fis. quim. (Madrid) **41**, 121 (1945).

zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Der Elektrolyt wird durch ein absorbierendes Papier oder anderes Material aufgesaugt. Diese Elemente, welche ebenfalls sehr günstige Entladungsverhältnisse zeigen, fanden in den USA während des Krieges eine ausgedehnte Verwendung. Sie werden heute für viele Friedenszwecke, auch in vielen elektronischen Apparaturen, verwendet, weiterhin als kleine handliche Batterien in Hörgeräten für Schwerhörige, im Kriege und auch jetzt ferner in den «Handie-Talkie»-Radios. Abb. 4 zeigt ein solches Gerät. Achtzehn der kleinen Einzelzellen (eine davon im Bildvordergrund) sind zu einer Batterie vereinigt (in der Abbildung hinter dem Einzelelement) und vier solcher Batterien hintereinandergeschaltet in das Gerät eingebaut. Die Zellen besitzen auch bei höherer Temperatur eine sehr gute Lagerfähigkeit und eine sehr hohe Energieausbeute.

In Tab. 1 sind für einige Primär- und Sekundärelemente mittlere Durchschnittswerte der Ah- und Wh-Kapazität pro kg bzw. dm^2 zusammengestellt. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Sekundärelemente (Akkumulatoren) wesentlich längere Betriebsperioden und andere Beanspruchungen als die neuen Primärbatterien haben. Bemerkenswert sind die Unterschiede der Ausbeuten, je nachdem man sie auf die Gewichts- oder Volumeinheit bezieht. Dies mußte für die kriegsmäßige Verwendung je nach dem Einsatzwerk der betreffenden Elemente entsprechend berücksichtigt werden.

Tab. 1

Durchschnittliche mittlere Ah- und Wh-Ausbeuten pro kg und dm^3 (entnommen aus MULLEN und HOWARD [60], S. 538; siehe aber dazu ASHENDORF [Diskussion], Trans. Electrochem. Soc. **91**, 93 [1947])

	Ah/kg	Wh/kg	A/dm^3	Wh/dm^3
Bleiakkumulator	12,4	23,2	28,6	58,0
Alkalischer Akkumulator . .	21,0	25,7	56,0	67,7
Trockenelement LECLANCHÉ .	3,0	4,4	7,3	9,2
Bleiakkumulator mit $HClO_4$.	17,5	28,4	54,5	100
AgCl/H_2O/Mg	28,4	42,6	33,4	52,3
RM (HgO)	25,3	29,0	83,5	93,5

Primärelemente mit Bleidioxyd als Depolarisator sind vor allem in der Kombination $Zn/H_2SO_4/PbO_2$ untersucht und entwickelt worden[64], im Kriege auch für Hochleistungsbatterien mit einmaligen Entladungen kurzer Dauer. Von LANGE[65] wurden Folienzellen der Abmessungen $10 \times 5 \times 0{,}5$ cm mit je zehn formierten Bleifolien (0,05 mm dick) und elf Zinkfolien (0,01—0,025 mm dick) mit Papierzwischenschichten, welche mit 4 m H_2SO_4 getränkt waren, durchgebildet, die bei kurzzeitigen Stromentnahmen Entladeströme bis zu 25 A gestatteten, wobei die Entladespannung über 2 V lag. Das PbO_2 wurde durch Formieren der Bleifolien in 2 m H_2SO_4 unter Zusatz von 12 g $NaClO_4$/l bei niedrigen Stromdichten erzeugt. Die Energieausbeute ist hoch und beträgt über 30 Wh/kg. Von DROTSCHMANN[65] wurden ebenfalls $Zn/H_2SO_4PbO_2$-Kombinationen untersucht, wobei besonderer Wert auf die Verringerung der Selbstentladung des Zinks gelegt wurde. Es wurde auf 110—120 °C erhitzt, und diese Temperatur während der Amalgamierung für eine Stunde aufrechterhalten.

Man hat versucht, das Primärelement $Zn/H_2SO_4/PbO_2$ als «Halbakkumulator» zu verwenden, indem man nach Erschöpfung desselben die Zinkanode ersetzt und das Blei neu formiert. Die bisherigen Bemühungen, ein Sekundärelement aus diesem System zu schaffen, haben bisher zu keinem Erfolg geführt, weil man eine reversible elektrochemische Betätigung der Zinkelektrode noch nicht realisieren kann.

Verschiedene andere Depolarisatoren sind ohne wesentlichen Erfolg untersucht worden. In der Kombination Zink/Kohle sind vor allem von SCHMID[66] schwefelsaure Lösungen von Chlorat unter Zusatz von Ferrosulfat und Phosphorsäure und einem organischen Stabilisierungsmittel («Stabilon») verwendet worden. Konstruktiv wurden solche Elemente in verschiedenen Varianten ausprobiert, z. B. in «Füll- oder Kipp»-Elementen, um die Korrosion des Zinks in den Entladungspausen zu vermeiden. Für größere kurzzeitige Stromentnahmen verwendete man bipolare Elektroden.

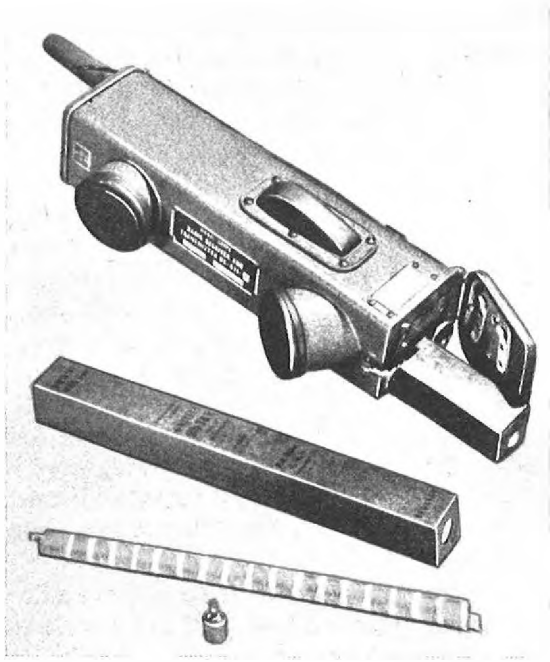


Abb. 4. «Handie-Talkie»
(aus Trans. Electrochem. Soc. **92**, 211, 1947)

[64] BECK und WYNNE/JONES, Disc. Trans. Faraday Soc. **1**, 285 (1947); MANDEL, US Pat. 2 462 880 (1949).

[65] BIOS Final Rep. No. 362; LANGE und NAGEL, Z. Elektrochem. **54**, 297 (1950).

[66] BIOS Final Rep. No. 362; Belg. Pat. 448 479 (1943).

Interessant sind Versuche, als Anodenmaterial Alkalimetalle in der Form von Amalgamen zu verwenden, worüber Versuche von JEDLICKA[67] vorliegen. Es zeigte sich dabei, daß die Spannung nur relativ wenig von der Amalgamkonzentration abhängig ist und man selbst bei einem Na-Gehalt unter 0,001 % im Amalgam noch eine genügende Wh-Kapazität erhält. Als Kathoden kann man z. B. Kohle (Luftsauerstoffelement), Kupferoxyd oder Silberoxyd verwenden, als Elektrolyten Natron- oder Kalilauge. Die Amalgamkonzentration läßt sich entweder durch laufende Zugabe von Natrium aufrechterhalten oder durch Einbau einer getrennten Amalgamierungskammer. Diese enthält Quecksilber, welchem Natrium zugefügt wird. Das gebildete Amalgam wird im Umlauf durch das Element geführt, wo es sein Natrium abgibt und anschließend in der Amalgamierungskammer erneut damit beladen wird. Die Laugenkonzentration läßt sich durch Entnahme von Lauge und Zugabe von Wasser regeln. Bezogen auf das Natriumgewicht, lassen sich sehr hohe Energieausbeuten erreichen. Doch ist zu berücksichtigen, daß die Konzentration des Natriums im Amalgam unter 1,5 % gehalten werden muß, um das Amalgam flüssig zu erhalten.

Fast noch gar nicht bearbeitet ist die Verwendung von Alkalimetallanoden in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, denen man die entsprechenden Salze auch zur Erteilung der erforderlichen Leitfähigkeit zusetzt.

Zu erwähnen sind noch interessante Versuche JEDLICKAS[68], Graphitverbindungen als aktive Materialien in galvanischen Elementen zu verwenden, wobei sich diese auch für den Aufbau von Sekundärelementen eignen sollen. Elektromotorisch wirksam sind dabei auf Kohleplatten niedergeschlagene Schichten von Graphitoxyd. Als Elektrolyt kann beispielsweise verdünnte Schwefelsäure dienen. Bei der Elektrolyse wird das Graphitoxyd kathodisch reduziert, wobei in der Zusammensetzung noch nicht aufgeklärte gleichfalls elektromotorisch wirksame Graphitarten bzw. Graphitverbindungen entstehen. Die Entladekurve soll derjenigen des Luftsauerstoffelementes ähneln. Man lädt das Element auf etwa 1,6—1,85 V auf, die Entladung beginnt bei 1,6 bzw. 1,5 V und sinkt dann stetig ab. Bei Nichtbenutzung in geladenem oder ungeladenem Zustand sollen keine Schäden auftreten. Die Selbstentladung ist jedoch relativ groß. Möglicherweise spielt auch bei den üblichen galvanischen Elementen mit Kohleelektroden das Graphitoxyd eine maßgebliche Rolle.

Von gasförmigen Depolarisatoren wurde außer Sauerstoff noch Chlor untersucht. Die Wiederaufnahme und Erweiterung früherer Arbeiten[69] führte im Krieg zur Entwicklung von Chlor-Kohle-Spezialbatterien, insbesondere für hohe Belastungen in mehreren Varianten[70]. Dabei wurde z. B. eine wäßrige salzsaure Lösung (auch Seewasser) mit Chlor gesättigt und durch die Zellen mit Al- oder Mg- oder Zn-Anoden und Kohlekathoden rasch umgepumpt. Andere Batterien hatten Zellen mit bipolaren C/Zn- (amalgamiert) Elektrodensystemen. Die Entwicklung großer Chlorbatterien im Krieg für die deutsche Kriegsmarine als Antriebsbatterien für U-Boote kam nicht mehr zum Abschluß.

Über amerikanische Entwicklungen solcher Chlorbatterien berichtet neuerdings HEISE[71], wobei es sich auch um Starkstrombatterien für Kurzzeitentladungen von wenigen Minuten handelt. Das gasförmige Chlor wird an besonderen Aktivkohlen elektrochemisch aktiviert. Die Ruhespannung beträgt mit Zinkanoden 2,05—2,12 V, mit Magnesiumanoden 2,85—2,92 V, eine besondere raumsparende Anordnung der porösen Kohlekammer ermöglicht eine gute Diffusion. Der Einfluß des Chlordruckes auf die Ruhespannung ist zu vernachlässigen; dagegen wirkt sich bei Belastung eine Druckerhöhung günstig aus, weil infolge der erhöhten Löslichkeit mehr Chlor an der Aktivkohle als Depolarisator verfügbar ist. Niedrige Temperaturen sind trotz größerer Chlorlöslichkeit wegen der Bildung eines schwerer löslichen Chlorhydrates mit geringerer Depolarisationskraft ungünstig. Die Verwendung von Magnesiumanoden gegenüber solchen aus Zink erhöht zwar wegen der höheren Spannung die Energiekapazität bei mittleren Belastungen. Doch wirkt sich besonders bei großen Stromentnahmen die kleinere Löslichkeit des $MgCl_2$ (welches außerdem noch beim Auskristallisieren viel Wasser durch Bildung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bildet) ungünstig aus, auch korrodiert es stärker.

Die vorliegende Erörterung der Sekundär- und Primärelemente soll noch mit einem Hinweis auf das Problem der «Brennstoffelemente» ohne deren nähere Erörterung abgeschlossen werden. Hier handelt es sich um das bereits 1894 von W. OSTWALD[72] als erstrebenswert bezeichnete Ziel, die Kohle oder andere Brennstoffe «kalt» in einem galvanischen Element zu verbrennen. Von der Verbrennungswärme der Kohle in den Dampfkraftwerken läßt sich ja bekanntlich nur ein relativ geringer Prozentsatz als freie Energie (s. S. 85) ausnutzen. Dagegen könnte man in geeigneten elektrochemischen Ele-

[67] JEDLICKA, Angew. Chem. (A) **60**, 282 (1948); Z. Naturf. **3 a**, 670 (1948), **4 a**, 301 (1949).

[68] JEDLICKA, Z. Naturf. **2 a**, 354 (1947).

[69] Siehe z. B. SCHMID und VOEGELE, Helv. Chim. Acta **16**, 366 (1933); HEISE, Trans. Electrochem. Soc. **75**, 155 (1939); Brom als Depolarisator: siehe BORNHAUSER, Schweiz. Pat. 248 612 (1948).

[70] BIOS Final Rep. No. 362, 1129; CIOS Final Rep. No. 11/50. [Soc. **94**, 99 (1948).

[71] HEISE, SCHUMACHER und CAHOON, J. Electrochem.

[72] OSTWALD, Z. Elektrochem. **1**, 122 (1894).

menten die freie Energie der Kohlenstoffoxydation fast 100prozentig erhalten und aus der gleichen Gewichtsmenge Kohle eine vier- bis fünfmal größere Energiemenge als bisher gewinnen, dabei außerdem noch verschiedene andere Nachteile des bisherigen Verfahrens vermeiden. Anstelle von Kohle könnte man auch aus Kohle gewinnbare Stoffe, wie z. B. Kohlenoxyd, verwenden. Zahlreiche Forschungsarbeiten haben sich mit diesem Problem befaßt[73], wobei laboratoriumsmäßig gewisse Erfolge erzielt wurden. Technisch scheitert eine Realisierung bisher daran, daß sowohl der Kohlenstoff wie auch der Sauerstoff vor allem bei normalen Temperaturen sich elektromotorisch zu träge betätigen. Die Depolarisationsgeschwindigkeit ist zu klein, so daß die Elemente eine zu starke Polarisierbarkeit und geringe Kapazität besitzen, man wird daher vor allem versuchen müssen, die Reaktionsträgheit der Vorgänge weitgehend zu vermindern, vor allem durch katalytisch wirkende Zusätze. Die Verbesserung der Luftdepolarisationselemente durch Einsatz hochaktiver und strukturell günstiger Kohleelektroden läßt für den kathodischen Depolarisationsvorgang wesentliche Verbesserungen erhoffen. Auf der Anodenseite sind größere Schwierigkeiten zu überwinden, besonders mit festem Kohlenstoff als Anodenmaterial. Nun sind ja auch andere Systeme als C/O_2 oder CO/O_2 möglich. Man könnte die Knallgaskette[74] oder die Chlorknallgaskette: H_2/Elektrolyt/O_2 bzw. Cl_2, zur elektrischen Energiegewinnung ausnützen, was bisher ebenfalls nur im laboratoriumsmäßigen Maßstab möglich ist. Bei einer 100prozentigen elektromotorischen Verbrennung würde 1 m³ Wasserstoff immerhin über 2000 Ah liefern. Man könnte also bei einer Spannung von 1 V 2 kW damit erzeugen. Ließe man die Salzsäuregewinnung aus Wasserstoff und Chlor nicht wie bisher irreversibel, sondern reversibel oder angenähert reversibel in einem galvanischen Element ablaufen, so könnte man gleichzeitig die Änderung der freien Energie als elektrische Energie gewinnen. Man könnte dabei übrigens auch den entstehenden Chlorwasserstoff abpumpen und mit Luft über geeigneten Katalysatoren wieder zu Chlor regenerieren.

Das Prinzip solcher Ketten ließe sich natürlich auf zahlreiche chemische Reaktionen übertragen. So ist in neuerer Zeit versucht worden[75], die Herstellung von Schwefelsäure aus SO_2 mit der Gewinnung elektrischer Energie in einem galvanischen Element zu koppeln. Dieses hat eine SO_2- und O_2-Elektrode (aus Platin bzw. Tantal). Zwar zeigten die bisherigen Laboratoriumsversuche, daß ein einigermaßen reversibler Ablauf noch nicht zu erreichen war; doch ist es zweifellos grundsätzlich lohnend, diese Probleme forschungsmäßig weiter zu bearbeiten. Beim Schwefelsäureprozeß $SO_2 + 0{,}5\ O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ handelt es sich um erhebliche Energiebeträge. Von der gesamten Reaktionswärme $\Delta H = -52{,}1$ kcal entfällt auf die Änderung der freien Energie ΔG ein Betrag von $-49{,}1$ kcal. Arbeitet man auf wäßrige Lösungen von Schwefelsäure hin, so vergrößert sich ΔG noch um den Betrag der freien Energieänderung des Lösungsvorganges, der von größeren Verdünnungsgraden an erheblich ins Gewicht fällt.

In Deutschland wurden laboratoriumsmäßige Versuche bei der Verwertung der Sulfitablauge ausgeführt, um Ligninsulfosäure in einem galvanischen Element unter Lieferung von elektrischer Energie zu CO_2 und H_2O zu verbrennen[76].

Die Verwendung und weitere Verbesserung von aktiven Kohleelektroden wird auch hier sehr wahrscheinlich neue Entwicklungsmöglichkeiten eröffnen.

Schluß

In den Fortschrittsberichten I—III ist versucht worden, die neuere Entwicklung elektrochemischer Probleme und Verfahren in ihren Hauptzügen zu schildern. Auch die neuere Geschichte der Elektrochemie vermittelt ein eindrucksvolles Bild von der Bedeutung der Grundlagenforschung sowie der erfolgreichen engen Zusammenarbeit und gegenseitiger Befruchtung von wissenschaftlicher Forschung und industrieller Auswirkung. Die im Zweiten Weltkrieg zwangsmäßig zum Teil in überstürztem Tempo vorangetriebene Entwicklung wirkt sich auf die künftige Friedensarbeit aus[77]. Die erhaltenen Anregungen müssen zum Teil vor ihrer Verwertung erst noch forschungsmäßig besser fundiert und geklärt werden. Sie werden so Grundlagen für weitere Neuentwicklungen liefern. Für eine intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeit muß auch in Zukunft der Heranbildung eines qualifizierten Nachwuchses besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

[73] Siehe z. B. Grube, Grundzüge der theoretischen und angewandten Chemie (Dresden und Leipzig 1930); Baur und Tobler, Z. Elektrochem. **39**, 169 (1933); Baur und Brunner, Z. Elektrochem. **41**, 794 (1935); Baur und Preis, Z. Elektrochem. **43**, 727 (1937), **44**, 695 (1938); Tamarus und Kamada, Z. Elektrochem. **41**, 93 (1935); Blanke, DRP 730 247 (1942); Fr. Müller, Arch. Metallkde. **1**, 145 (1947).

[74] Tobler, Z. Elektrochem. **39**, 148 (1933).

[75] Seyer, Assaly und Leith, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 133 (1947).

[76] Schwabe, Papierfabrikant **39**, 129 (1941).

[77] Interessante Berichte von USA-Seite: siehe z. B. Kirkpatrik, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 65 (1945); Blum, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 85 (1946); Bloch, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 28 (1947); Fink, J. Chem. Educat. **25**, 219 (1948); J. Electrochem. Soc. **95**, 39 C, **96**, 9 C (1949); Blum, J. Electrochem. Soc. **95**, 58 C (1949); Burns, J. Electrochem. Soc. **95**, 85 C (1949); Kochler, J. Electrochem. Soc. **94**, 76 N (1948); Mantell, J. Electrochem. Soc. **95**, 104 C (1949); Heise, J. Electrochem. Soc. **95**, 130 C (1949).

Chronique Chronik Cronaca

Achema IX

9.—16. Juli 1950 in Frankfurt a. M.

«Achema» bedeutet Ausstellung für chemisches Apparatewesen. Man hat sich dieses Namens bedient, um bei dem großen Kreis derjenigen, an den sich die Achema wendet, an bekannte Vorstellungen anzuknüpfen. Aber sie ist, das zeigte rein äußerlich schon die enge Verbindung mit über sechzig Vorträgen, die während der Ausstellungswoche fünf Tage zur Abwicklung in Anspruch nahmen, eigentlich viel mehr ein technisch-wissenschaftlicher Kongreß als eine Ausstellung.

Oft genug muß ein chemisches Werk, ausgehend von den chemischen Reaktionen, die bei einer neuen Produktion im technischen Maßstab zu verwirklichen sind, neue Apparate oder Geräte in enger Zusammenarbeit mit einer Maschinen- oder Apparatefabrik selbst entwickeln. Zunächst handelt es sich dabei nur darum, die Problemstellung dieses einen chemischen Werkes zu lösen. Wegen der schwierigen Werkstoffe aber werden die Entwicklungskosten dabei oft so hoch, daß sich das chemische Unternehmen damit abfinden muß, wenn die Maschinenfabrik darnach strebt, diese Entwicklungskosten auf breitere Schultern dadurch zu verteilen, daß sie für diese neue Entwicklung weitere Kreise zu interessieren versucht.

Dieser Übergang von einer speziellen zur allgemeineren Anwendung bedingt oft noch weitere Entwicklungsarbeit und weitere Kosten. Unerläßlich ist dafür der Gedankenaustausch mit Fachleuten, die erst in diese Spezialentwicklung eingeführt werden müssen, um dann entscheiden zu können, inwieweit sie auf andere Verhältnisse übertragen werden kann. Das wäre nicht ohne Besuche und Reisen möglich, die viel Zeit und Geld kosten, wenn nicht dafür in der Achema der Kongreß dieses Gedankenaustausches geschaffen worden wäre.

Natürlich ist damit nur ein allerdings nicht seltenes Beispiel für die enge Zusammenarbeit zwischen chemischer Industrie und Apparatebau gegeben. Es sind auch andere Fälle zu berücksichtigen, wo z. B. ein Unternehmen der Prüf- und Meßtechnik nach allgemeinerer Anwendung für eines ihrer Spezialinstrumente sucht. Darin liegt zweifellos der große Wert der Achema, daß sie überhaupt einen geordneten, systematischen Weg zu diesem Ziel geschaffen hat und es billiger zu erreichen glaubt als irgendein anderes Verfahren.

Wie ist die Achema entstanden? Im September 1918 wurde auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Kassel eine Fachgruppe für chemisches Apparatewesen gegründet mit dem Ziel, am Arbeitsgerät für Wissenschaft, Forschung und Technik Vereinfachungen und Verbesserungen zu schaffen. Unter dem eigentlichen Gründer dieser VDCh-Fachgruppe, MAX BUCHNER, entstand die DECHEMA, die Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, die 1920 die erste und 1937 die achte ACHEMA durchführte. 1939 erhielt die Dechema in Frankfurt a. M. ein eigenes Haus mit vorbildlichen Einrichtungen, die auch selbständiges Experimentieren gestattete. Das Dechema-Haus ist ein Opfer des Zweiten Weltkrieges geworden. Hier wieder von vorne anzufangen, und zwar unter den ungünstigsten Verhältnissen, bedurfte großer Zähigkeit und noch größeren Glaubens an eine gute Sache. Diese Fähigkeiten besitzt Dr. HERBERT BRETSCHNEIDER, das geschäftsführende Vorstandsmitglied der Dechema, der in diesem Jahr auf eine 25jährige Tätigkeit zurückblicken kann.

Vor einem Kreis von über 2000 Teilnehmern (es waren mehr als 4500 Besucher angemeldet) wurde am 9. Juli 1950 in Frankfurt a. M. die Achema IX von dem Vorsitzenden der Dechema, Dipl.-Ing. J. FREE, Düsseldorf, eröffnet. «Die wissenschaftliche Arbeit und ihre ständigen Fortschritte», so führte er u. a. aus, «sind die lebensnotwendige Grundlage für die Aufgaben der chemischen Industrie und Technik und für die Beschäftigung der in ihnen tätigen Hunderttausende von Arbeitskräften. Die auf dem Gebiet der Physik und Chemie arbeitenden deutschen Forscher haben nach dem unglücklichen Krieg dazu beigetragen, den deutschen Namen in der Welt wieder zu Ehren zu bringen. Die diesjährige Achema erscheint berufen, einen wesentlichen Beitrag zur Einigung der Völker im Sinne eines geeinten Europa zu leisten. Zurzeit hat diese Zusammenarbeit zwar noch eine recht lose Form. Aber wenn die nächste Achema, voraussichtlich im Jahre 1953, stattfindet, hoffe ich, daß dann die Zusammenarbeit der Völker in Europa eine feste politische Form gefunden haben wird, die dann in Zukunft schweren politischen Konflikten innerhalb Europas mit Sicherheit vorzubeugen vermag.» In diesem Zusammenhang wies Herr FREE hin auf das «Bekenntnis des Ingenieurs», das er einen verdienstvollen Beitrag Deutschlands zu der großen geistigen Aufgabe bezeichnete, die Menschen von dem Mißverständnis zu befreien, daß ein unlösbarer Widerspruch zwischen Glauben und Wissen bestehe. Es sei ein Beitrag zum Aufbau einer Weltanschauung, die sowohl Glauben als auch Wissen, sowohl das Materielle als auch das Seelische harmonisch umfasse. Dieses vom Verein Deutscher Ingenieure am 12. Mai 1950 herausgegebene

«Bekenntnis des Ingenieurs»

hat folgenden Wortlaut:

> «Der Ingenieur übe seinen Beruf aus in Ehrfurcht vor den Werten jenseits von Wissen und Erkennen und in Demut vor der Allmacht, die über seinem Erdendasein waltet.
>
> Der Ingenieur stelle seine Berufsarbeit in den Dienst der Menschheit und wahre im Beruf die gleichen Grundsätze der Ehrenhaftigkeit, Gerechtigkeit und Unparteilichkeit, die für alle Menschen Gesetz sind.
>
> Der Ingenieur arbeite in der Achtung vor der Würde des menschlichen Lebens und in der Erfüllung des Dienstes an seinem Nächsten, ohne Unterschied von Herkunft, sozialer Stellung und Weltanschauung.
>
> Der Ingenieur beuge sich nicht denen, die das Recht eines Menschen gering achten und das Wesen der Technik mißbrauchen, er sei ein treuer Mitarbeiter an der menschlichen Gesittung und Kultur.
>
> Der Ingenieur sei immer bestrebt, an sinnvoller Entwicklung der Technik mit seinen Berufskollegen zusammenzuarbeiten; er achte deren Tätigkeit so, wie er für sein eigenes Schaffen gerechte Wertung erwartet.
>
> Der Ingenieur setze die Ehre seines Berufsstandes über wirtschaftlichen Vorteil; er trachte danach, daß sein Beruf in allen Kreisen des Volkes die Achtung und Anerkennung finde, die ihm zukommt.»

NOBEL-Preisträger Prof. Dr. OTTO HAHN ging dann in seinem Vortrag

«Forschung und Technik —
Freiheit und Verantwortlichkeit»

auf das von Herrn FREE angeschnittene Thema näher ein:

«Zwei verlorene Weltkriege sind eine schwere Hypothek. Wir sollten alle daraus lernen. Es kann nicht der Sinn einer Weltordnung sein, das, was in jahrtausendelanger Entwicklung dem Menschen in die Hand gegeben wurde, dazu zu verwenden, den Menschen selbst wieder zu vernichten.» Man höre oft, daß der Wissenschaftler für alle Schrecken des Krieges und der Zerstörung verantwortlich sei, man spreche aber nicht von dem Segen, den Erfindergeist und technischer Fortschritt der Menschheit beschert habe. «Das Ideal des Wissenschaftlers», so erklärte Prof. HAHN, «war immer die geistige Freiheit, das Streben nach Erkenntnis und die Möglichkeit, sie Gleichgesinnten mitzuteilen. Was freie Initiative des Forschers, des Ingenieurs und Technikers vollbracht hat, sehen wir bei dieser Ausstellung für chemisches Apparatewesen; das hier Gezeigte ist eine Frucht zähen optimistischen Aufbauwillens. Möge dieser Optimismus auf uns alle übergreifen und möchten die Länder, denen die Geschicke der Menschheit heute anvertraut sind, nicht die Hoffnung aufgeben, schließlich doch noch zu einer offenen Verständigung zu kommen.» Erst vor wenigen Wochen setzte sich der berühmte Kopenhager Physiker NIELS BOHR in einem offenen Brief an die Vereinigten Nationen für ein Herunterreißen der Barrieren ein, die einem offenen Austausch von Informationen entgegenstehe. «Der Schleier des Mißtrauens, der in früheren Perioden der Geschichte noch tragbar gewesen sein kann», so erklärte NIELS BOHR darin, «wird jetzt zu einer Kriegsdrohung.»

Es begrüßte dann Oberbürgermeister Dr. KOLB der Stadt Frankfurt die Festversammlung. Anschließend sprachen u. a. der hessische Minister ALBERT WAGNER und der Vizepräsident der «Société de Chimie Industrielle», JEAN GERARD, der seit dem Jahre 1930 an jeder Achema mit einer größeren französischen Gruppe von Fachleuten teilgenommen hat; er sprach auch im Namen der ausländischen Abordnungen. Hierauf folgten Ansprachen von Prof. Dr. KARL ZIEGLER, Vorsitzendem der Gesellschaft Deutscher Chemiker, u. a.

In seinem Schlußwort führte Dr. H. BRETSCHNEIDER u. a. aus: «Wer hätte 1945 geglaubt, daß nach einem so furchtbaren Kriege überstaatliche Freundschaften noch am Leben blieben? Wer hätte damals zu hoffen gewagt, daß je eine solche Tagung wieder stattfinden könnte? Forscht man nach dem Grund dieser beiden überwältigenden Erscheinungen, dann findet man bald, daß eine der wesentlichen Ursachen das Vertrauen ist. — Das Vertrauen von Mann zu Mann, das Vertrauen zu Treu und Glauben, das Vertrauen zur guten Leistung! Lassen Sie uns dieses Vertrauen sorgsam pflegen, damit es sich weiterverbreitet und Früchte trägt!»

Auf die fachtechnische Seite der Achema IX kommen wir später zurück.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker, die durch Verschmelzung der Gesellschaft Deutscher Chemiker der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen entstanden ist, hielt ihre Hauptversammlung 1950 parallel zur Achema IX vom 10. bis 15. Juli in Frankfurt a. M. ab. Sie wurde von mehr als 2000 Teilnehmern besucht. An der Festsitzung sprach NOBEL-Preisträger Prof. Dr. PAUL KARRER über «Einige neuere Untersuchungen auf dem Vitamingebiet». Bei diesem Anlaß ehrte die Gesellschaft drei Forscher, nämlich Prof. Dr. HANS MEERWEIN, Marburg, durch Verteilung der EMIL-FISCHER-Gedenkmünze, Dr. ERICH KONRAD, Leverkusen, durch Verleihung der JUSTUS-LIEBIG-Denkmünze, und Prof. Dr. EGON WIBERG, München, dem in Anschluß an die Errichtung einer ALFRED-STOCK-Gedächtnis-Stiftung die ALFRED-STOCK-Denkmünze verliehen wurde.

Le Comité de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques

A la suite de travaux effectués au cours de ces dernières années en ce qui concerne l'étude théorique et expérimentale de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques, des recherches relatives à l'électrochimie et à certaines de ses applications (particulièrement en corrosion) se développent dans différents pays sur des bases nouvelles. De telles recherches permettent d'obtenir, souvent très rapidement, des résultats présentant un intérêt scientifique et technique considérable.

Au cours d'une réunion qui s'est tenue les 28, 29 et 30 mars 1949 à l'Université de Bruxelles, quelques chimistes et électrochimistes anglais, belges, français et hollandais ont créé une nouvelle organisation internationale désignée sous l'appellation de «Comité de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques».

Le but de ce comité est de faciliter et de promouvoir la collaboration internationale en thermodynamique et en cinétique électrochimiques. Les membres du comité accompliront activement des recherches dans ce domaine; ils consentiront à orienter certaines de leurs recherches dans des directions définies lors des réunions du comité. Dans chacun des pays où une collaboration sera assurée, un délégué sera chargé de la coordination des différentes activités dans le cadre du programme du comité.

Le délégué suisse est actuellement: M. le professeur K. HUBER, Berne, Kirchenfeldstraße 36.

Le programme de travail du «Comité» est actuellement le suivant:

1° Préparation d'un «Atlas d'Equilibre Electrochimique».
2° Etude générale du comportement électrochimique des différents métaux et métalloides en présence des solutions aqueuses, et détermination systématique des «courbes de polarisation» des réactions électrochimiques.
3° Applications à l'étude de la corrosion.
4° Applications à l'étude et à l'enseignement de la Chimie Générale et de la Chimie Analytique.
5° Applications à l'étude de phénomènes électrolytiques.

La deuxième réunion du «Comité de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques» se tiendra du 18 au 21 septembre 1950 à Milan et Pallanza (Italie) et sera organisé par M. ROBERTO PIONTELLI, professeur à l'Ecole Polytechnique de Milan. Les demandes de renseignements concernant cette réunion peuvent être adressées à M. PIONTELLI ou au Secrétariat du Comité, Université de Bruxelles, 50, avenue F. D. Roosevelt, à Bruxelles, ou à M. le professeur K. HUBER, Berne, Kirchenfeldstraße 36.

Hochschulnachrichten

Universität Fryburg. Der Senat der Universität Fryburg wählte für eine Amtsdauer von zwei Jahren LOUIS CHARDONNENS, Professor für Chemie seit 1933, zum neuen Rektor.

Ordinariate. Zum Inhaber des gesetzlichen Lehrstuhls für Pharmazie und zum Vorsteher der pharmazeutischen Anstalt der Universität Basel wurde unter gleichzeitiger Ernennung zum ordentlichen Professor Dr. phil. THEODORE POSTERNAK, bisher «Chargé des cours» am chemischen Institut der Universität Lausanne, gewählt.

Der Bundesrat wählte Dr. ETIENNE GRANDJEAN, zurzeit Privatdozent an der Universität Lausanne, als ordentlichen Professor für Hygiene, insbesondere technische und Arbeitshygiene, sowie Arbeitsphysiologie an die ETH.

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

Protokoll der Generalversammlung

Samstag, den 24. Juni 1950

Chemie-Gebäude der ETH, Zürich

Der Vorsitzende, Herr Prof. Dr. H. MOHLER, eröffnet die Versammlung um 9.30 Uhr mit einem kurzen Rückblick auf die vor dreißig Jahren erfolgte Gründung des SChV und führte hiezu folgendes aus:

Nach unseren Statuten wurde am 4. Juli 1920 in Bern unter dem Namen «Schweizerischer Chemiker-Verband» ein Verein im Sinne des schweizerischen Zivilgesetzbuches gegründet. Wir feiern daher in diesem Jahr unser dreißigstes Verbandsjubiläum.

Wie ist nun der Schweizerische Chemiker-Verband zustande gekommen? Im Jahre 1919 kam unser jetziges Ehrenmitglied, Herr Dr. CHARLES SCHWEIZER, nach Bern und stellte unter den amtlichen Chemikern eine große Unzufriedenheit darüber fest, daß sie nicht in die gleichen Besoldungsklassen wie andere Akademiker eingereiht waren. Obschon Herr Dr. SCHWEIZER als Bakteriologe und Serologe wie die Mediziner besoldet wurde, nahm er sich dieser Angelegenheit an und richtete folgende Zuschrift an die Schweizerische Chemiker-Zeitung (*1919*, Nr. 44/45, S. 452):

«*Standesfragen und Bundesverwaltung.* Die Zurücksetzung des Chemikers in der Bundesverwaltung ist schon beinahe sprichwörtlich geworden. Da auch jetzt die Bundesbehörden für die Stellung dieser Beamten immer noch kein Verständnis zeigen, kann man wiederum aus dem neuen Bundesgesetz betr. die Organisation des eidgenössischen Departements des Innern ersehen (Schweiz. Gesetzessammlung 760, 1919).

Nach demselben werden z. B. die Chemiker der Materialprüfungsanstalt in die gleiche Besoldungsklasse eingereiht wie die Kanzlisten I. und II. Klasse, die Gehilfen des Bundesarchivs und der Landesbibliothek, die Hauswarte, Materialverwalter, Maschinisten, Mechaniker, Heizer und Gärtner (!) der Eidgenössischen Technischen Hochschule, die Gehülfen im Versuchsgarten und im Wald der forstlichen Zentralanstalt, die Kanzleiangestellten des Eidgenössischen Oberbauinspektorates, die Oberschreiner der Direktion der Eidgenössischen Bauten und viele andere nicht akademische Beamte.

Dagegen befindet sich eine große Anzahl von Angestellten, die keine akademische Vorbildung besitzen, in höheren Besoldungsklassen, wie z. B. die Buchhalter, Registratoren, Kanzleivorsteher und Techniker. Wenn es sich also auch nur um Technikumschemiker handeln sollte, so wären dieselben wohl zum mindesten auch diesen Berufen gleichzustellen, geschweige denn, wenn es solche mit akademischer Bildung sind. Es ist des weitern auch schwer zu verstehen, aus welchem Grunde Ingenieure, Architekten, Bauinspektoren, Bauführer, und Bautechniker besser besoldet werden als Chemiker. Ähnliche traurige Aussichten für Chemiker finden wir aber nicht nur beim Departement des Innern, sondern auch in der übrigen Bundesverwaltung, und dabei sollte es sich um Lebensstellungen handeln. An diesen Zuständen sind wohl die Chemiker teilweise auch selbst etwas schuld, da sie dieselben so ohne weiteres hinnehmen. Es wäre jetzt an der Zeit, daß sie sich in ihren Vereinigungen auch mit Standesfragen abzugeben beginnen. Beachtenswert ist der Entwurf des Verbandes der Beamten der eidgenössischen Zentralverwaltung, der dem Bundesrat vorschlägt, die Chemiker bei der geplanten Neueinteilung der Besoldungsklassen in die gleiche Kategorie einzureihen wie Juristen, Ärzte und Inhaber anderer gleichwertiger wissenschaftlicher Beamtungen. Es ist dringend zu wünschen, daß diese Eingabe von unseren Behörden gebührend gewürdigt werde.»

Durch diesen Artikel angeregt, berief der Chemiker-Fachverein der Universität Bern auf den 4. März 1920 eine Versammlung ein, zu der er die Chemiker von Bern und Umgebung und einige Fachkollegen aus der übrigen Schweiz einlud. Die Versammlung sollte Mittel und Wege suchen, um dem Mißverhältnis zwischen dem langen, teuren Chemiestudium und dem ungesunden, gefährlichen Beruf einerseits und seinem geringen Ansehen und seiner schlechten Besoldung andererseits abzuhelfen. In dieser Versammlung wurde eine siebengliedrige Kommission (Dr. W. MÜLLER, Präsident, W. MERZ, F. MOSER, Dr. K. SCHWEIZER, E. VAUTIER, E. WEGMÜLLER, Dr. F. ZETZSCHE) zur Vorbereitung der Gründung eines Berufsverbandes analog denjenigen der Ärzte, Juristen und Ingenieure ernannt. Die Kommission versandte an etwa 1100 Chemiker der Schweiz einen Fragebogen, um Aufschluß zu erhalten über Familienstand, Nationalität, Studiengang, Praxis und Besoldungsverhältnisse. Um möglichst viele Antworten zu erzielen, wurde ausdrücklich gestattet, den Fragebogen anonym zurückzusenden. Es kamen zurück 121 anonyme Antworten und 55 mit Unterschrift, total 176 oder 16 % der versandten Fragebogen. Von den eingesandten Antworten stammten

98 oder 56 % von eidgenössischen oder kantonalen Beamten,
78 oder 44 % von Industrie-Chemikern.

Es wurden zwei Gruppen gebildet: Gruppe 1 (Anfänger, d. h. weniger als drei Jahre Praxis), Gruppe 2 (längere Praxis), und folgendes Bild erhalten.

	Gruppe 1		Gruppe 2	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Beamte	4000	7500	6100	7800
Industriechemiker . .	3500	8800	5800	9700

Interessant ist die bei der Auswertung der Fragebogen gemachte Feststellung, daß die Höchstbesoldung von Fr. 9700.— ungefähr derjenigen eines bessern Handarbeiters entspreche.

Auch 127 chemische Firmen wurden begrüßt, wovon aber nur drei antworteten. Ebenso gelangte die Kommission an die Schweizerische Chemische Gesellschaft, an den Schweizerischen Verein analytischer Chemiker und an die Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie mit der Bitte um ihre moralische und eventuell finanzielle Unterstützung. Auch hier erfolgte kein großes Echo.

Dennoch brach sich bei der Studienkommission die Überzeugung Bahn, daß ein chemischer Berufsverband von vielen Chemikern gewünscht werde, und so wurde eine konstituierende Versammlung angesetzt, und zwar auf den 4. Juli 1920 nach Bern als zentralem Ort. Sie wurde von 42 Chemikern aus allen Teilen der Schweiz besucht. Der Schweizerische Verein analytischer Chemiker nahm durch zwei Delegierte teil und schlug vor,

keinen neuen Verband zu gründen und die Wahrung der Standesinteressen dem Verein analytischer Chemiker zu überlassen. Doch wurde dieser Vorschlag mit großem Mehr verworfen, und mit 33 : 7 Stimmen beschloß die Versammlung, sich vollständig unabhängig zu konstituieren und den «Schweizerischen Chemiker-Verband» mit folgendem Ziel zu gründen: Wirtschaftliche Gleichstellung der Chemiker mit den Vertretern der anderen gleichwertigen technischen und wissenschaftlichen Berufsarten. Schaffung einer Stellenvermittlung und eines Auskunftsbüros für Chemiker, Ausbau der Pensions- und Versicherungsverhältnisse, Errichtung einer Rechtsberatungsstelle für Vertragsabschlüsse, Erfinderschutz usw. Ferner wurde in Aussicht genommen, ein eigenes Publikationsorgan herauszugeben oder eine bestehende chemische Zeitschrift zum offiziellen Verbandsorgan zu erklären. Die Eintrittsgebühr wurde auf Fr. 5.—, der Jahresbeitrag auf Fr. 10.— festgelegt. Der Vorstand wurde wie folgt bestellt: Ing.-Chem. H. SALOMON, Zürich, Präsident; Dr. C. VALENCIEN, Genf, Vizepräsident; E. VAUTIER, Bern, Sekretär; Dr. W. MÜLLER, Bern, Kassier; Dr. FRITZ HINDEN, Binningen; W. MERZ, Bern; Ing.-Chem. H. SCHELLENBERG, Personico. Schon ein halbes Jahr nach der Gründung zählte der Verband 160 Mitglieder.

Diese Reminiszenz, die durch in freundlicher Weise von Herrn Dr. SCHWEIZER zur Verfügung gestellte Unterlagen ermöglicht wurde, zeigt, daß wir mit unserem Programm der Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer im Begriffe sind, das zu verwirklichen, was den Gründern unseres Verbandes vorgeschwebt hatte.

Die Einladung zur Generalversammlung wurde am 8. Juni mit der Abrechnung versandt. Sie wurde auch in der am 15. Juni 1950 erschienenen Nr. 6 der Chimia angekündigt. Die statutarischen Bestimmungen für die Einladung der Generalversammlung sind somit erfüllt und die Generalversammlung ist beschlußfähig. Sie gilt hiermit als eröffnet. Namens des Vorstandes heiße ich Sie herzlich willkommen. Es sind 65 Mitglieder anwesend.

Nach diesen Ausführungen des Vorsitzenden schreitet die Versammlung zur Behandlung der Traktanden.

1. Protokoll der Generalversammlung 1949

Das in der Chimia publizierte Protokoll wird von der Versammlung ohne Einwendung genehmigt.

2. Bericht des Präsidenten

Der in der Chimia publizierte Bericht wurde vom Vorsitzenden dahin berichtigt, daß der Vorstand im Jahre 1949 nicht eine, sondern zwei Sitzungen abgehalten hat. Der Bericht wird von der Versammlung genehmigt.

3. Bericht der Geschäftsstelle und der Stellenvermittlung

Beide in der Chimia publizierten Berichte werden von der Versammlung genehmigt.

4. Chimia

Der gleichfalls in der Chimia publizierte Bericht des Präsidenten für das Jahr 1949 ist von der Redaktionskommission genehmigt worden und wird von der Versammlung diskussionslos genehmigt.

5. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren

Die zusammen mit der Einladung zur Generalversammlung den Mitgliedern mitgeteilte Jahresrechnung 1949 wird nach Verlesung des Berichtes der Rechnungsrevisoren durch Herrn BARFUSS von der Versammlung diskussionslos genehmigt.

6. Budget und Jahresbeitrag

Der Kassier, Herr W. R. BURRI, gibt einen Überblick über das provisorische Budget 1950. Der Vorsitzende bemerkt dazu, daß auch dieses Jahr wieder der größte Teil der Mitgliederbeiträge durch die Chimia beansprucht wird, so daß für die übrigen Aufgaben des Verbandes nicht genügend Mittel verbleiben. Dazu kommt, daß die Zuwendungen aus der Industrie für die Chimia letztes Jahr für die Betriebsrechnung der Zeitschrift verwendet werden mußten, während es der Wunsch der Verbandsleitung ist, diese Mittel zur Äufnung des Zeitungsfonds zu verwenden. Der Vorstand beantragt daher der Generalversammlung, die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1951 wie folgt festzusetzen:

Einzelmitglieder	Fr. 20.—,
Studentenmitglieder	Fr. 12.—,
Firmenmitglieder	Fr. 100.—.

Diesem Antrage stimmte die Versammlung einstimmig zu.

7. Statutenrevision

Der Vorsitzende erklärt einleitend, daß der Vorstand bei der Ausarbeitung des jetzt vorliegenden Entwurfes für die Schaffung der Schweizerischen Chemiker-Kammer zur Auffassung gelangt ist, der Entwurf sollte nicht auf einem Mehrheitsbeschluß des Vorstandes beruhen, sondern auf gemeinsamer Basis einhellig gefunden werden, bevor er den zwei Kommissionen unterbreitet werden könne, zu deren Einsetzung die letzte Generalversammlung den Vorstand ermächtigt hatte. Aus diesem Grunde zogen sich die Beratungen im Vorstand länger dahin, als ursprünglich angenommen wurde. Der heutige Vorschlag stellt eine Verständigungslösung dar, welcher der Vorstand einstimmig zugestimmt hat. Auf Grund dieses Vorschlages hielt der Vorstand die Einsetzung weiterer, vorberatender Kommissionen nicht mehr für notwendig, sondern war der Meinung, daß die heutige Generalversammlung bereits dazu Stellung nehmen könne. In bezug auf die Zusammenarbeit von Hochschulchemikern und Technikumschemikern in der Schweizerischen Chemiker-Kammer betont der Vorsitzende die Notwendigkeit und Bedeutung eines guten Vertrauensverhältnisses, an dessen Zustandekommen er im übrigen nicht zweifelt.

Der Vorsitzende teilt sodann mit, daß gegen den in der Chimia vom 15. Mai 1950 publizierten Entwurf als solchen keine Einwendungen erfolgt sind. Dagegen liegen aus dem Mitgliederkreise zwei Abänderungsanträge der Herren Dr. KAHNT und BARFUSS, beide aus Basel, vor, welche im Wortlaut an der Wandtafel wiedergegeben sind. Die Versammlung ist stillschweigend damit einverstanden, daß zunächst diese Abänderungsanträge behandelt werden.

In Übereinstimmung mit dem ersten Antrag von Herrn Dr. KAHNT beantragt der Vorstand der Versammlung, Art. 7 des Statutenentwurfes durch einen neuen Absatz 2 mit folgendem Wortlaut zu ergänzen:

«Als Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer sind nur Schweizerbürger wählbar.»

Diesem Antrage stimmt die Versammlung einstimmig zu.

Der weitere Antrag von Herrn Dr. KAHNT, wonach Art. 7 Abs. 3 wie folgt neu zu formulieren wäre:

«Als Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer sind nur Mitglieder des Verbandes wählbar. Erscheint die Mitarbeit von Nichtmitgliedern wünschenswert, so sind diese als Berater oder Experten zusätzlich hinzuzuziehen. Solche ‚Nichtmitglieder' mit nur beratender Stimme, werden von der Kammer gewählt.»

wird nach Verlesung von zwei diesen Antrag begründenden Schreiben von Herrn Dr. KAHNT nach kurzer Diskussion mehrheitlich verworfen.

Dagegen wird ein Antrag von Herrn Dr. FERRERO, es sei Art. 7 des Entwurfes durch einen Absatz 4 mit folgendem Wortlaut zu ergänzen:

«Die Mehrheit der Schweizerischen Chemiker-Kammer muß aus Mitgliedern des SChV bestehen.»

einstimmig angenommen.

Der Antrag BARFUSS bezweckt eine Ergänzung von Art. 8 Abs. 1 des Entwurfes, so daß dieser Absatz folgenden Wortlaut erhielte (Ergänzung hervorgehoben):

«Die Schweizerische Chemiker-Kammer ist zur Behandlung besonders wichtiger Berufs- und Standesfragen der schweizerischen Chemikerschaft zuständig, die ihr vom Vorstand des SChV *oder von einer ihrer Standeskommissionen* zur Prüfung, Antragstellung oder Beschlußfassung überwiesen werden.»

Der Vorsitzende teilt hierzu mit, daß der Vorstand trotz einiger anfänglicher Bedenken in seiner Sitzung vom 23. Juni 1950 mehrheitlich beschlossen hat, der Generalversammlung die Annahme dieses Abänderungsantrages zu empfehlen.

Herr BARFUSS begründet seinen Antrag noch mündlich und gibt der Überzeugung Ausdruck, daß trotz des beantragten Zusatzes Kompetenzkonflikte zwischen Vorstand und Kammer nicht zu befürchten sind.

Nach kurzer Diskussion, an der sich die Herren Dr. FERRERO, TANNER, EDINGER und Dr. SCHWEIZER beteiligen, stimmt die Versammlung dem Antrag BARFUSS einstimmig zu.

Auf eine von Herrn EDINGER aufgeworfene Frage hin erklärt der Vorsitzende, daß die Titelfrage, soweit sie Hochschulchemiker und Technikumschemiker betrifft, zurzeit für den SChV kein Problem darstellt. Der Vorsitzende wird in dieser Auffassung durch ein Votum von alt Präsident Dr. SCHWEIZER unterstützt, welcher sich auf eine seinerzeitige Besprechung mit Schulratspräsident Prof. Dr. ROHN bezieht.

Schließlich wird noch ein Antrag des Vorstandes, Art. 7 Abs. 2 des Entwurfes so zu ergänzen, daß er wie folgt lautet (Ergänzung hervorgehoben):

«Die Studenten- *und Firmen*mitglieder fallen für die Berechnung der Mitgliederzahl der beiden Standeskommissionen nicht in Betracht.»

ebenfalls einmütig angenommen.

Weitere Abänderungsvorschläge liegen nicht vor und werden auch in der Versammlung nicht vorgebracht.

Auf Vorschlag des Vorsitzenden wird nun über die gesamte Statutenrevision einschließlich der vorgängig bereinigten Abänderungsanträge *in globo* abgestimmt, und diese werden einstimmig angenommen.

8. Wahlen

a) Vorstand:

Der Vorsitzende weist darauf hin, daß gemäß Art. 6 lit. c der soeben revidierten Statuten zunächst die Zahl der Beisitzer durch die Generalversammlung zu bestimmen ist. Auf Antrag des Vorstandes beschließt die Versammlung, die Zahl der Beisitzer für die neue Amtsperiode des Vorstandes auf drei festzusetzen.

Im weiteren teilt der Vorsitzende mit, daß die Herren Dr. LANZ, Dr. MOSER und R. MEIER den Rücktritt aus dem Vorstand erklärt haben. Die anderen bisherigen Vorstandsmitglieder stellen sich für eine Wiederwahl zur Verfügung. Als neue Mitglieder des Vorstandes werden die Herren alt Präsident Dr. CH. SCHWEIZER, Gersau, Dr. E. ZIEGLER, Kemptthal, und FR. BARFUSS, Basel, vorgeschlagen. Weitere Vorschläge werden aus der Versammlung nicht gemacht. Die Versammlung verzichtet auf geheime Abstimmung. Es werden nunmehr einstimmig die Herren Prof. Dr. H. MOHLER, Zürich, als Präsident; sowie *in globo* Dr. A. FERRERO, Genf; W. R. BURRI, dipl. Chemiker, Luzern; Dr. M. LÜTHI, Burgdorf; Dr. CH. SCHWEIZER, Gersau; Dr. E. ZIEGLER, Kemptthal; und FR. BARFUSS, dipl. Chemiker, Basel, als Mitglieder des Vorstandes gewählt.

b) Acht Mitglieder der Standeskommissionen der Schweizerischen Chemiker-Kammer:

Es werden von der Versammlung einstimmig gewählt:

1. *als Mitglieder der Standeskommission für Hochschulchemiker:* Prof. Dr. RUDOLF SIGNER, Gümligen; Vize-Direktor Dr. KARL FREY, Binningen, Vizepräsident des Vereins ehemaliger Chemiestudierender an der ETH Zürich; Dr. RAYMOND GUNST, Basel, Präsident der Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der Universität Basel; Dr. EDWIN ZIEGLER, Technischer Direktor, Kemptthal;

2. *als Mitglieder der Standeskommission für Technikumschemiker:* PAUL BÜHLER, dipl. Chemiker TB, Thun; WERNER EDINGER, dipl. Chemiker TW, Aarau; ED. HAFNER, dipl. Chemiker TB, Attisholz; AUGUST SCHWEIZER, dipl. Chemiker TW, Muttenz.

Auf Antrag von Herrn Dr. KAISER teilt der Vorsitzende mit, daß die Mehrheit der soeben gewählten Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer zusammen mit den Delegierten des Vorstandes sich aus Mitgliedern des SChV zusammensetzt. Auch die welschen Kollegen sind vertreten, da der Vorstand beabsichtigt, Herrn Dr. FERRERO in die Standeskommission für Hochschulchemiker abzuordnen.

c) Rechnungsrevisoren:

Als Rechnungsrevisoren werden gewählt die Herren Dr. E. JAAG, Biel, und E. STILLI, Basel.

Damit sind die Wahlgeschäfte beendet. Der Vorsitzende begrüßt und beglückwünscht die neugewählten Mitglieder des Vorstandes sowie der Schweizerischen Chemiker-Kammer und gibt der Hoffnung auf eine ersprießliche Zusammenarbeit Ausdruck.

9. Bericht über die Umfrage

Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, Leiter der Geschäftsstelle, referiert über den Stand der Umfrage bzw. deren Auswertung. Aus der Umfrage haben sich überaus wertvolle Unterlagen für die Bearbeitung wichtiger Berufs- und Standesprobleme durch den Vorstand und die Schweizerische Chemiker-Kammer ergeben. Der Referent streift einige dieser Probleme und macht sodann nähere Angaben über ein vom Vorstand bereits gutgeheißenes sowie über ein weiteres, noch in Bearbeitung befindliches Projekt auf dem Gebiet des Versicherungsschutzes für die Mitglieder des SChV.

10. Verschiedenes

Der Vorsitzende gibt bekannt, daß für den Oktober 1950 in Zürich ein Kurs für Potentiometrie vorgesehen ist.

Rechtsanwalt DÜNKELBERG teilt mit, daß der Vorstand beschlossen hat, der Versammlung die Frage vorzulegen, ob die Mitglieder die Abhaltung der Generalversammlung an einem Sonntage vorziehen würden, weil sie möglicherweise aus beruflichen Gründen an einem Samstag vielfach nicht abkömmlich sind. Auf Antrag von alt Präsident Dr. SCHWEIZER wird beschlossen, diese Frage in der Chimia zur Diskussion zu stellen.

Damit ist — 11.35 Uhr — der geschäftliche Teil der Versammlung geschlossen.

Anschließend folgt ein mit großem Interesse und lebhaftem Beifall aufgenommener Vortrag von Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID, ETH, Zürich: «Über alte und moderne Pigmente», der vom Vorsitzenden herzlich verdankt wird.

Um 13 Uhr versammeln sich etwa vierzig Mitglieder zu einem gemeinsamen Bankett im Kongreßhaus Zürich, an welchem Vizepräsident Dr. FERRERO in einer Ansprache seiner Freude über den Verlauf der Tagung und insbesondere über die von ihm seit sieben Jahren angestrebte Gründung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer Ausdruck gibt.

Eine gemeinsame Seefahrt auf dem Zürichsee beschließt die Tagung.

Der Protokollführer:
E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Aluminium-Industrie AG. Lausanne, Lausanne-Gare, Postfach 479
Forster Ernst Otto Dr., Murtenstr. 31, Bern
Herzog Hans, cand. chem., Morgartenstr. 19, Luzern
Lonza Elektrizitätswerke & Chemische Fabriken AG., Aeschenvorstadt 72, Basel

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 20. April 1950

J. EGGERT, *Neue Ergebnisse der Photographie*

Die photographische Platte hat in Wissenschaft und Technik eine ähnliche Verwendung gefunden wie die Verstärkerröhre, auf Grund der Tatsache, daß die primäre Wirkung auf die photographische Schicht durch die nachfolgende Entwicklung um das Millionen- bis Milliardenfache und zuweilen noch mehr verstärkt werden kann.

In jedem Fall unterscheiden wir Primär- und Sekundärvorgänge bei der Belichtung. Betrachten wir unsensibilisiertes Silberbromid, so ist für eine Strahlung von 4000 Å das Br^- im Kristallgitter der Empfänger

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e.$$

Damit ist der Primärvorgang beendigt, das weitere Schicksal des Elektrons entscheidet über die anschließenden Sekundärvorgänge. Bei reinen Silberbromid-Einkristallen kehrt das Elektron an seinen Ausgangsort zurück. Solche Systeme sind lichtunempfindlich. Sind dagegen Störstellen irgendwelcher Art vorhanden, so kann ein latentes Bild entstehen, oder es kann bei tiefer Temperatur Fluoreszenz auftreten, Vorgänge, die MEIDINGER studiert hat.

Ein schönes Analogiebeispiel hierzu fand S. O. STOOKEY. Er stellte in der Corning Glass Corporation einen Glasfluß in reduzierender Schmelze her, welcher gleichzeitig Ce^{+++}- und Au^+-Ionen enthielt. Das im Ultraviolett absorbierende Ce^{+++} übernimmt bei der Exposition mit entsprechender Strahlung die Rolle, welche vorhin das Br^- spielte

$$Ce^{+++} + h\nu \rightarrow Ce^{++++} + e.$$

Die den Absorptionsstellen benachbarten Au^+-Ionen wirken als Elektronenfallen

$$e + Au^+ \rightarrow Au.$$

Es entstehen Goldatome, welche zunächst unsichtbar sind. Erwärmt man das belichtete Glas, so können die Goldatome durch Koagulation zu größeren Aggregaten zusammentreten, so daß ein purpurfarbiges Bild sichtbar wird.

Komplizierter liegen die Dinge bei der chemischen Entwicklung. Beim SCHWARZSCHILD-Effekt hat die gleiche Lichtmenge, also die gleiche Anzahl absorbierter Lichtquanten, eine ganz verschiedene photographische Wirkung, je nachdem, ob man bei hoher Lichtintensität kurz, oder bei geringer Lichtintensität entsprechend länger belichtet. Im ersten Fall bilden sich viele kleine, im zweiten Fall wenige große Entwicklungskeime, welche zwar gleichviel durch die Belichtung entstandenes zusätzliches Silber enthalten, sich aber bei der nachfolgenden Entwicklung ganz verschieden verhalten.

Man hat diese Vorstellung auf verschiedene Weise experimentell stützen können. Der englische Kodakkreis — BERG, BURTON, STEVENS — bediente sich zweier aufeinanderfolgender Belichtungen, von welchen jede für sich genommen ein «subimage», aber noch keinen Entwicklungskeim zu bilden imstande war. Fräulein G. KORNFELD (Kodak, Rochester N. Y.) nahm in Bestätigung früherer Versuche von LESCINSKI den HERSCHEL-Effekt zu Hilfe. Bestrahlt man eine belichtete Schicht mit an sich inaktivem rotem oder infrarotem Licht, so ergibt dies nach erfolgter Entwicklung eine Abnahme des photographischen Effektes, welche auf einer Dispersion des Keimsilbers und nicht, wie man ursprünglich annahm, einer Verminderung des Keimsilbers beruht. Die Keime werden in kleinere aufgespalten, und daraus resultiert eine geringere Entwickelbarkeit. G. KORNFELD beobachtete nun, daß bei gleicher Nachbelichtung der HERSCHEL-Effekt um so schwächer wird, je schwächer die Vorbelichtung war. Größere Keime lassen sich also durch die Nachbelichtung schwerer dispergieren als kleinere. Ferner beobachtete sie, das der HERSCHEL-Effekt wesentlich stärker war, wenn die Nachbelichtung mit Rot oder Infrarot unmittelbar auf die Vorbelichtung folgte, als wenn man dazwischen einige Wochen verstreichen läßt. Das bedeutet, daß nach der ersten Belichtung eine nachträgliche Koagulation des latenten Bildes erfolgt, welche die Dispersion des Keimsilbers ebenso erschwert, wie wenn die Keime durch schwache langandauernde Belichtung entstanden wären.

Über die Verteilung der Keime auf der Oberfläche und im Inneren der Körner liegen Versuche der Lütticher Physikergruppe um HAUTOT vor, über welche wir bereits aus Anlaß der photographischen Konferenz in Zürich berichtet haben (Chimia **3**, 192 [1949]: A. HAUTOT und H. SAUVENIER, Transformation de l'image latente interne en image superficielle). Sie ätzten das oberflächliche latente Bild mit Oxydationsmitteln weg und beobachteten dessen Neubildung nach einer Nachbelichtung mit rotem Licht, welche normalerweise einen HERSCHEL-Effekt liefern würde. Durch diese Umkehr des HERSCHEL-Effektes ist die Existenz von Innenkeimen erwiesen.

Andererseits ist es gelungen, photographische Schichten herzustellen, bei welchen die Vorkeime der Reifung und dementsprechend auch die Belichtungskeime vorwiegend im Innern der Körner entstehen. Solche Schichten liefern bei normaler Belichtung und Entwicklung nur eine ganz unbedeutende Schwärzung. Setzt man aber dem Entwick-

ler Fixiernatron zu, so entsteht ein normal geschwärztes und abgestuftes Bild, weil die Körner durch das Fixiernatron langsam aufgelöst werden, und auf diese Weise die ursprünglichen Innenkeime an die Kornoberfläche gelangen.

Die Existenz von Innenkeimen läßt sich auch auf andere Weise nachweisen. Man unterbricht die Entwicklung einer belichteten Schicht (mit normalem Entwickler) nach einer Minute; dann belichtet man die Schicht im ganzen mit weißem Licht und setzt die Entwicklung fort. Das Ergebnis ist ein starker SABATTIER-Effekt, d. h. die Schicht erscheint als Positiv, weil die ursprünglich wenig oder gar nicht belichteten Stellen durch die Entwicklersubstanz oberflächliche Elektronenfallen bekommen haben, so daß die zweite Belichtung daran Keime aufbauen kann, während die bereits anentwickelten Körner blockiert sind, so daß die zweite Lichtwirkung nicht mehr zusätzlich in Erscheinung treten kann.

Erwähnung verdienen Versuche von STASIW und TELTOW. Statt eine photographische Schicht wie üblich durch Fällung herzustellen, schmolzen diese Autoren AgBr mit einem Zusatz von wenigen Prozent AgJ und ein Hundertstelpromille Ag_2S bei 430 °C, zerstäubten diese Schmelze durch einen Gasstrom, bestehend aus 95 % Stickstoff und 5 % Sauerstoff, trennten die feinsten Teilchen ab, und peptisierten diese in Gelatinelösung. Die so erhaltene Schicht zeigte ein praktisch normales Verhalten und in den günstigsten Fällen hohe Lichtempfindlichkeit.

Andere Arbeiten hatten das Studium der Gelatine zum Ziel. So ist es AMMANN gelungen, einen rasch arbeitenden Test für die Klassifizierung der verschiedenen Arten photographischer Gelatinen auszuarbeiten (über diese Arbeit haben wir in der Chimia 3, 190 [1949] referiert).

Das größte Interesse gilt jedoch dem Einfluß, den Art, Form und Größe der Entwicklungskeime auf die nachfolgende Entwicklung haben, denn diese Teilchen spielen bei dem Reduktionsvorgang die wichtige Rolle des Katalysators, durch welchen sich die belichteten Stellen von den unbelichteten unterscheiden. Am einfachsten scheinen die Verhältnisse bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren zu liegen, bei welcher die Keime bloßgelegt sind und als Kristallisationskeime für Lösungsgemische dienen, die an reduziertem Silber übersättigt sind. ARENS und EGGERT konnten zeigen, daß die Menge des an den Kernen abgeschiedenen Silbers lediglich von der Anzahl der Keime abhängt und nicht von ihrer Form und Verteilung im ursprünglichen Bromsilberkorn.

Im zweiten Teil seines Vortrages führte EGGERT verschiedene technische Neuheiten vor: Von dem lichtempfindlichen Glas der Corning Glass Corporation war schon die Rede, dazu kommt eine zweite Sorte, welche statt eines Goldpurpurbildes eine opake Ausscheidung ergibt und welche zur Ausstattung von blendungsfreien Leuchten verwendet wird. Die Vektograph-Bilder der Polaroid-Corporation sind stereoskopische Aufnahmen auf Aluminiumunterlage, die beiden Teilbilder erscheinen in polarisiertem Licht. Wenn der Beobachter mit der zugehörigen «Pola»-Brille ausgerüstet ist, entsteht der bekannte stereoskopische Effekt. Papierkopien von Farbenphotographien nach den Negativ-Positiv-Verfahren wurden nach verschiedenen Verfahren erhalten von Agfa (Wolfen), Agfa (Leverkusen), Ansco (New York), Kodak (Rochester), Tellko (Fribourg), letzteres Verfahren ist zurzeit noch im Versuchsstadium. Ferner stellte die Ansco Farbpositive nach einem Umkehrverfahren her, unter Verwendung eines Satzes von einem opaken und zwei durchsichtigen Filmen, so daß ebenfalls ein Aufsichtsbild entsteht. Als wichtige Neuerung wird aus Amerika berichtet, daß es gelungen ist, das Röntgenschirmbild durch einen Bildwandler um ein Mehrfaches zu verstärken, womit eine Verdeutlichung der visuellen Beobachtung und auch der Röntgenphotographie zu erwarten ist.

Schon seit etlichen Jahren arbeitet man an mehreren Orten an der Ausbildung der «Diffusionsmethode». Überschichtet man eine normal belichtete Schicht mit einem Entwickler, welcher Thiosulfat enthält, so tritt an den belichteten Stellen Reduktion, an den nicht oder wenig belichteten Stellen dagegen Lösung des Silberbromids ein. An diesen Stellen enthält also die Lösung sowohl Reduktionsmittel als auch gelöstes Silber. Letzteres kann sich aber nur als Silber abscheiden, wenn Keime vorhanden sind. Bringt man nun eine Papierschicht, welche an ihrer Oberfläche Keime von kolloidem Silber trägt, mit jenem System in Kontakt, so findet die Silberausscheidung sehr rasch statt und man erhält auf dem aufgepreßten Papier ein Positiv. Das Verfahren wurde von der Agfa und von Gevaert für Materialien verwendet, welche für Papiervergrößerungen nach Farbtransparenten, für Photokopien und Reflexkopien, Konturenzeichnungen usw. dienen. Eine besonders eindrucksvolle Anwendung erhielt das gleiche Prinzip in der vor kurzem auf dem Markt erschienenen amerikanischen Polaroid-Land-Camera, in welcher der Prozeß ganz automatisch abläuft, so daß man eine Minute nach der Belichtung dem Apparat das fertige Positiv entnehmen kann. Der Apparat enthält den Negativfilm, das Kopierpapier und außerdem eine Anzahl kleiner Zinntuben, deren jede genau den Entwickler für je eine Aufnahme enthält. Die Aufnahme erfolgt normal, dann wird das Kopierpapier auf das Negativ gepreßt und zwischen beide der Inhalt einer der Entwicklertuben. Es ist so wenig Flüssigkeit, daß das Papier kaum davon naß wird. Nach einer Minute kann man das fertige Positiv aus dem Apparat nehmen, gleichzeitig mit dem Negativ der vorhergehenden Aufnahme.

Ein anderes in Amerika ausgearbeitetes Schnellverfahren ist die «Xerography». Eine Metallplatte ist mit einem geeigneten Isolator überzogen, auf welchem durch Sprühentladung eine elektrische Doppelschicht erzeugt werden kann. Wird dieses System belichtet, so wird der Isolator leitend, die Doppelschicht gleicht sich aus, und nur an den unbelichteten Stellen bleibt die Ladung erhalten. Man überstäubt nur die Oberfläche mit entgegengesetzt aufgeladenem gefärbtem Harzstaub. Dieser bleibt an den geladenen Stellen haften und kann von der Metallplatte auf eine entgegengesetzt geladene Papierschicht übertragen werden, auf welcher sie schließlich durch kurzes Erwärmen fixiert wird. Endergebnis ist ein seitenrichtiges Positiv des aufgenommenen Originals.

Die große Überraschung brachte der dritte, experimentelle Teil des Vortrages.

Während bei allen photographischen Verfahren im Primärvorgang die Quantenausbeute durchwegs annähernd 1 ist, d. h. pro Lichtquant nur ein Silberion entladen wird, ist bei der Salzsäurebildung aus Chlorknallgas die Quantenausbeute sehr viel höher, da hier eine Kettenreaktion durch das Licht ausgelöst wird. Wäre bei photographischen Prozessen etwas Ähnliches möglich, so ließe sich die Entwicklung abkürzen oder sogar entbehrlich machen. Bis jetzt ist es aber nicht gelungen, ein «Chlorknallgas in fester Form» zu finden, bei welchem eine kleine Lichtmenge genügt, um das ganze System explosionsartig zur Reaktion zu bringen.

Es wurde nun gefunden, daß es bei einigen als höchst sensibel bekannten Substanzen, nämlich bei Jodstickstoff NH_3NJ_3 und beim BERTHOLLETschen Knallsilber möglich ist, durch eine äußerst intensive Belichtung mittels des Buckley-Speed-Lite-Gerätes Modell T2 aus etwa 50 cm Entfernung die Detonation auszulösen. Näher untersucht

wurde darauf der Jodstickstoff. Als nicht zündbar erwiesen sich Silberazid, Silberoxalat und Silberacetylid, nach den bisherigen Ergebnissen auch Knallgold, bei welchem jedoch der Vortragende den Vorbehalt machte, es habe möglicherweise nicht in genügend empfindlicher Form vorgelegen. Für die weitere Untersuchung fiel die Wahl auf den Jodstickstoff, weil dessen thermochemisches Verhalten vor etwa zehn Jahren im Laboratorium von Bristol eingehend studiert worden ist. Um zunächst dem Einwand zu begegnen, die Zündung erfolge durch lokale Erhitzung auf die Zündtemperatur (55 °C), wurden einige Zündversuche bei niedriger Temperatur bis herab zu — 78 °C angestellt. Ferner wurde der zeitliche Verlauf der Reaktion durch eine Zeitlupenaufnahme (Zeiß-Ikon, 2340 Bilder pro Sekunde) festgelegt. Später gelangen auch Photographien mit stehendem Bilde. Die spektrale Empfindlichkeit des Jodstickstoffes erstreckt sich über das ganze sichtbare Spektralgebiet vom Blau bis zum längstwelligen Rot, jedoch nicht ins Ultraviolett und Infrarot, wenigstens nicht so weit die Strahlung der verwendeten Lichtquelle Energie in diesem Bereiche enthält. Messungen der Quantenempfindlichkeit des Jodstickstoffes sind zurzeit noch nicht abgeschlossen.

Als Kuriosität wurde zum Schluß noch eine photographische Kopie auf Jodstickstoffpapier gezeigt, welche durch sehr intensives Belichten unter einem Diapositiv bzw. einer geschnittenen Schablone erhalten worden war. Es entsteht auf diese Weise wieder ein Positiv, da das schwarzbraune Jodstickstoffpapier an den belichteten Stellen zerstört wird, und zwar langsam bei normaler, explosionsartig bei Blitzbelichtung. Für langsame Zersetzung ist die Empfindlichkeit des Papiers nur wenig größer als bei dem handelsüblichen Diazokopierpapier, für die rasche Zersetzung erheblich größer. Das so erhaltene Bild wird durch Umsetzung nachträglich in ein Silberbild verwandelt, da sich Jodstickstoff schnell zersetzt.

E. Herzog

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 3. Mai 1950

H. E. Fierz-David, *Beziehungen zwischen den anorganischen und organischen künstlichen Farbstoffen*

Es ging nicht um Konstitutionsvergleiche, sondern um eine wirtschaftliche Verkoppelung, welche sich in den letzten zehn oder zwanzig Jahren zwischen der Massenproduktion der wichtigsten anorganischen Pigmente und der Fabrikation der Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie ergeben hat.

Vor etwa zweieinhalb Jahren wurde auf Befehl der Besatzungsmacht der Betrieb des stillgelegten ehemaligen I.G.-Werkes Weiler-ter-Meer im vollen Umfang wiederaufgenommen. Dabei ging es nicht um die Anilinfarben, sondern um den bei der Reduktion von Nitrobenzol usw. mit Eisen und Salzsäure anfallenden Eisenschlamm, welcher nach Patenten der ehemaligen I. G. in besonders feiner Verteilung gewonnen und für die Herstellung von Eisenoxydpigmenten verwendet wurde. Der Eisenschlamm ist tiefschwarz; durch thermische Behandlung kann daraus Dunkelrot (Englischrot), Braun und Gelb gewonnen werden. Diese sehr beständigen Eisenoxydpigmente aber wurden zum Anstrich von Lokomotiven und Eisenbahnwagen für den Wiederaufbau dringend gebraucht. Um sie wirtschaftlich herzustellen, war es notwendig, den ganzen Betrieb wieder in Gang zu setzen und auch das anfallende Anilin weiterzuverarbeiten.

In ähnlicher Weise ist die Herstellung der Zinkfarben, Zinkweiß und Lithopon von der Benzidinfabrikation durch alkalische Zinkstaubreduktion von Nitrobenzol und anschließender Umlagerung des primär gebildeten Hydrazobenzoles verknüpft. Überdies wird aus den Verunreinigungen des Zinkstaubes auch noch Tallochlorid gewonnen, welches ein Mäusegift ist.

Eine dritte derartige Querverbindung besteht zwischen der Herstellung der Chromoxydpigmente und der Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon mittels Chromsäure.

Im zweiten Teil seines Vortrages gab Prof. Fierz dann eine Übersicht über eine Reihe von für die Kunstmalerei verwendeten Pigmenten, die mit Ausnahme von Krapplack und Cochenillekarmin fast ausschließlich anorganischer Natur sind. Den Anstoß zu dieser Studie gab die Beobachtung, daß das in der Literatur als Kobaltoxydulstannat angeführte Coelin oder Coeruleum überhaupt kein Zinn enthält, dagegen Aluminium und Chrom. Es gelang, das Handelsprodukt durch Mischen von Kobaltaluminat und Chromoxydhydratgrün in jeder Beziehung zu imitieren.

Neu sind Kobaltborat, ein lebhaftes Violett, welches bislang in der Reihe der anorganischen Pigmente fehlte, sowie Nickelborat, ein Gelbgrün.

Schließlich wurde der Einbau von Permanganat in das Kristallgitter von Bariumsulfat erwähnt, bei welchem das Permanganat seine Reaktionsfähigkeit weitgehend einbüßt.

E. Herzog

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 16. Mai 1950

A. Chwala (Wien), *Neuere Erkenntnisse über Seifen und seifenartige Stoffe*

Chwala berichtet über Versuche, die an höchstgereinigten kapillaraktiven Produkten, d. h. an verschiedenen Anion- und Kationseifen, sowie ioneninaktiven seifenartigen Stoffen (Aktivgehalt 99 % und mehr) gemacht wurden, um quantitative Anhaltspunkte für die Festigkeit von adsorbierten Bedeckungs- und Umhüllungshäutchen besagter Substanzen an Grenzflächen (Fasern, Schmutzteilchen) zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde die Viskosität (Pseudoviskosität, Konsistenz) bei 20 °C, 50 °C und 80 °C von reinen Seifen und seifenartigen Körpern im wasserfreien Zustand, sowie von hochkonzentrierten Gelen mit 90 % bzw. 80 % Aktivgehalt mit dem Höpler-Konsistometer gemessen. Die hierzu verwendeten Produkte waren folgende: Natriumlaurat, Natriumpalmitat, Natriumstearat, Natriumoleat, Natriumdodecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumoctadecylsulfat, Natriumoctadecenylsulfat, Natriumlauroyläthanolamidsulfat, Natriumpalmitoyläthanolamidsulfat, Natriumstearoyläthanolamidsulfat, Natriumdodecylsulfonat, Natriumhexadecylsulfonat, Natriumoctadecylsulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumhexadecylbenzolsulfonat, Natriumoctadecylbenzolsulfonat, Dodecyltrimethylammoniumbromid, Hexadecyltrimethylammoniumbromid, Octadecyltrimethylammoniumbromid, Polyäthoxydodecanol, Polyäthoxyhexadecanol, Polyäthoxyoctadecanol, Polyätoxyactadecenol.

Vergleicht man die untersuchten Anionseifen untereinander — wobei stets solche mit gleichem Alkylrest zusammengefaßt werden — so ergibt sich, daß die gemessenen Vikositätswerte bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 10^9—10^{11} cp schwanken. Bei mittlerer und vor allem höherer Temperatur wurden bedeutend niederere Werte gefunden.

Die gewöhnlichen Seifen weisen vergleichsweise bei höherer Temperatur die höchsten Viskositätswerte auf. Dies gilt unabhängig von der Länge und der Art des Alkylrestes und tritt besonders bei Temperaturen auf, die sich der Kochhitze nähern. Unter den Bedingungen der Weiß-

wäsche haben somit die Adsorptionshäutchen aus den Alkalisalzen höhermolekularer Fettsäuren die größte Festigkeit.

Von den synthetischen Anionseifen kommen hinsichtlich des Viskositätsverhaltens — insbesonders bei höherer Temperatur — die Fettalkoholsulfonate (Alkylsulfonate) noch am ehesten den gewöhnlichen Seifen nahe, obwohl ein merklicher Abstand besteht.

Die übrigen synthetischen Anionseifen zeigen bei 20 °C im wasserfreien Zutand keine besondere Differenzierung. Im wasserhaltigen Zutand sinken ihre Viskositätswerte mit zunehmender Schubspannung oft rasch ab. Bei 50 °C und 80 °C verwischen sich allfällige Unterschiede. Die dabei erhaltenen Viskositätswerte sind klein.

Von allen untersuchten kapillaraktiven Stoffen haben unter den Bedingungen der Weißwäsche die gewöhnlichen Seifen weitaus die festeste Adsorptionshülle an Schmutzteilchen und Faseroberflächen. Alle anderen seifenartigen Stoffe sind in diesem Belange der Seife stark unterlegen. Der Zusatz relativ großer Mengen von celluloseglykolsaurem Natrium erlaubt allerdings auch bei den zu salzartigen Anionseifen eine beträchtliche Viskositätssteigerung und damit auch größere Stabilität der Adsorptionshüllen. E. JAAG

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.66... *Delanium, die neue Kohlenstoffform.* Times Rev. Ind. **4**, Nr. 39, 25 (April 1950). — Während man beim bisherigen Behandeln von Koks- oder Kohlenpulver mit einem Bindemittel, wie Pech, und anschließendem Wiederverkohlen keinen poren- und rißfreien Kohlenstoff erhielt, ist dies möglich, wenn man von einer kohlenstoffhaltigen, gallertartigen Masse ausgeht. Setzt man diese einer Reihe von sorgfältig kontrollierten Temperaturen aus, so zersetzt sie sich, indem sie geichzeitig hart wird und einschrumpft. Auf diese Weise kann je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck eine ganze Reihe von Kohlenstoff verschiedenen Grades bis zum künstlichen Graphit und einem Produkt, das Glas ritzt, erhalten werden. Es scheint, daß dieser Delanium-Kohlenstoff für die verschiedensten Ansprüche an mechanische Festigkeit, Oberflächenhärte, Dichte und Porosität, elektrische und thermische Leitfähigkeit, Permeabilität für Gase und Flüssigkeiten und Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien hergestellt werden kann. C. S.

661.95... *Hundertprozentiges Wasserstoffsuperoxyd.* R. DE CASTRO RAMOS, Rev. Ciencia apl. **4**, Nr. 1, 49—54 (1950). — Für die Herstellung von hochkonzentriertem Wasserstoffsuperoxyd wird das 30—35 g auf 100 cm³ enthaltende Handelsprodukt zuerst mit Pyrophosphat stabilisiert und dann in einem keramischen Destillierapparat verdampft, der durch Dampfschlangen aus hochmolybdänhaltigem, nicht oxydierendem Stahl erwärmt wird. Dabei hält man die Temperatur auf 65 ° bei gleichzeitiger Reduktion des Druckes auf 45 mm. Nach kurzer Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei die flüssige Phase 73 % und das Destillat 65 % Wasserstoffsuperoxyd enthalten. In einer zweiten Etappe wird das 65prozentige Produkt auf 83 % konzentriert, indem man die Temperatur der Flüssigkeit auf 70 ° erhöht und den Druck auf 30 mm erniedrigt. Durch weitere Destillation kann ein Peroxyd erhalten werden, das keine nichtflüchtigen Bestandteile mehr enthält. Die letzte Destillation muß aber mit noch größerer Vorsicht als die vorangegangenen vorgenommen werden, da sich die nichtflüchtigen Bestandteile in der Destillierblase anreichern. Dadurch besteht die Gefahr, daß man eine Salzkonzentration erreicht, die zu einer explosionsartigen Zersetzung des Peroxydes führen kann. Die Stabilität des hochkonzentrierten Produktes ist um so größer, je mehr man die Anreicherung mit Verunreinigungen vermieden hat. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Der Induktionsofen zum Schmelzen von Aluminium.* J. H. HAMNETT, Modern Metals **5**, Nr. 10, 25—8 (1949). — Der Ajax-Tama-Doppelkammer-Schmelzofen mit 60 kW Anschlußwert eignet sich vorzüglich zum Einschmelzen von Al-Legierungen, z. B. für Spritzguß, und er besitzt gegenüber Schmelzöfen mit Feuerung eine Reihe von Vorzügen. In erster Linie erreicht man bei mäßiger Schmelztemperatur ohne Anwendung von Flußmittel weitgehend gas- und oxydfreie Schmelzen, indem die induktive Rührwirkung die Entgasung unterstützt, während das diamagnetische Al-Oxyd in den Schmelzrinnen niedergeschlagen und gleichsam ausfiltriert wird und periodisch entfernt werden kann. Die Legierungszusätze Cu und Si können in stückiger Form im Ofen unmittelbar zur Al-Schmelze zugesetzt werden. Verarbeitet werden vorzugsweise eutektische Al-Si-Legierung oder Al-Si-Cu-Legierung mit rund 8 % Si + 4 % Cu, zum Teil auch Al-Mn-Legierung. Bemerkenswert ist die relativ große Verträglichkeit gegen Verunreinigungen (z. B. Fe und Mg) ohne Qualitätseinbuße. Die Abbrandverluste sind mit 3 % im langfristigen Durchschnitt beachtlich gering. A. KOLLER

Allgemeine organische Industrien
Industries organiques générales

661.72... *Synthese und Umwandlungsprodukte des Acroleins.* H. SCHULZ und H. WAGNER, Angew. Chem. **62**, 105—18 (1950). — Als technisches Verfahren wird die Synthese von Acrolein aus Formaldehyd und Acetaldehyd vorgeschlagen:

$$\mu \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO \rightarrow CH_2 : CH \cdot CHO + H_2O$$

Als Katalysator wird ein mit 10 % Natriumsilikat imprägniertes Silikagel verwendet. Die Ausbeuten betragen 72—75 %, auf Formaldehyd, und 79—82 %, auf Acetaldehyd bezogen. Es wird noch eine große Anzahl von Umwandlungsprodukten des dank seiner Bifunktionalität und Nachbarschaft von Carbonyl- und Vinyl-Gruppe so außerordentlich reaktionsfähigen Acroleins beschrieben. C. S.

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

667.0/.3... *Veredlung von Nylongeweben in den USA.* F. SCHLÄPPI, Textil-Rdsch. **5**, 135—41 (1950). — Nylongewebe werden vor dem Färben in der Regel zwei Opera-

tionen unterzogen, der Fixierung des thermoplastischen Materials durch Hitzebehandlung und einer Reinigung durch Waschen oder Abkochen. Zum Färben würden alle üblichen Farbstoffe genügend Affinität zu Nylon aufweisen, doch stellt das Färben immer noch ein schwieriges, wenn nicht unlösbares Problem dar, sobald bestimmte Echtheitsansprüche gestellt werden. Nylongewebe aus endloser Faser müssen in den weitaus meisten Fällen mit dispergierten Acetatfarbstoffen gefärbt werden, wenn man egal gefärbte Ware erhalten will. Säurefarbstoffe haben zwar bessere Echtheiten, decken aber die durch Spannungsunterschiede usw. bedingte Streifigkeit des Materials ungenügend oder gar nicht. Die kritische Färbetemperatur für Säurefarbstoffe auf Nylon scheint nahe beim Siedepunkt zu sein, was auf eine stärkere Quellung und damit auf ein stärkeres Farbstoffabsorptionsvermögen bei Kochtemperatur hindeutet. Nur wenig unterhalb der Kochtemperatur erhält man Färbungen, die bezüglich Egalisierens, Durchfärbens und Farbstoffausbeute unbefriedigend ausfallen. Aus diesem Grunde muß das Färben mit Säurefarbstoffen in geschlossenen Apparaten vorgenommen werden. Beim Färben mit löslichen Farbstoffen ist auch das bei Nylon besonders ausgeprägte unterschiedliche Ziehvermögen der verschiedenen Farbstoffe zu berücksichtigen. Bei Verwendung von zwei Farbstoffen mit verschiedenem Ziehvermögen kann der Farbstoff mit gutem Ziehvermögen den Sättigungspunkt des Farbstoffes mit schlechtem Ziehvermögen sehr stark herabsetzen. Eine sorgfältige Auswahl der Farbstoffe und Einstellen der Nuancen im Laboratorium sind daher unbedingt erforderlich. C. S.

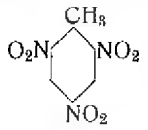
667.16 ... *Technische Anwendung flammenverhindernder Appreturmittel.* R. W. LITTLE et al., Ind. Eng. Chem. **42**, 432—40 (1950). — Als flammenverhindernde Mittel für natürliche und künstliche Cellulosetextilien kommen sowohl wasserlösliche Salze als auch dauerhafte Appreturen, welche dem Naß- und Trockenreinigen widerstehen, in Betracht. Bei den wasserlöslichen Salzen und Salzgemischen unterscheidet man einerseits solche, welche bei der Flammentemperatur einen thermostabilen Schaum bilden (wie Borax, Aluminiumsulfat, Gemische von Borax und Borsäure mit oder ohne Ammoniumphosphaten, Borax und Diammoniumphosphat, Gemische von Natriumphosphat und Borsäure, Gemische von Phosphaten oder Boraten mit organischen Substanzen, wie Stärke oder Oxymethylharnstoff) und anderseits anorganische Säuren, ihre sauren Salze, oder Salze, die beim Erwärmen Säure abgeben (wie Schwefel-, Sulfamin-, Bor-, Phosphor-, Salz-, Bromwasserstoff-, Molybdän-, Wolframsäure, ihre Ammoniumsalze und Salze organischer Basen wie Harnstoff, Äthylendiamin, Alkyl- und Alkylolamine, sowie viele Salze, namentlich Chloride und Bromide, von Zink, Zinn, Chrom, Aluminium, Magnesium und Antimon). Nicht auswaschbare Imprägnierungen werden durch das Doppelbadverfahren (wonach das Gewebe mit einem löslichen Salz imprägniert wird, das man dann in einem zweiten Bad fixiert), die Verwendung von Emulsionen bzw. Suspensionen oder durch Modifizieren des Cellulosemoleküls (Polymerisation schwefel- oder phosphorhaltiger organischer Stoffe auf der Faser oder Veresterung der Cellulose) erzielt. C. S.

667.16 ... *Herstellung und Eigenschaften von Cellulosephosphaten.* J. D. REID und L. W. MAZZENO, Ind. Eng. Chem. **41**, 2828—31 (1949). — Um Cellulosegewebe beim Flammenfestmachen durch Phosphorylierung möglichst wenig zu schädigen, wird die Behandlung mit einer Lösung von Phosphorsäure und Harnstoff vorgeschlagen. C. S.

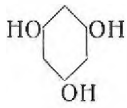
667.16 ... *Ein neues Verfahren zum dauerhaften Schwerverbrennbarmachen von Cellulosematerialien.* H. C. GULLEDGE und G. R. SEIDEL, Ind. Eng. Chem. **42**, 440—4 (1950). — Es wird vorgeschlagen, Cellulosetextilien durch Behandeln mit einem wässerigen Titan-Antimon-Komplex schwerverbrennbar zu machen. Es scheint dabei eine chemische Verbindung mit der Cellulose einzutreten. C. S.

667.2 ... *Das Färben von Wolle mit Indigosolen nach einem neuen Kurzfärbe-Verfahren.* Durand & Huguenin AG., Textil-Rdsch. **5**, 141—4 (1950). — Eine wesentliche Vereinfachung gegenüber den bisherigen einigermaßen komplizierten und viel Zeit beanspruchenden Verfahren zum Färben von Wolle mit Indigosolen beruht darauf, daß man unter Zusatz von Glaubersalz im neutralen Bade (im Gegensatz zu den üblichen Wollfärbeverfahren, die alle in mehr oder weniger stark saurem Medium arbeiten) färbt und anschließend mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure entwickelt. Es ist damit auch eine Schonung des Färbegutes sowie Einsparung an Arbeitszeit und Energieverbrauch verbunden. C. S.

668.8 ... *Phloroglucin aus Trinitrotoluol.* M. L. KASTENS und J. F. KAPLAN, Ind. Eng. Chem. **42**, 402—13 (1950). — Einen ganz besonders tiefschwarzen und dauerhaften Diazokomplex ergibt das aus dem Sprengstoff Trinitrotoluol (I) hergestellte Phloroglucin (II) mit



I



II

seinen drei hochaktiven Hydroxylgruppen. Es wird davon namentlich in der Vervielfältigungstechnik, neuerdings aber auch in der Textilfärberei Gebrauch gemacht. C. S.

677.52 ... *Mineralische Wolle aus Gesteinsprodukten.* J. A. RADLEY, Times Rev. Ind. **4**, Nr. 39, 20 (April 1950). — Von den anorganischen Faserstoffen, die sich durch ihre Feuerfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit auszeichnen, aber auch wegen ihrer wärme- und schallisolierenden Eigenschaften geschätzt werden, kommen außer Asbest und Glasfasern auch solche aus Schlacken bzw. keramischen Massen in Betracht. Um ein gleichmäßiges Produkt zu erhalten, wird die Herstellung einer keramischen Masse vorgezogen. Zu diesem Zweck wird ein Gemisch von Ton und Kalkstein unter Zusatz von Koks und Flußspat (als Flußmittel) geschmolzen und kontinuierlich verblasen. Das Produkt gelangt unter dem Namen «Cawdorit» in den Handel. C. S.

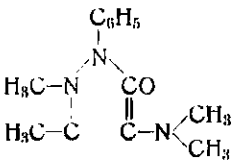
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.2 ... *Radioaktive Arzneimittel.* L. A. SWEET, Chem. Eng. News **28**, 32 (1950). — Seitdem radioaktive Isotope der gewöhnlichen Elemente billig erhältlich sind, haben sie nicht nur zur Aufklärung von Lebensvorgängen und dem Studium des Verhaltens von Arzneimitteln weitgehend Anwendung gefunden, sondern werden in beschränkterem Maße unter besonderen Umständen auch für therapeutische Zwecke verwendet. Radioaktives Jod wurde zur Behandlung von Hyperthyreodismus und Schilddrüsenkrebs vorgeschlagen, da die Schilddrüse das aufgenommene Jod selektiv speichert. Radioaktiver Phosphor wurde von

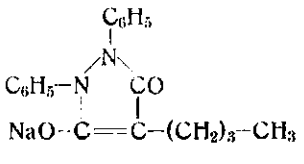
Chirurgen zur Lokalisierung von Gehirngeschwüren verwendet, da er von diesem Gewebe selektiv gespeichert wird. Es wird auch therapeutisch angewendet bei Polycythämie und Leukämie. C. S.

615.31... *Klinische Erfahrungen mit Salicylamid.* T. WEGMANN, Schweiz. med. Wschr. 88, 62—3 (1950). — Bekanntlich haben die Salicylsäure $HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ und ihre Derivate wegen ihrer analgetischen, antipyretischen und antirheumatischen Wirkungen eine ungeheure Verbreitung gefunden. Die Verwendung von Salicylaten in hoher Dosierung ist aber von unangenehmen Nebenerscheinungen begleitet, wie Anorexie, Brechreiz, Erbrechen, ferner Ohrensausen und Schwindel. Im «Salicylamid» $HO \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$ liegt dagegen ein Präparat vor, das auch bei hoher Dosierung gute Verträglichkeit aufweist. C. S.

615.31... *Parenterale Pyramidon-Pyrazilidin-Therapie von Rheumatismus und Infektion mittels «Irgapyrin».* O. GSELL und W. MÜLLER, Schweiz. med. Wschr. 80, 310—6 (1950). — Die parenterale Pyramidon-Therapie in Kombination mit einem Analgetikum als Lösungsmittel ermöglicht das Irgapyrin, welches einen Pyrazolkörper von basischem Charakter, das Pyramidon (I), und einen solchen von saurem Charakter, das Natriumsalz des 3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-n-butyl-pyrazolidin (G 13871) (II), enthält. Es zeigte



I



II

bei parenteraler Anwendung sehr gute Heileffekte, sowohl bei den verschiedenen rheumatischen Leiden als auch bei entzündlichen und vegetativen Störungen im Nervensystem. Fehlendes Ansprechen auf Irgapyrin kann als diagnostischer Test dienen, der eine aktive entzündliche rheumatische Affektion ausschließen läßt. C. S.

615.31... *Tuberkulosebekämpfung mit Thiosemicarbazonen.* L. A. SWEET, Chem. Eng. News 28, 32 (1950). — Von den Thiosemicarbazonen (s. Chimia 3, 47, 1949) soll das des p-Formylacetanilides (Tibion, TB-1) gute Erfolge bei Lungentuberkulose, nicht aber bei meningitischer oder Miliartuberkulose gezeigt haben. Wegen seiner Giftigkeit ist es mit Vorsicht anzuwenden. Versuche mit einer Anzahl solcher Produkte ergaben an Mäusen die größte Wirksamkeit mit dem Thiosemicarbazon des p-Äthylsulfonbenzaldehydes. C. S.

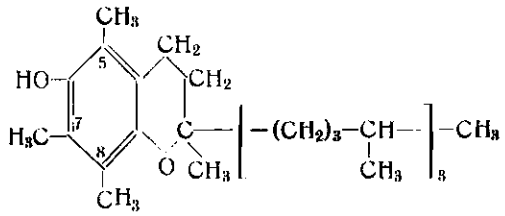
615.31... *Zur Therapie des entzündlichen Fluor vaginalis.* L. MERLIN, Schweiz. med. Wschr. 80, 360—2 (1950). — Eine Kombination des Formo-Cibazols mit Vioform (Jodchloroxychinolin), das *Viozol Ciba* hat sich sehr gut zur Lokalbehandlung von *Fluor vaginalis* (Scheidenentzündung) bewährt, bei welchem Leiden die Infektion mit eitererregenden Bakterien, Trichomonaden oder Soorpilzen den wichtigsten Faktor darstellt. Im Viozol wird die antibakterielle Wirkung des Formo-Cibazols durch die Wirksamkeit des Vioforms gegen Trichomonas (und andere Protozoen) ergänzt. Außerdem enthält das Mittel Glucose und Lactose zur Wiederherstellung eines eutrophischen Scheidenmilieus und als Nährstoff für die DÖDERLEINschen Vaginalbazillen, Borax als bewährtes Mittel gegen *Oidium albicans*, Borsäure als mildes Antiseptikum und zur Herstellung eines konstanten *p*H von 6,8 (ein niedrigeres *p*H würde das Soorwachstum, dessen Optimum bei *p*H = 4,5 liegt, eher begünstigen), sowie Sapamin zur Herabsetzung der Oberflächenspannung, wodurch eine gleichmäßige Verteilung des Medikamentes über die Vaginalschleimhaut ermöglicht wird. C. S.

615.31... *Bekämpfung von Erkältungen durch Antihistamine.* Chem. Eng. News 28, 846—8, 858 (1950). — Unter dem Einfluß einer groß aufgezogenen Zeitungspropaganda, bei der sich namentlich der Journalist PAUL DE KRUIF hervortat, hat in den USA der freie Verkauf von Antihistaminen zur Bekämpfung von Erkältungen einen enormen Aufschwung genommen. Dieser uneingeschränkte Verkauf wird aber von medizinischer Seite abgelehnt, da bei übermäßigem Gebrauch schwere Erkrankungen und sogar Todesfälle festgestellt wurden. C. S.

615.31... *Dramamin, eine Neuerung in der Verhütung von Reisekrankheiten.* Schweiz. Apotheker-Ztg. 88, 221—3 (1950). — Dramamin, das β-Dimethylaminoäthyl-benzohydriläther-8-chlorotheophyllinat hat außer bei Nesselfieber auch aufsehenerregende Resultate bei Reisekrankheiten (Auto-, See-, Luftkrankheit usw.) ergeben. C. S.

615.32... *Vitamin B_{12a} und Vitamin B_{12b}.* L. A. SWEET, Chem. Eng. News 28, 32 (1950). — Durch katalytische Hydrogenierung von Vitamin B_{12} wurde ein biologisch aktives Produkt erhalten, dem man den Namen Vitamin B_{12a} gab. Ein weiteres, aus Leber isoliertes biologisch aktives Pigment zeigt etwa einen Drittel der Wirksamkeit von B_{12} und wurde als Vitamin B_{12b} bezeichnet. Es konnte von B_{12} chromatographisch getrennt werden und unterscheidet sich durch ein anderes Maximum des Absorptionsspektrums. C. S.

615.32... *Neuere Übersicht über Vitamin E.* SCHENK, Schweiz. Apotheker-Ztg. 88, 105—7 (1950). — Man kennt heute über hundert Verbindungen, welche mehr oder weniger die Wirkung des aus Weizenkeimen isolierten, für die Fortpflanzung von Ratten notwendigen Vitamins E zeigen. Von praktischer Bedeutung sind aber nur das α-(5,7,8-Trimethyltocol), β-(5,8-Dimethyltocol) und γ-(7,8-Dimethyltocol)Tocopherol. Am wirksamsten ist α-Tocopherol:

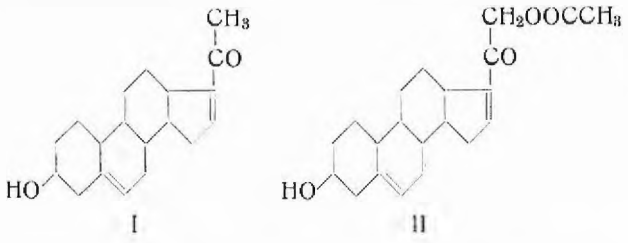


Das Vitamin E ist hauptsächlich als Alkohol oder als Ester verfügbar. Die Ester sind im allgemeinen stabiler und haben in vielen Fällen äquivalente biologische Wirksamkeit; am häufigsten verwendet man die Ester der Phosphor- und Essigsäure. Als Folgen von Vitamin-E-Mangel können zusammenfassend genannt werden: Reproduktive Störungen, Muskel-Dystrophie, Degeneration der Muskelfasern, Entfärbung des Uterus und anderer Gewebe, Degeneration des Epithels der Nierentubuli, exsudative Diathese, Zahndepigmentierung. Das Vitamin E ist ein kräftiges biologisches Antioxydans; es schützt die leicht oxydierbaren, fettartigen oder fettlöslichen Substanzen, wie Carotin, Vitamin A und die ungesättigten Fettsäuren sowohl *in vitro* als auch in den lebenden Geweben. Die Stabilität der natürlichen Fette beruht großenteils auf der Gegenwart von Vitamin E. Über

die therapeutische Verwendbarkeit herrschen noch immer eigenartige Widersprüche. Es ist auch noch nicht abgeklärt worden, ob es sich um eine für den Menschen lebensnotwendige Substanz handelt. C. S.

615.32 ... *Heilt Folsäure Anämie?* F. BARTH, Schweiz. Krankenkassen-Ztg. Nr. 2, 1950; nach Schweiz. Apotheker-Ztg. **88**, 158—9 (1950). — Folsäure ist wirksam gegen die sogenannte perniziöse Anämie (gefährliche Blutarmut), eine Krankheit, die im mittleren Lebensalter auftritt, nicht aber gegen die Blutarmut junger Töchter, die eine Eisenmangelkrankheit ist. Aber auch bei der perniziösen Anämie haben sich die Hoffnungen nicht erfüllt, die man auf die Folsäure setzte, indem bei dieser Krankheit auftretende Nervenstörungen nicht nur nicht geheilt wurden, sondern in vermehrtem Masse aufgetreten sind. Besser wirken Leber und Leberpräparate (s. unter Vitamin B_{12}), die nur noch in ganz speziellen Fällen von perniziöser Anämie mit Folsäure kombiniert werden. C. S.

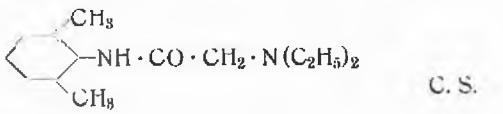
615.36 ... *Zwei neue Steroidhormone mit antiarthritischer Wirkung.* I. V. SOLLINS, Chem. Eng. News **28**, 552 (1950). — Neuerdings ist es gelungen, aus Sapogeninen der Wurzel einer in Mexiko wachsenden *Dioscorea*-Art die steroiden Hormone Pregnenolon (I) und Artison (II)



zu synthetisieren, die eine gewisse antirheumatische Wirkung zeigen und als Vorläufer für stärkere synthetische Antirheumatika angesehen werden. Beim Pregnenolon wurde bereits die Möglichkeit der oralen Verabreichung festgestellt. Während Artison aus dem Sapogenin in einer neunstufigen Synthese gewonnen wird und etwa halb so teuer zu stehen kommt wie Cortison (vgl. REICHSTEIN, Chimia **4**, 53, 1950), benötigt das einfachere Pregnenolon nur fünf Stufen und ist bedeutend billiger herstellbar als Artison. C. S.

615.36 ... *Klinisch-experimentelle Untersuchungen über die Herzwirkung des Herz-Extraktes «Recosen».* O. ROTH, Schweiz. med. Wschr. **80**, 206—8 (1950). — Es ist bekannt, daß das Herz besonders reich an zahlreichen biologisch hochwirksamen Stoffen (sympathico-mimetische und cholinergische Stoffe, Atmungsfermente usw.) ist. Ein wasserlösliches, eiweißfreies Totalextrakt («Recosen») aus dem Gesamtherzen frischgeschlachteter, junger, gesunder Tiere, hauptsächlich von Pferden und Rindern, scheint auch bei schweren Herzveränderungen sehr gute Dienste leisten zu können. C. S.

615.78 ... *Xylocain. Klinische Versuche mit einem neuen Lokalanästhetikum.* G. NEFF, Schweiz. med. Wschr. **80**, 110—2 (1950). — Ein den bisher gebräuchlichen Lokalanästhetika speziell an prompter, absoluter Wirksamkeit und an langer Wirkungsdauer überlegenes Präparat stellt das Xylocain dar, welches folgende Formel besitzt:



C. S.

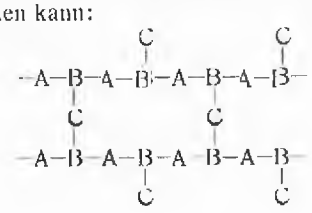
Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

678.77 ... *Über den Einfluß von β-Chlorbutadien-Peroxyd auf die Polymerisation des β-Chlorbutadiens.* W. KERN et al., Makromol. Chem. **4**, 213—21 (1950). — Polychloroprene oder Polychlorbutadiene werden durch Polymerisation von β-Chlorbutadien im Block, in Lösung oder in Emulsion erhalten. Als Beschleuniger dienen, wie bei anderen ungesättigten Verbindungen, Peroxyde und Persalze. Vor etwa zehn Jahren wurde beobachtet, daß die Emulsionspolymerisation von Chloropren durch molekularen Sauerstoff stark gehemmt wird. Es wurde deshalb versucht, diese Hemmung durch Zugabe kleiner Mengen von Reduktionsmitteln auszuschließen. Dabei konnte aber eine Beschleunigung der Polymerisation festgestellt werden, die wesentlich größer ist, als durch vollständigen Ausschluß noch vorhandener Spuren molekularen Sauerstoffs erwartet werden könnte. Dies läßt sich dadurch erklären, daß diese Polymerisation eine Aktivierung durch Redoxsysteme darstellt, bei der Chloroprenperoxyd die Rolle eines Oxydationsmittels übernimmt. Peroxydfreies Chloropren polymerisiert allein mit Reduktionsmitteln nicht. C. S.

678.77 ... *Über neuartige hochelastische Stoffe «Vulcollan».* O. BAYER et al., Angew. Chem. **62**, 57—66 (1950). — Hochelastische Kunststoffe vom Typus der Polyurethane wurden durch Kondensation von Äthylen- oder Propylenglycol mit Adipinsäure erhalten. C. S.

678.78 ... *Teilweise chlorierte Kautschukderivate.* D. E. WOODS, J. Soc. Chem. Ind. **68**, 343—8 (1949). — Während hochchlorierter Kautschuk von etwa 65 % Chlorgehalt mit Kautschuk sehr wenig Ähnlichkeit mehr hat, erhält man mit 1—17 % Chlor Produkte, die noch immer kautschukartig sind und eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Öl und Feuer besitzen. Chlorkautschuk mit niedrigem Chlorgehalt ergibt Vulkanisate, die gegen die quellende Wirkung von Lösungsmitteln sehr widerstandsfähig sind, ebenso wie auch gegen die Einwirkung von Chlor. Die Widerstandsfähigkeit gegen quellende Mittel nimmt mit dem Chlorgehalt zu, während Dehnbarkeit und Elastizität abnehmen. C. S.

679.56 ... *Fortschritte auf dem Gebiete der Polyester-Kunststoffe.* A. KRAUS und A. LENDLE, Neue Zürcher Ztg., Nr. 598, 22. 3. 1950. — In den letzten Jahren hat die Bedeutung der Verwendung von ungesättigten Polyesterharzen in der Kunststoff- und Anstrichtechnik zugenommen. Zu ihrem Aufbau werden zunächst mehrbasische, ungesättigte organische Säuren (wie Malein-, Fumar- und Itakonsäure) oder deren Anhydride mit ungesättigten einwertigen oder gesättigten zweiwertigen Alkoholen (wie Allylalkohol, Glycole oder Polyglycole) zu einem Linearkondensat vom Typus eines ungesättigten Alkydharzes umgesetzt. Meist wird Maleinsäureanhydrid zur Einführung der erforderlichen Doppelbindungen verwendet. Die mehr oder weniger ungesättigten Alkydharze werden dann mit einer ungesättigten polymerisierbaren Verbindung (wie Styrol, Cyclopentadien, Cyclohexen oder Methylacrylat) gemischt, die dann bei der Härtung die Vernetzung der Alkydharzketten bewirkt. Im gehärteten Zustand liegt dann ein komplizierter dreidimensionaler Aufbau vor, der in vereinfachter Form durch folgendes Schema wiedergegeben werden kann:



In diesem stellt zum Beispiel A den Rest eines gesättigten zweiwertigen Alkohols, B den Rest einer ungesättigten Dicarbonsäure und C das kettenverknüpfende Styrol dar.

Die zunehmende Beliebtheit der ungesättigten Polyesterharze beruht darauf, daß die Härtung des Kondensates durch Polymerisation (also ohne Nebenprodukte) und auf den meisten Anwendungsgebieten ohne Druck (also ohne kostspielige Preß- und Heizeinrichtungen) vorgenommen werden kann. Der dichten Vernetzung zufolge zeigen sie außerordentlich hohe Festigkeit. Auch die dielektrischen Werte sind überraschend gut. Die Polyesterharze lassen sich mit Teerfarbstoffen transparent anfärben, mit den üblichen Körperfarben pigmentieren und durch Einverleibung von Füllstoffen weitgehend in ihren mechanischen Eigenschaften variieren und gleichzeitig strecken. Als Hauptanwendungsgebiete kommen in Betracht: Lacktechnik, geschichtete Werkstoffe, Preßmassen für Verarbeitung bei niedrigem Druck, Imprägnierung, Gießlinge, Vergußmassen und Einbettung wissenschaftlicher Präparate. Einige ungesättigte Polyesterharze besitzen auch optisch-mechanische Eigenschaften, die sie zu einem idealen Modellmaterial für photoelastische Untersuchungen machen, denen große Bedeutung auf dem Gebiete des Maschinenbaues zukommt. C. S.

679.57... *Über die Polymerisation des Äthylens.* H. Hopff et al., Makromol. Chem. **4**, 240—61 (1950). — Während man früher durch Polymerisation von Äthylen unter dem Einfluß von starken Kondensationsmitteln, wie wasserfreiem Aluminiumchlorid oder Borfluorid, nur flüssige Polymerisationsprodukte von Schmierölcharakter erhielt, kann man jetzt unter Verwendung abnorm hoher Drucke (1000—3000 Atm.) bei Temperaturen von 150 bis 200° und Sauerstoff als Katalysator feste Äthylenpolymerisate von Molekulargewichten 4000—34 000 gewinnen. Es konnte gezeigt werden, daß bei der Blockpolymerisation der als Katalysator verwendete Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen in das Polymerisat eingebaut wird. Bei der durch Benzoylperoxyd katalysierten Lösungspolymerisation wird das Peroxyd in Form von Benzoesäureestergruppen in dem Makromolekül als Endgruppe gebunden. Arbeitet man nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren unter Zusatz von Persulfat, so läßt sich dieses hauptsächlich in Form von Schwefelsäureestergruppen in dem Polymerisat nachweisen. C. S.

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

631.82... *Einfluß von Ruß auf die Eigenschaften von Böden.* J. N. Everson und J. B. Weaver, Ind. Eng. Chem. **41**, 1798—1801 (1949). — Es bestehen keine Anhaltspunkte dafür, daß Ruß als Pflanzennährstoff dienen kann oder sonstwie direkt auf die Pflanzen wirkt. Als beinahe vollkommen schwarzer Körper zieht er aber die Sonnenwärme an, wodurch die Bodenwärme erhöht wird. Seine hohen absorbierenden Eigenschaften verhindern außerdem das Auswaschen der Nährsalze aus dem Boden. Diese beiden Wirkungen beeinflussen das Pflanzenwachstum günstig. Verwendet wurden 4000 Pfund Ruß pro Acker (4046 m²). C. S.

663.63... *Der Stand der Fluorbehandlung von Wasser im Jahre 1949.* H. A. Faber, J. Amer. Water Works Assoc. **41**, 1061—8 (1949); nach Chem. Abstr. **44**, 1631 (1950). — Während bisher namentlich Natriumfluorid verwendet wurde, wurde kürzlich auch Kieselfluornatrium (Na_2SiF_6) (vgl. Chimia **3**, 278, 1949) in Betracht gezogen. Es besitzt einen höhern Gehalt an Fluorion und ist bedeutend billiger. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Die Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland

Zur Verleihung der Justus-Liebig-Denkmünze an Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Erich Konrad, Leverkusen, auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt a. M. 1950 (Auszug aus einer demnächst in der Zeitschrift «Angewandte Chemie» erscheinenden Veröffentlichung von Dr. Konrad).

Bis zum Kriegsende war in Deutschland eine Produktionskapazität für Buna-Produkte in Höhe von 170 000 Jahrestonnen geschaffen worden, die sich wie folgt verteilte:

Ort	Kapazität Jahrestonn.	Bauzeit	Produktionsprogramm
Schkopau . . .	70 000	1935/37	Buna S, Zahlenbuna Igetex S
Hüls	40 000	1938/40	Buna S, Buna SS, Igetex S, SS
Ludwigshafen	30 000	1940/42	Buna S
Auschwitz . .	30 000	1941/45	Buna S. Nicht in Produktion gekommen
Leverkusen .	10 000	—	Perbunan, Perbunan extra, Buna S, Sonderprodukte

Infolge der durch den Krieg verursachten Störungen konnte diese Produktionskapazität nie ausgenutzt werden. Die höchste Produktion wurde im Jahre 1943 mit nahezu 120 000 Tonnen erreicht. Im ganzen sind bis zur Kapitulation rund 500 000 Tonnen Buna-Produkte hergestellt worden. Das in den Bunawerken investierte Kapital betrug etwa eine Milliarde Mark. Die für die Entwicklung des Buna aufgewandten gesamten Forschungskosten sind mit nahezu 80 Millionen Mark anzusetzen. In der Buna-Erzeugung fanden etwa 30 000 Menschen Arbeit und Brot. Der Buna-Preis hat sich etwa wie folgt entwickelt: 1937 kostete Buna S 4 Mark/kg und Perbunan 5 Mark/kg. 1942 kostete Buna S 2.30 Mark/kg, Perbunan kostete 3.70 Mark/kg. Bei Vollproduktion hätte man schließlich einen Gestehungspreis von 1.40 Mark/kg Buna S erreichen können, der einen Verkaufspreis von 1.80 Mark/kg entsprochen hätte. Der überwiegende Teil der Produktion wurde in Deutschland verarbeitet. Ein Teil der Erzeugung des ölfesten Perbunans wurde vor dem Kriege in viele Länder, auch nach Amerika, exportiert. Die Verbrauchsentwicklung von Kautschuk in Deutschland in den letzten Jahren vor der Kapitulation geht aus folgender Zahlentafel hervor (Werte in Tonnen):

Jahr	Buna	Natur-kautschuk	Gesamt	Prozente Buna
1939	14000	60000	74000	19
1940	40000	26000	66000	61
1941	50000	22000	72000	70
1942	69000	26000	95000	73
1943	88000	4000	92000	95
1944	80000	3000	83000	97

Synthetischer Kautschuk in Amerika

Nach dem Verlust des Hauptteiles ihrer Plantagen sahen sich die Alliierten gezwungen, eine riesige Produktion von synthetischem Kautschuk zu errichten. Sie wurde in einer erstaunlich kurzen Zeit in Amerika aus dem Boden gestampft. Ihre Gesamtkapazität (USA und Kanada) wird mit 1 300 000 Tonnen im Jahr angegeben. Davon entfallen auf Buna-Produkte, vornehmlich Buna S, allein 1 160 000 Tonnen, wovon 30 000 Tonnen ölfestes Perbunan sind. Es ist interessant, daß Amerika, wo Ende der zwanziger Jahre ein synthetischer Kautschuk «Neopren» entwickelt worden war, nicht die Produktion dieses Erzeugnisses groß aufgezogen hat, sondern sich dem in Deutschland entwickelten Buna zuwandte.

Entwicklung in Deutschland

Im Gegensatz zu den Arbeiten während des Ersten Weltkrieges, wo in Deutschland ein dem Naturkautschuk genau nachgebauter Kunstkautschuk erzeugt wurde, der aber nicht befriedigte, ist man 1926, als in Deutschland die Arbeiten zur Kautschuksynthese wiederaufgenommen wurden, von dem Prinzip eines «atomgetreuen» Nachbauens des Naturproduktes abgegangen und hat als Ausgangsmaterial das Butadien gewählt, das sich chemisch etwas von dem Baustein des Naturkautschuks, dem Isopren, unterscheidet, aber wesentlich leichter als dieses herstellbar ist und ausgezeichnete Produkte ergibt.

Während die Amerikaner Erdöl oder Alkohol (aus der Vergärung von Kohlehydraten), die Russen ebenfalls Alkohol als Rohstoff für die Butadien-Gewinnung verwendeten, kam für Deutschland nur das aus Calciumcarbid (im elektrischen Lichtbogenofen aus Koks und Kalk gewonnen) oder, wie beim Werk Hüls, aus Hydriergasen erzeugte Acetylen als Ausgangsstoff in Betracht. Es galt, dieses Butadien in möglichst lange, unverzweigte und räumlich nicht vernetzte Molekülketten, in ein sehr hochmolekulares Gebilde, überzuführen. Diese Aufgabe ist auf zwei verschiedenen Wegen gelöst worden: 1. durch Einwirkung von Alkalimetallen, wie Natrium, daher der Name Bu-Na (**Bu**tadien-**Na**trium), 2. durch sogenannte «Emulsionspolymerisation». Der erste Weg lieferte den sogenanten Zahlenbuna: Buna 85 und 115, später Buna 32, der zweite ergab die Buchstaben-Buna-Typen, Buna S und Buna N, in denen Butadien zusammen mit etwa 20—40 % anderen Komponenten (Styrol = Buna S, Acrilnitril = Buna N) zusammen zu Großmolekülen verarbeitet ist. Die Zahlenbuna-Sorten konnten keine große Bedeutung erlangen, ihre Gesamterzeugung belief sich in den letzten Kriegsjahren auf 200 bis 300 Tonnen/Monat. Sie wurden durch die Buchstaben-Buna-Typen verdrängt, von denen im Laufe der Zeit zahlreiche Typen entwickelt wurden:

Buna S war mengenmäßig das Hauptprodukt.

Buna SS, war besser verarbeitbar, allerdings weniger elastisch und kältebeständig, ging in die Kabelindustrie.

Buna SSGF war ein geruchfreies, vom Buna SS abgeleitetes Produkt, das zur Herstellung von Gummiwaren diente, die mit Lebensmitteln in Berührung kamen.

Buna SSE (E = eisenfrei) diente zur Anfertigung von Verschlußmaterial für empfindliche Pharmazeutika.

Buna SE war ein besonders gut verarbeitbares Produkt von ausgezeichneter Kältefestigkeit.

Buna N (später Perbunan) diente zur Herstellung von öl- und benzinfesten Gummiwaren.

Buna NN (später Perbunan extra) hatte eine weiter gesteigerte Ölfestigkeit, war plastischer, aber weniger elastisch als Perbunan.

Hinzu kamen die verschiedenen Latex-(Gummimilch-) Arten, Igetex genannt, also Igetex S, SS, N, NN. Igetex S erlangte Bedeutung zum Imprägnieren von Geweben, besonders von Reifencordgewebe, um die Haftung des Gummis am Gewebe zu verbessern; aus Igetex SS wurden dünnwandige Artikel im Tauchverfahren hergestellt.

Gewisse Schwierigkeiten bereitete die Verarbeitung des synthetischen Rohkautschuks in der Gummiindustrie, d. h. die Einarbeitung von Füllstoffen, Vulkanisationsmitteln usw. in das Material und seine Überführung in Gummimischungen, von denen man hohe Plastizität (Bildsamkeit), Klebrigkeit und Verschweißbarkeit verlangt, die dann geformt und zu den verschiedenartigsten Erzeugnissen vulkanisiert werden. Synthetischer Kautschuk verhält sich hier in mancher Hinsicht anders als das Naturprodukt, und es bedurfte langwieriger Studien und Entwicklungsarbeiten, bis es gelang, synthetischen Kautschuk so wirtschaftlich und treffsicher zu verarbeiten, wie dies beim Naturkautschuk möglich ist. Restlos gelöst ist das Verarbeitungsproblem übrigens auch heute noch nicht.

Andererseits haben aber die langjährigen intensiven Entwicklungsarbeiten, die auf den synthetischen Kautschuk verwandt worden sind, zu interessanten neuen Möglichkeiten und Verbesserungen geführt. Beispielsweise ist es heute möglich, ein Erzeugnis mit nur 10 % Styrol (Buna S 10) herzustellen, welches bei guter Verarbeitbarkeit hoch elastisch ist und das Naturkautschuk in der Kältebeständigkeit und der Abriebfestigkeit (Abnutzungswiderstand) wesentlich übertrifft. Weitere Fortschritte sind auf dem Gebiete der Vulkanisation zu erwarten, wo sich bedeutende neue Aussichten auf endgültiger Lösung der Verarbeitungsprobleme eröffnen.

Derzeitige Situation

Durch die Potsdamer Beschlüsse wurde die Fabrikation künstlichen Kautschuks in Deutschland verboten. Die deutsche Industrie wird aber in Zukunft auf bestimmte Eigenschaften der synthetischen Kautschukarten nicht verzichten können. Sie ist also jetzt schon gezwungen, die Produkte ihres eigenen Schaffens aus dem Ausland einzuführen. Es erhebt sich die Frage, ob wir auf die Dauer von der Bearbeitung eines Gebietes, für das wir mit unseren Arbeiten richtungsweisend waren und dem sich heute andere Länder mit aller Anstrengung widmen, nicht weil es wehrwirtschaftlich wichtig ist, sondern weil es der Bereicherung der gesamten Technik dient, ausgeschlossen bleiben sollen.

H. MOHLER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Polymères organiques

A. Produits de polymérisation

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye :

Br. 260 582 (2. 5. 46). Procédé pour la polymérisation du chlorure de vinylidène et de l'isobutène, en émulsion. On place d'abord le chlorure de vinylidène dans les conditions de polymérisation et, lorsque la période d'induction de ce composé s'est écoulée, on ajoute l'isobutène. Il est possible en opérant ainsi d'abréger la période d'induction du mélange des monomères, d'accélérer la vitesse de polymérisation, de travailler à de basses températures de façon à obtenir un copolymère de poids moléculaire moyen relativement élevé et de point de ramollissement relativement haut.

Br. 260 318 (2. 5. 46). Procédé pour la polymérisation en emulsion de substances polymérisables (composés vinyliques, acryliques, etc.). On fait passer l'émulsion de façon continue à travers l'enceinte de réaction et on ajoute des quantités fraîches de monomères en un ou plusieurs points du trajet parcouru par l'émulsion. Ce mode de faire permet d'abréger considérablement, dans l'ensemble, la période d'induction, d'accélérer la vitesse de polymérisation et d'opérer à de basses températures.

Br. 260 583 (27. 5. 46). Procédé pour la polymérisation en émulsion aqueuse de chlorure de vinyle. Le *p*H de la phase aqueuse de l'émulsion est amené à une valeur inférieure à 3 par acidification au moyen d'acide chlorhydrique. On abrège, dans ces conditions la période d'induction et, souvent, on élève la vitesse de polymérisation.

Tootal Broadhurst Lee Company Limited, Manchester:

Br. 262 562 (23. 10. 47). Procédé pour la concentration de solutions de polyamides synthétiques linéaires dans des acides minéraux. On ajoute à la solution une quantité suffisante d'un sel d'un acide minéral (acides phosphorique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique) pour qu'il apparaisse deux couches, dont l'une est plus riche en polyamide que l'autre et que l'on sépare. Ce procédé rend possible l'obtention, de façon simple et économique, de solutions très riche en polyamides, stables. Ces solutions sont particulièrement appropriées pour déposer des polyamides sur un matériel poreux (tissus); elle peuvent aussi servir à la fabrication de fils, films, etc., après coagulation.

Imperial Chemical Industries Limited, Londres :

Br. additionnel 263 556 (1. 10. 45) **subordonné au brevet 253 717** (voir Chimia **3**, 48, 1949). Procédé de préparation de polymères, par polymérisation de composés renfermant le groupement $CH{=}\overset{|}{C}{-}C{\equiv}$, ou de mélanges formés en proportion majeure de tels composés. La polymérisation est conduite en présence d'acide persulfurique ou d'un persulfate soluble ainsi que d'un thiosulfate soluble. Dans ces conditions la polymérisation débute très rapidement.

Br. additionnel 264 201 (11. 12. 46) **subordonné au brevet 257 730** (voir Chimia **3**, 252, 1949). Procédé de fabrication d'un nouvel ester linéaire hautement polymérisé. On chauffe de l'acide p-(oxyméthyl)-benzoïque, ou un dérivé fonctionnel de celui-ci, dans les conditions spécifiées au brevet principal. Le polymère obtenu est une substance cristalline, utilisable pour l'obtention de fibres textiles étirables à plusieurs fois leur longueur initiale et dont les molécules sont orientées suivant l'axe de la fibre.

General Aniline & Film Corporation, New York :

Br. 263 984 (7. 5. 46). Procédé de production de polymères à l'état granulaire, par polymérisation d'éthers vinyliques. On opère à basse température, dans un solvant non-polaire et en présence d'un catalyseur acide. Les particules précipitées sont maintenues en contact avec du solvant non-polaire tandis qu'on les mouille avec un liquide polaire qui fait gonfler le polymère mais ne le dissout pas et on élimine le solvant non-polaire à une température assez basse pour que le polymère ne se ramollisse pas. On obtient ainsi des particules susceptibles d'être agglomérées par la pression mais pouvant être stockées sans se souder en une masse compacte.

Br. 263 985 (25. 7. 46). Procédé de fabrication de polymérisats incolores. On part d'un ester dihalogéné de l'acide propionique, portant l'un au moins de ses atomes d'halogène en position alpha, et dont on élimine une molécule d'acide halogénhydrique, puis on polymérise l'ester acrylique alpha-halogéné ainsi obtenu. On opère l'élimination de l'acide halogénhydrique en présence d'une petite quantité d'une substance apte à réagir avec l'halogénure d'oxalyle qui se forme et qui causerait la coloration du polymère.

Br. 264 307 (22. 6. 46). Procédé pour l'obtention de polymères de composés alpha-haloacryliques incolores. On opère la polymérisation des monomères en présence d'un liquide constitué au moins en partie par de l'eau, pour éviter la présence de quantités notables d'halogénures d'oxalyle, qui produiraient une coloration des polymères. Les produits obtenus résistent à toute coloration spontanée ultérieure et sont aptes à remplacer le verre à vitre, certains verres optiques, etc.

The Calico Printers' Association Limited, Manchester :

Br. 263 986 (7. 5. 45). Procédé de préparation d'acétals polyvinyliques insolubles dans l'eau et à l'état finement divisé. On fait réagir en milieu aqueux de *p*H compris entre 0,5 et 2,6 et à une température de 1 à 80 °C, une aldéhyde aromatique à l'état finement dispersé avec un alcool polyvinylique dont la concentration n'excède pas 10 % en poids du mélange, celui-ci étant maintenu sous forte agitation. Les poudres obtenues, pour lesquelles certains colorants manifestent une forte affinité, sont utilisables une fois teintes comme pigments dans la préparation de couleurs, vernis, produits pour l'impression, etc.

The Firestone Tire & Rubber Company, Akron :

Br. 264 306 (6. 5. 46). Matériel plastique. Ce matériel contient un dérivé chloré du caoutchouc et un élastomère constitué par un copolymère d'une dioléfine conjuguée et d'un nitrile acrylique (teneur du copolymère en nitrile : 10 à 90 %), ledit copolymère étant présent dans le mélange en proportion comprise entre 10 et 900 %, basée sur le poids du caoutchouc chloré. Ce matériel est utilisable pour le moulage d'objets de consistances diverses, pour l'obtention de films, de revêtements (sur tissu, papier ...), etc.

(A suivre) M. MARMIER

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 9 1950 PAG. 203—226

Lichtabsorption organischer Farbstoffe[1]

Von HANS KUHN

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

Das Thema berührt einen Teil eines Problems, das die Menschen schon seit alters her beschäftigt hat, die Frage, warum wir die Körper unserer Umgebung sehen können, warum sie in bestimmten Farben uns erscheinen. Die alten Griechen stellten eine Reihe von Hypothesen auf, welche sich mit dieser Frage befaßten[2]. PYTHAGORAS und andere Philosophen beispielsweise waren der Ansicht, daß von unseren Augen eine Art Lichtstrahlen ausgesandt werden, welche auf die Gegenstände auftreffen, zurückgeworfen werden und eine Farbempfindung auslösen. Später wurde eine Anzahl weiterer nicht weniger ungewohnt erscheinender Vermutungen über das Wesen von Licht und Farbe geäußert, bis schließlich mit dem Aufschwung der Chemie und Physik im letzten Jahrhundert der ganze Problemkreis neue Gestalt anzunehmen begann.

Die Chemiker fanden durch Untersuchung immer neuer Verbindungen empirisch Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution und die Physiker kamen allmählich zu einem fortan sich verbessernden Verständnis für das Zustandekommen der Lichtabsorption. Heute gelingt es, zumindest im Falle organischer Farbstoffe, die wichtigsten Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution theoretisch einigermaßen zu deuten. Es soll hier einer der Wege, welche zu einer solchen Deutung führen, skizziert werden. Vorerst seien anhand eines geschichtlichen Rückblicks einige der wichtigsten Regelmäßigkeiten betrachtet, welche zwischen Farbe und Konstitution empirisch festgestellt worden sind.

A. Empirische Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution

1856 brachte PERKIN durch die Herstellung des ersten technisch verwendeten künstlichen organischen Farbstoffs die Teerfarbenindustrie ins Rollen. Kurz darauf entdeckte GRIESS die Azofarbstoffe. 1876 wurde von E. und O. FISCHER Rosanilin als Triphenylmethanderivat erkannt und 1883 stellte BAEYER die Indigoformel auf. 1900 entdeckte GOMBERG das gelbe Triphenylmethylradikal und vierzehn Jahre später bemerkte SCHLENK, daß durch Addition von Metallen an Mehrfachbindungen farbige Additionskörper hergestellt werden können. 1928 wurden von RICHARD KUHN die Diphenylpolyene und ein Jahr später von HANS FISCHER der Blutfarbstoff synthetisiert. Kurz darauf stellte KARRER die Formeln von Carotin und Lycopin auf und im darauffolgenden Jahre führte ROBINSON die Synthese von Anthocyanen durch. 1937 entdeckten PLATTNER und PFAU die Struktur des blauen Azulens.

1. Ältere Farbentheorien

Auf Grund der im Laufe der Jahre sich ansammelnden experimentellen Ergebnisse wurden empirische Regeln über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution aufgestellt[3].

Als erste stellten GRAEBE und LIEBERMANN[4] 1868 fest, daß Farbstoffe ungesättigte Verbindungen darstellen. Acht Jahre später begründete WITT[5] seine bekannte Farbentheorie. Er bemerkte, daß die ihm bekannten Farbstoffe betrachtet werden können als bestehend aus Chromophor und Auxochrom, d. h. einerseits ungesättigte Gruppen wie —N=N—, $\rangle$C=O, —CH=N—, —NO_2, —NO, —CH=CH— und anderseits Gruppen wie —OH, —NH_2, —$N(CH_3)_2$, —OCH_3 enthalten, und daß durch Anhäufung chromophorer Gruppen eine Farbvertiefung, also eine Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen, eintrete.

In darauffolgenden Arbeiten von NIETZKI[6], ARMSTRONG[7], HANTZSCH[8], BAEYER[9], WILLSTÄTTER[10],

[1] Vortrag, gehalten an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 5. März 1950 in Basel.

[2] A. E. HAAS, Antike Lichttheorien, Arch. Gesch. Philosophie **20**, 345 (1907).

[3] Vgl. hierzu die neueren zusammenfassenden Darstellungen über Lichtabsorption und Konstitution von L. N. FERGUSON, Chem. Rev. **43**, 385 (1948); A. MACCOLL, Quarterly Rev. **1**, 16 (1947); H. MOHLER, Das Absortionsspektrum der chemischen Bindung, Jena 1943.

[4] C. GRAEBE und C. LIEBERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **1**, 106 (1868).

[5] O. N. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 522 (1876), **21**, 325 (1888).

[6] R. NIETZKI, Verh. Vereins Beförd. Gewerbefleißes **58**, 231 (1879).

[7] H. E. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. **4**, 27 (1888).

[8] A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1073 (1906), **54**, 2569, 2573 (1921).

[9] A. v. BAEYER, Ann. Chem. **354**, 152 (1907).

[10] R. WILLSTÄTTER und J. PICCARD, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1458 (1908).

ADAMS und ROSENSTEIN[11], FIERZ und KÖCHLIN[12] standen Formulierungsfragen im Vordergrund, welche für die spätere Entwicklung der Mesomerielehre von großer Bedeutung waren, hier aber nicht näher diskutiert werden sollen.

STIEGLITZ[13] machte darauf aufmerksam, daß man viele Farbstoffe als innermolekulare Redoxsysteme auffassen könne. Auf Grund ähnlicher Vorstellungen fanden DILTHEY und WIZINGER[14] durch Erweiterung der WITTschen Farbregel und Verallgemeinerung der von HEWITT, MITCHELL u. a.[15] gefundenen Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution ein einfaches Schema, nach welchem die Mehrzahl der künstlichen organischen Farbstoffe gebaut sind. Danach besteht ein Farbstoff aus einer elektronenspendenden Gruppe, dem Auxochrom, welche an ein System konjugierter Doppelbindungen oder ein aromatisches System gebunden ist, und einer elektronensaugenden Gruppe, dem Antiauxochrom, welche am andern Ende des ungesättigten oder aromatischen Systems sitzt. Die Absorption findet bei um so längeren Wellen statt, je länger die ungesättigte Kette ist, die sich zwischen Auxochrom und Antiauxochrom erstreckt, und je stärker die elektronenspendende Tendenz des Auxochroms und die elektronensaugende Tendenz des Antiauxochroms sind.

2. Farbe und Mesomerie

In den darauffolgenden Jahren entwickelten insbesondere ARNDT[16], INGOLD[17] und PAULING[18] die Vorstellung der Mesomerie, also die Auffassung, wonach gewisse Moleküle (wie etwa Benzol) nicht durch eine Valenzstrichformel dargestellt werden können, sondern als Zustände aufzufassen sind, die zwischen zwei oder mehreren durch Valenzstrichformeln darstellbaren Grenzstrukturen stehen.

[11] E. Q. ADAMS und L. ROSENSTEIN, Amer. Chem. Soc. **36**, 1472 (1914).

[12] H. E. FIERZ und H. KÖCHLIN, Helv. Chim. Acta **1**, 202 (1918).

[13] J. STIEGLITZ, Proc. Acad. Sci. **9**, 303 (1923); J. Franklin Inst. **200**, 35 (1925).

[14] W. DILTHEY, J. prakt. Chem. [2] **109**, 273 (1925); R. WIZINGER, Angew. Chem. **1926**, 564; J. prakt. Chem. **157**, 129 (1941); W. DILTHEY und R. WIZINGER, J. prakt. Chem. [2] **118**, 321 (1928).

[15] J. T. HEWITT und H. V. MITCHELL, J. Chem. Soc. **91**, 1251 (1907); A. C. SIRCAR, J. Chem. Soc. **109**, 757 (1916); E. R. WATSON, Proc. Roy. Soc. **29**, 348 (1913); J. Chem. Soc. **105**, 759 (1914); E. R. WATSON und D. B. MEEK, J. Chem. Soc. **107**, 1567 (1915); P. PFEIFFER, Ann. Chem. **376**, 292 (1910).

[16] F. ARNDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2963 (1930); F. ARNDT, E. SCHOLZ und F. NACHTWEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1903 (1924).

[17] C. K. INGOLD, Nature **133**, 946 (1934); C. K. INGOLD und E. H. INGOLD, J. Chem. Soc. **1926**, 1310.

[18] L. PAULING, Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 3225 (1931); The Nature of the Chemical Bond, Ithaca N. Y. 1939.

ARNDT und EISTERT[19] und gleichzeitig BURY[20] bemerkten nun, daß zwischen Farbe und Mesomerie offenbar ein Zusammenhang bestehen müsse, indem die kräftig farbigen organischen Moleküle fast durchwegs ein einigermaßen ausgedehntes mesomeres System enthalten. Die farbigen Porphyrinkörper beispielsweise enthalten ein ausgedehntes mesomeres System: ein Porphyrinderivat läßt sich in den beiden Grenzstrukturen I *a* und I *b* schreiben, in welchen Einfach- und Doppelbindungen



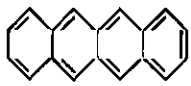
I *a*



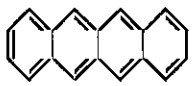
I *b*

in der kräftig dargestellten Kette gegenseitig vertauscht sind.

Ebenso enthalten die farbigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das orangerote Tetracen II *a*, II *b*, ein ausgedehntes mesomeres System.

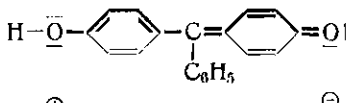


II *a*

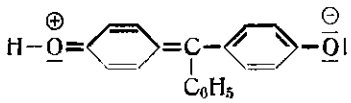


II *b*

Schließlich konnten auch die nach dem Schema von WITT, DILTHEY und WIZINGER gebauten wichtigsten künstlichen Farbstoffe dem allgemeineren Sammelbegriff eines ausgedehnten mesomeren Systems untergeordnet werden. Betrachten wir als Beispiel das Benzaurinmolekül, welches links als Auxochrom eine OH-Gruppe und rechts als Antiauxochrom eine Carbonylgruppe enthält. Nach den Vorstellungen der Mesomerielehre liefert neben der Grenzstruktur III *a* die Grenzstruktur III *b*



III *a*



III *b*

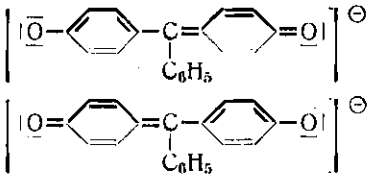
einen gewissen Beitrag zum Normalzustand des Moleküls. Der Beitrag der Grenzstruktur III *b* ist allerdings geringer als derjenige der Grenzstruktur III *a*, so daß hier von einer unvollkommenen Mesomerie gesprochen werden kann.

Die Bedeutung der benachteiligten Grenzstruktur nimmt stark zu, wenn das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe als Ion weggenommen, die Farb-

[19] Vgl. B. EISTERT, Angew. Chem. **49**, 33 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2395 (1936); Tautomerie und Mesomerie, Enke, Stuttgart 1938.

[20] C. R. BURY, Amer. Chem. Soc. **57**, 2116 (1935).

stofflösung also alkalisch gemacht wird. Wir erhalten dann das folgende Phenolation



IV *a*

IV *b*

bei welchem die Grenzstruktur IV *b* mit der Grenzstruktur IV *a* genau äquivalent ist; die zwei spiegelbildlich zueinander stehenden Grenzstrukturen steuern beide gleich viel zum Normalzustand des Moleküls bei. Es besteht hier also eine ähnlich vollkommene Mesomerie zwischen zwei extremen Grenzstrukturen wie etwa im Falle von Benzol.

Bei dem betrachteten Übergang vom neutralen Benzaurinmolekül zum Anion tritt eine starke Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen auf; das Maximum wandert von etwa 4300 nach etwa 5400 Å (die Farbe verschiebt sich von Gelb nach Violettrot). Ein entsprechendes Verhalten konnte in analogen Fällen allgemein festgestellt werden[21], so daß anstelle der Farbregel von DILTHEY und WIZINGER die Aussage gemacht werden konnte, ein Farbstoff absorbiere bei um so größeren Wellenlängen, je ausgedehnter das mesomere System und je vollkommener die Mesomerie sei, je weniger also die eine der beiden Grenzstrukturen gegenüber der andern in den Vordergrund trete.

Das neutrale Benzaurinmolekül III *a*, III *b* und das betrachtete Anion IV *a*, IV *b* stellen Vertreter der beiden für das Folgende wichtigen Grundtypen von Farbstoffen dar, den Farbstoffen vom Typus der unsymmetrischen bzw. der symmetrischen Polymethine, bei welchen die beiden extremen Grenzstrukturen verschieden stark bzw. gleich stark beteiligt sind.

Eine letzte wichtige Phase in der Entwicklung der WITTschen Farbregel wurde durch Arbeiten von HAUSSER und KUHN[22], FISHER und HAMER[23], LEWIS und CALVIN[24], SCHWARZENBACH[25] und BROOKER[26] eingeleitet. In jenen Arbeiten wurden die besprochenen Zusammenhänge in quantitativer Hinsicht verfolgt[27]. Die Autoren untersuchten die Verschiebung, welche das Absorptionsmaximum erfährt mit wachsender Länge der mesomeren Kette, also mit zunehmender Zahl *j* aufeinanderfolgender Doppelbindungen, die in den Grenzstrukturen auftreten.

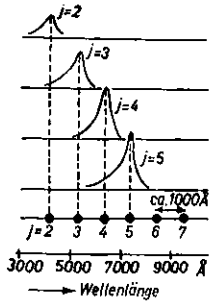
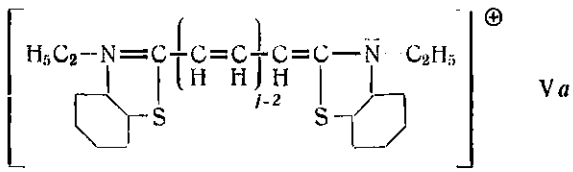
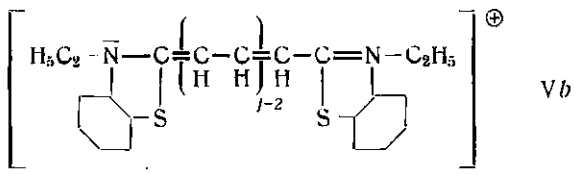


Abb. 1. Absorption der symmetrischen Polymethine V *a*, V *b*. Beim Übergang von einem Glied der homologen Reihe zum nächst höheren verschiebt sich das Absorptionsmaximum unabhängig von der vorhandenen Kettenlänge um ca. 1000 Å nach längeren Wellen

Die Farbstoffe vom Typus der symmetrischen Polymethine zeigen das in Abb. 1 und Abb. 2 *a* am Beispiel homologer Thiacarbocyaninfarbstoffe veranschaulichte Verhalten. Die Farbkationen sind in diesem Fall durch die beiden äquivalenten Grenzstrukturen



V *a*



V *b*

darzustellen. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums steigt mit wachsender Zahl *j* gleichmäßig an, und zwar verschiebt sich das Maximum beim Übergang von einem Glied der Reihe zum nächst höheren jeweils um ca. 1000 Å nach längeren Wellen. Die

[21] Siehe insbesondere G. SCHWARZENBACH und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta **20**, 490, 498, 627, 654, 1253, 1591 (1937).

[22] K. W. HAUSSER, R. KUHN und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **29**, 363, 371, 378, 384, 391, 417 (1935). (Experimentelle Untersuchung über die Lichtabsorption der Diphenylpolyene.)

[23] N. J. FISHER und F. M. HAMER, Proc. Roy. Soc. (A) **154**, 703 (1936), **163**, 138 (1937). (Experimentelle Untersuchung über die Lichtabsorption symmetrischer und unsymmetrischer Cyanine.) Siehe auch W. KÖNIG, Z. wiss. Photogr. **34**, 15 (1935).

[24] G. N. LEWIS und M. CALVIN, Chem. Rev. **25**, 237 (1939). (Aufstellung empirischer Farbregeln.)

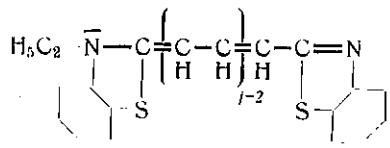
[25] G. SCHWARZENBACH, Z. Elektrochem. **47**, 40 (1941).

[26] L. G. S. BROOKER, Rev. Mod. Physics **14**, 275 (1942); R. E. BURK und O. GRUMMITT, Advances in Nuclear and Theoretical Organic Chemistry (Interscience Publishers, Inc., New York 1945), Chapter 4; BROOKER, SPRAGUE, SMYTH und LEWIS, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1116 (1940); BROOKER, KEYES und WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 199 (1942).

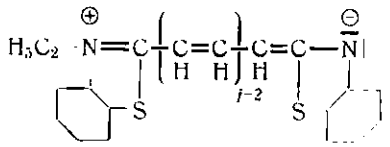
[27] Weitere empirische Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution wurden gefunden im Falle verschiedener Farbstoffklassen (G. N. LEWIS, Amer. Chem. Soc. **67**, 770, 1945), im Falle aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Derivate (E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Berlin 1941; R. N. JONES, Chem. Rev. **32**, 1, 1943, **41**, 353, 1947), im Falle der Polyphenyle (A. E. GILLAM und D. H. HEY, J. Chem. Soc. **1939**, 1170). Über sterische Beeinflussung der Lichtabsorption siehe L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE, R. H. SPRAGUE, S. G. DENT und G. VAN ZANDT, Chem. Rev. **41**, 325 (1947); K. J. BRUNNINGS und A. H. CORWIN, Amer. Chem. Soc. **64**, 593 (1942); L. W. PICKETT, G. F. WALTER und H. FRANCE, Amer. Chem. Soc. **58**, 2296 (1936); W. KUHN und R. ROMETSCH, Helv. Chim. Acta **27**, 1080 (1944).

durch Verlängerung der Kette um eine —CH=CH— -Gruppe eintretende Verschiebung um ca. 1000 Å wurde bei Farbstoffen vom Typus der symmetrischen Polymethine ganz allgemein gefunden.

Andere Verhältnisse wurden von den genannten Autoren im Falle von Farbstoffen vom Typus der unsymmetrischen Polymethine angetroffen. Wir erkennen das am Beispiel der Anhydrobasen VI *a*, VI *b*.

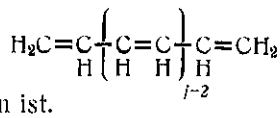


VI *a*



VI *b*

welche den eben betrachteten Thiacarbocyaninen entsprechen, bei welchen aber, im Gegensatz zu diesen, die eine Grenzstruktur (VI *a*) stärker beteiligt ist als die andere (VI *b*) (genau wie das im oben betrachteten Beispiel von Benzaurin III *a*, III *b* der Fall war). Die Absorptionsmaxima der ersten paar Vertreter der homologen Reihe der Farbstoffe VI *a*, VI *b* sind in Abb. 2 *b* durch Punkte angedeutet. Wir erkennen durch Vergleich von Abb. 2 *b* mit Abb. 2 *a* zunächst, daß bei gegebener Kettenlänge, also bei gegebenem Wert von *j*, die Absorption des unsymmetrischen Polymethins bei kürzeren Wellenlängen erfolgt als diejenige des entsprechenden symmetrischen Polymethins. Nach den oben angeführten qualitativen Betrachtungen ist dies zu erwarten. Weiter ergibt sich nun, daß im Falle unsymmetrischer Polymethinfarbstoffe die Wellenlänge des Absorptionsmaximums mit wachsender Kettenlänge (also mit zunehmenden Werten von *j*) nicht mehr linear ansteigt, sondern sich von Glied zu Glied um ein um so kleineres Stück verschiebt, je mehr *j* anwächst (Abb. 2 *b*). Die Konvergenz ist um so ausgeprägter, je stärker die eine Grenzstruktur gegenüber der andern in den Vordergrund tritt, je schwächer also die Wirkungen von Auxochrom und Antiauxochrom sind. Die stärkste Konvergenz treffen wir im Grenzfall der Polyene an (Abb. 2 *c*)[28], bei welchen Auxochrom und Antiauxochrom fehlen und der Normalzustand des Moleküls im wesentlichen durch die Struktur



VII

wiederzugeben ist.

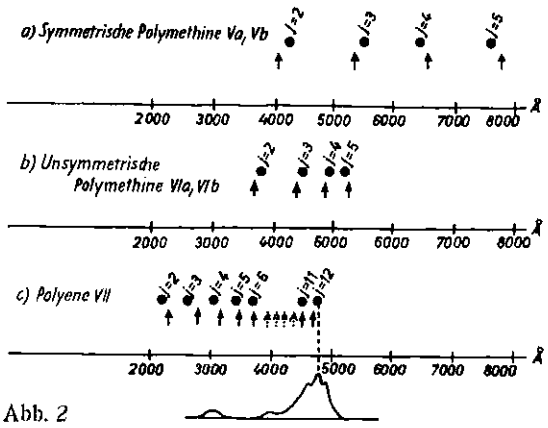


Abb. 2

a) Symmetrische Polymethine V *a*, V *b*. λ_{max} (Wellenlänge des Absorptionsmaximums) für verschiedene Werte von *j* (Anzahl von Doppelbindungen, welche in den Grenzstrukturen entlang der Polymethinkette auftreten). Ausgefüllte Punkte: experimentell (gemäß Abbildung 1). Pfeile: theoretisch nach Gleichung (2)

b) Unsymmetrische Polymethine VI *a*, VI *b*. λ_{max} für verschiedene Werte von *j*. Ausgefüllte Punkte: experimentell. Pfeile: theoretisch nach Gleichung (4) für den Wert $V_0 = 1$ eV. Das Absorptionsmaximum eines unsymmetrischen Polymethins liegt bei kürzeren Wellen als dasjenige des entsprechenden symmetrischen Polymethins

c) Polyene VII. λ_{max} (Wellenlänge des Hauptmaximums) für verschiedene Werte von *j* (Anzahl konjugierter Doppelbindungen). Ausgefüllte Punkte: experimentell. Pfeile: theoretisch nach Gleichung (4) für $V_0 = 2$ eV

B. Elektronengasmodell

Im folgenden befassen wir uns mit der theoretischen Deutung der besprochenen empirischen Zusammenhänge, und zwar gehen wir aus von einem Modell des Farbstoffmoleküls[29], welches mit dem insbesondere von SOMMERFELD[30] als Modell für das Metall verwendete Bild des freien Elektronengases analog ist[31]. Über theoretische Betrachtungen unter Zugrundelegung anderer Modellvorstellungen siehe Abschnitt C.

[28] Im Falle der Polyene besitzt die langwellige Absorptionsbande in den meisten Fällen drei Maxima. Ein Punkt in Abb. 2 *c* gibt für den entsprechenden Wert von *j* die Lage der Mitte der Gesamtbande an, welche mit dem mittleren, höchsten Maximum der Bande zusammenfällt. Es ist dies in der Figur für den Fall $j = 12$ angedeutet. Die der Figur zugrunde gelegten experimentellen Daten wurden den *l. c.*[37] zusammengestellten Arbeiten entnommen.

[29] H. KUHN, Helv. Chim. Acta **31**, 1441 (1948).

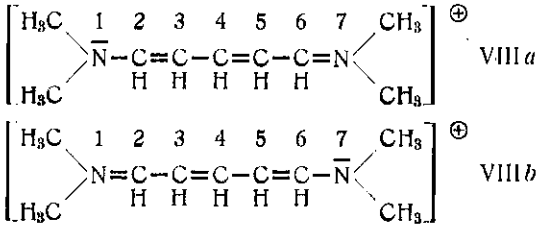
[30] Siehe z. B. A. SOMMERFELD und H. BETHE, Handbuch der Physik (1933), Bd. 24, 2. Auflage.

[31] Das SOMMERFELDsche Metallmodell ist in folgenden Arbeiten ebenfalls auf Einzelmoleküle übertragen und zur Deutung verschiedener Eigenschaften herangezogen worden: O. SCHMIDT, Z. physik. Chem. (B) **39**, 59 (1938), **42**, 83 (1939), 44, 185, 194 (1939), **47**, 1 (1940); L. PAULING, J. Chem. Physics **4**, 673 (1936); K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc. **159**, 149 (1937); N. S. BAYLISS, J. Chem. Physics **16**, 287 (1948); W. T. SIMPSON, J. Chem. Physics **16**, 1124 (1948), **17**, 1218 (1949); J. R. PLATT, J. Chem. Physics **17**, 484 (1949); K. OHKI, J. Chem. Soc. Japan **70**, 68 (1949), KAGAKU, Science in Japan **19**, 152, 203 (1949).

1. Farbstoffe mit einfachem, ungestörtem Elektronengas

Wir beginnen mit der Besprechung der Farbstoffe vom Typus der symmetrischen Polymethine oder, wie wir sie nennen wollen, der Farbstoffe mit ungestörtem Elektronengas. Es sind dies die am einfachsten zu behandelnden Farbstoffe, deren Einfachheit sich auch im Absorptionsspektrum der Verbindnngen äußert: sie besitzen meistens nur eine kräftige Bande im Sichtbaren und eine oder zwei schwache Banden im Ultravioletten.

Als einfaches Beispiel eines symmetrischen Polymethins betrachten wir ein Amidiniumion, welches in den beiden äquivalenten Grenzstrukturen



dargestellt werden kann. Eine Lösung, welche solche Ionen enthält, besitzt eine Bande mit Absorptionsmaximum bei 4130 Å und ist deshalb gelbgrün gefärbt[26].

Es ist anzunehmen, daß das Ion VIII *a*, VIII *b* aus dem in Abb. 3 *a* angedeuteten relativ stabilen Molekülgerüst sowie aus acht weiteren beweglichen sogenannten π-Elektronen besteht, welche ein Elektronengas bilden, das als locker gebundene Ladungswolke dem Molekülgerüst entlang sich erstreckt (Abb. 3 *b*). Es zeigt sich, daß ein solches einer Anzahl von Atomen entlang sich hinziehendes Elektronengas bei allen organischen Farbstoffen anzutreffen ist und die eigentliche Ursache für das Auftreten deren sichtbaren Farbe darstellt.

Um ein möglichst anschauliches Bild vom Bau des Ions VIII *a*, VIII *b* zu erhalten, wollen wir uns zuerst vergegenwärtigen, wie man sich nach den Betrachtungsweisen der Quantentheorie das Zustandekommen des Molekülgerüsts vorstellt[32].

Von jedem Kohlenstoffatom der Kette gehen drei gewöhnliche Bindungen (σ-Bindungen) aus, welche folgendermaßen entstanden gedacht werden können: Die drei Valenzelektronen, welche ein herausgegriffenes Kohlenstoffatom der Kette zur Formung seiner drei σ-Bindungen benützt, bilden die drei in Abb. 4 *a* durch verschiedene Schraffierung dargestellten Ladungswolken. Das Elektron eines Wasserstoffatoms bildet die in Abb. 4 *a* dnrch Punktschraffierung angedeutete Ladungswolke um den Wasserstoffkern her um.

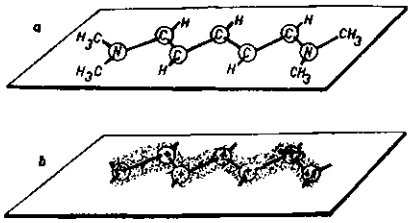
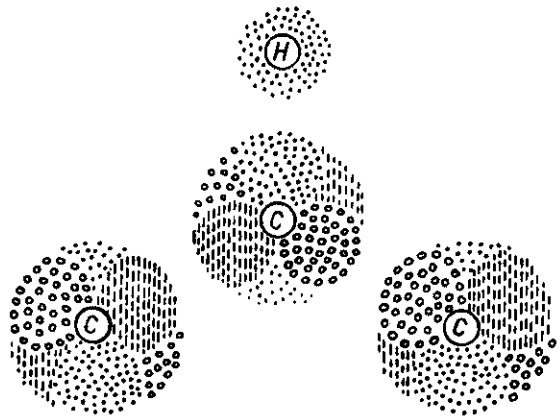


Abb. 3. Amidiniumion VIII *a*, VIII *b*

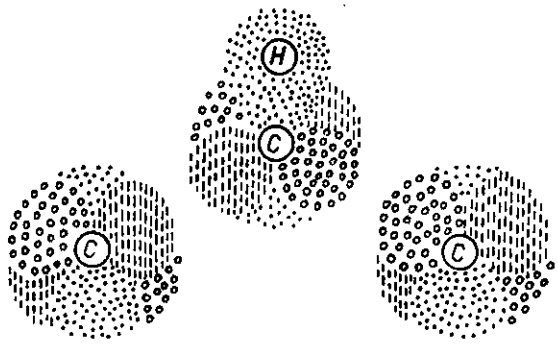
a) Molekülgerüst

b) Ladungswolke des π-Elektronengases (dem Molekülgerüst entlang sich erstreckend)

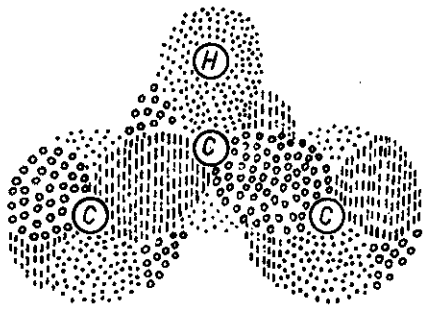
Abb. 4. Zustandekommen der drei σ-Bindungen, welche ein herausgegriffenes C-Atom der Polymethinkette mit seinen drei Nachbarn bildet. Die einzelnen Elektronenwolken sind durch verschiedenartige Schraffierung angedeutet



a) Atome ungebunden



b) Bindung zwischen herausgegriffenem C-Atom und benachbartem H-Atom



c) Bindungen zwischen herausgegriffenem C-Atom und allen drei Nachbaratomen

[32] Siehe z. B. L. PAULING und E. B. WILSON, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Co., New York 1935; J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. 158 A, 280 (1937); C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. (A) 61, 115 (1941); H. EYRING, J. WALTER und G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, Wiley & Sons, Inc., New York 1944.

Es können nun beispielsweise die beiden durch Punktschraffierung angedeuteten Ladungswolken des Wasserstoff- und des Kohlenstoffatoms zur Überlappung gelangen und die beiden Bindungselektronen anstelle der alten Wolken (Abb. 4 *a*) gemeinsam die neue in Abb. 4 *b* angedeutete Ladungswolke annehmen, welche das Verschmelzungsprodukt der beiden atomaren Elektronenwolken darstellt. So entsteht eine Bindung zwischen dem betrachteten Kohlenstoff- und dem Wasserstoffatom.

In genau derselben Weise kommen die Bindungen zustande, welche das herausgegriffene Kohlenstoffatom mit den beiden benachbarten Kohlenstoffen der Kette bildet. Die durch kleine Kreise angedeutete Elektronenwolke des herausgegriffenen Kohlenstoffatoms verschmilzt mit der Ladungswolke des Elektrons eines andern Kohlenstoffatoms zu einer gemeinsamen, in Abb. 4 *c* angedeuteten neuen Wolke und das Analoge geschieht mit der durch Striche angedeuteten Ladungswolke, welche das dritte Valenzelektron des Atoms bildet. Auf diese Weise entsteht das in Abb. 3 *a* angedeutete Molekülgerüst miteinander verknüpfter Atome.

Zur Formung dieses Molekülgerüsts benötigt jedes Kohlenstoffatom der Polymethinkette drei seiner vier Valenzelektronen; die vierten Valenzelektronen der Kohlenstoffatome sowie drei weitere von den Stickstoffatomen an den beiden Enden der Polymethinkette herrührende, also insgesamt acht Elektronen, stehen im COULOMBschen Feld des Molekülgerüsts; sie werden von den positiv geladenen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen angezogen, stehen aber anderseits unter der abstoßenden Wirkung der in σ-Bindungen verwendeten Elektronen. Unter der Wirkung dieser COULOMBschen Kräfte bilden die betrachteten locker gebundenen Elektronen (π-Elektronen) das erwähnte, in Abb. 3 *b* angedeutete Elektronengas.

Die Betrachtungsweisen der Quantentheorie erlauben nähere Aussagen über diese π-Elektronen zu gewinnen. Betrachten wir zunächst ein einzelnes Elektron, welches sich im elektrostatischen Feld des Molekülgerüsts befinde. Ein solches Elektron kann sich nur in ganz bestimmten Zuständen aufhalten; entweder bildet es eine Ladungswolke (Wolke 1 in Abb. 5), welche gegen die Molekülmitte hin besonders dicht ist (die zugehörige Elektronenwelle weist einen einzigen Wellenbauch auf), oder eine Wolke (Wolke 2 in Abb. 5), welche zwei Anhäufungsstellen negativer Elektrizität besitzt (die Elektronenwelle weist zwei Bäuche auf), oder Wolken mit drei und mehr Anhäufungsstellen (Wolken 3, 4 und 5 in Abb. 5).

Befindet sich das Elektron in dem Zustand, in welchem seine Ladungswolke eine einzige Anhäufungsstelle aufweist, so besitzt es besonders wenig Energie, es ist dies der stabilste der möglichen Zustände (Energieniveau 1 in Abb. 5). Um es in den Zustand zu bringen, in welchem die Ladungswolke zwei Anhäufungsstellen besitzt, müssen wir dem Elektron eine ganz bestimmte Energie zuführen; das Energieniveau des zweiten Zustandes (Energieniveau 2) liegt um einen bestimmten Betrag höher als dasjenige des ersten Zustandes (Energieniveau 1). Die Niveaus der weiteren Zustände folgen sich in der in Abb. 5 angedeuteten Weise.

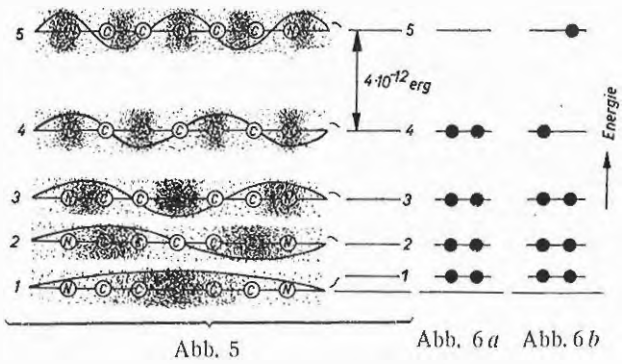


Abb. 5 Abb. 6 *a* Abb. 6 *b*

Abb. 5. Amidiniumion VIII *a*, VIII *b*
Ladungswolken eines π-Elektrons in verschiedenen Zuständen. Zugehörige Energieniveaus

Abb. 6. Amidiniumion VIII *a*, VIII *b*
a) Normalzustand des Elektronengases. Die vier stabilsten Zustände sind durch je zwei Elektronen besetzt (jedes Elektron ist durch einen Punkt dargestellt)
b) Anregungszustand des Elektronengases

Die Lage dieser einzelnen Niveaus läßt sich berechnen unter Zugrundelegung der vereinfachenden Annahme, daß die potentielle Energie des betrachteten Elektrons entlang der gesamten Kette konstant sei[29]. Man findet dann beispielsweise, daß der Energieunterschied zwischen dem vierten und fünften Niveau $4 \cdot 10^{-12}$ erg betrage.

Würden wir das ins Auge gefaßte einzelne Elektron in irgendeinem der betrachteten Zustände sich selbst überlassen, so würde es nach kurzer Zeit unter Abgabe von Energie nach außen in den stabilsten, energieärmsten Zustand übergehen und darin verbleiben.

Nun besteht das π-Elektronengas unseres Moleküls, wie gesagt, nicht aus einem einzigen Elektron, sondern aus insgesamt acht Elektronen. Nicht alle dieser acht Elektronen können sich gleichzeitig im stabilsten Zustand befinden; nach dem Prinzip von PAULI können vielmehr höchstens zwei Elektronen gleichzeitig dieselbe Gestalt der Ladungswolke annehmen. Im Normalzustand, dem energiearmsten, stabilsten Zustand des Moleküls, sind aus diesem Grunde die untersten vier Niveaus besetzt (Abb. 6 *a*). Das fünfte Niveau und die höheren in Abb. 6 nicht mehr dargestellten Niveaus sind leer.

Was tritt nun ein, wenn wir Licht auf ein solches Molekül auffallen lassen? Licht besitzt bekanntlich eine so merkwürdige Wellen - Partikel - Doppelnatur.

Licht der Wellenlänge λ verhält sich nach EINSTEIN wie ein Strom von Quanten der Energie

$$E = \frac{h\,c}{\lambda}. \qquad (1)$$

(h PLANCKsches Wirkungsquantum, c Lichtgeschwindigkeit)

Nach Gleichung (1) ergibt sich beispielsweise, daß Licht der Wellenlänge 8000 Å, also rotes Licht, aus Quanten besteht, von denen jedes die Energie $2 \cdot 10^{-12}$ erg besitzt. Licht der Wellenlänge 4000 Å, also violettes Licht, besteht aus Quanten der Energie $4 \cdot 10^{-12}$ erg und ultraviolettes Licht der Wellenlänge 2000 Å aus Quanten der Energie $9 \cdot 10^{-12}$ erg.

Wenn wir nun eine Lösung des betrachteten Farbsalzes mit Licht durchstrahlen, so können die Quanten beim Auftreffen auf die Amidiniumionen absorbiert werden. Wird ein Lichtquant von einem Ion absorbiert, so gibt es seine Energie an das Ion ab, wobei dasselbe vom Normalzustand in einen energiereichen, angeregten Zustand gebracht wird. Im betrachteten Fall kommt eine Anregung so zustande, daß ein Elektron des π-Elektronengases aus dem obersten besetzten Zustand, in welchem seine Ladungswolke vier Anhäufungsstellen besitzt, in den nächst energiereicheren Zustand mit fünf Anhäufungsstellen der Ladungswolke springt (Abb. 5 und Abb. 6 *b*).

Nach dem Postulat von BOHR kann nur ein solches Quant den betrachteten Elektronensprung bewirken, also absorbiert werden, das gerade die für den Sprung nötige Energie $4 \cdot 10^{-12}$ erg besitzt, welches also vom Molekül restlos verschluckt werden kann. Diese Energie $4 \cdot 10^{-12}$ erg besitzt ein Quant von violettem Licht, und wir müssen daher eine Absorptionsbande im violetten Spektralbereich erwarten, was tatsächlich zutrifft; die Lösung besitzt gelbgrüne Farbe, absorbiert, wird violett, die Komplementärfarbe von Gelbgrün. Der Grund, warum nicht eine scharfe Absorptionslinie, sondern eine breite Bande an der entsprechenden Stelle des Spektrums auftritt, liegt darin, daß gleichzeitig mit der Elektronenenergie noch die Rotations- und Schwingungsenergie des Moleküls geändert werden kann[33].

Nach dem Gesagten ist im betrachteten Fall das Auftreten sichtbarer Farbe verknüpft mit dem Vorhandensein eines π-Elektronengases. Organische Moleküle, welche kein π-Elektronengas besitzen, wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe, sind farblos, denn die viel fester gebundenen σ-Elektronen können erst von energiereichen Quanten von Licht mit Wellenlänge unterhalb etwa 1500 Å angeregt werden.

Der Energieunterschied E zwischen dem höchsten besetzten und dem nächst höheren leeren Niveau des Elektronengases und damit die Wellenlänge λ_{max} des Absorptionsmaximums läßt sich unter Zugrundelegung der oben erwähnten Modellvorstellungen allgemein berechnen in Abhängigkeit von der Länge L der Polymethinkette, über welche sich das Elektronengas streckt, und von der Zahl N von π-Elektronen, die dem Gas angehören. Man findet dabei den Ausdruck[29]

$$1/\lambda_{max} = \frac{h}{8\,m\,c}\,\frac{N+1}{L^2}. \qquad (2)$$

Darin sind h, m und c Naturkonstanten; h ist das PLANCKsche Wirkungsquantum, m die Masse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Bemerkenswerterweise hängt nach dieser Beziehung λ_{max} von L und N ab und von keinem weiteren für das Molekül charakteristischen Parameter. Die Größen L und N sind leicht aus der Strukturformel und den bekannten Bindungsabständen angebbar.

Die Beziehung (2) kann beispielsweise zur Berechnung der Lage des Maximums der Absorptionsbande im Falle der eingangs erwähnten homologen Thiacarbocyaninfarbstoffe V *a*, V *b* verwendet werden. Diese Farbstoffe sind ganz analog gebaut wie das Amidiniumion VIII *a*, VIII *b*, nur stehen an den beiden Stickstoffatomen etwas andere Substituenten. Diese beeinflussen den genauen Wert, welcher der Länge L zuzuschreiben ist, sind aber sonst unwesentlich. Es ergeben sich für die ersten paar Glieder theoretisch die in Abb. 2 *a* durch Pfeile angedeuteten Lagen der Absorptionsmaxima; die experimentell gefundenen Werte sind durch Punkte dargestellt.

Die gefundene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt vor allem, daß eine einfache theoretische Deutung gegeben werden kann für den interessanten experimentellen Befund, wonach sich bei Farbstoffen vom Typus der symmetrischen Polymethine die Bande beim Übergang von einem Vertreter zum nächst höheren stets um ca. 1000 Å nach längeren Wellen verschiebt.

Auf Grund des skizzierten π-Elektronengasmodells läßt sich leicht die Übergangswahrscheinlichkeit für den Sprung eines Elektrons von einem Zustand in einen andern und daraus die Intensität der entsprechenden Absorptionsbande berechnen[34]. Als Maß für die Intensität ist es üblich, den f-Wert der Bande anzugeben, welcher definiert ist durch die Gleichung[35]

$$f = 14{,}4 \cdot 10^{-20} \int_{Bande} k_\nu \, d\nu. \qquad (3)$$

(k_ν molekularer Extinktionskoeffizient, ν Frequenz in s^{-1})

Das Integral $\int_{Bande} k_\nu \, d\nu$ stellt die von der Extinktionskurve mit der Frequenzachse gebildete Fläche dar.

[33] Zur Deutung der Feinstruktur von Absorptionsbanden siehe das Übersichtsreferat von H. SPONER und E. TELLER, Rev. Mod. Physics 13, 75 (1941).

[34] H. KUHN, J. Chem. Physics 16, 840 (1948), 17, 1198 (1949).

[35] Bei genauerer Betrachtung ist der f-Wert noch lösungsmittelabhängig. Neuere Arbeiten über den Einfluß des Lösungsmittels: R. S. MULLIKEN und C. A. RIEKE, Rep. Progr. Physics 8, 231 (1941); R. S. MULLIKEN, J. Chem. Physics 7, 14 (1939).

Durch Ausmessen dieser Fläche findet man im Falle der Farbstoffe V*a*, V*b* die in Tab. 1, Kolonne 3, für

Tab. 1. Symmetrische Polymethine V*a*, V*b*

j	*f* (theor)	*f* (exper)
2	1,4	1,2
3	1,8	1,2
4	2,3	1,6
5	2,7	1,9

verschiedene Werte von *j* (Zahl der Doppelbindungen, welche in einer Grenzstruktur entlang der Polymethinkette auftreten) angeführten *f*-Werte. Sie stehen mit den in Kolonne 2 zusammengestellten theoretischen Werten angenähert überein. Da der *f*-Wert eine sehr empfindliche, von Bande zu Bande stark wechselnde Größe ist, darf diese ungefähre Übereinstimmung als sehr erfreulich betrachtet werden.

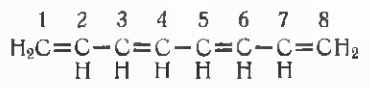
Eine ähnliche Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten von Lage und Intensität findet man auch bei andern Farbstoffen vom Typus der symmetrischen Polymethine[29, 34].

2. *Farbstoffe mit einfachem, polyenartig gestörtem Elektronengas*

a) Elektronenstruktur von Polyen und symmetrischem Polymethin im Normalzustand

Es fragt sich nun, wie die Absorption im Falle der zweiten wichtigen Gruppe von Farbstoffen, den unsymmetrischen Polymethinen und Polyenen, zustande kommt.

Das quantenmechanische Bild, das man sich in diesen Fällen zu entwerfen hat, ist ganz analog wie im Falle der symmetrischen Polymethine. Betrachten wir als Beispiel ein Polyen, das Octatetraen mit vier konjugierten Doppelbindungen:



IX

Genau wie bei einem symmetrischen Polymethin finden wir hier ein Molekülgerüst (Abb. 7 *a*) und ein π-Elektronengas (Abb. 7 *b*), welches wie im Falle des

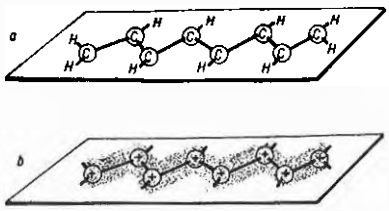


Abb. 7. Octatetraen IX

a) Molekülgerüst
b) π-Elektronengas (dem Molekülgerüst entlang sich erstreckend)

früher betrachteten Amidiniumions VIII*a*, VIII*b* aus acht Elektronen gebildet wird. Genau wie dort bilden zwei erste π-Elektronen eine Ladungswolke, deren Dichte gegen die Kettenmitte hin anwächst (Abb. 8 *a*), die weiteren Elektronen, zu je zweien, Ladungswolken mit zwei, drei und vier Anhäufungsstellen. Die Gesamtladungswolke der π-Elektronen, welche das Überlagerungsprodukt dieser vier Einzelwolken darstellt, besitzt eine Ladungsdichte, welche entlang der Kette in der in Abb. 8 *b* veranschaulichten Weise periodisch ab- und zunimmt und insgesamt vier Maxima und drei Minima besitzt. Einen analogen Verlauf der Gesamtladungsdichte finden wir beim Amidiniumion VIII *a*, VIII *b*.

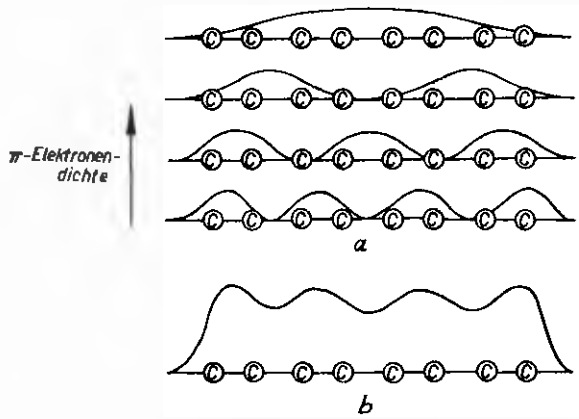


Abb. 8. Octatetraen IX

a) Ladungswolken der vier im Normalzustand des Moleküls besetzten π-Elektronenzustände. Verlauf der Ladungsdichte entlang der Molekülkette
b) Gesamtladungswolke der π-Elektronen (Überlagerungsprodukt der vier Einzelwolken). Ladungsdichte entlang der Molekülkette

Es besteht nun aber zwischen Octatetraen und Amidiniumion ein kleiner Unterschied, welcher die Lage der Absorptionsbande wesentlich beeinflußt: Beim Octatetraen enthält die Kette, über welche sich das Elektronengas erstreckt, ein Kettenglied mehr als beim Amidiniumion, nämlich acht statt sieben Atome (Abb. 9).

Wir erkennen aus Abb. 9, daß die sieben Kettenatome beim Amidiniumion abwechslungsweise an die Stellen der Maxima und Minima der Ladungswolke zu liegen kommen. Die Ladungsdichte der Elektronenwolke in der Mitte zwischen zwei aufeinanderfolgenden Atomen ist entlang der gesamten Kette gleich groß. Wir treffen eine Situation an, welche der Chemiker durch den Begriff der Mesomerie umschreibt. Er sagt mit Recht, daß sich das Amidiniumion in einem Zwischenzustand befinde, der zwischen den beiden Grenzstrukturen VIII *a* und VIII *b* liege, in welchen Einfach- und Doppelbindungen gegenseitig vertauscht sind. Es befinden sich nicht etwa zwischen

den Atomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 Einfachbindungen und zwischen den Atomen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7 Doppelbindungen, wie man es bei alleiniger Betrachtung der Grenzstruktur VIII *a* denken könnte, sondern alle diese Bindungen sind gleicher Art, die mittlere Dichte der die Bindung verursachenden π-Elektronen ist zwischen allen Atomen 1 bis 7 praktisch genommen gleich groß.

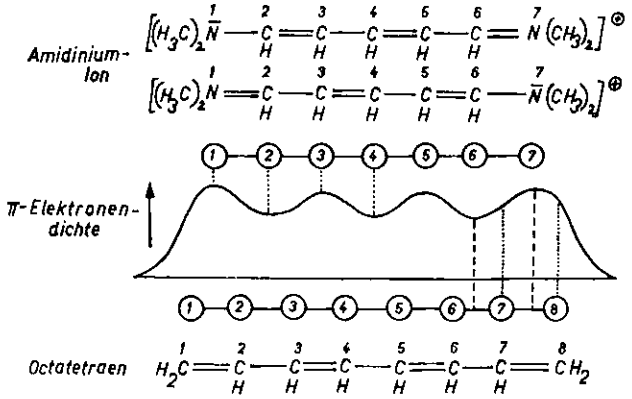


Abb. 9. Vergleich von Amidiniumion VIII *a*, VIII *b* (oben) und Polyen IX (unten). Die Dichte der Gesamtladungswolke der π-Elektronen (Mitte; siehe auch Abb. 8) besitzt in beiden Fällen denselben Verlauf entlang der Kette; sie nimmt periodisch ab und zu und besitzt vier Maxima und drei Minima

Amidiniumion: Kettenatome sitzen an Stellen, an welchen die Ladungswolke ihre Maxima und Minima aufweist. Mittlere Ladungsdichte zwischen aufeinanderfolgenden Atomen entlang der gesamten Kette gleich groß, daher gleichartige Bindungen zwischen allen aufeinanderfolgenden Atomen 1 bis 7 (Mesomerie zwischen VIII *a* und VIII *b*)

Octatetraen: Kettenatome sitzen an Stellen, an welchen die Ladungswolke weder ein Maximum noch ein Minimum aufweist. Ladungsdichte zwischen Atomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8 größer als zwischen Atomen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7, daher Wechsel von «Einfachbindungen» und «Doppelbindungen» entlang der Kette

Beim Polyen IX erstreckt sich die gleichgestaltete Ladungswolke über acht statt sieben Atome; die Atome kommen jetzt nicht mehr unter die Maxima bzw. die Minima der Ladungswolke zu liegen (es ist ein Atom überschüssig), sondern sie sind in der in Abb. 9 unten angedeuteten Weise angeordnet. Die Maxima der Ladungsdichte liegen zwischen den Atomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8 und die Minima zwischen den Atomen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7. Wir finden also nicht mehr wie beim symmetrischen Polymethin gleichartige Bindungen entlang der Kette; die die Bindungen verursachenden π-Elektronen sind zwischen den Atomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8 konzentriert. Wir können verstehen, warum der Chemiker zwischen den eben genannten Atompaaren Doppelbindungen und und zwischen den Atomen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7 Einfachbindungen schreibt, um den Unterschied im Charakter dieser Bindungen auszudrücken.

b) Lichtabsorption von Farbstoffen mit polyenartig gestörtem Elektronengas

Die geänderten Verhältnisse beim Polyen gegenüber dem symmetrischen Polymethin, das etwas andere COULOMBsche Feld, in welchem sich die π-Elektronen befinden, führt nun zu einer Verschiebung der Energieniveaus der einzelnen Elektronenzustände. Es zeigt sich, daß die beim symmetrischen Polymethin für die Ermittlung der Anregungsenergie zulässige Modellvorstellung, wonach die potentielle Energie entlang der Kette als konstant betrachtet werden dürfe, hier unzureichend ist. Wir können daher im Fall der Polyene von einem gestörten Elektronengas sprechen.

Die Störung dieses Gases läßt sich berücksichtigen[34, 36, 37] und man findet dann für die Wellenlänge λ_{max} des Absorptionsmaximums den Ausdruck

$$1/\lambda_{max} = \frac{V_0}{h\,c}\left(1-\frac{1}{N}\right) + \frac{h}{8\,m\,c}\,\frac{N+1}{L^2}. \qquad (4)$$

Darin ist V_0 ein Störungsparameter. Wenn wir diesen Störungsparameter gleich null setzen, so geht die Beziehung (4) in die für symmetrische Polymethine charakteristische Gleichung (2) über.

In Abb. 2 *c* sind durch Pfeile die nach Gleichung (4) für verschiedene Werte von j und für den Wert $V_0 = 2$ eV theoretisch folgenden λ_{max}-Werte dargestellt. Die Punkte geben die experimentell gefundenen Lagen der Hauptmaxima der bekannten Polyene an.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt vor allem, daß durch die Berücksichtigung der Störung des Elektronengases die beobachtete Konvergenz von λ_{max} mit wachsender Zahl j konjugierter Doppelbindungen theoretisch gedeutet werden kann.

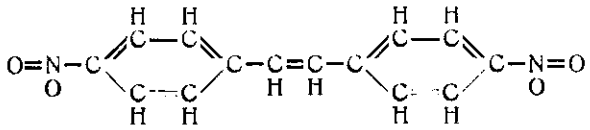
Es läßt sich leicht näher begründen[34, 37], daß durch Anbringen von auxochromen Gruppen an ein polyenartiges System das Elektronengas entstört, der Störungsparameter V_0 also verkleinert werden kann. Eine Verkleinerung von V_0 ist nach Gleichung (4) verknüpft mit einer Vergrößerung von λ_{max}, also einer Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen. Es muß also erwartet werden, daß durch Anbringen von auxochromen Gruppen an ein polyenartiges System eine bathochrome Farbverschiebung eintritt. Genau dieses Verhalten wird experimentell festgestellt und bildet den Inhalt der in Abschnitt A besprochenen empirischen Farbregeln, welche somit theoretisch gedeutet werden können.

Die eingangs betrachteten Anhydrobasen VI *a*, VI *b* sind noch wenig entstört; die Konvergenz der λ_{max}-Werte mit wachsender Zahl j ist daher noch recht ausgeprägt. Der Störungsparameter V_0 muß hier 1 eV gesetzt werden; mit diesem Wert ergeben

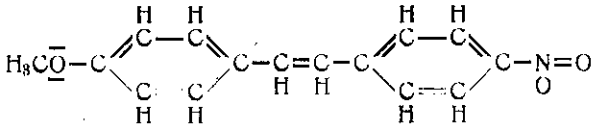
[36] H. KUHN, Chimia **2**, 11 (1948).
[37] H. KUHN, Z. Elektrochem. **53**, 165 (1949).

sich für $j = 2, 3, 4$ und 5 theoretisch die in Abb. 2*b* durch Pfeile angedeuteten Lagen der Absorptionsmaxima, welche mit den experimentellen durch Punkte angedeuteten Lagen ordentlich übereinstimmen.

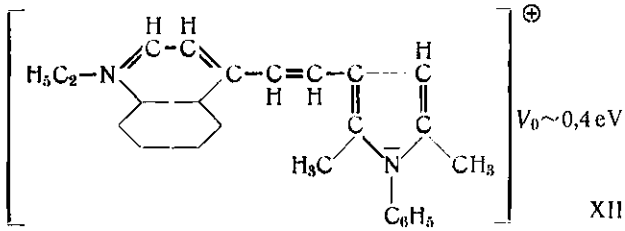
Einige weitere Beispiele von unsymmetrischen Polymethinen mit verschieden stark gestörtem Elektronengas seien anschließend betrachtet. Für jedes Beispiel ist neben der einen Grenzstruktur (Referenzstruktur) der Störungsparameter V_0 angeführt[34, 37].



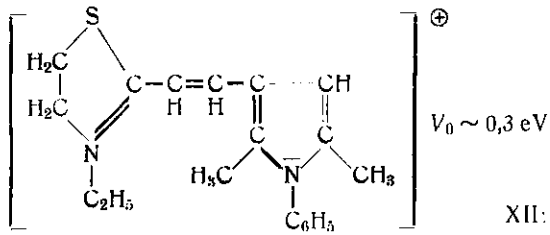
$V_0 \sim 2$ eV X



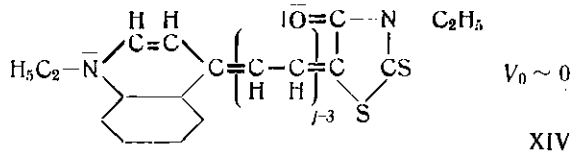
$V_0 \sim 1$ eV XI



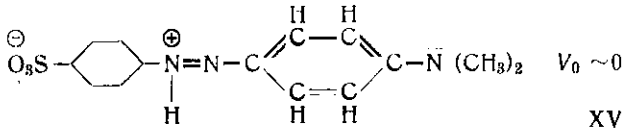
$V_0 \sim 0{,}4$ eV XII



$V_0 \sim 0{,}3$ eV XIII



$V_0 \sim 0$ XIV



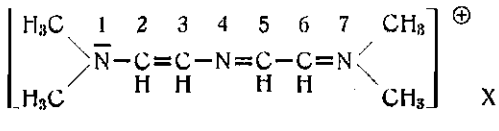
$V_0 \sim 0$ XV

Das Molekül X (pp'-Dinitrostilben) mit stark gestörtem Elektronengas besitzt kein Auxochrom; der Stilbenfarbstoff XI mit mittelmäßig gestörtem Gas besitzt ein nur schwaches Auxochrom; ein schwach gestörtes Elektronengas finden wir im Falle der unsymmetrischen Cyaninfarbstoffe XII und XIII und ein fast ungestörtes Gas wird in dem von BROOKER[20] untersuchten Merocyanin XIV sowie in der freien Methylorange-Säure XV angetroffen.

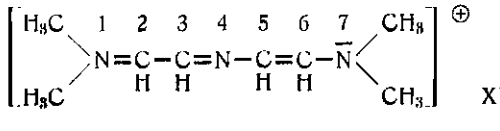
3. Störung des Elektronengases eines symmetrischen Polymethins durch Ersatz von CH-*Gruppen durch Heteroatome*

Die bisher betrachteten Störungen äußerten sich darin, daß das Absorptionsmaximum des Moleküls mit gestörtem Gas bei k ü r z e r e n Wellen lag als dasjenige des entsprechenden Moleküls mit ungestörtem Gas. Es zeigt sich nun, daß durch geeignete Einführung von Heteroatomen in symmetrische Polymethine umgekehrt Störungen verursacht werden können, welche eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach l ä n g e r e n Wellen zur Folge haben.

Betrachten wir das eingehend besprochene Amidiniumion VIII *a*, VIII *b* und denken wir uns die mittlere CH-Gruppe Nr. 4 durch ein Stickstoffatom ersetzt. Wir erhalten dann das Ion



XVI*a*



XVI*b*

Im ursprünglichen Ion VIII *a*, VIII *b* und im neuen Ion XVI *a*, XVI *b* besteht das Elektronengas aus gleich viel Elektronen und die Ladungswolke des für die Absorption verantwortlichen Elektrons besitzt in beiden Ionen vor dem Elektronensprung vier Anhäufungsstellen und nach dem Elektronensprung fünf Anhäufungsstellen (Abb. 5, 6 und 10).

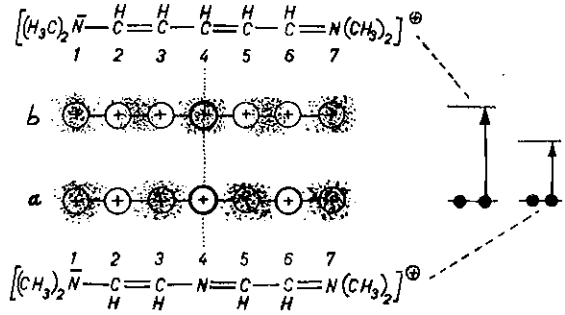


Abb. 10. Symmetrisches Polymethin und Azaderivat, bei welchem die mittlere CH-Gruppe des Polymethins durch ein N-Atom ersetzt ist. Fall $j = 3$. Ladungswolke des für die Absorption verantwortlichen Elektrons im Normalzustand (Wolke *a*) und im angeregten Zustand (Wolke *b*). Der Ersatz der CH-Gruppe durch ein N-Atom führt zu einer Stabilisierung des angeregten Zustandes (nicht aber des Normalzustandes) und daher zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen

Man erkennt qualitativ, daß das Energieniveau des Zustandes mit der Ladungswolke mit vier Anhäufungsstellen durch die Einführung des Stickstoffatoms anstelle der CH-Gruppe praktisch genommen nicht verändert wird, indem ja die Ladungswolke in der Umgebung des Atoms Nr. 4 die Dichte null besitzt (Abb. 10).

Die Ladungswolke mit fünf Anhäufungsstellen dagegen ist gerade in der Umgebung des zentralen Atoms Nr. 4 konzentriert; das Atom wird von der Ladungswolke eingebettet. Wenn nun an dieser Stelle das Kohlenstoffatom durch das elektronegativere, also elektronenhungrigere Stickstoffatom ersetzt wird, so tritt ein Gewinn an COULOMBscher Energie ein und das hat zur Folge, daß das zugehörige Energieniveau tiefer zu liegen kommt (Abb. 10). Die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem nächst höheren leeren Niveau nimmt also ab, was einer Verschiebung der Absortionsbande nach längeren Wellen hin entspricht.

Überträgt man diese Überlegungen auf das nächst höhere homologe symmetrische Polymethin und fragt hier wiederum, was der Ersatz der zentralen CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom zur Folge haben wird, so findet man, wie aus Abb. 11 sofort ersichtlich ist, daß in diesem Fall gerade der umgekehrte Effekt erwartet werden muß: das oberste im Normalzustand besetzte Niveau kommt nach Einführung des Stickstoffatoms tiefer zu liegen, während das nächst höhere Niveau unverändert bleibt; der Abstand zwischen den beiden Energieniveaus nimmt zu, was eine Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellen zur Folge haben muß.

Ganz allgemein müssen wir erwarten, daß der Ersatz der zentralen CH-Gruppe eines symmetrischen Polymethins durch ein Stickstoffatom eine Verschiebung nach längeren Wellen mit sich bringt, wenn j (Zahl der Doppelbindungen, welche in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette auftreten) eine ungerade Zahl, und eine Verschiebung nach kürzeren Wellen, wenn j eine gerade Zahl ist. Die quantitative Betrachtung zeigt ferner, daß der Betrag der zu erwartenden Verschiebung nach längeren bzw. kürzeren Wellen praktisch genommen unabhängig ist von der Länge der mesomeren Kette und einen Wert der ungefähren Größe 1000 Å besitzt.

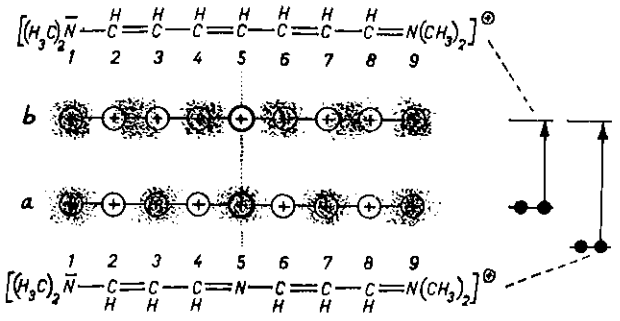
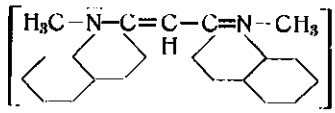


Abb. 11. Symmetrisches Polymethin und Azaderivat, bei welchem die mittlere CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist. Fall $j = 4$. Der Ersatz der CH-Gruppe durch ein N-Atom führt zu einer Stabilisierung des Normalzustandes (nicht aber des angeregten Zustandes) und daher zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen

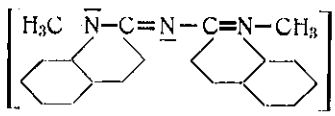
Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt nun, daß sich diese Erwartungen sehr schön bestätigen.

Ersetzen wir im symmetrischen Cyanin XVII,



λ_{max} = 5230 Å [38]

XVII

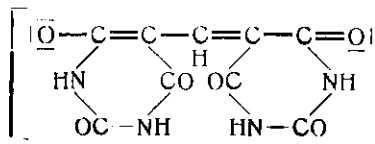


λ_{max} = 4240 Å [38]

XVIII

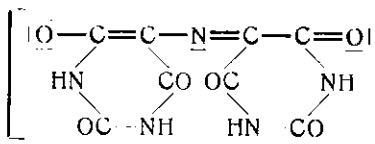
in welchem $j = 2$ ist, die zentrale CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom, so erhalten wir das Azacyanin XVIII. Wie zu erwarten, tritt nach den Untersuchungen von FISHER und HAMER eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen auf. Die Verschiebung beträgt 990 Å.

In den folgenden vor kurzer Zeit von SCHWARZENBACH und GYSLING[39] untersuchten Fällen mit $j = 3$ wird umgekehrt beim Übergang zu den Azakörpern die erwartete Verschiebung nach längeren Wellen festgestellt.



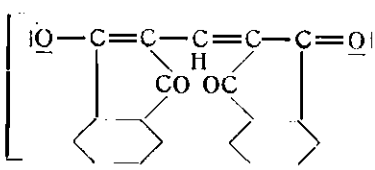
λ_{max} = 4130 Å

XIX



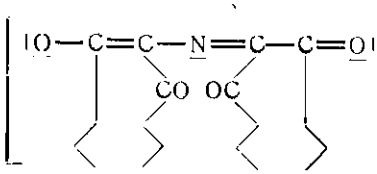
λ_{max} = 5220 Å

XX



λ_{max} = 4600 Å

XXI

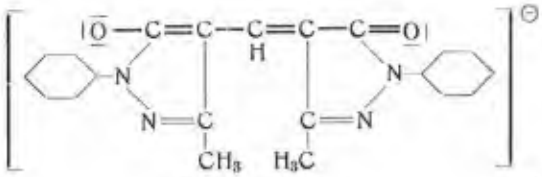


λ_{max} = 5700 Å

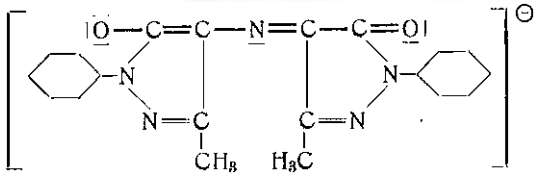
XXII

[38] N. I. FISHER und F. M. HAMER, J. Chem. Soc. **1937**, 907; F. M. HAMER, J. Chem. Soc. **125**, 1348 (1924).

[39] G. SCHWARZENBACH und H. GYSLING, Helv. Chim. Acta **32**, 1314, 1484 (1949).



λ_{max} = 4350 Å XXIII

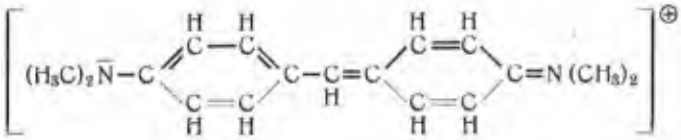


λ_{max} = 5450 Å XXIV

Im ersten Fall (Übergang vom Methin XIX zum Azin XX) beträgt die Verschiebung 1090 Å, im zweiten Fall (Übergang von XXI zu XXII) und ebenso im dritten Fall (Übergang von XXIII zu XXIV) beträgt sie 1100 Å.

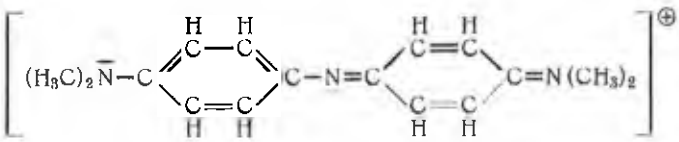
Für den Fall $j = 4$ scheinen noch keine von den in Frage kommenden Azakörpern beschrieben worden zu sein, aber für den Fall $j = 5$ sind eine große Zahl geeigneter Körper bekannt[40], von denen hier nur wenige Beispiele herausgegriffen seien[41].

Gehen wir von MICHLERS Hydrolblau XXV (einem Diphenylmethanfarbstoff)



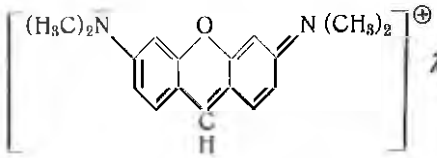
λ_{max} = 6100 Å XXV

zu BINDSCHEDELERS Grün XXVI (einem Indamin)



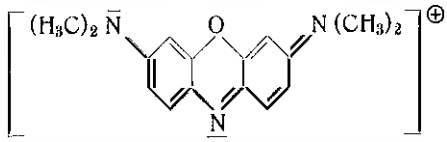
λ_{max} = 7100 Å XXVI

über, so finden wir, wie zu erwarten, eine Verschiebung nach längeren Wellen. Der Betrag der Verschiebung ist ca. 1000 Å. Beim Übergang von Pyronin G XXVII (einem Xanthenfarbstoff)



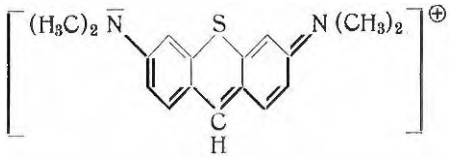
λ_{max} = 5495 Å XXVII

zu Capriblau XXVIII (dem entsprechenden Oxazin)



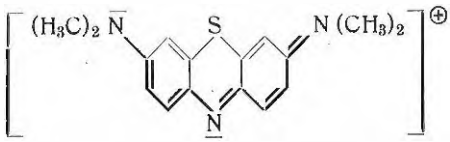
λ_{max} = 6655 Å XXVIII

verschiebt sich die Bande um 1160 Å nach längeren Wellen; beim Übergang von Methylenrot XXIX (einem Thiopyronin)



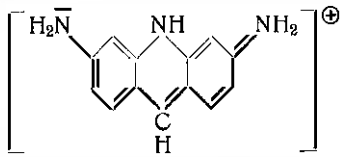
λ_{max} ~ 5500 Å XXIX

zu Methylenblau XXX (dem entsprechenden Thiazin)



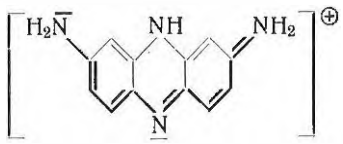
λ_{max} = 6680 Å XXX

tritt eine bathochrome Verschiebung um ca. 1200 Å auf und beim Übergang von Proflavin XXXI



λ_{max} = 4270 Å [42] XXXI

zum Azaderivat XXXII



λ_{max} = 5130 Å [42] XXXII

eine entsprechende Verschiebung um 860 Å.

Für den Fall $j = 6$ muß beim Übergang zum Azakörper wiederum eine Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellenlängen erwartet werden. Aus den folgenden (aus Arbeiten von SCHWARZENBACH und WEBER[43] bzw. von WIZINGER[44] entnommenen) Beispielen geht hervor, daß dies tatsächlich zutrifft.

[40] G. N. LEWIS (Amer. Chem. Soc. **67**, 770 1945) hat durch Vergleich einer großen Anzahl von Farbstoffen dieses Typs empirisch festgestellt, daß durch Ersatz der in Frage stehenden CH-Gruppe durch ein N-Atom eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen eintritt, und zwar um einen Betrag, der um 1080 Å schwankt.

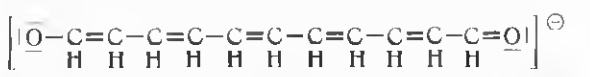
[41] Die angegebenen λ_{max}-Werte sind entnommen z. T. aus L. G. S. BROOKER (zit. [20]) und z. T. aus G. SCHULZ, Farbstofftabellen, Bd. 1, Leipzig 1931. Sie beziehen sich auf wäßrige Lösungen.

[42] M. J. S. DEWAR, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford 1949, S. 309.

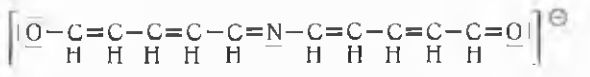
[43] G. SCHWARZENBACH und R. WEBER, Helv. Chim. Acta **25**, 1628 (1942); G. SCHWARZENBACH, K. LUTZ und E. FELDER, Helv. Chim. Acta **27**, 576 (1944).

[44] R. WIZINGER, J. prakt. Chem. **157**, 129 (1941); siehe p. 144.

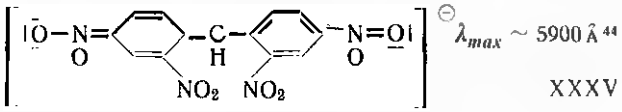
Im ersten Fall (Übergang von XXXIII zu XXXIV) beträgt die Verschiebung ca. 1200 Å, im zweiten Fall (Übergang von XXXV zu XXXVI) ca. 900 Å.



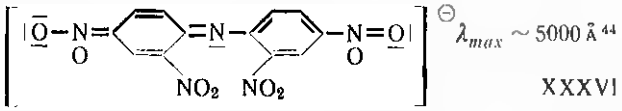
$\lambda_{max} \sim 6700$ Å [45] XXXIII



$\lambda_{max} = 5500$ Å [43] XXXIV

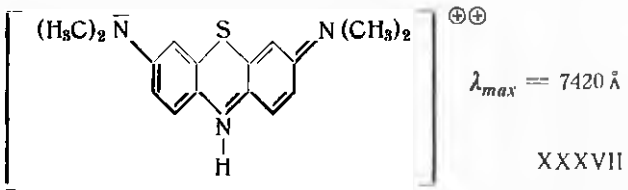


$\lambda_{max} \sim 5900$ Å [44] XXXV



$\lambda_{max} \sim 5000$ Å [44] XXXVI

Die erwähnten mit der Einführung eines Heteroatoms verknüpften Verschiebungen des Absorptionsmaximums müssen offenbar in verstärktem Maße in Erscheinung treten, wenn die —CH=-Gruppe statt durch den elektronenhungrigen Rest —N= durch die noch stärker elektronenanziehende Gruppe $-\overset{\oplus}{N}H=$ ersetzt wird. Dies wurde von LEWIS und BIGELEISEN[46] auch tatsächlich beobachtet, und zwar im Falle des Ions



$\lambda_{max} = 7420$ Å XXXVII

welches aus Methylenrot XXIX entstanden gedacht werden kann, durch Ersatz der mittleren —CH=-Gruppe durch die Gruppe $-\overset{\oplus}{N}H=$. Es entsteht aus Methylenblau in stark saurer Lösung, indem sich ein Proton an das mittlere Stickstoffatom anlagert. Das Absorptionsmaximum dieses Produkts ist gegenüber demjenigen von Methylenblau um 740 Å und gegenüber demjenigen von Methylenrot um etwa 1900 Å nach längeren Wellen verschoben.

[43] Das Ion XXXIII ist nicht untersucht worden; dagegen wurde im Falle des niedrigeren Homologen $[O=(CH)_6—O]^-$ festgestellt[43], daß das Maximum bei 3700 Å liege. Nach der im Anschluß an Formel V *a*, V *b* erwähnten empirischen Regel kann geschlossen werden, daß das Maximum von XXXIII gegenüber demjenigen des betrachteten niedrigeren Homologen um etwa 3000 Å nach längeren Wellen verschoben sein wird, also ungefähr bei 6700 Å liegen dürfte.

[46] G. N. LEWIS und J. BIGELEISEN, Amer. Chem. Soc. **65**, 1144 (1943).

4. Farbstoffe mit ringförmig geschlossenem Elektronengas

Wir haben uns im vorangehenden auf die Betrachtung von Elektronengasen beschränkt, welche einer offenen Kette entlang sich erstreckten. Die Porphyrinkörper und Phtalocyanine enthalten ein ringförmig geschlossenes Elektronengas (Abb. 12). Ein solches

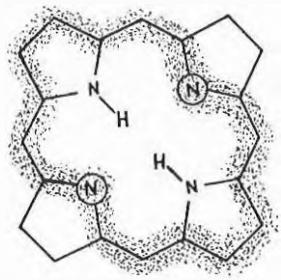
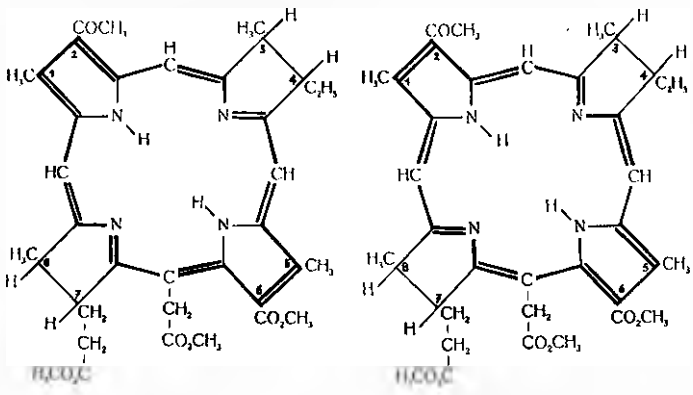


Abb. 12. Bakterio-chlorin-e_6-trimethylester XXXVIII *a*, XXXVIII *b* mit ringförmig geschlossenem Elektronengas

Gas kann in ganz analoger Weise quantenmechanisch behandelt werden wie das offene Elektronengas. Betrachten wir als besonders einfaches Beispiel Bakteriochlorophyll oder ein Derivat dieser Verbindung, etwa den Bakteriochlorin-e_6-trimethylester, welcher als Zwischenzustand aufzufassen ist, der zwischen den beiden Grenzstrukturen



XXXVIII *a* XXXVIII *b*

steht[47]. Die insgesamt achtzehn π-Elektronen der kräftig dargestellten Doppelbindungen bilden die in Abb. 12 angedeutete Gesamtladungswolke. Diese stellt das Überlagerungsprodukt bestimmt gestalteter Einzelwolken dar, welche von den achtzehn π-Elektronen gebildet werden. Wir beschränken uns hier auf die Betrachtung der Wolken, welche von den vier Elektronen gebildet werden, die sich in den beiden energiereichsten im Normalzustand des Moleküls besetzten Elektronenzuständen aufhalten. Diese Wolken besitzen die Gestalten *a* und *b* (Abb. 13) mit acht Anhäufungsstellen.

[47] H. MITTENZWEI, Z. physiol. Chem. **275**, 93 (1942). Herrn Professor A. STOLL, Sandoz AG., Basel, danke ich für wertvolle Hinweise auf neuere Arbeiten auf diesem Gebiet.

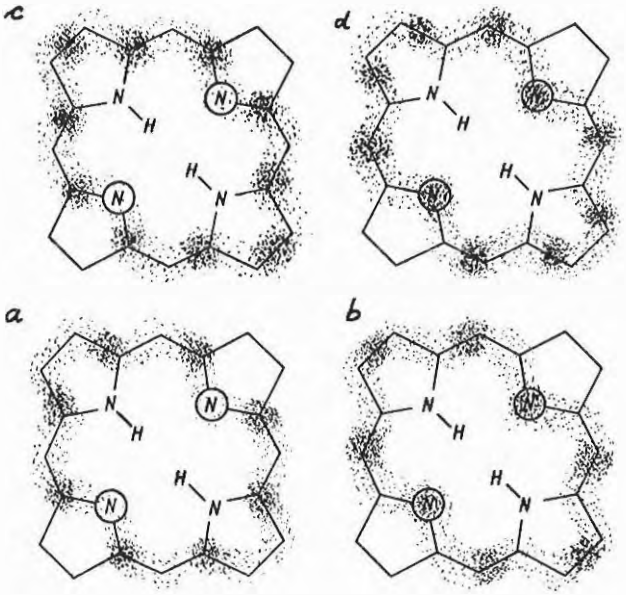


Abb. 13. Bakterio-chlorin-e_6-trimethylester XXXVIII *a*, XXXVIII *b*

a und *b*: Ladungswolken der Elektronen in den beiden energiereichsten, im Normalzustand des Moleküls besetzten Zuständen

c und *d*: Ladungswolken der Elektronen in den beiden nächst energiereicheren, im Normalzustand des Moleküls leeren Zuständen



Abb. 14. Energieniveaus der Elektronenzustände *a*, *b*, *c* und *d* (Abb. 13). Die auftretenden Absorptionsbanden des Moleküls sind verknüpft mit Sprüngen von Elektronen aus den besetzten Zuständen *a* und *b* nach den im Normalzustand des Moleküls leeren Zuständen *c* und *d*

Trotzdem die Zustände *a* und *b* dieselbe Zahl von Anhäufungsstellen besitzen, unterscheiden sie sich in ihrer Stabilität. Das Energieniveau von *b* liegt tiefer als dasjenige von *a* (Abb. 14), und zwar aus folgendem Grund: Die Ladungswolke des Zustandes *a* besitzt in der Umgebung der beiden elektronegativen Stickstoffatome (in Abb. 13 umkreist dargestellt) die Dichte null. Im Falle des Zustandes *b* ist die Ladungswolke dagegen in der Umgebung der beiden Stickstoffatome gerade besonders konzentriert, was aus den in Abschnitt *3* erwähnten Gründen ein Gewinn an COULOMBscher Energie und damit eine Stabilisierung dieses Zustandes zur Folge hat.

Durch Einwirkung von Licht kann ein Elektron, welches sich in einem der betrachteten Zustände *a* oder *b* befindet, in einen energiereicheren Zustand übergehen, entweder in den Zustand *c* oder den Zustand *d* (Abb. 13). In den beiden Zuständen *c* und *d* besitzt die Ladungswolke zehn Anhäufungsstellen. Aus den im Falle der Zustände *a* und *b* erwähnten Gründen liegt das Energieniveau des Zustandes *d* etwas tiefer als dasjenige des Zustandes *c* (Abb. 14).

Es kann nun ein Elektron entweder aus dem Zustand *a* nach dem Zustande *c* oder aus *a* nach *d* oder aus *b* nach *c* oder aus *b* nach *d* springen (Abb. 14). Diesen vier Übergangsmöglichkeiten entsprechend, haben wir vier Absorptionsbanden zu erwarten. Zwei dieser Banden fallen zusammen; es müßten also noch drei Banden unterschieden werden können, welche, wie die quantitative Betrachtung zeigt, bei etwa 4000 Å, 6000 Å und 8000 Å liegen sollten[48]. Die *f*-Werte der drei Banden berechnen sich nach einer gemeinsam mit Dr. H. FEHR durchgeführten, noch unveröffentlichten Arbeit zu 1,0 (Bande bei 4000 Å), 0,6 (Bande bei 6000 Å) und 1,3 (Bande bei 8000 Å); es ist also zu erwarten, daß die mittlere Bande die kleinste und die langwellige die größte Intensität besitzt.

Tatsächlich lassen sich nun bei allen untersuchten Körpern vom Typus des Bakteriochlorophylls deutlich drei kräftige Absorptionsbanden unterscheiden, die in bezug auf Lage und Intensität mit den theoretisch erwarteten Banden angenähert in Übereinstimmung stehen. Sie liegen im Falle von Bakterio-chlorin-e_6-trimethylester (in Dioxan bzw. Tetrachlorkohlenstoff) bei 3600 Å, 5200 Å und 7800 Å[49] und im Falle von Bakteriochlorophyll (in Methanol) bei 4000 Å, 6050 Å und 7700 Å[50, 51] (Abb. 15).

Während längerer Zeit war die Frage ungeklärt, ob die in den Blutporphyrinen fehlenden vier Wasserstoffatome an den Stellen 3 und 4, 7 und 8 oder an den Stellen 5 und 6, 7 und 8 im Bakteriochlorophyllgerüst gebunden seien[52]. Es wurde dann

[48] Nach dem Gesagten hängt die Lage der drei zu erwartenden Banden von der Größe der elektronenanziehenden Wirkung der beiden Stickstoffatome ab, über welche sich das Elektronengas erstreckt. Die Größe der elektronenanziehenden Wirkung eines herausgegriffenen Atoms wird aber durch die Natur der benachbarten Atome merkbar beeinflußt (vgl. das bei der Besprechung des Farbstoffs XXXVII Gesagte). Es spielt daher für die Lage der Absorptionsmaxima von Bakteriochlorophyllderivaten eine gewisse Rolle, ob im Zentrum des Ringsystems, also in unmittelbarer Umgebung der beiden Stickstoffatome, ein Magnesiumatom sitzt (Bakterochlorophyll), oder ob dieses Magnesiumatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt ist (Bakteriochlorine). In der hier skizzierten Betrachtung ist dieser Einfluß vernachlässigt; er soll aber in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit mitberücksichtigt werden.

[49] A. STERN und F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) **185**, 140 (1939); F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) **187**, 257 (1940).

[50] C. S. FRENCH, J. Gen. Physiol. **21**, 71 (1937).

[51] Weitere zwischen den betrachteten Maxima auftretende Banden besitzen nur geringe Intensität. Sie entsprechen Übergängen in höhere Schwingungsniveaus und sind offenbar keinen neuen Elektronensprüngen zuzuordnen (vgl. E. RABINOWITCH, Rev. Mod. Physics **16**, 226 1944).

[52] Siehe z. B. H. FISCHER und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Leipzig 1940, Bd. II/2, S. 309; H. FISCHER und H. MITTENZWEI, Ann. Physik **545**, 154 (1940); H. MITTTENZWEI, Z. physiol. Chem. **253**, 36 (1938).

von MITTENZWEI[47] auf chemischem Wege gezeigt, daß die erste der beiden möglichen Strukturen verwirklicht sei. Zu demselben Ergebnis gelangt man durch Vergleich des gemessenen Absorptionsspektrums von Bakteriochlorophyll mit demjenigen, welches theoretisch unter Zugrundelegung der einen bzw. der andern dieser Annahmen erwartet wird.

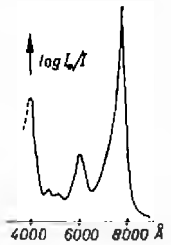


Abb. 15. Absorptionsspektrum von Bakteriochlorophyll nach FRENCH

Unter der Voraussetzung, daß die Wasserstoffatome an den Stellen 3 und 4, 7 und 8 sitzen, ergibt sich die erwähnte sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Wird anderseits die Annahme zugrunde gelegt, daß die Stellen 5 und 6, 7 und 8 hydriert seien, so folgt theoretisch, daß drei Banden bei etwa 5000 Å, 6000 Å bzw. 7000 Å auftreten sollten, von denen die mittlere etwa doppelt so große Intensität besitzen müßte wie die beiden andern. Dieses Ergebnis steht mit dem Experiment in Widerspruch, was darauf hindeutet, daß diese letztere Annahme offenbar als unzutreffend betrachtet werden muß.

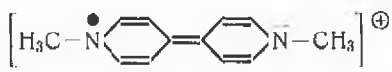
Zusatz bei der Korrektur: Nach einer inzwischen erfolgten Privatmitteilung von Herrn Professor M. C. CALVIN wurde vor kurzem in Berkeley ein Tetraphenyl-tetrahydro-porphin synthetisiert, bei welchem nicht entschieden worden ist, ob die vier zusätzlichen Wasserstoffatome an den Stellen 3, 4, 7, 8 oder an den Stellen 5, 6, 7, 8 im Porphingerüst angelagert seien, ob es sich also um ein Analogon zum Bakteriochlorophyll oder zu dem eben betrachteten Isomeren handle. Das Absorptionsspektrum der von CALVIN und Mitarbeitern untersuchten Substanz weist nun gerade die charakteristischen Merkmale auf, welche nach den oben stehenden Betrachtungen dem Spektrum des 5,6,7,8-Tetrahydroprodukts zukommen sollten, und unterscheidet sich also grundsätzlich von demjenigen der übrigen Tetrahydroporphine. Wir dürfen daraus schließen, daß diese Substanz offenbar den ersten bisher bekanntgewordenen Vertreter der 5,6,7,8-Tetrahydroporphinderivate darstellt.

5. *Farbstoffe mit verzweigtem Elektronengas*

Viele der im vorangehenden betrachteten Farbstoffe sind in Wirklichkeit komplizierter gebaut, als es für eine erste rohe Modellbetrachtung angenommen wurde. Das MICHLERsche Hydrolblau XXV beispielsweise besteht nicht, wie das im vorangehenden vereinfachend angenommen wurde, aus einem unverzweigten Elektronengas, welches sich entlang den in der Formel kräftig dargestellten Bindungen erstreckt. Vielmehr gehören die π-Elektronen der beiden in XXV schwach angedeuteten Doppelbindungen dem Elektronengas ebenfalls an; die Ladungswolke erstreckt sich demgemäß in Wirklichkeit über beide Äste der Benzolringe; sie besitzt also eine verzweigte Gestalt. In ähnlicher Weise verzweigte Elektronengase treffen wir auch bei den Farbstoffen X bis XV, XVII bis XXXII, XXXV bis XXXVII an.

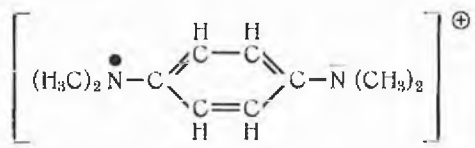
Die verfeinerte Behandlung verzweigter Elektronengase ist erst in einer beschränkten Anzahl von Fällen durchgeführt worden[53]. Es konnte dabei eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden. Die verwendete Modellbetrachtung bewährte sich insbesondere auch in Fällen, in welchen sich die vereinfachte Betrachtung als nicht verzweigtes Gas als unzureichend erwies.

Im Falle von Dipyridylviolett mit dem Radikal-Kation



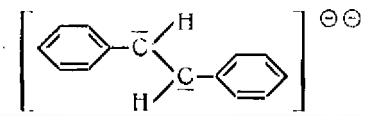
XXXIX

ergibt sich für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums theoretisch der Wert 5400 Å, experimentell der Betrag 5820 Å. WURSTERS Blau, ein Radikal mit dem Kation



XL

absorbiert maximal bei 6240 Å; der auf Grund des verzweigten Elektronengasmodells zu erwartende Wert ist 6600 Å. Im Falle des Anions von Stilbendinatrium



XLI

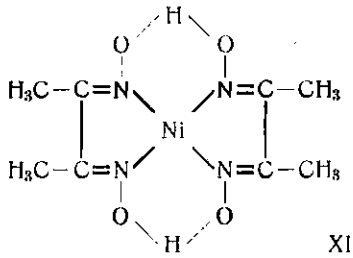
(welches aus Stilben und Natrium gebildet wird, indem zwei Natriumatome ihre Außenelektronen an das Elektronengas von Stilben abgeben) ergibt sich für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums theoretisch der Wert 5740 Å, experimentell ungefähr der Betrag 5700 Å.

In Abschnitt *1* wurde gezeigt, daß im Falle unverzweigter Elektronengase nur dann Absorption bei langen Wellen (tiefe Farbe) auftritt, wenn das Elektronengas genügende Ausdehnung besitzt. Ganz im Gegensatz dazu läßt sich im Falle verzweigter Elektronengase theoretisch voraussehen, daß es durch geeignete Wahl der Verzweigungsart möglich sein muß, schon relativ kleine, bei großen Wellenlängen

[53] H. KUHN, Helv. Chim. Acta **32**, 2247 (1949).

absorbierende Moleküle zu erhalten. Einige solche interessante relativ kleine tieffarbige Moleküle mit verzweigtem Elektronengas sind bekannt: das Azulen, das Fulven, das WURSTERsche Blau usw.

Wahrscheinlich kommt auch die Farbe gewisser Metallkomplexe wie Nickeldimethylglyoxim



XLII

durch das Vorhandensein eines verzweigten Elektronengases zustande, dessen Ladungswolke sich im betrachteten Beispiel über die mit kräftigen Strichen verbundene Kette von Atomen erstreckt[54].

Zusammenfassend erkennen wir, daß die Lichtabsorption in der überwiegenden Mehrzahl farbiger organischer Stoffe verknüpft ist mit dem Vorhandensein eines über eine Anzahl von Atomen sich erstreckenden Elektronengases.

In einer ersten Gruppe farbiger Körper erstreckt sich das Gas linear entlang einer Kette von Atomen. Dies ist der Fall bei Cyaninen, Oxanolen, Polyenen und bei roher Betrachtung in der Mehrzahl der übrigen Farbstoffe, etwa den Anthocyanen, Stilben- und Azofarbstoffen, Diphenylpolyenen, Triphenylmethanfarbstoffen, Indophenolen, Indaminen, Rhodaminen, Thiazinen usw.

Eine zweite Gruppe farbiger Körper enthält ein ringförmig geschlossenes Elektronengas. Ein solches Gas besitzen Bakteriochlorophyll und bei roher Betrachtung die übrigen Porphyrine, Phtalocyanine und Acene.

Einer dritten Gruppe von Farbstoffen mit verzweigtem Elektronengas gehören bei verfeinerter Betrachtung die Mehrzahl der in der ersten und zweiten Gruppe erwähnten Körper an, ferner etwa die Metall-Ketyle, das Triphenylmethylradikal usw.

Zu einer vierten Gruppe können schließlich nur wenig intensiv farbige Stoffe von besonderem Bau zusammengefaßt werden, welche hier nicht näher betrachtet wurden, nämlich etwa die Ketene, die aliphatischen Nitrosoverbindungen usw.

C. Deutung der Lichtabsorption unter Zugrundelegung anderer Modellvorstellungen

Im vorangehenden wurde die Lichtabsorption organischer Farbstoffe von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachtet, demjenigen des Elektronengasmodells. Es gibt andere mögliche Wege, welche zur Deutung der Lichtabsorption organischer Stoffe eingeschlagen worden sind und welche hier nur kurz erwähnt werden sollen.

Ein erster Weg, welcher sich von der klassischen MAXWELLschen Lichttheorie aus entwickelt hat, geht aus von der Vorstellung, daß die Elektronen der Moleküle als miteinander gekoppelte lineare Oszillatoren betrachtet werden können, welche mit dem elektrischen Feld der Lichtwelle in Wechselwirkung treten. Dieser Weg ist mit größtem Erfolg von W. KUHN beschritten worden, zuerst zur modellmäßigen Deutung der optischen Aktivität[55] und in neuerer Zeit zur Behandlung der Lichtabsorption der Polyene[56]. Ebenso haben LEWIS und CALVIN[57] das Oszillatorenmodell ihren Betrachtungen über die Lichtabsorption von Farbstoffen zugrunde gelegt[58].

Ein zweiter Weg nahm seinen Ausgang von der Theorie der kovalenten chemischen Bindung. In der Ausarbeitung dieser Theorie wurden insbesondere zwei quantenmechanische Näherungsverfahren entwickelt, die «*bond orbital*»-Methode und die «*molecular orbital*»-Methode. Diese Methoden wurden dann insbesondere von SKLAR[59], FÖRSTER[60], PAULING[61], MULLIKEN[62] und LONDON[63] auf das Problem der Lichtabsorption übertragen. Es zeigten sich dabei aber größere Schwierigkeiten, so daß nur wenige organische Moleküle (wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl, Butadien, Fulven, Azulen) und keine eigentlichen Farbstoffe mit befriedigendem Ergebnis behandelt werden konnten.

[54] Auf Grund der skizzierten Modellvorstellung folgt im Falle von Nickeldimethylglyoxim, daß die langwellige Absorptionsbande ungefähr in dem Bereich des sichtbaren Spektrums erwartet werden muß, wo eine Absorption tatsächlich stattfindet und zur roten Farbe des Komplexes Anlaß gibt.

[55] Siehe z. B. W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) **31**, 23 (1936); W. KUHN in K. FREUDENBERG, Stereochemie, Franz Deuticke, Leipzig / Wien 1933.

[56] W. KUHN, Helv. Chim. Acta **31**, 1780 (1948).

[57] G. N. LEWIS und M. CALVIN, Chem. Rev. **25**, 237 (1939); G. E. K. BRANCH und M. CALVIN, The Theory of Organic Chemistry, Prentice-Hall, Inc., New York 1941; G. N. LEWIS und J. BIGELEISEN, Amer. Chem. Soc. **65**, 2107 (1943).

[58] Andere Modelle auf klassischer Grundlage wurden von D. RADULESCU, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2223 (1931), und A. HENRICI, Z. physik. Chem. (B) **47**, 93 (1940), aufgestellt.

[59] A. L. SKLAR, J. Chem. Physics **5**, 669 (1937), **10**, 508, 521 (1942); M. GOEPPERT-MAYER und A. L. SKLAR, J. Chem. Physics **6**, 645 (1938); K. F. HERZFELD und A. L. SKLAR, Rev. Mod. Physics **14**, 294 (1942).

[60] TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **45**, 548 (1939); Z. physik. Chem. (B) **41**, 287 (1938), **47**, 245 (1940), **48**, 12 (1940). Siehe auch E. HÜCKEL, Z. Physik **70**, 204 (1931).

[61] L. PAULING, Proc. Acad. Sci. **25**, 577 (1939); L. PAULING in H. GILMAN, Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York 1938, Chapter 22.

[62] R. S. MULLIKEN, J. Chem. Physics **7**, 14, 20, 121, 339, 353, 364, 570 (1939); R. S. MULLIKEN und C. A. RIEKE, Rev. Mod. Physics **14**, 259 (1942).

[63] A. LONDON, J. Chem. Physics **13**, 396 (1945); E. J. BOWEN, Annu. Rep. Progr. Chem. **40**, 12 (1943).

Mitteilungen des SCHV Communications Communicazioni

Neue Mitglieder

Fröhlicher Urs, dipl. Ing.-Chem. ETH, Schänzlistraße 4, Solothurn
Grün Franz Dr., Morgartenring 70, Basel
Firma Rohner AG., Pratteln BL
Typon, AG. für photographische Industrie, Burgdorf

Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Eidgenössische Technische Hochschule

ROBERT-GNEHM-Vortrag vom 15. Mai 1950

A. CHWALA (Wien), *Die Chemiewirtschaft der österreichisch-ungarischen Monarchie im Vergleich zu jener des heutigen Österreichs, mit Rückblick, Ausblick und Planung*

Einleitend werden die Hauptunterschiede der industriellen österreichischen Gesamterzeugung der Jahrzehnte vor dem Ersten Weltkrieg im Vergleich mit jener des Zwischenösterreichs (1918—1938) und jener des heutigen Österreichs (1945—1950) aufgezeigt. Vor dem Ersten Weltkrieg 1913 zentrale Verwaltung, welche sowohl einerseits bis Triest und Vorarlberg, anderseits bis Reichenberg und Czernowitz fast ausschließlich von Wien aus geschah, kapitalbildende Privatindustrie, Großbanken hielten die wirtschaftlichen Fäden in der Hand — heute 1950: Verstaatlichung der größeren Betriebe, kleiner Wirtschaftskörper und Wirtschaftsraum, Kapitalarmut usw. usw.

Es werden dann die wichtigsten zahlenmäßigen Unterlagen zunächst der Gesamtindustrie Österreichs (z. B. u. v. a. Zahlen 3380 Mill. Goldkronen Gesamtausfuhr gegen rund 3880 Mill. Goldkronen Gesamteinfuhr), die Kohlen- und Eisenproduktionssteigerung von 1860 auf 1912 (in Österreich-Ungarn in diesem Zeitraum die Kohlenerzeugung ungefähr verdreizehnfacht, in Großbritannien hingegen rund verdreifacht — die Roheisenproduktion rund verneunfacht — in Großbritannien verzweieinhalbfacht) gebracht, ferner die Zahl der Klein-, Mittel- und Großbetriebe des früheren verglichen mit jener des heutigen Österreichs.

Der Standortsfrage wird ebenso Aufmerksamkeit gewidmet, wie dem Problem des allgemeinen Verkehrswesens, der Schaffung hydroelektrischer Kräfte und auch der Bedeutung der reichlich vorhandenen Bodenschätze als Grundlage der allgemeinen Wirtschaft und der Chemiewirtschaft im besonderen. Die Tatsache, daß die Kohlen- und Kokseinfuhr ins heutige Österreich im Werte von nahezu 100 Mill. Goldschilling den entscheidenden Posten im Außenhandel mit Bodenschätzen bedeutet und daß die Eisen- und Stahlausfuhr (rund 75 Mill. Sch.) sowie die Magnesitausfuhr (rund 30 Mill. Sch.) zusammen gerade hinreichen, um die besagte Kohlen- und Kokseinfuhr wertmäßig auszugleichen, und die weitere Tatsache, daß nahezu ein Drittel dieser Kohleneinfuhr von der Eisenbahn verschlungen wird, weist gebieterisch auf die Notwendigkeit der Bahnelektrifizierung. Durch Heranziehung der Wasserkräfte für Bahnelektrifizierung, für Licht- und Kraftwerke und teilweise für Industrie, und im geringen Ausmaß für den Haushalt, könnte die Kohlen- und Kokseinfuhr auf rund 60 Mill. Goldschilling pro Jahr reduziert werden.

Handels- und Berufsstatistiken werden gebracht. Auf die Chemiewirtschaft im besonderen eingehend, zeigt der Vortragende, wie die Chemiewirtschaft von der 11. Stelle der gesamtösterreichischen Industrie im Jahre 1912 auf die 4. Stelle im Jahre 1949 vorrückt. CHWALA schildert den Ausbau der hydroelektrischen Kräfte (derzeit nahezu 5 Mrd. kWh jährlich). Einschließlich der geplanten Donaukraftwerke sind die elektrischen Wasserkräfte auf rund 40 Mrd. kWh jährlich ausbaufähig. Er bespricht die Bedeutung des österreichischen Erdöls und bringt viele Vergleichszahlen, was sich Österreich an Importen ersparen könnte, wenn die Wasserkräfte ausgebaut wären und Österreich über sein Erdöl verfügen, insbesonders sein Erdöl auf veredelte «Petrol chemicals» umarbeiten dürfte. (Mögliche maximale Gesamtersparnis aus Hydroelektrizität und Erdöl, berechnet auf das Jahr 1960, nahezu 200 Mill. sFr.)

Der Vortragende erörtert im einzelnen das chemiewirtschaftliche Defizit des heutigen Österreichs, das trotz gewaltiger Fortschritte in der heutigen chemischen industriellen Produktion Österreichs größer ist als im Jahre 1937. Produktionskapazitätsziffern und Produktionsniveau werden eingehend diskutiert.

Zieht man eine Bilanz der Chemiewirtschaft der alten österreichisch-ungarischen Monarchie mit einer des sogenannten Zwischenösterreichs und jener des heutigen Österreichs, so ergibt sich, daß wohl die alte Monarchie in wirtschaftlicher Hinsicht im ganzen einen fast ausgezeichnet ausgeglichenen Wirtschaftskörper darstellte, daß aber die Chemiewirtschaft im engeren Sinne sowohl in Zwischenösterreich als noch vielmehr im heutigen Österreich ungleich besser entwickelt ist, als dies im heutigen österreichischen Raum innerhalb der alten Monarchie der Fall gewesen ist.

In der Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg entwickelte sich durch bewußte Schwerpunktsbildungen in der anorganischen Chemie eine bedeutende anorganische Industrie des Stickstoffs und der Folgeindustrien. Diese stehen z. T. noch in Planung, wie z. B. die Erzeugung der Schwefelsäure aus Gips usw., die Erzeugung der Phosphordüngemittel und des Ammonsulfates, so daß man heute die Stickstoffwerke AG. in Linz/Donau als ein wenngleich sehr bescheidenes Pendant zur seinerzeitigen deutschen I.G. bzw. zum englischen ICI-Konzern ansehen darf.

Ein zweites großes Leitziel der österreichischen Planung nach dem Zweiten Weltkrieg liegt in der Förderung der Industrie des Teers, des Erdöls, kurzum in der Schaffung einer Grund- und Schlüsselindustrie innerhalb der organischen Chemie. Die Vereinigten Eisen- und Stahlwerke in Linz werden eine moderne Teerdestillation haben und das Erdöl wird, sobald Österreich über seine Erdölquellen wenigstens teilweise verfügen darf, chemisch rationell verarbeitet werden.

Ein drittes Leitziel der Planung seit den letzten fünf Jahren ist die Förderung der elektrochemischen Industrie, zu der vor allem die Chloralkalielektrolyse, die Zinkelektrolyse, die Erzeugung von Calciumcarbid, schließlich auch die Aluminiumgewinnung und in fernerer Zeit die Amalgammetallurgie gehören. Eine Sparte für sich kann hoffentlich die Industrie des vergüteten Holzes, welche erst in Entwicklung steht, werden. Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die Kohlenwasserstoff-Synthese nach FISCHER-TROPSCH. Von Dipl.-Ing. Dr. techn. FRANZ KAINER, Patentanwalt in Reichholzheim/Tauber. 322 Seiten, 40 Abb. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950. Gebunden DM 39.60.

Il s'agit d'un exposé très complet des procédés techniques qui, partant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, permettent d'obtenir soit des hydrocarbures (paraffines et oléfines : synthèse FISCHER-TROPSCH proprement dite), soit des composés oxygénés, notamment des alcools (synthèse dite synol), ainsi que des opérations de raffinage et de transformation de ces divers produits. C'est une monographie d'un très grand intérêt consacrée à un ensemble d'opérations qui rendent accessibles, par voie synthétique, un très grand nombre de dérivés aliphatiques aux applications les plus variées. E. CHERBULIEZ

The Petroleum Chemicals Industry. Von R. F. GOLDSTEIN. 449 Seiten. Verlag Wiley, New York 1950. Gebunden $ 8.50.

Dieses Buch umfaßt vorwiegend die von 1937 bis Ende 1947 erzielten Fortschritte auf dem Gebiet der technischen Erdölchemie. Wo es angebracht erscheint, werden auch die anderen Wege der Synthese, ausgehend von Kohle und vegetabilischen Rohstoffen, zum Vergleich herangezogen. Dadurch ergibt sich eine Übersicht über die modernen Verfahren der organischen Technologie überhaupt. Im ersten Kapitel werden die Ausgangsprodukte behandelt, d. h. die im Erdöl bereits vorhandenen, oder sich bei der Raffination als Nebenprodukte bildenden Kohlenwasserstoffe. In den Kapiteln 2—5 wird die Chemie der Paraffine, in den Kapiteln 6—10 die der Olefine besprochen. Die Kapitel 11—14 sind den übrigen wichtigen Kohlenwasserstoffen (Diolefine, Naphtene, aromatische Kohlenwasserstoffe, Acetylen) gewidmet. In den Kapiteln 15—19 werden die Herstellung und die Fabrikation der wichtigsten Klassen der ausgehend von Erdöl erhaltenen Chemikalien (Aldehyde, Ketone, Säuren und ihre Anhydride und Ester, Olefinoxyde, Nitrile und Amine) behandelt. In Kapitel 20 sind die chemischen Nebenprodukte der Erdölraffination zusammengestellt, welche aus Nichtkohlenwasserstoffen bestehen. Daran schließt sich eine Anzahl von Tabellen. Im Inhaltsverzeichnis vermißt man leider das ältere «Reforming»- und die neueren «Polyforming»- und «Hydroforming»-Verfahren. Das schön ausgestattete Buch dürfte für unsere Leser eine wertvolle Erweiterung des von J. RISI in unserer Zeitschrift (Chimia 1, 239, 1947) veröffentlichten Fortschrittsberichtes über neue Verfahren auf dem Gebiete der Petroleumverarbeitung sein.

CH. SCHWEIZER

Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie. Von G. HÄGG. 197 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1950. Broschiert Fr. 18.—, gebunden Fr. 22.—.

Das in der chemischen Reihe der «Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissenschaften» erschienene Buch ist die Übersetzung der vierten schwedischen Auflage des Werkes von GUNNAR HÄGG, o. Professor der Chemie an der Universität Uppsala. Unter den theoretischen Problemen der analytischen Chemie spielen Säure/Basen-Löslichkeits- und Redoxgleichgewichte eine hervorragende Rolle. Die Besprechung dieser Gleichgewichte beansprucht daher den größten Teil des Buches. Die Anwendung des BRÖNSTEDschen Säuren/Basen-Begriffes ist an allen Stellen des Buches konsequent durchgeführt. BRÖNSTED hat 1923 eine allgemeingültige Definition der Säuren und Basen aufgestellt, die bei wäßrigen Lösungen zu einer einheitlicheren und einfacheren theoretischen Vorstellung führt als die alte Definition. Nach BRÖNSTED ist eine Säure eine Verbindung, die ein Wasserstoffion (Proton) abgeben kann (wobei eine Base gebildet wird), und eine Base eine Verbindung, die ein Wasserstoffion aufnehmen kann (wobei eine Säure gebildet wird). Die Säure/Basen-Funktion besteht demnach in der Abgabe bzw. Aufnahme von Protonen. Deshalb faßt BRÖNSTED Säuren und Basen unter dem Namen Protolyte zusammen. Daneben werden auch Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt, Eigenschaften von Niederschlägen, Fällung als analytisches Hilfsmittel, Oxydation und Reduktion u. a. m. behandelt. Die theoretische Darstellung wird durch eine Reihe praktischer Übungsbeispiele erörtert. Wenn sich das ausgezeichnete, in Parallele zu W. OSTWALDS «Grundlagen der analytischen Chemie» zu stellende Buch in erster Linie an den Chemiestudenten richtet, so ist es auch für den bereits in der Praxis stehenden Chemiker geeignet, sich in eine moderne vereinfachende Darstellung der analytischen Chemie einzuarbeiten. H. MOHLER

Analytische Chemie der Düngemittel. Von S. GERICKE. 191 Seiten. Band XLIV der Sammlung «Die chemische Analyse», herausgegeben von W. BÖTTGER. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1949. Geheftet DM 23.60, gebunden DM 26.—.

Das Buch enthält eine Zusammenstellung der Methoden, die heute bei der Untersuchung der Düngemittel angewandt werden, wobei nicht nur die anorganischen und fabrikatorisch gewonnenen, sondern auch die organischen und wirtschaftseigenen Dünger (Abfallstoffe sowie Jauche und Mist) einbezogen sind. Die Bedeutung dieser landwirtschaftlichen Hilfsstoffe wird eingangs durch ein besonderes Kapitel über Düngerverbrauch und Ertragsleistung und am Schluß mit statistischen Angaben über Nahrungsmittelverbesserung, Lebensverlängerung und Krebssterblichkeit lehrreich ergänzt. Wertvoll sind ferner die für jede Art Dünger tabellarisch angeführten Zusammensetzungen, welche Angaben, außer zur analytischen Sicherheit, ganz allgemein auch zur Kenntnis der oft so verschiedenartigen Erzeugnisse innerhalb derselben Klasse beitragen.

Die Untersuchungsverfahren weichen in den verschiedenen Ländern oft voneinander ab, was nicht selten zu Auseinandersetzungen zwischen den betreffenden Amtsstellen führt. An der Eidgenössischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon z. B. wird das Kali nicht nach der offiziell deutschen Perchloratmethode, sondern zuverlässiger über das Kaliumchloroplatinat bestimmt, und bei der Phosphorsäure wird statt des Eisencitratverfahrens eine eigens ausgebildete Molybdänmethode angewandt, wobei als Schiedsmethode die Fällung mit Molybdänreagens nach LORENZ dient. Ferner schließt man bei uns nach KJELDAHL ohne jeden Zusatz von Quecksilber auf; sodann hat sich die Bestimmung des Magnesiums mittels Komplexon (Äthylendiamin-Präparat) bis jetzt gut bewährt. Die Ermittlung des Boraxgehaltes in Handelsdüngern nach dem Verfahren von KOLTHOFF (S. 78) ist nach unsern Erfahrungen wenig geeignet; wir ziehen die eindeutige, durch Salzpufferung unbeeinflußte Kolorimetrierung mit Chromotrop 2 B (S. 80) von wenigstens 0,3 % Abschätzgenauigkeit (bei 4 % Zusatz) vor. Am Schluß des Buches ist oftmals von Jauche und Gülle die Rede. Zur Vermeidung von Mißverständnissen wäre

eine Begriffsbestimmung in dem Sinne zu empfehlen, daß unter Jauche der in den Ställen abfallende, gesammelte Harn, unter Gülle dagegen Harn mit Kot und wechselndem Wasserzusatz zu verstehen ist.

Der vielseitige Inhalt ist klar und übersichtlich gruppiert, was die Benutzung des Buches erleichtert und jedem Düngeranalytiker empfehlenswert macht.

A. STETTBACHER

Zur Kenntnis der Kontakt-Insektizide II. Von Dr. RANDOLPH RIEMSCHNEIDER. 149 Seiten. Verlag Dr. Werner Saenger, Berlin C 2, 1950.

Dieser Sonderdruck aus den Beiheften zu der Zeitschrift «Die Pharmazie» bespricht bis Mai 1949 erschienene Veröffentlichungen über Kontakt-Insektizide auf Halogenkohlenwasserstoffbasis. Das Literaturverzeichnis umfaßt 339 Nummern.

CH. SCHWEIZER

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik. Von W. MATZ. 355 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. 1949. Broschiert DM 26.—, gebunden DM 28.—.

Das vorliegende, aus der Praxis heraus entstandene Buch richtet sich an den Ingenieur, Chemie-Ingenieur, Betriebschemiker und Apparatebauer und behandelt die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik. Immer mehr wird auf die Notwendigkeit einer engeren Verbindung zwischen physikalischer Chemie und Verfahrenstechnik hingewiesen. Während die für den Chemiker bestimmten Lehrbücher der Thermodynamik die rein chemischen Vorgänge in den Vordergrund stellen, werden in für Ingenieure bestimmten Werken Wärmekraft- und Kältemaschinen bevorzugt behandelt. Das Buch von MATZ ist dem Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen, zwischen Dampf und Flüssigkeit, bei der Destillation, bei der Absorption und Extraktion gewidmet, so daß eine eigentliche Thermodynamik der Verfahrenstechnik vorliegt, wodurch eine fühlbare Lücke ausgefüllt wird. In einem Anhang wird die vektoranalytische Behandlung thermodynamischer Kreisprozesse besprochen.

H. MOHLER

Die Chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte. 5. Auflage, 260 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH., Zürich. Gebunden Fr. 15.—.

Das nun bereits in der 5. Auflage erscheinende Nachschlagewerk gibt wiederum einen umfassenden, in 17 Gruppen eingeteilten Überblick über die Leistungsfähigkeit der schweizerischen chemischen Industrie. Es zeigt sich, daß in den letzten zwei Jahren trotz des Rückganges der Rekordbeschäftigung kein eigentlicher Konjunkturrückschlag eingetreten ist. Der nach der Abwertung einsetzende Preisdruck, die wieder spürbare Konkurrenz usw. haben jedoch die Verkaufspreise erheblich zurückgehen lassen. Trotzdem hat die Zahl der aufgeführten Firmen kaum abgenommen. Dieses Informationsbuch darf wohl für jeden, der mit der chemischen Industrie zu tun hat, als unentbehrlich bezeichnet werden.

H. FORSTER

Weltsystem, Weltäther und die Relativitätstheorie. Eine Einführung für experimentelle Naturwissenschaftler. Von K. JELLINEK. 450 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1949. Gebunden Fr. 45.—.

Der durch sein fünfbändiges Lehrbuch der physikalischen Chemie bekannte Verfasser gibt im vorliegenden Werk eine Darstellung der Relativitätstheorie, das die Mitte zwischen populärer Literatur und hochtheoretischen Abhandlungen hält. Es schlägt eine Brücke von der theoretischen Physik zur Experimentalwissenschaft und ist so abgefaßt, daß es von jedem Naturwissenschaftler voll verstanden werden kann. Aber auch der philosophisch orientierte Leser wird sich für das Buch interessieren, das auch zum klaren Verständnis der Wellenmechanik beiträgt. Druck und Ausstattung des Werkes sind vorzüglich.

H. MOHLER

Chemical Constitution and Properties of Engineering Materials. Von P. C. CARMEN. 894 Seiten. Verlag Edward Arnold & Co., London 1949. Gebunden 50 s.

Das Buch behandelt metallische und nichtmetallische Werkstoffe in bezug auf ihre chemischen und physikalischen (besonders mechanischen) Eigenschaften. Die Darstellung ist übersichtlich, klar und streng wissenschaftlich, sie stützt sich auf moderne Methoden zur Erforschung der Struktur der Materie.

Les couleurs et leur perception visuelle. Introduction à l'étude scientifique des excitations et des sensations de couleur. Von P. J. BOUMA †. 348 Seiten. Herausgegeben von N. V. Philips, Eindhoven (Pays-Bas) 1949.

Das Buch des im Alter von nicht vierzig Jahren verstorbenen Physikers Dr. P. J. BOUMA richtet sich an Physiker, Ingenieure, Chemiker, Biologen, Mediziner, Beleuchtungstechniker sowie an Studierende. Es bildet einen Bestandteil der technischen Bibliothek der Philips-Werke.

Extraits Referate Relazioni

(Dr. H. FORSTER zeichnet in dieser Rubrik mit «H. F.»)

Analytische Chemie / Chimie analytique

543.8... *Rasche qualitative Methode zum Nachweis von Acrylnitril.* C. E. BROCKWAY, Anal. Chem. **21**, 1207—9 (1949). — Durch die Verwendung von Acrylnitril in Nitrilkunststoffen trat das Bedürfnis nach einer raschen und einfachen Methode zum Nachweis dieser Verbindung auf. Acrylnitril kann durch Umwandlung in das β-Piperidinderivat, dessen Pikrat einen Schmelzpunkt von 161—162 °C besitzt, identifiziert werden. Wasser und organische Lösungsmittel stören nicht, wohl aber starke Säuren und Basen. Methyl- und Äthylacrylat können gleicherweise durch Umwandlung in die Pikrate der Methyl- und Äthylester, bzw. der β-Piperidinderivate, nachgewiesen werden (Schmelzpunkt 106—108 °C bzw. 127,5—128 °C). H. F.

543.8... *Bestimmung des Sättigungsgrades in dehydriertem Dichloräthylbenzol unter Anwendung von Quecksilberacetat.* R. P. MARQUART und E. N. LUCE, Anal. Chem. **21**, 1194—6 (1949). — Es wird eine neue Methode zur Bestimmung endständiger Doppelbindungen olefinischer Verbindungen beschrieben, die auf der Additionsreaktion von Quecksilberacetat an Doppelbindungen beruht. Hierbei wird die pro Doppelbindung freiwerdende Essigsäure titriert. Die Methode ergibt befriedigende Werte bei Dichlorstyrol, Styrol und vielen anderen Styrolderivaten. Die Bestimmung gelingt oft auch bei Anwesenheit anderer ungesättigter oder halogensubstituierter Verbindungen.

H. F.

544.1... *Einige neue Reaktionen auf Weinsäure zur Differenzierung zwischen Zitronen- und Oxalsäure.* E. JAFFE, Chimica **4**, 307—8 (1949); Ref. Chem. Abstr. **43**, 8977 (1949). — **Durch Zugabe eines großen Überschusses von** 2prozentigem NH_4-Vanadat wird die Lösung leuchtend rot bei Gegenwart von Weinsäure (I), von gelb nach grün und dann nach blau wechselnd bei Oxalsäure (II) und goldgelb mit Zitronensäure (III). **Mit** NH_4-Vanadat und $AgNO_3$ **sind die Farben: orange bei I, grün mit weißem** Niederschlag bei II und gelb mit gelbem Niederschlag bei III. Mit NH_4-Vanadat und $HgCl_2$ sind die Farben: von gelb über grün nach blau wechselnd mit grauem Niederschlag **bei I und blau ohne Niederschlag bei II und III.**

G. A. BRAVO / H. F.

545.1... + 545.83... *Eine neue Makro- und Mikromethode zur Bestimmung von Kupfer und Quecksilber.* N. J. TARASEVICH, Zhur. Anal. Khim. **4**, 1108—13 (1949); Ref. Chem. Abstr. 2408 (1950). — **Die Methode basiert auf der Fällung** von Cu oder Hg als $Cu[C_3H_4(NH_2)_2]_2 \cdot HgJ_4$. Der Niederschlag ist in Wasser und Alkohol löslich, wenig in Äther, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels. **Zu einer sauren (etwa 0,2 n-**H_2SO_4**) Lösung von Cu, die für die Makrobestimmung mindestens 3 mg Cu in 5 cm³, für** die Mikrobestimmung mindestens 0,05 mg in 1 cm³ enthält, gibt man einen kleinen Überschuß von 2prozentigem Phenylendiamin, bis keine Farbänderung mehr eintritt. **Eine etwaige Fällung bleibt unberücksichtigt. Hierauf wird mit 0,5 n-**H_2SO_4 **angesäuert, bis die Farbe in Gelb** umschlägt. Man fügt unter Umrühren tropfenweise K_2HgJ_4-Lösung zu, bis sich kein weiterer Niederschlag bildet. Nach gründlichem Rühren läßt man für 5—10 Minuten stehen **und filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht 4—5mal mit** einer frisch bereiteten Lösung von 0,1 g o-Phenylendiamin und 0,1 g KJ in 100 cm³ Wasser und dann 2—3mal mit kaltem Wasser. Man trocknet bei 105—110 °C und wägt. Der Niederschlag enthält 6,433 % Cu. **Zur Bestimmung von Hg (10 mg** $HgCl_2$ **in 10 cm³ für Makro- und 0,1 mg** in 1 cm³ für Mikrobestimmungen) gibt man zur Lösung KJ, bis sich der zuerst sich bildende Niederschlag wieder löst. Dann fügt man einen kleinen Überschuß an $CuSO_4$, dann Phenylendiamin bei und verfährt wie oben unter Cu. **Der Niederschlag enthält 20,30 % Hg. Cu konnte in Gegenwart** von Cd, Zn, Ni und Co bestimmt werden, wenn ihre Menge nicht mehr als 25 % betrug. Fe^{+++}, CrO_4^{--}, MnO_4^-, H_3VO_4 und andere Oxydationsmittel stören.

M. HOSEH / H. F.

545.2... *Die Titration von (organischen) Basen in Dioxan.* J. S. FRITZ, Anal. Chem. **22**, 578—9 (1950). — Viele organische Basen lassen sich nicht direkt in wässeriger Lösung titrieren, da sie entweder zu schwach oder in Wasser zu wenig löslich sind. Dioxan erwies sich als ausgezeichnetes Lösungsmittel für die meisten organischen Basen und die Titration von heterozyklischen Basen und aliphatischen Aminen erfolgt darin mit Perchlorsäure in Dioxan rasch und bequem. Aromatische Amine erwiesen sich als zu schwach. Als Indikator wird Methylrot empfohlen. Wasser und Alkohol dürfen nur in Spuren anwesend sein. H. F.

545.84... *Bestimmung von Natrium und Kalium unter Verwendung von Ionenaustauschern.* J. BEUKENKAMP und W. RIEMANN, Anal. Chem. **22**, 582—5 (1950). — Die Verfasser verwenden als Kolonne ein bis zu einer Höhe von etwa 59 cm mit *Dowex 50* gefülltes Borsilikatrohr von 3,8 cm² Querschnitt. Das *Dowex 50* wird vorerst 5- bis 6mal mit je 1 Liter Wasser aufgerührt, durch Dekantation von den kleinsten Harzteilchen befreit und nach dem Einfüllen in das Rohr mit 0,7 n-HCl gewaschen. Die in 5 cm³ 0,7 n-HCl gelöste, einige Zehntelgramm betragende Probe wird in die Säule eingefüllt und mit 0,7 n-HCl eluiert. Die Durchflußgeschwindigkeit soll etwa 0,6 cm³ / Minute / cm² Säulenquerschnitt betragen. Die ersten 370 cm³ des Eluates werden weggegossen. Die nächsten 160 cm³ enthalten das NaCl und die folgenden 190 cm³ das KCl. Die beiden Fraktionen werden auf dem Dampfbad zur Trockene eingedampft und die Rückstände im Trockenschrank bei 140 °C von der Hauptmenge HCl befreit. Die Rückstände löst man in Wasser, titriert das zurückgebliebene HCl mit Lauge und bestimmt hierauf in den Lösungen die Gesamtmenge an Chlorid nach MOHR. Die gesuchte Menge an Alkalichlorid berechnet man aus der Differenz der zwei Titrationen. H. F.

545.84.. *Papier-Verteilungschromatographie organischer Anionen.* M. LEDERER, Australian J. Sci. **11**, 208—9 (1949); Ref. Chem. Abstr. **44**, 976 (1950); s. Chimia **4**, 125 (1950). — Folgende Säuren werden durch Papierchromatographie getrennt, unter Verwendung von mit 5 n-NH_4OH gesättigtem Butanol: o-, m- und p-Aminobenzoesäuren ($R_f = 0{,}38$, 0,19, 0,12); o-, m- und p-Hydroxybenzoesäuren (0,60, 0,27, 0,13); Sulfanilsäure (0,13); o-, m- und p-Nitrophenole (0,62, 0,72, 0,62) und α- und β-Naphtole (0,95, 0,97).

J. F. KEFFORD / H. F.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Juni und Juli 1950 folgende Exporte zu verzeichnen:

Warengruppe	*Juni 1950* Exportwerte in 1000 Franken	*Juli 1950*
a) Apotheker- und Drogeriewaren	20 293	22 542
b) Chemikalien*	6 605	5 986
c) Farbwaren	14 644	16 824
d) Technische Fette, Öle usw. . .	961	1 364
Total	42 503	46 716
zum Vergleich 1949	43 831	44 029

* ohne Zollpositionen 1084—7

Die Gegenüberstellung der Exporte im ersten Semester 1949 und im gleichen Zeitraum des laufenden Jahres ergibt folgendes Bild:

Warengruppe	*1. Semester 1949* Exportwerte in 1000 Franken	*1. Semester 1950*
a) Apotheker- und Drogeriewaren	108 116	112 112
b) Chemikalien*	35 871	35 663
c) Farbwaren	105 112	97 888
d) Technische Fette, Öle usw. . .	6 567	7 539
Total	255 666	253 202

* ohne Zollpositionen 1084—7

Nach langen Verhandlungen konnten Mitte Juli die zwischen der Schweiz und Italien geführten Zollverhandlungen, auf die wir schon im letzten Bericht hingewiesen haben, abgeschlossen werden. Durch ein Zusatzabkommen zum Handelsvertrag von 1923 wurde dessen Tarifteil ersetzt. Eine Liste A enthält die neuen Bindungen der italienischen Zölle, eine Liste B diejenigen der schweizerischen Zölle. Der Vertragsabschluß, der mehrmals fraglich schien, wurde durch den Erlaß eines provisorischen italienischen Zolltarifes mit gegenüber dem Generaltarif wesentlich ermäßigten Ansätzen erleichtert. Die Ausarbeitung dieses provisorischen Tarifes war notwendig geworden, weil der italienische Generalzolltarif mit seinem prohibitiven Charakter in Italien selbst auf starke Opposition stieß. Da aber Italien den Übergangscharakter des provisorischen Tarifes wahren wollte, war es in vielen Fällen nicht möglich, Ermäßigungen auf dem Generaltarif bis zu der Höhe des provisorischen Tarifs zu erzielen. In diesen Fällen, in denen also der in der Liste A vereinbarte Zoll höher ist als der Ansatz des provisorischen Tarifs, werden vorläufig nicht die Vertragszölle, sondern die niedrigeren Ansätze des provisorischen Tarifs angewendet werden.

Gesamthaft betrachtet, bringt der neue italienische Zolltarif gegenüber bisher bei den meisten Positionen, so auch bei den chemischen Produkten, eine Mehrbelastung, die sich zum Teil auf den schweizerischen Export nach Italien recht nachteilig auswirken kann.

Bei den Bindungen der schweizerischen Zölle handelt es sich teils um die unveränderte Übernahme bisheriger Bindungen, teils um die Anpassung der Vertragszölle vom Jahre 1923 an die Frankenabwertung vom Jahre 1936. In einigen wenigen Fällen wurden die Zölle über diese Anpassung hinaus erhöht. Eine Reihe bisheriger Bindungen wurden nicht erneuert, so daß die Schweiz bei den betreffenden Waren die Handlungsfreiheit in bezug auf Festsetzung der Zölle zurückgewonnen hat.

Bei diesen ersten umfassenden Zollverhandlungen, die die Schweiz seit langem wieder führte, hat es sich recht deutlich gezeigt, wie nachteilig das Fehlen eines den heutigen Verhältnissen angepaßten schweizerischen Generalzolltarifes ist, der in kritischen Verhandlungsphasen als Kampftarif verwendet werden könnte. Es scheint deshalb auch im Hinblick auf weitere Zollverhandlungen unerläßlich, die Vorarbeiten zu einem schweizerischen Generalzolltarif möglichst zu beschleunigen.

Im Dezember 1949 war in einer Vereinbarung mit Frankreich die Warenausfuhr nach diesem Land zum Teil liberalisiert worden. Bei den im Laufe des Monats Juli in Bern mit einer französischen Delegation geführten Besprechungen wollte die Schweiz noch eine weitergehende Liberalisierung vereinbaren, da sich trotz der teilweisen Aufhebung des Kontingentierungssystems die schweizerisch-französische Zahlungsbilanz für Frankreich günstig entwickelte. Frankreich war aber nicht bereit, diesem Begehren zu entsprechen. Es mußten im Gegenteil verschiedene Positionen, die im Dezember 1949 auf die Freiliste gesetzt worden waren, wieder gestrichen werden. Es handelt sich dabei um Positionen, die Frankreich seinerzeit nur gegenüber der Schweiz liberalisiert hatte. Die französische Delegation erklärte, daß infolge der von der OECE beschlossenen Nichtdiskriminierung bei der Durchführung der Liberalisierung die der Schweiz allein gewährten Vergünstigungen nicht aufrecht erhalten werden könnten. Dagegen war es möglich, bei relativ zahlreichen Kontingenten, sowohl für das französische Mutterland wie für die Überseegebiete, Erhöhungen zu erreichen. Bei anderen Kontingenten, unter denen sich auch bedeutende Positionen der chemischen Industrie befinden, gelang es allerdings nicht, die Kontingente in der bisherigen Höhe festzusetzen, geschweige denn eine Erhöhung zu erreichen, trotzdem in Frankreich die in Frage stehenden Produkte sehr gefragt sind. Es zeigte sich hier, daß sich in Frankreich offensichtlich starke protektionistische Strebungen bemerkbar machen.

Nachdem mit Indien im Rahmen der für das gesamte Sterlinggebiet bestimmten Kontingente bereits im Frühjahr Quoten vereinbart wurden, sind nun auch für Australien und für Pakistan Quoten festgelegt worden. Der Anteil Australiens am Kontingent für das gesamte Sterlinggebiet erreicht den Betrag von 37 Mill. Fr., wovon auf den Sektor Chemie 2,87 Mill. Fr. entfallen. Bei Pakistan beträgt der Anteil der Chemie 8,3 Mill. Fr. bei einer Gesamtquote von 36 Mill. Fr.

Die im Juni 1950 geführten Verhandlungen der schweizerisch-polnischen «Commission mixte» wurden am 1. Juli 1950 mit der Unterzeichnung eines Protokolls, mit dem neue, für ein Jahr geltende Listen vereinbart wurden, abgeschlossen. Einfuhr- und Ausfuhrliste kennzeichnen sich dadurch, daß nur für einige wenige Warengruppen zahlenmäßige Kontingente vorgesehen werden. Dies deshalb, weil die Ansichten über den zu erwartenden Umfang des Warenverkehrs erheblich auseinandergehen und weil man schweizerischerseits, vor allem wegen der mangelnden Konkurrenzfähigkeit der polnischen Kohle, nur mit einer relativ bescheidenen Clearingalimentierung durch polnische Lieferungen rechnen zu können glaubt. Der Wert der schweizerischen Ausfuhr nach Polen für das kommende Vertragsjahr ist auf 25 Mill. Fr. veranschlagt worden. Vorläufig sind für neue Geschäfte jedoch erst 5 Mill. Fr., davon 1,2 Mill. Fr. für den Export chemischer Produkte, freigegeben worden. Ob und wann weitere Beträge freigegeben werden können, hängt davon ab, wie sich die Bezüge aus Polen entwickeln werden.

Am 25. Juni ist zwischen der Schweiz und Ungarn ein neues Abkommen abgeschlossen worden, das am 1. Juli 1950 provisorisch in Kraft getreten ist und das nach erfolgter Ratifizierung bis zum 30. Juni 1955 gelten soll. In bezug auf den Warensektor ist zu erwähnen, daß die Liste der ungarischen Lieferungen erstmals seit Kriegsende wieder ein größeres Kontingent für Weizen vorsieht. Die Festlegung der schweizerischen Ausfuhrkontingente für verschiedene Erzeugnisse der chemischen und auch anderer Industrien stieß auf große Schwierigkeiten, weil die ungarische Delegation während langer Zeit für schweizerische Waren, die vom Standpunkt der ungarischen Planwirtschaft aus als «non essentials» betrachtet werden, überhaupt keine Kontingente festsetzen wollte. Es ist aber schließlich doch gelungen, für chemische Erzeugnisse eine Jahresquote von 7,46 Mill. Fr. zu vereinbaren.

Nach mehrmonatigen Verhandlungen ist am 3. August 1950 das Handelsabkommen mit Argentinien vom Jahre 1947 durch ein Zusatzabkommen ergänzt worden, das die Grundlage zur Normalisierung des gegenseitigen Waren- und Finanzverkehrs bieten dürfte. Die getroffene Vereinbarung ist bis 30. Juni 1951 gültig. Für den schweizerischen Warenexport sind für die Geltungsdauer des Zusatzabkommens 120 Mill. Fr. vorgesehen. Davon entfällt auf chemische Produkte der erfreulich hohe Betrag von 31 Mill. Fr. Die schweizerische Einfuhr aus Argentinien ist nicht limitiert. Argentinien scheint großen Wert darauf zu legen, daß die Schweiz die Weizenkäufe wieder aufnimmt, die wegen der hohen Preise des argentinischen Weizens vor längerer Zeit ins Stocken geraten waren. Ob mit dem neuen Abkommen eine Belebung des Exportes nach Argentinien erreicht werden kann, muß sich zeigen. Im Hinblick auf allfällige Schwierigkeiten, die auftauchen können, ist auf Verlangen der Schweiz vereinbart worden, daß Devisen aus dem argentinischen Clearingguthaben in der Schweiz

nur nach Maßgabe der Erfüllung der neuen vertraglichen Verpflichtungen Argentiniens freigegeben werden sollen.

Die Schweiz beabsichtigte, im Laufe dieses Sommers auch mit Österreich Vertragsverhandlungen zu führen. Diese Verhandlungen müssen aber nun aus verschiedenen Gründen auf Ende des Jahres verschoben werden. Da jedoch die Kontingentslisten für die Ausfuhr schweizerischer Waren am 31. Juli 1950 abgelaufen sind, wurde im Wege eines Notenwechsels die Gültigkeitsdauer dieser Listen bis zum 31. Dezember 1950 verlängert, wobei aber verschiedene Kontingente im Sinne einer besseren Berücksichtigung der schweizerischen Exportwünsche und des österreichischen Bedarfes geändert wurden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Polymères organiques

(Suite)

B. Produits de condensation

Corning Glass Works, Corning :

Br. 260 315 (12. 2. 46). Procédé de préparation d'un mélange liquide de méthylsiloxanes. On prépare, à partir d'un diméthylsilicane, un mélange de composés de formule $HO[(CH_3)_2SiO]_nH$ et l'on fait réagir ce mélange avec du triméthyléthoxysilicane. Les liquides obtenus sont utilisables comme fluides hydrauliques, pour le remplissage des transformateurs, interrupteurs, câbles sous-marins, etc. et, après condensation ultérieure, comme composition de moulage, pour la formation de pellicules, revêtements et pour l'isolation électrique.

Br. 260 317 (30. 4. 46). Procédé pour isoler, dans un mélange de méthylsiloxanes obtenu par hydrolyse d'un diméthylsilicane et condensation simultanée des produits de cette hydrolyse, les polymères cycliques de diméthylsiloxanes contenant jusqu'à 13 atomes de carbone. On effectue une première distillation donnant un mélange impur de polymères cycliques, puis une distillation fractionnée de ce mélange, après l'avoir traité par un hydracide halogéné en solution aqueuse. Les polymères obtenus, qui sont extrêmement stables et de très basse viscosité, sont aptes à servir de fluides hydrauliques, milieux amortisseurs, milieux de transmission de la chaleur.

Br. 260 864 (18. 4. 46). Procédé de fabrication d'un polymère organo-silicique, à partir d'un siloxane constitué essentiellement d'unités diméthylsilicyle. On chauffe ce siloxane en présence d'un oxydant. Le polymère obtenu est un liquide visqueux, soluble dans les solvants aromatiques, utilisable pour l'imprégnation et le revêtement dans la fabrication du matériel électrique isolant. Une nouvelle polymérisation le rend insoluble et infusible.

Br. 260 865 (17. 6. 46). Procédé de stabilisation d'organosiloxanes. On mélange ceux-ci avec un composé aromatique phénolique (phénols, naphtols, aminophénols, etc.). Ces agents inhibent de façon remarquable la polymérisation des organosiloxanes sous l'effet de la chaleur, lumière, etc.

Br. 260 866 (17. 6. 46). Procédé de fabrication d'un mélange de copolymères de méthylsiloxanes, moulable et thermodurcissable. On hydrolyse un mélange contenant en proportions déterminées les composés CH_3SiX_3 et $(CH_3)_2SiY$, où X et Y sont des radicaux éliminés au cours de l'hydrolyse, et on intercondense les produits de l'hydrolyse (température inférieure à 300 °C, *p*H compris entre 0,3 et 2,0). Le produit obtenu est un solide fusible, soluble dans le benzène, moulable en donnant des masses infusibles, usinables, résistant aux températures élevées et transmettant la lumière jusqu'en dessus de 2150 Å, d'où la possibilité de les employer dans les dispositifs optiques. Ce produit est aussi utilisable pour l'imprégnation et pour réaliser des articles isolants (associé à des charges).

Br. 260 869 (18. 7. 46). Procédé de préparation d'un organosiloxane. On hydrolyse un diméthylsilane et un silane entièrement hydrolysable et provoque l'intercondensation des produits de l'hydrolyse. Le polymère obtenu est un liquide visqueux, soluble dans les solvants organiques. Il est apte à fournir des films qui, après durcissement par la chaleur, sont insolubles dans lesdits solvants.

Br. 261 130 (3. 10. 46). Procédé de préparation d'un phénylméthylsiloxane liquide. On hydrolyse un mélange de phénylméthyldichlorosilane et de phényltrichlorosilane et on fait réagir le copolymère qui s'est formé avec un hydroxyde alcalin qui provoque l'élimination des unités structurelles monophénylsiloxy.

Br. 261 373 (22. 5. 46). Procédé de fabrication d'un mélange liquide d'organosiloxanes. On hydrolyse un mélange d'un diméthylsilane et d'un triméthylsilane et intercondense les produits de l'hydrolyse. Le liquide obtenu est très stable, soluble dans les solvants organiques. Sa viscosité varie très peu avec la température. Il est utilisable pour le remplissage des transformateurs, coupe-circuits ..., comme fluide hydraulique et comme lubrifiant, aux hautes et basses températures.

Svit, národni podnik, Gottwaldov :

Br. 263 292 (13. 6. 47). Procédé pour l'obtention de matières contenant, à côté d'autres substances, des polyamides. On mélange des lactames avec des substances solubles dans ces lactames aux hautes températures et ne réagissant pas avec les groupes amino et les groupes carboxyle, et les polymérise à haute température. De telles substances non réagissantes sont par exemple le naphtalène, l'anthracène, le styrène, le carbazol, etc. Ces substances additionnelles agissent comme plastifiants. Elle facilitent l'extrusion de la matière obtenue pour former des fils, fibres ... Cette matière possède sensiblement les propriétés des polyamides tout en étant plus facilement façonnable, meilleur marché et plus résistante à l'oxydation.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris :

Br. 263 289 (19. 12. 46). Procédé de préparation d'un poly-éthyl-siloxane thermodurcissable et stable au stockage. On chauffe un mélange de poly-éthyl-siloxanes contenant, en moyenne, moins de 1,5 groupe éthyle par atome de silicium, au sein d'un solvant organique. Le siloxane obtenu, à l'encontre des siloxanes faiblement substitués connus, est très stable au stockage. Il est soluble dans les solvants organiques et est utilisable comme vernis, peinture, isolant, comme matière de moulage, etc.; il donne des produits étirables.

C. Compositions à base de polymères organiques

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle :

Br. 255 102 (18. 11. 46). Procédé pour l'obtention d'une émulsion aqueuse stable d'une résine synthétique durcissable, insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques et constituée par un condensat de la formaldéhyde avec une substance de caractère amidique (urée, mélamine ...) et avec un alcool pratiquement insoluble dans l'eau (alcool butylique, hexylique, octylique ...). Le condensat, en solution dans un solvant pratiquement non miscible à l'eau, est émulsionné dans une solution aqueuse contenant une matière albuminoïde (caséine) et une carbamide hydrotrope d'un type déterminé (urée, thiourée ...). L'émulsion obtenue est très fine et très stable. Elle est utilisable notamment comme liant, adhésif, apprêt, agent d'imprégnation dans l'industrie du bois, du papier, du cuir et dans l'industrie textile.

Br. 260 585 (21. 3. 47). Procédé pour l'obtention d'une composition liante durcissable, à l'état sec et stable. On amène prudemment à siccité une émulsion obtenue conformément au brevet 255 102 (par exemple par évaporation sous vide, pulvérisation, etc.). Les produits solides obtenus, facilement dispersibles dans l'eau, sont utilisables aux mêmes fins que les émulsions du brevet précité; ceux qui contiennent un pigment sont particulièrement intéressants dans l'industrie textile pour la teinture et l'impression.

Br. additionnel 262 963 (23. 12. 47) **subordonné au brevet 255 102.** L'émulsion obtenue conformément au brevet principal est additionnée d'une solution colloïdale aqueuse d'un colloïde protecteur (méthylcellulose, alcool polyvinylique, etc.). L'adjonction de ce colloïde permet d'effectuer sans risque une forte dilution de l'émulsion. Cette nouvelle émulsion est particulièrement appropriée au traitement des textiles (apprêt, imprégnation, teinture, impression).

The Firestone Tire & Rubber Company, Akron :

Br. 260 314 (4. 7. 45). Masse plastique, contenant un élastomère et un phénoplaste. Cet élastomère est constitué par un copolymère d'une dioléfine conjuguée (butadiène p. ex.) avec un nitrile acrylique (10 à 75 %). La teneur en phénoplaste (phénol-formaldéhyde, crésol-formaldéhyde ...) est de 10 à 900 % du poids de l'élastomère. Cette masse, qui peut contenir encore de résines thermoplastiques ou thermodurcissables, est utilisable aux mêmes fins que le caoutchouc, notamment pour l'obtention d'articles imperméables.

Eggler & Matt, Zurich :

Br. 260 586 (19. 12. 47). Procédé de préparation, par compression, d'une masse contenant au moins une matière de base et au moins une matière de remplissage. On utilise comme matière de base de la pectine. La matière de remplissage peut être de la paille, de copeaux de bois, de la farine de bois. Outre la pectine, cette masse peut contenir une résine, de la viscose, etc. Elle peut servir à former des articles et objets pour usage technique ou industriel.

Wingfoot Corporation, Akron :

Br. 260 867 (2. 7. 46). Composition plastique, contenant un élastomère; une matière cellulosique floconneuse (bourre de coton ou de rayonne p. ex.) et une résine constituée par un copolymère d'un alcadiène et d'un composé vinyl-aromatique et renfermant 5 à 35 parties pour 100 du premier. L'élastomère peut être un caoutchouc naturel ou synthétique et la résine un copolymère du butadiène-1,3 avec le styrène ou un de ses dérivés. Cette composition est vulcanisable.

Br. 260 868 (2. 7. 46). Composition contenant un polymère extensible à 300 % au moins et une résine constituée par copolymère d'un alcadiène et d'un composé vinyl-aromatique, copolymère renfermant 5 à 35 parties du premier monomère pour 100 parties des deux. L'élastomère est de préférence un caoutchouc synthétique et la résine un copolymère du butadiène-1,3 et du styrène. La composition peut recevoir en outre des ingrédients de vulcanisation.

Société Rhodiacéta, Paris :

Br. 261 131 (18. 3. 47). Composition pour la formation d'articles ou de revêtements en matière plastique. Elle comprend au moins une interpolyamide et de la gomme laque. Les proportions du mélange peuvent très variable du fait qu'il y a compatibilité parfaite entre l'interpolyamide et la gomme laque. La composition est très souple, très résistante à l'eau et donne un beau brillant; elle manifeste une adhésion excellente sur tous les matériaux usuels (tissus, métaux, verre, cuir ...).

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh :

Br. 261 981 (21. 21. 46). Mélange polymérisable, contenant le produit de réaction d'un mélange d'esters d'acides gras avec un acide éthylène-α,β-dicarboxylique (ou son anhydride) et un solvant constitué au moins en partie par un composé vinylique monomère. Ce mélange se laisse copolymériser en un produit résineux. L'acide dicarboxylique peut être l'acide maléique, citraconique, etc., le mélange d'esters un mélange d'huiles de lin, de ricin, d'arachide, le solvant du monostyrol. Les produits résultant de la copolymérisation du mélange sont des résines qui présentent des propriétés électriques remarquables (notamment en ce qui concerne le facteur de pertes), qui les rendent précieuses dans l'isolation électrique.

Br. 262 559 (18. 12. 45). Mélange résineux, totalement polymérisable en un corps résineux résistant à la chaleur. Il est constitué par une solution d'une combinaison renfermant le groupement $H_2C{=}C<$ (styrol p. ex.) et un produit résineux résultant de la réaction d'un acide éthylène-α,β-dicarboxylique (ou son anhydride) avec de l'huile de ricin. Ce mélange est particulièrement approprié pour l'isolation électrique.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris :

Br. 263 662 (13. 6. 46). Procédé de préparation d'une composition plastique apte à fournir des produits résistant à chaud aux déformations mécaniques. On incorpore à un polymère vinylique un alcoolate d'aluminium de condensation en carbone non supérieure à 6 (éthylate d'aluminium par exemple). Les objets ou articles obtenus à partir de cette composition allient aux propriétés précieuses des polymères vinyliques des propriétés mécaniques améliorées du fait de leur thermoplasticité réduite.

Bakelite Limited, Londres :

Br. 263 663 (30. 4. 47). Procédé de préparation d'un mélange contenant un aminoplaste. On incorpore à une résine aminoplastique (urée-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde ...) une substance apte à jouer non seulement le rôle de plastifiant mais également celui d'accélérateur latent de durcissement. Cette substance est un dérivé déterminé d'un alcool trivalent, p. ex. la monochlorhydrine de la monocrésylglycérine, la monochlorhydrine de la monobenzylpentaérythrite, etc. Le mélange obtenu est utilisable à des fins de revêtement, comme liant dans la fabrication des produits feuilletés à partir de papier, tissus, etc.

J. R. Geigy AG., Bâle :

Br. 263 987 (1. 8. 47). Procédé de préparation d'une masse de matière synthétique colorée. On mélange un polymère vinylique, un sel soluble d'une matière organique colorante sulfonée, de l'eau et un plastifiant et chauffe le tout tandis qu'on le travaille mécaniquement. Ce procédé donne des produits teints de façon très uniforme et ne présentant pas les inconvénients des produits colorés au moyen de certains pigments organiques ou inorganiques. Lesdits produits sont utilisable pour l'obtention de feuilles, fibres, corps pressés ou coulés, revêtements.

D. Objets obtenus à l'aide de polymères organiques

Corning Glass Works, Corning :

Br. 260 316 (28. 2. 46). Procédé de fabrication de films cohérents, flexibles et résistant à la chaleur. On forme ces films à l'aide d'une composition contenant en solution un organosiloxane d'un type déterminé et un éther cellulosique. Les films obtenus supportent sans s'altérer des températures élevées et sont particulièrement approprié pour l'isolation électrique.

Br. 262 287 (25. 4. 46). Procédé de fabrication d'objets par moulage à chaud et sous pression d'une poudre contenant une résine thermodurcissable. On utilise une poudre contenant un produit d'hydrolyse et de condensation d'un organosiloxane, comme résine thermodurcissable, et une petite quantité d'anhydride borique. La présence de ce dernier composé évite l'obtention de pièces friables et la formation de bulles. Les pièces ainsi formées résistent à des températures supérieures à 200 °C.

Br. 262 560 (25. 11. 46). Film résistant à l'humidité. Ce film est constitué par un mélange de chlorhydrate de caoutchouc et d'un copolymère de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène, soluble dans le benzol. Un tel film résiste bien à la pénétration de la vapeur d'eau, du fait de sa teneur en chlorhydrate de caoutchouc. Il est particulièrement approprié pour l'emballage de nombreux produits.

Br. 262 804 (28. 2. 46). Procédé de fabrication de films cohérents, flexibles et résistant à la chaleur. On emploie pour former ces films une composition contenant en dissolution un copolymère organosilique de type déterminé et un éther cellulosique. Les films obtenus supportent sans s'altérer des températures élevées. Il sont utilisables avec avantage pour l'isolation électrique.

Standard Oil Development Company, Linden :

Br. 261 980 (5. 10. 45). Article tel que film, pellicule, feuille, comportant au moins une couche d'un copolymérisat d'un hydrocarbure aliphatique polymérisable et d'un hydrocarbure cyclique (isobutylène-styrène p. ex.). Les films constitués par une seule couche d'un tel copolymérisat sont transparents, présentent une bonne solidité et de bonnes propriétés électriques, une faible perméabilité à l'humidité. Ces films sont utilisables pour l'emballage et la conservation de diverses marchandises, comme films photographiques et cinématographiques difficilement inflammables, etc.

Imperial Chemical Industries Limited, Londres :

Br. 262 288 (21. 3. 47). Procédé de fabrication d'un corps présentant un faible pouvoir absorbant pour l'eau, une résistance électrique élevée et une bonne stabilité vis-à-vis des températures élevées, des rayons ultraviolets, des dissolvants, etc., par compression d'une masse fondue contre une matrice métallique. On emploie, pour constituer cette masse un ester linéaire obtenu par chauffage d'un glycol de formule $HO(CH_2)_nOH$, où n est plus grand que 1 mais pas plus grand que 10, avec de l'acide téréphtalique (ou un dérivé fonctionnel de celui-ci). Les articles obtenus sont particulièrement appréciés dans l'industrie électrique à cause de leurs propriétés remarquables.

Br. 262 289 (21. 3. 47). Procédé pour l'obtention d'articles du genre des fils. On extrude, à travers une ouverture d'un calibre déterminé, une masse fondue d'un ester linéaire du même genre que celui dont il est question au brevet 262 288 (voir ci-dessus). On peut ainsi obtenir des crins très appréciés en brosserie et dans la confection des tamis, du fil à coudre, des fils pour engins de pêche, pour la corderie, les raquettes, etc.

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh :

Br. 262 558 (1. 10. 45). Procédé de fabrication d'un produit feuilleté, thermodurcissable et susceptible d'être conformé en divers corps par pression (et entre 150 et 250 °C). Sur une feuille d'une matière en fibres cellulosiques on applique une charge, représentant au moins la moitié du poids de la feuille, d'une résine synthétique obtenue par réaction entre un phénol, une arylamine et de la formaldéhyde et on comprime à chaud, pour obtenir une plaque, plusieurs épaisseurs de feuilles ainsi obtenues. Le produit feuilleté peut être conformé, sans difficultés et économiquement, en objets à trois dimensions susceptibles d'applications variées.

Gebrüder Matter AG., Kölliken:

Br. 262 651 (19. 12. 46). Procédé de fabrication d'articles pressés, notamment d'articles imitant la corne. On presse à chaud un mélange contenant un aminoplaste, une charge albuminoïdique et de la cellulose (papier, cellulose de bois, paille moulue, déchets de soie artificielle, etc.). On évite, grâce à la présence de cellulose, d'avoir à laisser refroidir dans la presse les articles formés.

The Firestone Tire & Rubber Company, Akron :

Br. 263 040 (27. 5. 46). Matériel flexible sous forme de feuilles (films). Ce matériel contient une résine vinylique (polymères et copolymères du chlorure de vinyle, de l'acide acrylique et méthacrylique ...) plastifiée par un élastomère synthétique (copolymère d'un butadiène et d'un nitrile acrylique p. ex.). Ce matériel est transparent, non élastique, très résistant, thermoplastique, autosoudable, résistant à l'humidité, à la lumière, etc. Il est très indiqué comme matériel d'emballage.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye:

Br. 263 661 (4. 5. 46). Procédé de fabrication d'articles par extrusion de solutions de polymères non saturés (caoutchoucs p. ex.) dans des solutions de bioxyde de soufre. On choisit comme solvant du bioxyde de soufre un liquide immiscible avec le solvant desdits polymères. On obtient ainsi des produits plus facilement étirables, ne risquant pas de se solidifier prématurément; de plus la récupération des solvants est plus aisée.

Joseph Anton Talalay, New Haven :

Br. 263 988 (3. 9. 47). Procédé de fabrication d'un article à structure cellulaire, à partir d'une dispersion écumeuse d'un caoutchouc naturel ou synthétique. On fait passer l'eau, par refroidissement, à l'état de produit solide à réseau tridimensionnel et on introduit, de l'extérieur, un agent coagulant dans les vacuoles de ce produit solidifié. Ce procédé évite les inconvénients résultant de la coagulation irréversible de l'écume uniquement par refroidissement.

(A suivre) M. MARMIER

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 10 1950 PAG. 227—250

Sur quelques progrès récents de la chimie des constituants terpéniques des huiles essentielles

Par YVES-RENÉ NAVES, Genève

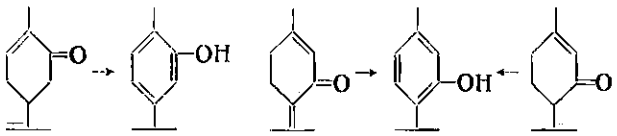
L'étude des huiles essentielles et de leurs constituants tient une grande place dans les origines et dans les progrès de la chimie organique. A échéance plus ou moins éloignée, la connaissance de la structure de constituants d'huiles essentielles, celle de leurs produits de dégradation ont permis ou facilité le défrichement de nouveaux domaines de cette science : j'en mentionnerai pour exemples l'étude de combinaisons terpéniques supérieures telles que les résines, celle des produits lignaniques, celle des caroténoïdes. Les nombreuses méthodes qui ont été créées ou développées en vue de l'étude des constituants des huiles essentielles ont pu être utilisées pour résoudre d'innombrables autres problèmes de la chimie organique. Ainsi se justifie la curiosité passionnée que les chimistes organiciens continuent d'accorder à tous les progrès accomplis dans la connaissance des huiles essentielles car cette connaissance demeure une source inépuisable d'inspirations et d'informations profitables comme son développement constitue un banc d'épreuve inégalable à l'égard de nombreuses techniques de laboratoire.

Les chimistes demeurent encore impuissants à rivaliser avec succès avec la mise en œuvre des matières premières végétales de nombreuses substances terpéniques car elle est moins onéreuse que la synthèse. D'ailleurs, la plupart des productions naturelles de cette catégorie demeurent perfectibles, par exemple par la sélection des espèces, par la création de races végétales nouvelles, par l'amélioration de la culture, par la mise en œuvre de nouveaux procédés industriels d'exploitation. Or, non seulement l'étude des huiles essentielles, l'isolement et la connaissance de nouveaux constituants et de leurs relations livrent à l'organicien des inspirations nouvelles et de nouvelles matières premières pour ses synthèses, mais encore cette étude permet de placer la sélection et la culture des plantes productrices sur des bases véritablement scientifiques en jetant de nouvelles clartés sur le métabolisme végétal[1].

Aussi allons-nous examiner et classer, en vue de l'information générale, quelques découvertes effectuées au cours des derniers vingt ans.

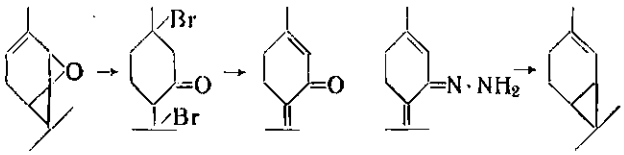
L'expérience nous a fourni de nombreux «ponts» entre les corps terpéniques et les produits de la série aromatique, au départ des premiers. La plupart sont le fruit d'opérations de déshydrogénation, d'oxydation ou d'isomérisations qu'on appelle justement et souvent des «aromatisations».

Un exemple classique d'aromatisation est la conversion de la carvone (I) en carvacrol (II). Un exemple du même ordre résulte de la découverte de la pipériténone (III) et de l'isopipériténone (IV) faite en 1942 dans certaines essences de menthe pouliot (*Mentha Pulegium*)[2]. La conversion de ces cétones en thymol (V) est particulièrement aisée[3].



I II III V IV

PENFOLD, RAMAGE et SIMONSEN auraient auparavant obtenu des préparations renfermant de la pipériténone (III) à partir de l'époxycarène (VI) extrait de l'essence de *Ziera Smithii*, et par l'intermédiaire du dibromo-1,8-menthane[4] (VII) et j'ai effectué la synthèse du Δ 4-carène (VIII) en traitant l'hydrazone de la pipériténone (IX) par la méthode de KISHNER-WOLFF[5]. La synthèse de la pipériténone vient d'être effectuée par VODOZ[6].



VI VII III IX VIII

Lorsqu'on parle de constituants terpéniques aliphatiques, on comprend le plus souvent, indûment, sous ce vocable, des produits hydroterpéniques. Les constituants véritablement terpéniques aliphatiques des huiles essentielles sont peu nombreux. Aussi faut-il saluer avec intérêt la découverte de l'acide déhydro-géranique (X) et celle des tagéténones (XI *a*, *b*, *c*, *d*) dans des huiles essentielles.

L'acide déhydro-géranique a été d'abord rencontré comme ester du géraniol dans l'essence de bois de *Callitropsis araucarioides* de la Nouvelle-Calédonie[7]. Son identité a été établie par CAHN, PENFOLD et SIMONSEN[8] et par la synthèse effectuée par KUHN et HOFFER[9]. Il a été depuis lors isolé par NEUHAUS

[1] Cf. SIMONSEN, Suomen Kemistilehti A 21, 164 (1948).

[2] NAVES, Helv. Chim. Acta **25**, 732 (1942).

[3] Helv. Chim. Acta **25**, 734 (1942).

[4] J. Chem. Soc. **1939**, 1496.

[5] Helv. Chim. Acta **25**, 737 (1942).

[6] Thèse, E. P. F., Zürich.

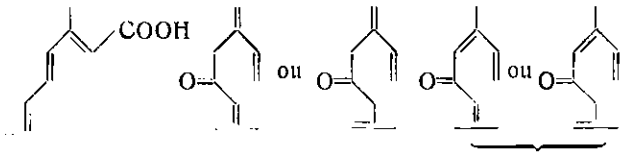
[7] PENFOLD, Perfumery Record **16**, 3, 41 (1925), **18**, 335 (1927).

[8] J. Chem. Soc. **1931**, 3134.

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 651 (1932).

et REUTER de l'essence du *Callitris glauca*, le pin-cyprès des Nouvelles Galles du Sud[10].

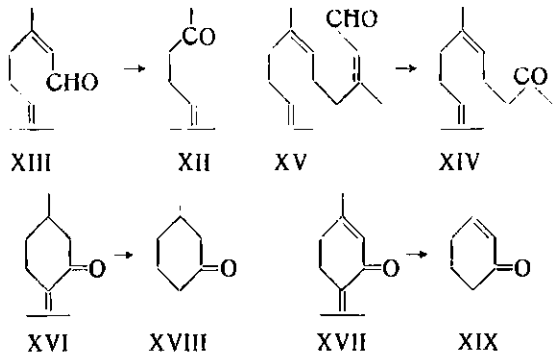
Les tagéténones (ociménones, myrcénones) ont été rencontrées dans l'essence d'une verbénacée de l'Afrique Orientale: *Lippia asperifolia*[11], tandis que les tagétones (dihydro-tagéténones) ont été isolées précédemment de l'essence de *Tagetes glandulifera*. Ces constituants peuvent résulter de mécanismes d'oxydation de CH_2 en α de doubles liaisons, mécanismes auxquels on peut rapporter les formations des constituants les plus importants des essences de labiées, ainsi que je l'ai montré[12].



X XI*a* XI*b* XI*c* XI*d*

Il ne convient pas de séparer de l'étude des constituants terpéniques des essences celle de diverses substances qui les accompagnent dans un certain nombre de ces dernières car l'on doit regarder ces constituants terpéniques comme leurs progéniteurs soit du fait de mécanismes biologiques, soit en raison de modifications subies par les constituants végétaux au cours de l'isolement de l'huile essentielle. C'est ainsi que la méthylhepténone (XII) accompagne le citral (XIII) dans plusieurs essences et que j'ai décelé la géranylacétone (XIV) à côté du farnésal (XV) dans l'essence de lemon-grass du *Cymbopogon citratus*[13].

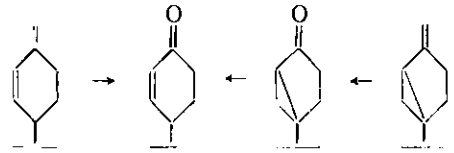
L'essence de menthe pouliot renferme, à côté de pulégone (XVI) et de pipériténone (XVII), la méthyl-1-cyclohexanone-3 (XVIII) et la méthyl-1-cyclohexène-1-one-3[14] (XIX).



XIII XII XV XIV

XVI XVIII XVII XIX

En 1920, BAKER et SMITH ont isolé de l'essence d'*Eucalyptus hemiphloia* le cryptal[15] que CAHN, PENFOLD et SIMONSEN ont identifié comme isopropyl-4-cyclohexène-2-one (XX) en l'appelant cryptone[16]. Cette cétone a été rencontrée dans d'autres essences d'eucalyptus (*E. cneorifolia* et *E. polybractea*) ainsi que dans l'essence de *Phellandrium aquaticum*[17]. Elle accompagne généralement le β-phellandrène (XXI) et l'on peut concevoir également sa biogenèse à partir de sabinène (XXII) par l'intermédiaire de la cétone sabinénique (XXIII). Je l'ai rencontrée récemment (inédit), à côté de ces deux terpènes, dans l'essence du *Xanthoxylum Rhetsa*. Le cryptol existe dans l'essence du fenouil aquatique.



XXI XX XXIII XXII

J'ai récemment établi la présence, dans les essences de Cabreuva (*Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus*) et de bois de rose (*Aniba rosaedora*) de la tétrahydro-Δ3-p-méthyl-acétophénone et de la p-méthyl-acétophénone. On peut rapporter la première à une dégradation d'un terpinéol ou d'un bisabolol homologue[18], la seconde résultant d'un processus de déshydrogénation.

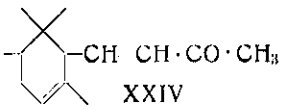
Par contre, PFAU et PLATTNER ont vu l'origine de la tétrahydro-p-méthyl-acétophénone des essences de cèdre de l'Himalaya et de l'Atlas dans la scission de l'α-atlantone[19].

Il paraît hautement probable que les ionones que l'on a jusqu'à maintenant rencontrées dans plusieurs essences, plusieurs dizaines d'années après les avoir élaborées par synthèse, proviennent de l'oxydation de caroténoïdes. C'est en 1927 que PENFOLD a découvert la β-ionone dans l'essence du boronia brun (*Boronia megastigma*) ou je l'ai retrouvée, à côté d'α-ionones d et d,l[20]. Elle existe, d'après BOHNSACK, dans les marcs de framboise[21]. Enfin j'ai décelé dans l'essence de la racine du *Costus* de l'α-ionone, de la β-ionone et de la cis-dihydro-ionone[22].

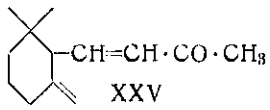
Le squelette des irones, que met en évidence la structure méthyl-6-cyclogéranique enfin démontrée, possède une ramification étrangère aux enchaînements «isopréniques», et que l'on retrouve dans des stérols. Ces cétones existent dans les essences d'iris. Durant longtemps on les a regardées comme des isomères des ionones et ce n'est qu'en 1933 que RUZICKA, SEIDEL et SCHINZ ont dévoilé leur composition

[10] Austr. Chem. Inst., J. & Proc. **15**, 185 (1948).
[11] NAVES, Helv. Chim. Acta **31**, 29 (1948).
[12] Schweiz. Chem.-Ztg. **25**, 203 (1942).
[13] Parfums de France **1931**, 64.
[14] NAVES, Helv. Chim. Acta **26**, 168 (1943).
[15] A Research on the Eucalyptus and Their Essential Oils, 2e éd., 387 (1920).
[16] J. Chem. Soc. **1931**, 1366.
[17] BERRY, MACBETH et SWANSON, J. Chem. Soc. **1937**, 1448; WIENHAUS et STRIEGLER, Ber. Schimmel, **1937**, 91.
[18] Helv. Chim. Acta **31**, 46 (1948).
[19] Helv. Chim. Acta **17**, 131, 141, 149 (1934).
[20] PENFOLD, J. Roy. Soc. W. Austr. **14**, 2 (1927); NAVES et PARRY, Helv. Chim. Acta **30**, 419 (1947).
[21] Helv. Chim. Acta **30**, 956 (1947).
[22] Helv. Chim. Acta **32**, 1066 (1949).

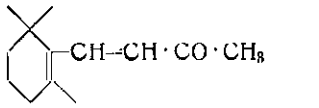
exacte. On a jusqu'à présent extrait d'essences d'iris trois des α-irones stéréoisomères (XXIV), une des γ-irones (XXV) (sur deux au moins dont l'existence paraît établie), une β-irone[23] (XXVI).



XXIV



XXV

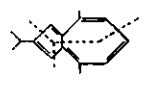


XXVI

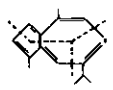
La conception géniale de WALLACH[24], assimilant les structures terpéniques à l'enchaînement d'unités isopréniques, étendue et systématisée, a rendu, on le sait, d'inestimables services. L'hypothèse de l'enchaînement régulier (l'atome de carbone 1 d'une unité d'isoprène étant lié à l'atome de carbone 4 d'une autre unité) a éclairé la structure de la plupart des produits terpéniques connus.

Grâce à cette hypothèse et, en particulier aux travaux de SEMMLER et à ceux de RUZICKA, on a pu rattacher la plupart des sesquiterpènes bicycliques à deux des trois enchaînements hydro-naphtaléniques prévisibles (correspondant aux types cadinol et eudesmol). Les beaux travaux de PFAU et de PLATTNER ont dévoilé, dans des structures hydroazuléniques, deux nouveaux types structuraux (ceux du vétivazulène [XXVII] et du gaïazulène [XXVIII]) sur les neuf théoriquement possibles, dérivant du bicyclo-[0,3,5]-décane[25].

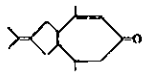
Cette connaissance a surgi de l'étude de cétones sesquiterpéniques de l'essence de vétiver et de la connaissance de la structure de la β-vétivone[26] (XXIX); la structure de l'α-vétivone a été dévoilée ultérieurement[27]. La connaissance de la structure du gaïol (XXX) a suivi[28]; au gaïazulène se rattache encore la parthéniol du Guayule[29] (XXXI).



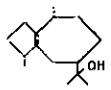
XXVII



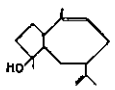
XXVIII



XXIX



XXX



XXXI

[23] Résumé et bibliographie NAVES, Proc. Scient. Sect. Toilet, Goods Ass., may 1949, New-York.

[24] WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **239**, 49 (1887); Terpene und Campher, 196, Leipzig 1914.

[25] Helv. Chim. Acta **19**, 869 (1936).

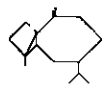
[26] Helv. Chim. Acta **19**, 867 (1936), **23**, 768 (1940).

[27] NAVES et PERROTTET, Helv. Chim Acta **24**, 3 (1941).

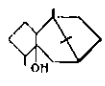
[28] PLATTNER et MAGYAR, Helv. Chim. Acta **24**, 191 (1941), **25**, 581 (1942).

[29] HAAGEN-SMIT et FONG, Amer. Chem. Soc. **70**, 2075 (1948).

Les premières hypothèses faisant appel à des structures tricycliques dérivant du squelette azulénique ont eu trait aux structures du lédol et de l'aromadendrène[30] d'une part, du cédrène[31] de l'autre. La structure attribuée à l'aromadendrène a été écartée par TREIBS et BARCHET au profit d'une autre formule (XXXII) tenue pour plus probable et liée toujours au gaïazulène[32]; le squelette attribué au cédrène est celui de l'alcool solide du patchouly, auquels TREIBS attribue une structure (XXXIII) appuyée de nombreuses preuves[33]. Le squelette du cédrène serait différent, mais du même ordre.



XXXII

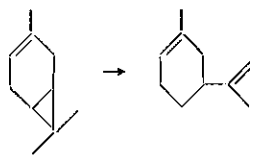


XXXIII

Ainsi, tandis que PLATTNER et ses élèves continuent d'approfondir plus particulièrement la connaissance des azulènes eux-mêmes, TREIBS et son école étendent activement la connaissance des produits naturels hydro-azuléniques, si magistralement ouverte sous la conduite de feu ALEX. STAN. PFAU.

On qualifie d'irréguliers les enchaînements isopréniques dans lesquels la liaison se produit autrement qu'entre le carbone 1 d'un chaînon et le carbone 4 d'un autre chaînon.

Un tel exemple est celui du sylvestrène (XXXIV), mais l'on semble être d'accord pour ne pas voir dans ce terpène un produit physiologique, mais bien le résultat d'une isomérisation du $\Delta 3$-carène[34] (XXXV).



XXXV XXXIV

Par contre, on ne saurait exclure une origine physiologique au sujet d'un certain nombre d'autres constituants terpéniques des essences, mais ils sont eux aussi, de toute apparence, des produits de l'isomérisation d'édifices possédant un enchaînement isoprénique régulier. De récentes découvertes illustrent cette catégorie de nouveaux exemples : l'acide β-santalique (XXXVI), isolé de l'essence de santal par GUHA et BHATTACHARYYA[35] qui correspond au β-santalol tel que l'ont imaginé RUZICKA et THO-

[30] Voyez RADCLIFFE et SHORT, J. Chem. Soc. **1938**, 1201; NAVES et PERROTTET, Helv. Chim. Acta **23**, 913 (1940).

[31] NAVES, PERROTTET et PAPAZIAN, Helv. Chim. Acta **26**, 312 (1943).

[32] Liebigs Ann. Chem. **566**, 89 (1949).

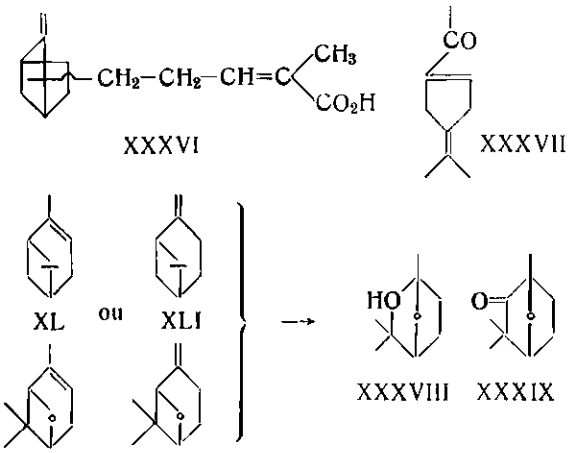
[33] Liebigs Ann. Chem. **564**, 141 (1949).

[34] SIMONSEN et coll., J. Chem. Soc. **117**, 570 (1920), **123**, 549 (1923), **127**, 2494 (1925), **1928**, 359, **1929**, 305; SEMMLER et SCHILLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1591 (1927).

[35] J. Ind. Chem. Soc. **21**, 333 (1944).

MANN[36]; l'isopropylidène-3-acétyl-1-cyclopentène (XXXVII), que SCHMIDT vient d'isoler de l'essence d'*Eucalyptus globulus* d'Espagne[37].

Quoi qu'en pensent certains chimistes, l'alcool fenchylique (XXXVIII) que l'on a rencontré dans l'essence de *Pinus palustris*, la fenchone (XXXIX) décelée dans les essences de *Foeniculum vulgare*, de *Thuya occidentalis* et de *Lavandula dictata* peuvent trouver leur origine physiologique dans des transformations d'édifices possédant l'enchaînement isoprénique régulier. Il est bien établi que l'alcool fenchylique se forme par l'hydratation du pinène (XL) et du nopinène[38] (XLI).

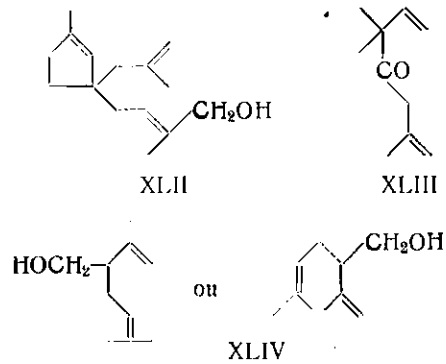


L'enchaînement irrégulier de chaînons isopréniques se présente indépendamment de toute hypothèse admettant une dépendance d'ordre physiologique par rapport à un édifice «régulier» dans le lancéol, l'artémisiaacétone et le lavandulol.

Le lancéol, alcool $C_{15}H_{24}O$, isolé de l'essence de bois du *Santalum lanceolatum* par PENFOLD[39], posséderait, d'après BRADFIELD, FRANCIS, PENFOLD et SIMONSEN[40], une formule (XLII) dans laquelle nous voyons trois chaînons associés par le carbone 1, deux d'entre eux étant aussi, liés au troisième par son carbone 4.

L'artémisiaacétone, isolée par IMADA de l'essence d'*Artemisia annua*[41] possède un enchaînement par le carbone 3, sa formule (XLIII) est bien assise sur la belle synthèse effectuée par COLONGE et DUMONT[42].

Le lavandulol possède un enchaînement (XLIV) par le carbone 2. Il a été isolé de l'essence de lavande par SCHINZ et SEIDEL[43] et étudié par SCHINZ et BOURQUIN[44]. Ces auteurs ont présenté une excellente systématisation des types structuraux basée sur l'union de deux chaînons isopréniques[45].



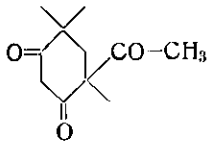
Un certain nombre de constituants des essences renferment des chaînons isopréniques associés à un ou à deux groupes carbonés dans lesquels on ne saurait voir sans une excessive hardiesse les ruines d'éléments isopréniques.

L'angustione $C_{11}H_{16}O_3$ et la déhydroangustione $C_{11}H_{14}O_3$ ont été isolées par PENFOLD[46] en 1923 de l'essence de *Backhousia angustifolia*. En outre, la déhydroangustione a été rencontrée dans l'essence de la variété A de *Boronia thuyona*[47] et dans l'essence d'*Eucalyptus rariflora*[48]. Les recherches de GIBSON, PENFOLD et SIMONSEN[49] et de CAHN, GIBSON, PENFOLD et SIMONSEN[50] ont permis d'attribuer à ces produits les formules d'une acétyl-4-triméthyl-2,2,4-cyclohexanedione-1,5 (XLV) et d'une déhydro-acétyl-4-triméthyl-2,2,4-cyclohexanedione-1,5 (XLVI).

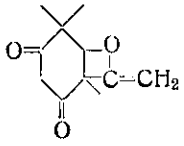
La calythrone $C_{12}H_{16}O_3$, dérivé β-dicétonique, a été extraite des essences de la variété A du *Calythrix tetragona* et de l'essence de *Calythrix virgata*. La formule XLVII proposée par PENFOLD et SIMONSEN oppose deux chaînons isopréniques liés par un groupe —CH=, l'un des chaînons portant une ramification CH_3 rapprochant cette cétone des irones[51].

Dans le baeckeol (XLVIII), constituant des essences de diverses myrtacées, notamment des essences de *Baeckea crenulata* et de *Darwinia grandiflora*, découvert par PENFOLD et MORRISON[52], et dont la structure a été décrite par PENFOLD et SIMONSEN[53], nous trouvons deux chaînons du type isoprénique assemblés par un CH surnuméraire.

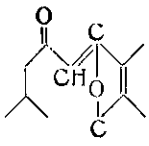
[36] Helv. Chim. Acta **18**, 355 (1935).
[37] Ber. Schimmel, **1948**, 126.
[38] DELÉPINE, C. R. Acad. Sci. **178**, 2088, **179**, 175 (1924).
[39] J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales **62**, 60 (1928), **66**, 240 (1932).
[40] J. Chem. Soc. **1936**, 1619.
[41] J. Pharm. Soc. Japan **420**, 119 (1917).
[42] C. R. Acad. Sci. **220**, 500 (1945).
[43] Helv. Chim. Acta **25**, 1572 (1942).
[44] Helv. Chim. Acta **25**, 1591 (1942).
[45] Helv. Chim. Acta **25**, 1599 (1942).
[46] J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales **57**, 300 (1923).
[47] J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales **62**, 231 (1929).
[48] PENFOLD, RADCLIFFE et SHORT, J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales **64**, 104 (1930).
[49] J. Chem. Soc. **1930**, 1124.
[50] J. Chem. Soc. **1931**, 286.
[51] J. Chem. Soc. **1940**, 42.
[52] J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales **56**, 87 (1922).
[53] J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales **71**, 291 (1937).



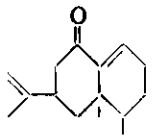
XLV



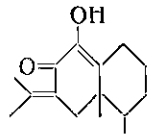
XLVI



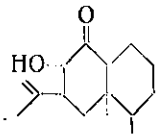
XLVII



LI



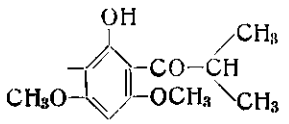
LII



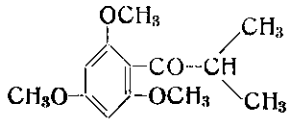
LIII

Dans la conglomérone (XLIX), cétone aromatique isolée de l'essence d'*Eucalyptus conglomerata* par LAHEY et JONES[54], le groupe méthyle jouxta-nucléaire de la formule du baeckeol fait défait.

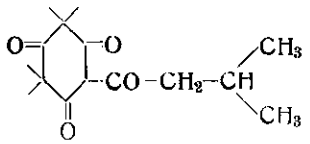
La leptospermone (L) $C_{15}H_{22}O_4$ découverte par PENFOLD dans l'essence de *Leptospermum flavescens*[55] et plus tard par JOHNSON et SHORT dans celles de *Leptospermum ericoides* et de *Leptospermum scoparium*[56] a été étudiée notamment par BRIGGS, PENFOLD et SHORT[57] et par BRIGGS, HASSAL et SHORT[58]. On décèle dans sa structure deux rameaux isopréniques et un rameau composite renfermant une fraction de rameau isoprénique.



XLVIII



XLIX



L

Dans l'essence du bois d'*Eremophila Mitchelli* (*Biddah* ou santal bâtard), BRADFIELD, PENFOLD et SIMONSEN ont isolé l'érémophilone $C_{15}H_{22}O$ (LI), l'hydroxyérémophilone $C_{15}H_{22}O_2$ (LII) et l'hydroxydihydroérémophilone $C_{15}H_{24}O_2$ (LIII)[59], dont les structures ont été élucidées par les travaux de BRADFIELD, PENFOLD et SIMONSEN[60], de BRADFIELD, HELLSTROM, PENFOLD et SIMONSEN[61], de PENFOLD et SIMONSEN[62] et de GILLAM, LYNAS-GRAY, PENFOLD et SIMONSEN[63].

On peut y voir deux éléments à squelette isoprénique ou bien un élément à sqnelette isoprénique plus un second élément à squelette méthyl-2-isoprénique.

Le domaine de la chimie des constituants «polyisopréniques» des huiles essentielles pouvait apparaître, il y a trente ans, ordonné comme un jardin «à la française» dans le goût du 18e siècle. Aujourd'hui, s'y trouve adjoint, notamment par le travail de nos collègues britanniques, un parc aux allées sinueuses et aux détours imprévus, riche en molécules singulières et bizarres, ouvert sur toute une végétation moléculaire dont la description et le classement déroutent le visiteur. Le verrons-nous s'étendre en s'ordonnant en parcelles analogues sur de longues perspectives?

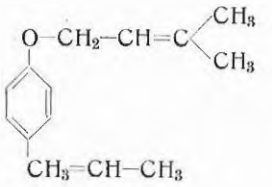
Il serait certes fort abitraire de ne pas considérer, au sujet des problèmes de la biogenèse des constituants des essences, des produits assurément peu volatils, mais dont la formation relève vraisemblablement des mêmes processus. Parmi ces snbstances nous devons mentionner un certain nombre de produits aromatiques dans la molécule desquels apparaît un élément isoprénique ou polyisoprénique du fait de son squelette et de son apparentement. Il s'agit principalement de coumarines et de produits dérivés.

Le prototype, relativement volatil, de ces substances est la foeniculine (LIV), qui est l'éther prénylique de l'anol. TAKENS l'a rencontré dans les essences de fenouil et de badiane[64]. Chauffé à 260 °, il libère l'anol. Sa synthèse a été effectuée par SPAETH et BRUCK[65].

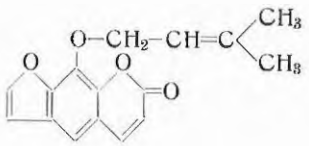
L'éther prénylique du xanthotoxol, l'impératorine (LV) (identiqne à la marmélosine du fruit d'*Aegle marmelos*) a été rencontrée dans l'angélique et l'éther prénylique dn bergaptol, l'isoimpératorine (LVI), l'accompagne dans l'impératoire[66].

L'éther géranylique du bergaptol, la bergamottine (LVII), sans doute identique à la bergaptine de v. SODEN et ROJAHN, se trouve dans la bergamote et fut étudiée par SPAETH et KUNRATH[67]. L'éther géranylique de la méthoxy-5-ombelliférone (LVIII) se tronve, d'après CALDWELL et JONES[68] dans la limette tandis que l'éther farnésylique de l'ombelliférone (LIX) a été rencontré par SPAETH et VIERHAPPER[69] dans les semences d'angélique : c'est l'ombelliprénine.

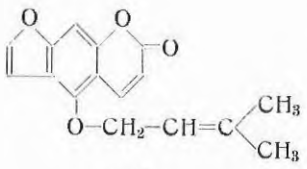
[54] Univ. of Queensland, Papers, No. 5, No. 12 (1939).
[55] J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales **54**, 199 (1920), **55**, 51 (1921).
[56] Rep. Austral. Ass. Sc. **16**, 222 (1928); SHORT, J. Soc. Chem. Ind. **46**, 96 T (1926); INDER, Thèse Univ. of New Zealand, 1923; GARDNER, J. Soc. Chem. Ind. **44**, 82 T (1925).
[57] J. Chem. Soc. **1938**, 1193.
[58] J. Chem. Soc. **1945**, 706.
[59] J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales **66**, 420 (1932).
[60] J. Chem. Soc. **1932**, 2744.
[61] J. Chem. Soc. **1938**, 767.
[62] J. Chem. Soc. **1939**, 87.
[63] J. Chem. Soc. **1941**, 60.
[64] Riechstoffindustrie **4**, 8 (1929).
[65] Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2708 (1938).
[66] Formules : SPAETH et HOLZEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1137 (1933); SPAETH et KARLOVEC, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** 1146 (1933).
[67] Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2272 (1937).
[68] J. Chem. Soc. **1945**, 540.
[69] Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1667 (1938).



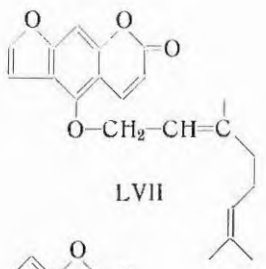
LIV



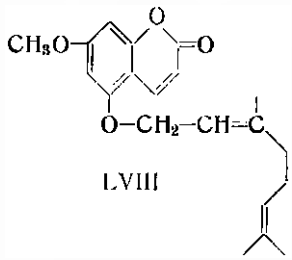
LV



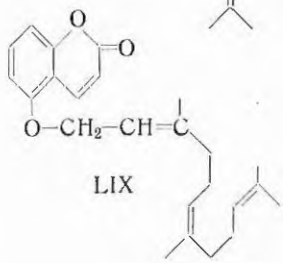
LVI



LVII



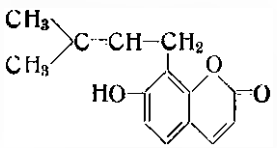
LVIII



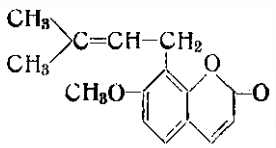
LIX

Plus curieuse encore que la présence de ces éthers parmi les produits du métabolisme végétal est celle de coumarines substituées d'éléments isopréniques.

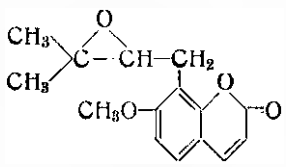
L'osthénol[70] (LX) de la racine d'angélique et l'osthol[71] (LXI), son éther méthylique qui l'accompagne et que l'on a encore trouvé dans l'impératoire appartiennent à ce groupe, aussi la méranzine[72] (LXII) ou auraptène de l'orange, qui est un époxy-osthol, et l'osthrutine[73] (LXIII) qui est une géranyl-hydroxycoumarine. L'hydroxypeucédanine[74] (LXIV) pose un cas troublant car le substituant est un radical homoprénylique.



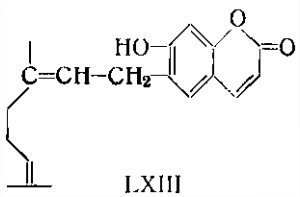
LX



LXI



LXII



LXIII

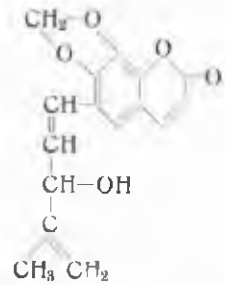
[70] SPAETH et BRUCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1023 (1937).

[71] SPAET et PESTA, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 853 (1934); SPAETH et VIERHAPPER, Mh. Chem. **72**, 179 (1938).

[72] BÖHME et coll., Arch. Pharm. **276**, 482 (1938), **279**, 213 (1941); Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 773, 780 (1939).

[73] SPAETH et KLAPER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 859 (1934); Liebigs Ann. Chem. **495**, 202 (1932).

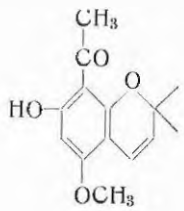
[74] BUTENANDT et MARTEN, Liebigs Ann. Chem. **495**, 202 (1932).



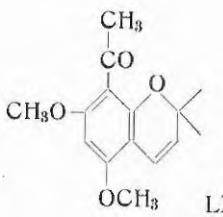
LXIV

On a identifié dans diverses essences des chromènes dans la molécule desquels apparaît un chaînon isoprénique. Il s'agit de l'évodionol et de l'alloévodionol (LXV), de leurs éthers méthyliques (LXVI) et de l'évodione (LXVII).

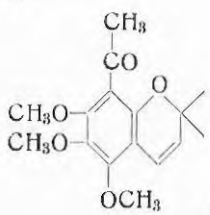
L'évodionol a été obtenu de l'*Evodia littoralis*, l'alloévodionol de *Medicosma cunninghamii*[75], l'éther méthylique de l'évodionol provenait de cette dernière espèce tandis qu'*Evodia elleryana* a livré l'éther méthylique de l'alloévodionol[76] et l'évodione[77].



LXV



LXVI



LXVII

Nous ne saurions terminer sans évoquer la présence d'éléments préniques dans les molécules des stérols d'origine végétale et des sapogénines et aussi celle d'un chaînon méthylé en 3 dans les stéroïdes du groupe de l'ergostane, éthylé en 3 dans ceux du groupe du stigmastane, rappelant la ramification par le méthyle en 6 sur le noyau des irones.

Pouvons-nous espérer qu'un jour les mécanismes fondamentaux de l'édification des molécules polypréniques se dévoileront à nos yeux? Saurons-nous rattacher à cette édification l'existence d'autres molécules qui en dériveraient par l'élimination de groupements méthylène, isopropylidène, par l'aromatisation, dont nous avons quelques exemples relatifs à des molécules terpéniques ou sesquiterpéniques? Le développement de nos connaissances des constituants des huiles essentielles nous en pourrait rapprocher.

[75] LAHEY et JONES, Queensland Univ. Papers, Chem, 1, No. 13 (1933).

[76] LAHEY et JONES, *ibid.*, No. 27 (1946).

[77] JONES et WRIGHT, *ibid.*, No. 27 (1946); SUTHERLAND, *ibid.*, No. 35 (1949).

Betriebsmethode zur Oxydbestimmung in Hütten-, Umschmelz-Aluminium und Raffinal

Von P. URECH, R. SULZBERGER und E. SCHAAD
Zentrallaboratorium der Aluminium-Industrie AG.

Einleitung

Der Oxydgehalt des Aluminiums ist auch heute noch eine stark umstrittene Frage. Das Verlangen nach einer einfachen und zuverlässigen Betriebsmethode zur Bestimmung des Aluminiumoxyds blieb bis heute unerfüllt.

Die Ermittlung des Oxydgehaltes von Aluminium wird dadurch erschwert, daß es nicht gelingt, eine Methode unter Verwendung von Standardproben bzw. Leitproben mit bekanntem Gehalt an Al_2O_3 aufzubauen. Es gelingt nicht, auf synthetischem Wege eine Aluminiumprobe von genau dosiertem Sauerstoffgehalt herzustellen. Eine Kontrollmöglichkeit fanden wir bei der Bestimmung des Oxydgehaltes in zu Stangen verpreßtem Aluminiumpulver. Der Oxydgehalt solchen Materials ist außergewöhnlich hoch und kann, je nach dem Ausgangsmaterial (Aluminiumpulver) sehr stark variieren. In solchem Material wurde die Oxydbestimmung nach zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden durchgeführt:

1. HCl-Gas-Methode. Nach dieser weiter unten ausführlich beschriebenen Methode wurde das Material im HCl-H_2-Gasstrom erhitzt, wobei das Metall als $AlCl_3$ wegsublimiert, während das Oxyd (mit geringfügigen Verunreinigungen) zurückbleibt und gewogen werden kann.

2. Volumetrische H_2-Meßmethode. Diese Methode kann nur für die Bestimmung hoher Oxydgehalte angewandt werden, da sie den Metallgehalt anzeigt. Das Aluminiumoxyd wird dann aus der Differenz zu 100 berechnet. Die Probe wird in NaOH gelöst, der entwickelte Wasserstoff gemessen und auf Aluminium umgerechnet.

Versuche

Nach diesen zwei grundsätzlich verschiedenen Verfahren wurden folgende Resultate erhalten:

Bezeichnung der Probe		HCl-Gas-Methode		Volumetrische H_2-Meßmethode	
SAP 1.	% Al_2O_3	14,85	15,06	15,1	15,2
SAP 2.	% Al_2O_3	7,76	7,70	8,0	8,2

Das von O. WERNER[1] empfohlene und von K. STEINHÄUSER[2] als zurzeit beste Methode bezeichnete Brom-Methanol-Verfahren ergibt nach unseren Erfahrungen zu hohe Werte, z. B. wurde erhalten:

Bezeichnung der Probe		HCl-Gas-Methode		Brom-Methanol-Methode	
Hüttenaluminium 99,5 Neuhausen	% Al_2O_3	0,004	0,004	0,024	0,024
Raffinal 99,99 . .	% Al_2O_3	0,003	0,003	0,016	0,015

Der Unterschied in den Resultaten des nassen Verfahrens (WERNERsche Brom-Methanol-Methode) und dem trockenen Verfahren (HCl-Gas-Methode) beträgt nahezu das Sechsfache.

Aus folgenden Gründen erachten wir die Resultate der HCl-Gas-Methode als die richtigen:

1. In stark oxydhaltigem Spezialmetall konnte nach der HCl-Gas-Methode und einer von dieser grundsätzlich verschiedenen Methode (volumetrische H_2-Meßmethode) Übereinstimmung gefunden werden.
2. Oxydbestimmungen in Raffinal nach der HCl-Gas-Methode ergaben Werte von 0,003—0,005 %. Bestimmungen des Oxydgehaltes in Raffinal nach TREADWELL und OBRIST[3] ergaben für den Oxydgehalt des Raffinals einen Durchschnittswert von 0,004 %.
3. Der von O. WERNER[4] angegebene Oxydgehalt von Aluminiumpulver von 25 % ist außerordentlich hoch. Ein Aluminiumpulver mit so hohem Oxydgehalt konnte in unserer Praxis bis heute nicht festgestellt werden.

Arbeitsvorschrift für die HCl-Gas-Methode

Zur Durchführung der Al_2O_3-Bestimmung nach der HCl-Gas-Methode ist eine Glasapparatur notwendig, die in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist.

Zunächst wird das Pyrexrohr mit den Proben beschickt. Wir verwenden am besten Spektralstäbchen (zylindrische Stäbchen von 4 mm ∅). Es werden etwa 2 g in ein Porzellanschiffchen eingewogen. Es können sechs Proben auf einmal behandelt werden. Die Proben sollen ungefähr in der Mitte der Heizwicklung sitzen[5].

Nun wird das Quarzrohr mit den platinierten Quarzstückchen auf Rotglut erhitzt. Durch diese Maßnahmen werden Spuren von Sauerstoff, die sich in dem Gasgemisch HCl + H_2 noch befinden sollten, zu H_2O verbrannt. Gleichzeitig wird die Heizung des Pyrexrohres eingeschaltet, anfänglich mit etwas Vorschaltwiderstand. Die Temperatur im Rohr steigt

[1] Z. anal. Chem. **121**, 385 (1941).
[2] Aluminium **24**, 176 (1942).
[3] Helv. Chim. Acta **26**, 1826 (1943).
[4] Metall **4**, 9 (1950).
[5] Nachdem man die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft hat, wird während 20 Min. Wasserstoff durchgeleitet, dann wird die Gasgeschwindigkeit auf 3 Blasen/Sek. reduziert.

dabei auf etwa 270 °C. Nach etwa 10 Min. wird der Dreiweghahn auf H_2 + HCl gestellt und durch Einschalten des HCl-Gasentwicklers HCl-Gas zugemischt. Das Verhältnis von H_2 : HCl soll etwa 1 : 10 betragen. Spuren von Feuchtigkeit und H_2O von verbranntem Sauerstoff werden von der Kühlfalle zurückgehalten. Die Kältemischung der Kühlfalle besteht aus festem CO_2 + Aceton. Die damit erreichte Temperatur beträgt etwa −85 °C. Der Salzsäuregasstrom wird so reguliert, daß die Kühlfalle imstande ist, alle Feuchtigkeit zurückzuhalten. Der den Proben zugekehrte U-Schenkel soll stets klar sein und keinen Beschlag von H_2O aufweisen.

Ist die Reaktion zwischen HCl und dem Aluminium im Gang, so werden die Proben schwarz. Einschlüsse von weißem Oxyd (Oxydnester) — falls solche vorhanden sind — können gut beobachtet werden. Ist die Reaktion zu Ende, was am Aussehen des Rückstandes leicht erkannt werden kann, so stellt man den HCl-Gasstrom ab und spült noch eine halbe Stunde mit Wasserstoff. Die Heizungen werden abgestellt und im H_2-Gasstrom erkalten gelassen.

Spektralphotometrische (kolorimetrische) Bestimmung des Al_2O_3

Der im Porzellanschiffchen verbleibende Rückstand wird mit destilliertem Wasser auf ein Blaubandfilterchen gespült und gewaschen. Filter und Rückstand werden verascht und zwar in einem Platintiegel. Nun bringt man in den Tiegel 2 cm³ Soda-Borax-Lösung 10 % (Soda : Borax 3 : 1) und dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein, erhitzt vorsichtig mit der Gasflamme und schmilzt schließlich vor dem Gebläse, bis die Schmelze klar ist. Nach dem Erkalten füllt man den Tiegel mit Wasser, stellt ihn auf eine Heizplatte von 70 °C und läßt etwa eine Stunde stehen. Fe wird ausgeschieden, während Al in Lösung geht. Man filtriert direkt vom Tiegel durch ein kleines Weißbandfilterchen in ein Meßkölbchen von 100 cm³ und wäscht mit heißem Wasser nach. Nun tropft man 5prozentige HCl zu bis *p*H 2. Wenn dieser Punkt erreicht ist, werden noch 8 cm³ 5prozentige HCl zugesetzt und kurze Zeit erhitzt. Man kühlt auf Zimmertemperatur (20 °C) und füllt zur Marke auf.

25 cm³ Lösung (enthaltend 2 cm³ HCl 5prozentig, bei kleineren Aliquoten muß die Säuremenge auf 2 cm³ ergänzt werden) versetzt man mit 5 cm³ Pufferlösung, verdünnt auf etwa 80 cm³, gibt 10 cm³ Eriochromcyaninlösung hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt und photometriert nach 5 Minuten. Lichtfilter: Lumetron: Filter Nr. 610. Lange-Kolorimeter: Rot-Filter RG 2.

Reagenzien und Material

1. Pufferlösung: 80 g Natriumacetat zur Analyse und 2 cm³ Eisessig werden mit dest. Wasser auf 200 cm³ gebracht.
2. Eriochromcyanin 0,1 %: 2 g Eriochromcyanin (J. R. Geigy AG., Basel) werden mit 2 cm³ Eisessig auf 2000 cm³ mit dest. Wasser verdünnt.
3. Indikator: Tropäolin 00 und Bromthymolblau werden zu gleichen Teilen gemischt. Von dieser Mischung wird eine 0,01prozentige wäßrige Lösung hergestellt.
4. Al-Typlösung zur Aufstellung der Eichkurve: 1 g Raffinal werden in der Platinschale mittels 2,5 g NaOH + dest. Wasser gelöst und in einen Meßkolben von 1 Liter gespült, in welchem sich 25 cm³ konz. HCl befinden. Man erhitzt die Lösung, bis sie klar ist, kühlt auf 20 °C und füllt zur Marke auf.
   1 cm³ Lösung = 1 mg Al.
   Von dieser Lösung verdünnt man 10 cm³ auf 100 cm³.
   1 cm³ Lösung = 0,01 mg Al.
5. Soda-Borax-Lösung 10 %: 20 g (3 : 1) lösen in etwa 150 cm³ H_2O. Über Nacht stehen lassen. Filtrieren durch Blaubandfilter, auf 200 cm³ bringen. (Man erhält durch die Lösung einen stabilen Blindwert.)
6. Der Heizdraht für Pyrexrohr: Der Heizdraht für das Pyrexrohr besteht aus 8 m Nichromdraht 0,5 mm. Innendurchmesser des Pyrexrohres = 40 mm. Länge = 750 mm. Bei einer Belastung dieser Heizwicklung mit 125 V Wechselstrom (ca. 300 Watt) kommt man auf eine maximale Temperatur im Rohr von 300 °C. Länge der Wicklung = 215 mm.

Der Oxydgehalt des Aluminiums ist keine konstante Größe. Er ist in starkem Maße abhängig von der Oberfläche der zu untersuchenden Probe. Als extremen Fall ist das Aluminiumpulver zu nennen, das einen Oxydgehalt von bis zu 20 % aufweisen kann. Je feiner das Metall zerteilt ist, desto größer ist die Oxydhaut. — Diese Beobachtungen können durch folgende Zahlen belegt werden:

Oxydbestimmungen nach der* HCl-*Gas-Methode* *in Aluminium, Raffinal usw.

Bezeichnung der Probe	Form der Probe	% Al_2O_3
	Spektralstäbchen:	
Raffinal R 5/68	zylindrische Stäbchen	
	von 4 mm ∅	0,005
„	Drehspäne	0,011
„	Bohrspäne	0,010
„	Sägespäne	0,081
Aluminiumfolie		
Qualität 99,57		
Dicke 7		0,051
Aluminium		
Hüttenmetall 99,8		
351/101	Spektralstäbchen . . .	0,006
102		0,005
103		0,007
104		0,005
105		0,005
106		0,005
107		0,005
352/108		0,004
109		0,005
110		0,004
111		0,005
112		0,005
113		0,005
Aluminium		
Hüttenmetall 99,5	Spektralstäbchen . . .	0,005
		0,006
		0,005

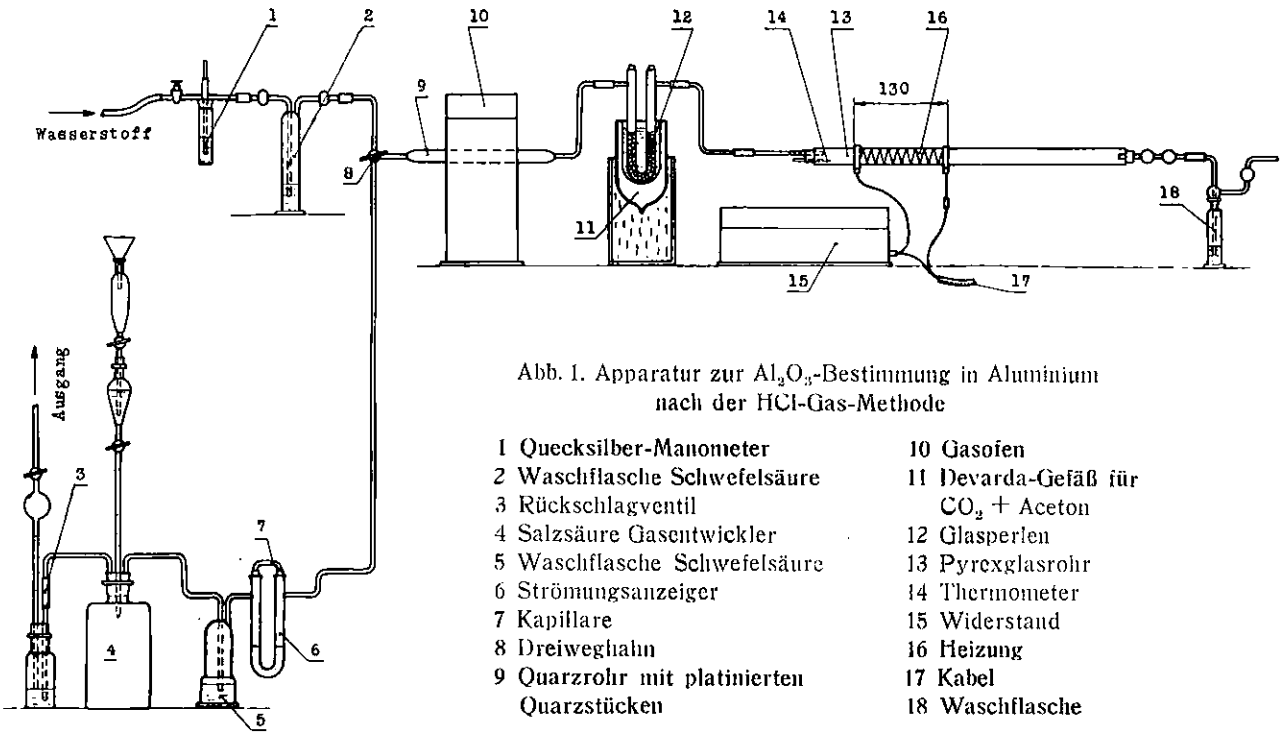


Abb. 1. Apparatur zur Al_2O_3-Bestimmung in Aluminium nach der HCl-Gas-Methode

1 Quecksilber-Manometer
2 Waschflasche Schwefelsäure
3 Rückschlagventil
4 Salzsäure Gasentwickler
5 Waschflasche Schwefelsäure
6 Strömungsanzeiger
7 Kapillare
8 Dreiweghahn
9 Quarzrohr mit platinierten Quarzstücken
10 Gasofen
11 Devarda-Gefäß für CO_2 + Aceton
12 Glasperlen
13 Pyrexglasrohr
14 Thermometer
15 Widerstand
16 Heizung
17 Kabel
18 Waschflasche

Zusammenfassung

1. Zur Oxydbestimmung in Aluminium und Raffinal wird ein «trockenes» Verfahren ausgearbeitet, das auf der Trennung des Metalls vom Oxyd durch Behandlung mit trockenem HCl-Gas bei 270—300 °C beruht.

2. Gegenüber der von O. WERNER empfohlenen Methode (Brom-Methanol-Verfahren) ergibt diese Methode wesentlich tiefere Werte.

3. Die Resultate der HCl-Gas-Methode werden verglichen mit den Werten einer grundsätzlich anderen Methode (volumetrische H_2-Meßmethode) sowie mit Resultaten, die von TREADWELL und OBRIST[6] nach einem andern Verfahren erhalten wurden, und Übereinstimmung gefunden.

4. Die Größe der Oberfläche des Probematerials hat einen wesentlichen Einfluß auf den Oxydgehalt, worüber Analyseresultate orientieren. Höchste Oxydgehalte wurden bei feinstem Aluminiumpulver gefunden.

5. Es wird eine Arbeitsvorschrift für die HCl-Gas-Methode mitgeteilt.

[6] *l. c.*

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. R. Burri, Spitalstraße 15, Luzern
Sekretär / Secrétaire: Dr. M. Lüthi, Alpenstraße 10, Burgdorf
Geschäftsstelle und Stellenvermittlung / Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telephon 32 90 69

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 20.—, Studenten Fr. 12.—, Firmenmitglieder Fr. 100.—. 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. 20.—, étudiants fr. 12.—, membres collectifs fr. 100.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

Neue Mitglieder

Füeg Heinz R., dipl. Ing.-Chem., Steinacker, Balsthal SO
Morgenthaler Max Dr., Villa Rimato, Vevey
Rappai Franz Dr., In der Hub 16, Zürich 57
Rochat Gabriel, ing. chim., Chemin des Clochetons 5, Lausanne

Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Kurs für Potentiometrie

Der Kurs kann leider nicht, wie vorgesehen, im Oktober durchgeführt werden. Er findet am 25. November 1950 in Zürich statt. Näheres folgt im November-Heft.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Naturforschende Gesellschaft Bern und Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 21. April 1950

H. NITSCHMANN (Bern), *Das Lab und seine Wirkung auf das Casein der Milch*

Das Labferment in Form von Extrakten aus Kälbermägen wird vom Menschen schon außerordentlich lang zur Herstellung von Quark und Käse verwendet. Heute wissen wir über das Substrat, die Kuhmilch, ziemlich gut Bescheid, dagegen ist das reine Ferment sehr mangelhaft untersucht und über die Fermentreaktion sind wir erst recht noch im unklaren.

Das Casein, welches bei der Einwirkung von Lab auf Milch koaguliert, ist ein saures Phosphorproteid, das in derselben als Calciumcaseinat - Calciumphosphat - Komplex kolloid gelöst vorliegt. Eigene elektronenmikroskopische Untersuchungen haben dies bestätigt. Nach Fixieren mit Formaldehyd läßt sich die Milch ohne Änderung des Dispersitätsgrades des Caseins mit Wasser verdünnen und in der für kolloide Lösungen üblichen Weise präparieren. Man sieht dann, daß das Casein in der Milch runde Gelkügelchen bildet und daß es stark polydispers ist. Die Größenstatistik beim Ausmessen der Aufnahmen ergab ein Häufigkeitsmaximum für die Teilchen mit Durchmesser von 80—120 mμ (bei einem Quellungsfaktor von 3).

Das Casein ist kein einheitliches Protein. Durch Fällung mit Säure von Calcium und Phosphat befreites Casein (Säure-Casein) läßt sich mit Natronlauge in bei *p*H 7 fast klare Lösungen überführen, welche bei der elektrophoretischen Untersuchung zwei Hauptfraktionen, α und β, neben weiteren kleinen Fraktionen erkennen lassen. Die Isolierung reiner Fraktionen ist heute mindestens für α- und β-Casein möglich.

Auch in diesen klaren Natriumcaseinatlösungen neigen die Proteinmoleküle sehr stark zur Aggregation. Der Grad derselben hängt von der Konzentration, vom *p*H, von den Lösungsgenossen usw. ab. Dabei bilden sich auch Komplexe zwischen α- und β-Casein, was daraus hervorgeht, daß im Elektrophoresebild der Gehalt an freiem β-Casein um so kleiner erscheint, je höher die Proteinkonzentration ist.

Das Labferment wurde erst 1943 in den USA (HANKINSON) und in England (BERRIDGE) rein und kristallisiert isoliert. Es ist in dieser Form erst wenig untersucht. Auf alle Fälle ist es vom Pepsin ganz verschieden.

Bei der Fällung der Milch mit Lab müssen zwei Reaktionsphasen unterschieden werden: der enzymatische Angriff, der das Casein oder Teile desselben irgendwie chemisch verändert, und die eigentliche Koagulation der kolloiden Calciumcaseinatsuspension. Die zweite Phase bleibt aus, wenn dem System das Calcium fehlt, d. h. wenn man mit Natriumcaseinatlösungen arbeitet.

Beim Problem der Primärreaktion stand bisher die Frage im Vordergrund, ob es sich hierbei um eine Proteolyse handelt. Diese Annahme wurde vor allem deshalb gemacht, weil alle proteolytischen Fermente Milch zu koagulieren vermögen. Wir konnten bestätigen, daß das Ferment bei genügender Dosierung und bei längeren Zeiten auf Casein proteolytisch wirkt. Es wurde aber bisher noch nie bewiesen, daß auch die allererste Reaktion, die gerade genügt, um das Calciumcaseinat zur Koagulation zu bringen, auch eine proteolytische ist. Sie hat sich bisher der analytischen Erfassung hartnäckig entzogen. Die Erforschung dieser Primärreaktion ist eines der Hauptziele der in Bern durchgeführten Untersuchungen. Bisher haben die Arbeiten ergeben, daß von den verschiedenen Labungstheorien diejenige von LINDERSTRØM-LANG und HOLTER den Tatsachen am besten gerecht wird. Danach wird durch das Lab nur eine kleinere Fraktion, die als Schutzkolloid für die Hauptmenge des Caseins wirkt, angegriffen. Es besteht die Möglichkeit, daß dieser Angriff, der dann bei Anwesenheit von genügend Calcium die Koagulation des Caseins zur Folge hat, primär nicht in einer Proteolyse, sondern in einer Denaturierung im Sinne einer Entfaltung oder Umfaltung der Peptidkette eines globulären Proteins besteht. Verschiedene Beobachtungen, wie die, daß minime Mengen Formaldehyd die Milch für Lab ungerinnbar machen, sprechen für diese Idee, die weiter geprüft wird.

Autoreferat

Association des Chimistes de Genève

Assemblée du 19 mai 1950

M. STOLL et P. BOLLE, *Synthèses d'époxydes hydroaromatiques*

Si l'on traite le dihydro-α-ionol par un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique à froid, il se transforme en partie en époxy-3,2(3)-tétrahydroionone. La même méthode appliquée à l'énolacétate de la dihydroionone-α semble conduire à l'acétate du ionol-β. Si on substitue à l'énolacétate la cyanhydrine de la dihydroionone-α, on obtient l'époxy-3,2(3)-tétrahydroiononenitril-2(3). Par saponification alcaline, ce dernier se transforme en acide F : 126 °. L'électrolyse en milieu méthanolique du sel potassique de cet acide produit l'anhydride de la tétrahydroionol-3-one-2(3). Semicarbazone F : 193—4 °. Un isomère stérique de cet anhydride a été obtenu par réduction de l'éthylènecétal de l'époxy-3,4-tétrahydroionone avec le $LiAlH_4$, suivie de l'hydrolyse du cétal. Semicarbazone F : 147 °.

Autoréféré

R. A. BOISSONNAS, *Chromatographie d'acides aminés sur papier*

Aucune des méthodes publiées jusqu'ici pour la détermination quantitative des acides aminés séparés par chromatographie sur papier n'est à la fois sensible, précise et rapide. La méthode que nous avons mise au point est basée sur la détermination colorimétrique à la ninhydrine de MOORE et STEIN (J. Biol. Chem. 176, 367, 1948) élaborée par ces auteurs pour le dosage des acides aminés séparés par chromatographie sur colonne. Nous enlevons l'ammoniaque adsorbé sur le papier au moyen d'alcali dilué. Une solution à 1 % de KOH dans le méthanol est vaporisée sur toute la feuille de papier, ou bien du NaOH N/10 est imbibé par ascension capillaire dans le papier découpé contenant le spot à doser jusqu'au ¾ de la hauteur et après séchage la même ascension capillaire est effectuée dans l'autre sens. Le séchage se fait à la lumière infra-rouge ou bien en courant d'air à une température inférieure à 60 °. Le réactif de MOORE et STEIN est modifié comme suit : mélange 1 : 1 de méthylcellosolve et de tampon acétate 1M *p*H 4,5, contenant 0,5 % de ninhydrine et 0,05 % de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Après traitement à l'alcali, le papier contenant le spot est chauffé dans 5 cm³ de réactif 20 min. à 100 ° et l'extinction à 570 mμ est lue après dilution par 5 cm³ propanol-eau 1 : 1. La précision est de ± 5 % pour 1—20 γ d'azote α-aminé. En procédant ainsi, le blanc

du papier est inférieur à 0,01 γ d'azote α-aminé par cm². En employant du papier WHATMAN N° 1 ou 4 lavé préalablement (eau, acide acétique, H_2S, eau) la netteté des spots et la vitesse de migration sont augmentées. L'emploi de solvants à basse viscosité augmente encore cette vitesse et permet d'obtenir en quelques heures des chromatogrammes très nets. Le mélange de solvants est enlevé à température ordinaire au vide, ce qui évite la destruction des acides aminés par chauffage et permet un rendement pratiquement quantitatif. La chromatographie ascendante donne des spots plus nets que la descendante. L'atmosphère est saturée en vapeur de solvant en plaçant au centre du cylindre de papier siège de la chromatographie ascendante, un autre cylindre de papier plongeant dans le solvant organique pur. Autoréféré

E. DALLWIGK et E. BRINER, *L'action de l'Ozone sur les aldéhydes comportant une double liaison éthylénique*

De nombreux travaux concernant l'intervention de l'Ozone dans l'oxydation des aldehydes, ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève; ils ont mis en évidence l'action catalytique, qui peut être très intense, exercée par l'Ozone sur ces oxydations. (Ces travaux ont paru dans les Helv. Chim. Acta. Voir pour un exposé d'ensemble: E. BRINER, Recherches sur l'Ozone, Bull. Soc. Chim. France, 5e Série, T. 15, 1948, p. 1—17.) Nous avons poursuivi ces investigations en étudiant à ce point de vue des aldéhydes non saturés, afin d'examiner si les actions différentes de l'Ozone sur la double liaison ou sur le groupe aldéhydique, s'additionnaient, se gênaient ou s'exaltaient, l'une l'autre. Nous avons plus spécialement étudié l'aldéhyde crotonique que l'aldéhyde cinnamique, en utilisant la méthode d'ozonation quantitative mise au point depuis longtemps dans ce laboratoire.

Connaissant les quantités d'Ozone fixé, et en établissant, d'après l'étude analytique des produits identifiés de l'ozonation, et de l'ozonolyse effectuée ensuite, les bilans d'aldéhydité et surtout d'acidité, nous avons pu conclure à la simultanéité des différentes actions de l'Ozone signalées plus haut.

En effet, nous avons obtenu les produits de l'ozonation et de l'ozonolyse normale, ainsi que ceux fournis par l'otoxydation, accélérée par l'Ozone, celle-ci s'exerçant non seulement sur l'aldéhyde non encore ozonée, mais aussi sur l'ozonide, au fur et à mesure de sa formation.

Nous avons montré également que le CO_2 dégagé lors de l'ozonolyse, était dû à une décomposition de l'acide glyoxylique, issu de la scission de l'ozonide. De plus, nous avons reconnu aussi l'intervention du phénomène de scission spontanée de l'ozonide, phénomène qui a été souvent par des moyens appropriés mis en évidence dans les travaux précédents effectués sur ce sujet dans le laboratoire. Autoréféré

E. CHERBULIEZ et CL. GIDDEY, *Sur l'α-rhodano-thiophène*

Les auteurs décrivent ce corps qu'ils ont obtenu par action du rhodane soit sur le dithiényl-mercure soit sur le bromure d'α-thiényle-magnésium et discutent les particularités qu'offre cette dernière réaction. Autoréféré

Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse

Tagung vom 22. Mai 1950 in Fryburg

J. BIERT (Baden), *Erfahrungen mit der routinenmäßigen Spektralanalyse von niedriglegierten Stählen*

Fr. ROHNER (Neuhausen), *Eindrücke und Erfahrungen aus den USA* H. MOHLER

Schweizerische Arbeitsgruppen für Elektronenmikroskopie

Tagung vom 17. Juni 1950 in Bern

E. KELLENBERGER (Genf), *Innenstruktur von Bakterien*

Die Organisation der Bakterienzellen ist, im Gegensatz zu der der meisten übrigen Zellen, noch sehr wenig bekannt. Insbesondere ist ein Organ, das die Rolle des Zellkernes übernimmt, noch nicht sicher festgestellt. Aus Mutationsexperimenten folgt aber, daß genetische Einheiten in der Bakterienzelle existieren müssen. Durch differenzierte Färbung lassen sich im Lichtmikroskop Chromatinkörper feststellen (B. STILLE, Arch. Mikrobiol. 8, 125, 1937; F. NEUMANN, Zentr. Bakt. Parasitenkde. II, **103**, 385—400, 1941; G. PIEKARSKI, Arch. Mikrobiol. 8, 428—39, 1937; G. F. ROBINOW, Addendum zu DUBOS, Bacterial Cell, Interscience Havard, 1949; R. TULASNE und R. VENDRELY, Nature **160**, 225, 1947, C. R. Soc. Biol. **141**, 674—6, 1947; H. J. BIELIG, G. A. KAUSCHE und A. HAARDICK, Z. Naturf. **4 b**, 80—91, 1949), welche gelegentlich paarweise auftreten (ROBINOW). Über die Interpretation dieser Körper bestehen Unsicherheiten.

Versuche zur Klärung dieser Frage mit Hilfe des Elektronenmikroskopes führten zu sehr verschiedenen Resultaten, so daß die Situation eher noch komplizierter wurde. Verschiedene Autoren (J. HILLIER, S. MUDD und A. SMITH, J. Bacteriol. 319—35, 1948; G. F. ROBINOW und V. E. COSSLETT, J. Appl. Physics **19**, 124, 1948; G. PIEKARSKI und H. RUSKA, Arch. Mikrobiol. **1/10**, 302—24, 1939; C. KNAISY und S. MUDD, J. Bacteriol. **45**, 349—59, 1944) stellten mit dem Elektronenmikroskop helle Stellen in der Zelle fest, oft interpretiert als Kernstrukturen, deren Substanz elektronenoptisch weniger dicht sei («negative» Kerne). Diese Interpretation widerspricht aber gewissen experimentellen Erfahrungen und auch theoretischen Überlegungen. Innerhalb der organischen Substanzen sind die elektronenoptischen Dichten so wenig differenziert, daß praktisch nur mit einem Dickenunterschied gerechnet werden kann. Dieser Effekt muß daher nicht als verschiedene optische Dichte, sondern als verschiedene Dicke des Objektes interpretiert werden. Dies kann man auch durch Metallbeschattung und hauptsächlich durch Vergleich mit Oberflächenabdrücken feststellen. Solche «negative» Kerne können bei Zellen von *E. Coli B* auftreten, wenn das *p*H des Nährbodens unter 7 liegt. «Positive» Kernstrukturen (im Elektronenmikroskop dunkle Stellen) wurden von C. KNAISY und R. F. BAKER (J. Bacteriol. **53**, 539—53, 1947) einerseits, von S. MUDD und A. G. SMITH (J. Bacteriol. **59**, 561—73, 1950) andererseits beobachtet.

Wir haben eine Methode entwickelt, die es gestattet, auf schonungsvollere Weise solche «positiven» Kernstrukturen zu erhalten. Die Kultur im flüssigen Nährboden wird langsam auf einem Glasträger auftrocknen gelassen. Nach Zufügen von destilliertem Wasser (evtl. mit 1 % OsO_4) wird der langsame Trocknungsvorgang wiederholt. Dann wird im Vakuumofen bei 50—60 °C fixiert und rasch anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Auf diesem Ausstrich wird ein Abdruck (E. KELLENBERGER, Experientia **IV/10**, 449, 1948) hergestellt. Man erhält dabei deutliche Strukturen mit entweder einem oder zwei polständigen oder drei oder mehr dazwischen verteilten Körnern. Diese letzteren Körner teilen sich bei der Zellteilung. Die Methode wurde untersucht für *B. Subtilis* und *E. Coli B*. Über die zurzeit laufenden vergleichenden Versuche und Anwendungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Autoreferat

F. E. LEHMANN (Bern), *Globuläre Partikel im tierischen Zytoplasma*

Es hat sich gezeigt, daß globuläre Elemente die Plasmahaut der Amöbe aufbauen, und unsere Bilder lassen vermuten, daß auch die Plasmahaut des Tubifex- wie des Seegeleis aus globulären Elementen besteht. Ähnliches lassen die Aufnahmen von MÜHLETHALER und ZOLLINGER für die Membran der Mitochondrien vermuten. Wir hätten hier also ein eigenartiges Strukturprinzip vor uns: Folien, die von globulären Elementen aufgebaut werden. Bei Amöben gibt es allerdings auch sehr kleine Vakuolen, deren zarte Wände aus molekularen Fadenfolien zu bestehen scheinen.

Die Viskosität des Zytoplasmas und gewisse Geleigenschaften haben viele Autoren dazu veranlaßt, das Zytoplasma mit makromolekularen Gelen in Beziehung zu setzen. Hier hat sich eine Überraschung insofern ergeben, als bei Tubifex wie bei den Amöben relativ grobe dreidimensionale Reticula vorliegen, deren Netzmaschen bei der Zentrifugierung gegenüber groben Partikeln eine hohe scheinbare Viskosität zeigen. Man darf dies wohl kaum auf die gleiche Stufe stellen wie die Viskosität makromolekularer Gele und Lösungen.

Es scheint, daß solche dreidimensionalen Kugelketten-Reticula relativ leicht entstehen und sich auch wieder in frei bewegliche Partikelsuspensionen zurückbilden können, also Sol-Gel-Transformationen zeigen. Die Grundlagen für die Verklebung dieser Partikel wie auch ihrer Lösung brauchen nicht allein durch einfache molekularphysikalische oder chemische Phänomene gegeben zu sein (Haftpunkte), sondern dürfen in ähnlicher Richtung zu suchen sein wie bei der Aggregation von Viren und Bakterien.

Der Reichtum des Zytoplasmas wie vermutlich auch des Zellkerns an submikroskopischen Partikeln, muß uns skeptisch machen gegen die sogenannte Homogenisierung tierischer Gewebe und ihrer Extraktion für biochemische Untersuchungen. Höchst wahrscheinlich werden in manchen Fällen Partikeln extrahiert und dann durch die nachfolgende Behandlung in fädige Gebilde umgewandelt (z. B. Nucleinsäureextraktion). Heute ist zu fordern, daß solche Präparationsprozesse Schritt für Schritt elektronenmikroskopisch untersucht werden. Autoreferat

D. DANON, M. DANON und E. KELLENBERGER (Genf), *Die Anwendung eines neuen Mikrotoms auf das Studium des Nervs*

Die Anwendung der Schnittechnik für das Elektronenmikroskop ist durch die erforderliche Dünnheit der Schnitte von 0,1—0,3 μ stark erschwert. Seit einigen Jahren haben verschiedene Autoren Mikrotome konstruiert, die es ermöglichten, Schnitte im Elektronenmikroskop zu untersuchen. Es ist vor allem schwierig, einen mechanischen Vorschub von regelmäßig 0,1 μ zu erhalten. Außerdem ist der Schnittvorgang schwer zu erfassen. Die Einbettungsmasse spielt eine sehr wichtige Rolle. Ein neues Mikrotom (D. DANON und E. KELLENBERGER, Arch. des Sciences, Soc. de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève 3, Fasc. 2, 169, 1950) löst verschiedene dieser Probleme. Der Vorschub ist regelmäßig bis zu 0,04 μ und, falls eine Mischung von Paraffin-Bienenwachs-Carnauba zum Einbetten verwendet wird, können Bänder erhalten werden. Zu diesem Zweck muß jedoch das Messer abgekühlt werden und eine um einige Grad tiefere Temperatur aufweisen als der Block.

Als Anwendung dieses neuen Mikrotoms wurden Nervenschnitte gezeigt. Diese Schnitte beweisen, daß dieses neue Mikrotom sich für Serienarbeit außerordentlich gut eignet und daß die erreichten Dicken von unter 0,1 μ auch für das Elektronenmikroskop von 50 KV sehr gute Resultate ergeben. E. KELLENBERGER

R. SIGNER (Bern), *Das Polystyrolabdruckverfahren, angewendet auf Cellulosefasern*

Um die Oberflächengestalt von relativ starren, undurchstrahlbaren Teilchen mit dem Elektronenmikroskop zu erfassen, wird in Bern seit längerer Zeit das Polystyrol-Quarz-Abdruckverfahren verwendet. An einem geeigneten Testobjekt genau bekannter Struktur (Schicht von Vanadinpentoxydstäbchen auf Glas) wurden zuerst die Grenzen des Abbildungsverfahrens festgestellt. Hierauf folgte eine systematische Untersuchung von Baumwoll- und andern Textilfasern. Neuerdings wird die Methode auch bei chemischen Untersuchungen des Holzes verwendet.

Autoreferat

A. FREY-WYSSLING (Zürich), *Votum zu Referat* SIGNER

Die Abdruckstrukturen der Cellulosefasern können mit Hilfe der Zertrümmerungsmethode noch weiter aufgeteilt werden. Es werden Mikrofibrillen (Elementar- oder Grundfibrillen) von 200—300 Å Durchmesser sichtbar. Jede dieser Mikrofibrillen besteht auf dem Querschnitt aus etwa 2000 Cellulose-Kettenmolekülen. Um den Anschluß an die Chemie der Cellulose zu finden, sollte der innere Aufbau der Mikrofibrillen bekannt sein. Nach der Röntgenometrie sollen Micellarstränge von 50—60 Å vorhanden sein. Es fragt sich, ob diese Micellarstränge über die ganze Fibrillenlänge individualisiert sind, oder ob sie durch seitliche Verwachsungen ihre Individualität verlieren. Im ersten Falle müßten die Mikrofibrillen weiter fibrillisierbar sein, im zweiten Falle dagegen nicht. Um diese Frage zu entscheiden, wurden Mikrofibrillen von Flachsfasern mit Ultraschall behandelt. Es zeigte sich, daß diese nicht in feinere Stränge zerlegt werden können. Daraus wird geschlossen, daß die Micellarstränge seitlich verwachsen sind. Es ergibt sich deshalb, daß zwei verschiedene Typen von Reaktionsräumen in Cellulosefasern enthalten sind: 1. grobe interfibrillare Kapillaren und 2. feinste Intermicellarspalten in den Mikrofibrillen, die dem parakristallinen Anteil der Cellulose entsprechen. In den feinen Intermicellarräumen (Größenordnung 10 Å) spielen sich die topochemischen Reaktionen der Cellulose ab (Nitrierung, Acetylierung, Umwandlung in Alkalicellulose, Jodadsorption usw.), während in die gröberen interfibrillaren Kapillaren (Größenordnung 100 Å) die sogenannten Inkrusten (Lignin, Pektin usw.) eingelagert werden. Autoreferat

Schweizerisch-Britische Gesellschaft

Sitzung vom 20. Juni 1950 in Zürich

Sir LAWRENCE BRAGG (Cambridge, England), *A Bubble Model of Metal Structure*

Das BRAGGsche Luftblasenmodell ist ein Versuch, die Vorgänge in Kristallen und vor allen Dingen in Metallkristallen sinnfällig darzustellen. Dazu braucht man Atommodelle, die sich gegenseitig anziehen und abstoßen wie die Atome, und zwar Zehntausende solcher Modelle. BRAGG verwendet Luftblasen von etwa 1 mm Durchmesser, welche durch Einblasen von Luft in Seifenwasser mittels einer feinen Düse erhalten werden. Diese Luftblasen sind erstaunlich gleichmäßig. Sie ziehen sich durch Kapillarkräfte gegenseitig an, und stoßen sich, sobald sie zur Berührung kommen, kraft des in ihnen herrschenden Überdruckes gegenseitig ab. Alles in allem sind die anziehenden und abstoßenden Kräfte, vorausgesetzt, daß die Größe richtig eingestellt ist, sehr ähnlich den zwischen den Atomen herrschenden Kräften. Überdies sind kleine Gasblasen sehr beständig; sie halten sich stundenlang und sie haben die Fähigkeit, reibungslos aneinander vorbeizugleiten. Sie ordnen sich freiwillig zu «Kristallgittern», entweder zwei-

dimensional oder — wenn mehrschichtig — auch dreidimensional.

Drückt man ein derartiges Schaumgebilde seitlich zusammen, so erweist es sich zunächst als vollkommen elastisch. Es ist eine gewisse Kraft erforderlich, um eine dauernde Verformung zu erreichen. Es ist genau wie bei Metallen, wo die Verformung auch nicht momentan eintritt. Die Deformation beginnt immer am Ende einer Blasenreihe, und meist nahe der Begrenzung eines «Kristalles». Es zeigt sich, daß oft eine Blasenreihe eine Blase mehr enthält als ihre Nachbarn. Diese Unregelmäßigkeit läuft dann der ganzen Blasenreihe nach weiter, wie eine Fallmasche an einem Damenstrumpf, und zum Schluß sind sämtliche Gasblasen dieser Reihe denen der Nachbarreihe gegenüber um einen Platz verschoben. Nimmt man den Vorgang kinematographisch auf, so sieht man, wie derartige Fallmaschen kreuz und quer durch die Schaummasse gehen. Das Bild dürfte dem Vorgange beim Biegen oder Strecken eines Metalles entsprechen.

Wird ein Metall gehämmert oder gewalzt, so werden die vorhandenen größeren Kristalle in kleinere aufgebrochen. Bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung bilden sich wieder große Kristalle auf Kosten der kleinen. Auch dieser Vorgang läßt sich im Schaummodell veranschaulichen. Wird der Schaum gerührt, so zerreißen die Kristalle und die Masse besteht schließlich aus einem Mosaik verschieden orientierter kleiner «Kristalle». Überläßt man den Schaum sich selbst, so entstehen aus den vielen kleinen wieder wenige große «Kristalle». Das geht anfangs recht schnell, später langsam.

Aber auch quantitativ läßt sich das Luftblasenmodell auswerten. Kennt man die zwischen den Gasblasen wirkenden Kräfte, so lassen sich die elastischen Eigenschaften eines Schaumgebildes berechnen, und die berechneten Werte lassen sich leichter experimentell kontrollieren als bei der entsprechenden Rechnung an einem Metall.

Auch die Kraft, welche notwendig ist, die erste Verformung eines Schaumgebildes hervorzubringen, läßt sich bestimmen. Auch hier stimmen Rechnung und Messung recht gut überein, aber die erhaltenen Resultate sind nicht geeignet, den analogen Fall beim Metallkristall zu erklären. (Nach einem Autoreferat von Prof. BRAGG.)

E. HERZOG

Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 22. Juni 1950

Sir LAWRENCE BRAGG (Cambridge, England), *X-Ray Crystallography in the Cavendish Laboratory*

Im Cavendish Laboratory zu Cambridge sind verschiedene Forschergruppen, im ganzen etwa zwanzig Mitarbeiter, mit Röntgenkristallographie-Problemen beschäftigt. Aus Zeitgründen beschränkte sich der Vortragende auf fünf der bearbeiteten Probleme:

a) Feldspat, im besonderen eine Serie gemischter Na-Ca-Feldspate, welche einen kontinuierlichen Übergang zwischen Albit $NaAlSi_3O_8$ und Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$ bilden, werden untersucht. Die Verhältnisse in dieser Gruppe sind äußerst verwickelt. Verschiedene Linien und Punkte erscheinen verdoppelt bzw. von Nebenlinien und Nebenpunkten begleitet. Die definitive Ausdeutung der Resultate steht noch aus.

b) Calciumsilikate, speziell solche, welche in künstlichen Zementen auftreten. Diese enthalten zahlreiche H-Atome, deren Stellung in der Strukturformel aufgeklärt werden soll. Soweit bis jetzt zu erkennen ist, sind einige davon an Sauerstoffatome gebunden, welche ihrerseits an Silicium gebunden sind. Eine derartige Struktur ist bislang noch bei keinem anderen Mineral nachgewiesen worden.

c) Legierungen. Es wurden bei Aluminiumlegierungen isolierte Kristalle von gemischten Phasen untersucht, welche bei der elektrolytischen Auflösung der Legierung zurückbleiben. Die Struktur dieser Phasen wurde im Detail herausgearbeitet als Beitrag zu einer Studie zum besseren Verständnis der Metallchemie.

d) Nebenlinien. Bei Pulveraufnahmen von gewissen Kupfer-, Eisen- und Nickellegierungen erscheinen rechts und links der Hauptlinien schwache Nebenlinien. Diese Nebenlinien wurden genau ausgemessen und geben Auskunft über Vorgänge in den Legierungen.

e) Mikrostrahltechnik. Es handelt sich um Röntgenaufnahmen mit Hilfe eines Röntgenstrahlenbündels von höchstens 30 μ Durchmesser. Um dieses zu erhalten, verwendet man ein Kapillarrohr als Blende. Auf Weise ist es möglich, die Größe sehr kleiner Kristallite durch Auszählen von Punkten zu bestimmen. Die Versuche dienen zur Aufklärung der Struktur kalt bearbeiteter Metalle.

f) Organische Kristalle. Gemeinsam mit dem Laboratorium für organische Chemie werden Pyrimidine und Pyrine studiert. Diese Substanzen sind besonders interessant als Konstituenten der Nucleinsäuren. Ferner wurden Kristalluntersuchungen durchgeführt bei Dipeptiden, Tripeptiden und Tetrapeptiden in der Absicht, Bindungsabstände und Bindungswinkel zu bestimmen, welche bei der unter g) genannten Proteinuntersuchung gebraucht werden.

COCHRAN ist zurzeit mit einer sehr interessanten Analyse von hoher Genauigkeit beschäftigt. Die Reflexionen eines organischen Kristalles (Adeninchlorhydrat) werden auf 2 % genau mittels eines GEIGER-Zählers ausgemessen, nachdem bereits durch eine frühere Arbeit die Lage der einzelnen Atome im Kristall bestimmt worden ist. Standardatome werden in diese Stellungen gebracht und die Ablenkung der Röntgenstrahlen F_c wird berechnet. Sodann wird eine FOURIER-Serie gebildet, mit den Parametern F_0 bis F_c, — wobei F_0 die beobachtete Streuung ist. Diese Serie ergibt den Unterschied zwischen einer Idealstruktur mit sphärischen C-, O- und N-Atomen und der tatsächlichen Struktur, in welcher auch H-Atome und möglicherweise Elektronenbindungen vorhanden sind. Die Wasserstoffatome sind deutlich zu erkennen und erweisen sich als bemerkenswert symmetrisch, dagegen ist von Elektronenbindungen wenig oder nichts zu sehen, obwohl die Genauigkeit der Messungen sehr hoch ist. Ein Vorzug der gewählten Methode ist, daß unerwünschte Brechungseffekte ausgeschaltet sind.

g) Struktur von Proteinen. Es ist dies die schwierigste Untersuchung mittels Röntgenstrahlen, welche je in diesem Laboratorium unternommen worden ist. Es geht darum, die Anordnung der Atome in Proteinkristallen zu bestimmen. Die Schwierigkeit ist in der Größe der zu untersuchenden Molekeln begründet; so hat Hämoglobin ein Molekurargewicht von 66 800 und besteht aus etwa 10 000 Atomen. Eine direkte Lösung des Problems ist nicht möglich. Das Thema mußte in verschiedene Einzelfragen aufgebrochen werden. Zunächst ging man daran, die Lage der Polypeptidketten im Kristall zu bestimmen. Erst wenn dieses geschehen ist, kann man daran denken, die Lage einzelner Atome in diesen Ketten zu bestimmen. Es wurden zahlreiche Modelle von möglichen Polypeptidketten konstruiert und deren theoretisches Streuvermögen berechnet. Der Vergleich mit den gemessenen Werten ermöglichte es, die Mehrzahl dieser Modelle wieder auszuschalten. Gegenwärtig sind etwa ein halbes Dutzend Modelle in der engeren Wahl. Es steht noch nicht fest, welches von diesen das richtige ist. Es ist zu hoffen, daß die jetzt vorgesehenen Versuche über Myoglobin (welches sich als relativ einfach organisiertes Protein erwiesen hat) die Antwort geben werden. (Nach dem Autoreferat von Prof. BRAGG.)

E. HERZOG

Eidgenössische Technische Hochschule

ROBERT-GNEHM-Vortrag vom 27. Juni 1950

A. PASCAULT (Sorbonne), *La magnetochemie et les problèmes de structure*

Die Magnetochemie ist eine der physikalisch-chemischen Methoden, welche in erster Linie zur Aufklärung von Molekularstrukturen bestimmt sind. Die diamagnetische Suszeptibilität ist eine grundlegende additive Eigenschaft. Nach PASCAL ist es möglich, ein magnetochemisches System aufzustellen, welches die Lösung von Strukturfragen gestattet. Andererseits wurde durch VAN VLECH der Zusammenhang zwischen dem paramagnetischen Moment und der Feinstruktur der Atome in einer sehr vollständigen und sehr befriedigenden Theorie erfaßt. Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, sowohl für diamagnetische als auch für paramagnetische Substanzen die Verteilung der Atome und der Elektronen im Molekül zu bestimmen.

In der organischen Chemie zeigte PASCAL schon vor längerer Zeit, daß die atomare Feinstruktur, d. h. die Anordnung und Verkettung der Atome im Molekül, durch einen Vergleich der gemessenen und der berechneten magnetischen Suszeptibilität bestimmt werden kann. Inzwischen hat PASCAULT gezeigt, daß sich auch die Verteilung der Elektronen im Molekül bestimmen läßt. Der Magnetismus ist an die mehr oder weniger große Ortsveränderung der Elektronen und ganz besonders an das Vorhandensein frei beweglicher Elektronen gebunden. Die Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit den auf Grund der Resonanzwärme bestimmten und mit den Molekulardiagrammen. Nebenbei ließ sich noch ein Zusammenhang feststellen zwischen dem anomalen Magnetismus gewisser polyzyklischer Verbindungen und ihrer Eigenschaft, Krebsgeschwüre zu erzeugen und die Kernteilung zu hemmen. Freie einwertige und zweiwertige Radikale, also Verbindungen mit einem oder zwei unpaarigen Elektronen, sind durch magnetochemische Messungen leicht festzustellen. Für diesen Zweck ist das die günstigste Untersuchungsmethode.

In der anorganischen Chemie dient die magnetochemische Methode hauptsächlich dem Studium der Komplexverbindungen. Sie ermöglicht, die Neuordnung der Bindungen des Spines von unpaarigen Elektronen und auch die Neuordnung der Atombindungen bei der Komplexbildung zu erkennen (Übergang vom Paramagnetismus zum Diamagnetismus).

In der analytischen Chemie läßt sich die magnetochemische Methode zur quantitativen Bestimmung von Flüssigkeitsgemischen verwenden, wenn die magnetische Suszeptibilität der Bestandteile weit genug auseinander liegt. In günstigen Fällen läßt sich so der Ionisationsgrad von Säuren berechnen.

Wie aus dieser kurzen Zusammenstellung hervorgeht, hat sich die Magnetochemie als ein sehr vielseitiges und sehr brauchbares Werkzeug, vor allem für die Aufklärung von Strukturfragen, erwiesen. E. HERZOG

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 6. Juli 1950

W. FEITKNECHT (Bern), *Strukturabwandlungen bei Kristallverbindungen höherer Ordnung, erläutert am Beispiel der Hydroxysalze*

Die Hydroxysalze zweiwertiger Metalle sind ein interessantes Beispiel von Kristallverbindungen höherer Ordnung, deren Bau als Abwandlung einer einfacheren Struktur, in diesem Falle der Struktur des Hydroxyds, gedeutet werden kann.

Es lassen sich zwei verschiedene Abwandlungstypen unterscheiden, die als Einfachschichten- und als Doppelschichtenstrukturen bezeichnet wurden.

Bei den Einfachschichtenstrukturen ist ein Teil der Hydroxylionen durch andere Anionen ersetzt. Der Ersatz kann statistisch oder regelmäßig erfolgen. Die hexagonale Symmetrie der Schichten bleibt bei diesem Ersatz häufig erhalten. Die Übereinanderlagerung der Schichten kann aber eine verschiedene sein. Sicher festgestellt sind Übereinanderlagerungen wie beim reinen Hydroxyd (C_6-Typ), wie beim αCdJ_2 (C_{27}-Typ) und wie beim $CdCl_2$ (C_{19}-Typ). Eine Deformation der Schicht führt dazu, daß der Abstand Me-Me in der Schicht in der einen Richtung größer wird als in der andern, damit ergeben sich Übergänge von Schichten- zu Kettenstrukturen. Ein Übertritt eines Teils der Metallionen in Lücken zwischen die Anionenschichten führt zu Übergangsstufen von Schichten- zu Raumgitterstrukturen.

Bei den Doppelschichtenstrukturen sind zwischen die Hydroxydschichten Schichten von Salz oder Hydroxysalz eingelagert. Auch in diesem Falle bleibt die Symmetrie der Hydroxydschichten häufig erhalten und es werden verschiedene Arten der Übereinanderlagerung beobachtet. Bei frischen Fällungen ist das Material der Zwischenschichten häufig ungeordnet und die Hydroxydschichten gegeneinander verschoben. Eine Deformation der Hydroxydschichten kann wiederum zu Kettenstrukturen führen. Dagegen bleibt die Schichtenstruktur bestehen, wenn durch Wegfall eines bestimmten Bruchteils der Metallionen in den Hydroxydschichten Lückenbildung eintritt, weil der Ladungsausgleich durch höherwertige Kationen in der Hauptschicht erfolgen kann.

Die oben dargelegten Bauprinzipien werden an einer Auswahl von untersuchten Fällen erläutert. Die systematisch untersuchten Hydroxychloride zweiwertiger Metalle liefern eine größere Zahl von Beispielen von Einfachschichtenstrukturen mit zum Teil verschiedener Anordnung der Schichten. Aber auch die andern Hydroxyhalogenide, -nitrate, -sulfate und -carbonate können in Einfachschichtengittern auftreten. Die Hydroxysalze des Kupfers bilden bevorzugt Übergangsformen zu Kettenstrukturen. Der natürliche und künstliche Atacamit und isomorphe Hydroxychloride bilden Übergangsformen zu Raumgitterstrukturen.

Als Beispiel eines Doppelschichtengitters wird die Struktur des grünen basischen Kobaltbromids eingehender diskutiert. Sie tritt bei sehr vielen Verbindungen mit der Idealformel $4Me(OH)_2 1MeOHX$ bzw. $4Me(OH)_2 1MeOX$ auf, wobei X auch OH' sein kann. Doppelschichtenstrukturen, bei denen die Zwischenschichten meistens aus mehreren Lagen von Salz bestehen, besitzen die kürzlich beschriebenen basischen Salze aromatischer Säuren. Bei diesen findet unter Umständen eine Deformation der Hydroxydschicht, d. h. ein Übergang in eine Kettenstruktur, statt.

Die sogenannten Calciumaluminathydrate und die basischen Calciumaluminiumsalze, die sich beim Erhärten von aluminathaltigen Zementen bilden, sind Beispiele für Doppelschichtenstrukturen mit Lückenbildung.

Eine große Zahl von Hydroxysalzen mit sehr verschiedener Zusammensetzung und unter Umständen auch sehr verschiedenen chemischen Eigenschaften läßt sich so auf einfache Bauprinzipien zurückführen. Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Heterocyclic Compounds. Volume I: Three-, Four-, Five-, and Six-Membered Monocyclic Compounds Containing One O, N, and S Atom. Edited by ROBERT C. ELDERFIELD, Columbia University. 703 pages. John Wiley & Sons, Inc., New York 1950. Bound $ 11.—.

The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth, and Silicon. By FREDERICK GEORGE MANN, Cambridge University, England. 180 pages. Interscience Publishers, Inc., New York and London 1950. Bound $ 5.25.

Voici deux ouvrages importants, inaugurant l'un et l'autre deux séries de publications consacrées à la série hétérocyclique.

Par le premier volume cité débute un traité de la série hétérocyclique dans lequel l'éditeur se propose de donner, non pas une énumération complète de toutes les réactions et de tous les composés décrits, mais plutôt un exposé critique et didactique des principaux aspects de la chimie hétérocyclique, présentés sous un jour tout à fait moderne en ce qui concerne l'interprétation théorique. Le titre du volume I résume le champ couvert d'une manière très complète par cet ouvrage dont les divers chapitres sont dus à des auteurs spécialisés dans les domaines respectifs qu'ils traitent, en tenant compte des travaux publiés jusqu'au début de 1949. L'intérêt de l'ensemble de ce traité «Heterocyclic Compounds» dépendra en grande partie de la rapidité avec laquelle les volumes suivants pourront paraître.

Quand au second ouvrage, il s'agit du début d'une vaste série de 28 monographies à publier sous le titre général «The Chemistry of Heterocyclic Compounds» sous l'autorité de M. ARNOLD WEISSGERBER, Consulting Editor, et devant couvrir tout le champ de la chimie hétérocyclique (à l'exception des dérivés à cycles exempt de carbone); l'ensemble constituera une véritable encyclopédie de cette série. Ce sera un ouvrage de référence dont tout laboratoire de chimie organique sera heureux de pouvoir disposer, surtout si les volumes ultérieurs de cette série tiennent ce que promet ce premier volume et peuvent paraître rapidement. E. CHERBULIEZ

Structural Carbohydrate Chemistry. By E. G. V. PERCIVAL, Dr. Sc., Ph. Dr., F. R. I. C., Reader in Chemistry, University of Edinburgh. 246 pages. Frederick Muller, Ltd., London 1950. Bound 25 s.

Il s'agit d'un exposé didactique, fort bien fait, exposant la chimie des glucides en ce qui conserne leur structure. Destiné aux étudiants désirant approfondir leurs connaissances dans ce domaine si vaste et si important au point de vue de la chimie pure aussi bien qu'à celui de la chimie biologique, il sera consulté avec fruit par tout chimiste dont les travaux — recherches scientifiques aussi bien qu'opérations techniques — portent sur ce domaine. L'exposé est à la fois clair et complet; l'auteur précise p. ex. la manière de laquelle les formules spatiales, à chaîne ouverte, des sucres sont transformées en nos schémas conventionnels à deux dimensions, utilisés pour représenter la configuration des sucres. On peut regretter que la nomenclature proposée par l'Union Internationale de Chimie ne soit pas mentionnée plus complètement. On constate également certaines omissions; les travaux fondamentaux de A. PICTET sur la transformation de la cellulose en lévoglucosane par dégradation thermique dans le vide et l'emploi de cet anhydride (et d'autres analogues) pour la synthèse du lactose et du maltose ne sont pas mentionnés. Malgré ces lacunes, cet ouvrage peut être recommandé à tout ceux qui s'occupent de glucides. E. CHERBULIEZ

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.68... *Samica, ein neuer Mica-Isolierstoff für die Elektrotechnik.* J. WOLF, Neue Zürcher Ztg. Nr. 757, 12. 4. 1950. — Gewisse Glimmerarten (Muskowit = Kalium-Aluminiumsilikat, Phlogopit = Kalium-Magnesium-Aluminium-Eisen-Silikat) spielen bekanntlich eine wichtige Rolle als Isoliermaterial für die Elektrotechnik, dessen Eigenschaften bis heute noch von keinem anderen Erzeugnis, sei es natürlicher oder synthetischer Art, in vollem Umfang erreicht werden. Nachteilig wirkt sich aber beim Naturglimmer die verhältnismäßig kleine Fläche der einzelnen Blätter aus. Man hat deshalb unter Erhitzen und Zusatz von chemischen Lösungsmitteln aus Glimmer eine Pulpe hergestellt, die ähnlich wie Papierpulpe auf einer Filterfläche ausgebreitet und getrocknet werden kann. Es wird eine fortlaufende Glimmerbahn erhalten, deren Breite vorläufig etwa 5 cm beträgt. Die Dicke dieser Folien kann im Bereich von 0,04—0,08 mm wahlweise reguliert werden. Das Produkt erhielt den Handelsnamen *Samica.* C. S.

666.94... *Zement, das Produkt und seine Fabrikation.* Times Rev. Ind. 4, 20—2 (Mai 1950). — Die Zementindustrie liefert heute Produkte, die erhöhten Anforderungen an die Tragfähigkeit der Zementkonstruktionen entsprechen. Es kann auch die Zusammensetzung dem Verwendungszweck angepaßt werden. Nach neueren Ansichten scheint hydratisierter Zement im wesentlichen Zeolith (hydratisiertes Calcium- und Aluminiumsilikat) zu enthalten, während Brownmollerit ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) in Zementen vorherrscht, die aus eisenhaltigen Hochofenschlacken erhalten werden. Zur Gewinnung des Zementes werden heute neben Drehöfen, die bis etwa 150 m Länge erreichen können, auch kontinuierliche Rostöfen verwendet. Durch Erlangung eines höheren Feinheitsgrades und einer besseren Homogenisierung ist einerseits die Verwendung verhältnismäßig minderwertiger Rohmaterialien und anderseits die Erhöhung der Festigkeit des Zementes möglich geworden. Als neues Rohmaterial verwendet eine Fabrik bituminösen Schiefer mit etwa 3,5 % Ölgehalt, dessen Öl zuerst abdestilliert und dann als Feuerungsmaterial verwendet wird. Ganz besonderes Interesse hat man aber in letzter Zeit den Verfahren entgegengebracht, die neben Zement noch andere Produkte ergeben, wie Tonerde, Schwefelsäure, Roheisen oder Phosphor und Phosphorverbindungen. In einigen Fällen soll das Nebenprodukt die gesamten Produktionskosten decken. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Metallisch-keramische Gemische.* D. C. MINTON, Chem. Eng. News 28, 27—8 (1950). — Bei der Pulvermetallurgie handelt es sich um ein Verfahren, wie es allgemein auch für die Keramik üblich ist. Es lassen sich

deshalb auch metallisch-keramische Gemische herstellen, die man als «Cermets», «Ceramels» oder «Metamics» bezeichnet. Sie werden namentlich als Werkstoffe für Beanspruchung durch hohe Temperaturen (Turbinenschaufeln) verwendet. C. S.

669.1... *Aluminiumüberzüge auf Stahl.* Ein Vergleich der verschiedenen Verfahren. P. T. STROUP und G. A. PUDRY, Metal Progr. 57, Nr. 1, 59—63, 128, 130 (Januar 1950). — Al-Überzüge auf Stahl dienen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und vor allem zur Erhöhung der Zunderbeständigkeit. Die Herstellung solcher Al-Überzüge erfolgt nach verschiedenen, dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßten Verfahren, u. a. durch Erhitzen in Al-Pulver, Metallisieren mit der Spritzpistole, elektrolytische Abscheidung von Al aus Salzschmelzen, Plattierwalzen, Umgießen mit Al, Eingießen von Stahl in Al-Mantel, Tauchen in Al-Schmelze. Aufdampfen von $AlCl_3$ ergibt nur sehr dünne Al-Schichten von beschränkter Schutzwirkung. Al-Überzüge auf Gußeisen sind schwieriger herzustellen. In Frage kommen Tauchen in Al-Schmelze sowie Aufspritzen. A. KOLLER

669.29... *Titantetrajodid.* W. B. BLUMENTHAL und H. SMITH, Ind. Eng. Chem. 42, 249—51 (1950). — Reinstes Titan kann erhalten werden, indem man aus dem Titanerz zuerst Titantetrajodid gewinnt und dieses dann thermisch spaltet. C. S.

669.5... *Zink als Konstruktionsmaterial.* Neue Zürcher Ztg. Nr. 1516 (19. 7. 1950). — Unlegiertes Zink eignet sich wegen seiner geringen Festigkeit nicht als Werkstoff. Man hat nun gefunden, daß durch geringe Beimengung von Kupfer und Beryllium eine Legierung erhalten wird, die annähernd die gleichen Festigkeits- und elektrischen Eigenschaften wie Messing besitzt, aber viel billiger ist. Sie wird unter dem Namen «Zncube» in den Handel gebracht. C. S.

669.71... *Das Turmaufschlußverfahren von Bauxit zur Herstellung von Tonerde.* R. WITTIG, Chem. Ing. Techn. 22. 81—4 (1950). — Bei der Gewinnung von Tonerde aus Bauxit nach dem Turmaufschlußverfahren der VAW wird der getrocknete zerkleinerte und stückige Bauxit in hohen Autoklaven oder «Türmen» mit auf 200 ° vorgewärmter Lauge extrahiert. Der ausgelaugte Bauxit hinterläßt ein Skelett von vorwiegend Fe- und Ti-Oxyden, das erst beim Ausräumen zusammenfällt. Die zirkulierende Lauge ist praktisch frei von Schwebestoffen, was — neben anderen Umständen — wesentlich zur Verbesserung des Wärmehaushalts beiträgt. Der gesamte Wärmebedarf, bezogen auf Tonerde, beträgt weniger als die Hälfte desjenigen vom BAYER-Verfahren. Der Alkaliüberschuß wird kleiner gewählt und dementsprechend nimmt das Ausrühren viel weniger Zeit in Anspruch. Abgesehen vom Beschicken und Auslaugen arbeitet das Verfahren kontinuierlich. A. KOLLER

669.71... *Über moderne Verfahren zum Aufschließen von SiO_2-reichen Bauxitsorten.* F. KLEM, Chem. Rdsch. 3, Nr. 7 und Nr. 8 (1950). — Zur Verarbeitung von Bauxit mit mehr als 5—6 % SiO_2 sowie von Silikaten, Ton und dgl. wurden verschiedene Sonderverfahren entwickelt. Beim sauren Aufschluß läßt in vielen Fällen der erzielte Reinheitsgrad zu wünschen übrig, und es muß als zweite Arbeitsstufe ein alkalischer Aufschluß folgen. Aus diesem Grund wurde das Interesse mehr auf alkalische Aufschlußverfahren gelenkt, an deren Weiterentwicklung auch heute noch gearbeitet wird. Die Grundlagen des PENIAKOFF-LÖWIG-Verfahrens für Aufschluß mit Kalk, Sulfat und Kohle sowie des PEDERSEN-Verfahrens für Reduktion mit Kohle im Elektroofen unter gleichzeitiger Gewinnung von Eisen, wie auch verschiedener Abwandlungen dieser Verfahren — thermischer Aufschluß mit Kohle im Schacht- oder Hochofen oder im Drehofen an Stelle des Elektroofens, Kombination zur SO_2- und Schwefelsäuregewinnung aus Gips, Rückstandsverwertung für Zementfabrikation u. a. m. — werden beschrieben, wobei auch Fragen der Wirtschaftlichkeit zur Sprache kommen. A. KOLLER

669.71... *Beitrag zur Kenntnis der Elektrometallurgie des Aluminiums.* J. E. BONER, Helv. Chim. Acta 33, 1137—53 (1950). — Die bei der Al-Elektrolyse sich wahrscheinlich abspielenden Vorgänge werden kritisch untersucht und es wird versucht, die zum Teil sich widersprechenden Literaturangaben auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen. Auf Grund neuerer Anschauungen über Komplexbildung und thermische Dissoziation wird angenommen, daß Kryolith (Na_3AlF_6) bei Betriebstemperatur (um 950 °) in NaF und $NaAlF_4$ aufgespalten wird, wobei das allein ionisierte NaF ausschlaggebend ist für die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze. Beim Überhitzen (Anodeneffekt) wird $NaAlF_4$ ebenfalls zerlegt unter Bildung von NaF und AlF_3. Erfahrungsgemäß wird durch Zusatz von AlF_3 die Leitfähigkeit herabgesetzt infolge Bildung von $NaAlF_4$; durch NaF-Zugabe wird die Leitfähigkeit verbessert. Diese Kryolith-Aufspaltung steht im Einklang mit den im NaF/AlF_3-Schmelzdiagramm erkennbaren Haltepunkten. — Der Einfluß der Elektrolytzusammensetzung auf Leitfähigkeit und Tonerde-Lösevermögen kommt ebenfalls zur Sprache. Die betriebsmäßig gelegentlich auftretende alkalische Degeneration wird erklärt durch das Zusammenwirken verschiedener Umstände, wobei die durch Feuchtigkeit geförderte Bildung von Na-Aluminat aus Tonerde und Soda bei gleichzeitiger CO_2-Abspaltung im Vordergrund steht. Die Feuchtigkeit stammt in erster Linie aus der ungenügend calcinierten Tonerde. Ferner kann mit der Tonerde auch Aluminat eingeschleppt werden. — Die Lösung von Tonerde im Kryolith erfolgt sehr wahrscheinlich unter Bildung von Na-Oxyfluorid $Na_2[O_2Al_2F_4]$, das mit Kryolith zusammen ein oder mehrere Schmelzpunkt-Minima ergibt. Die bei der Elektrolyse sich abspielenden Vorgänge, z. B. ob primär Na oder Al abgeschieden wird, sind noch nicht genügend abgeklärt. Die Erfahrung, daß im Betrieb eine normale Elektrolyse nur möglich ist, wenn der Kohleboden mit geschmolzenem Al überdeckt ist, läßt eher erwarten, daß primär Al ausgeschieden und von der Al-Schmelze aufgenommen wird. A. KOLLER

669.71... *Gestaltung in der Pulvermetallurgie zur Herstellung von Preßteilen aus Aluminiumpulver.* J. BONANNO, Steel 125, 68—70, 72, 74, 77 (1949); Ref. Met. Abstr. (Inst. Metals) 17, 437 (Febr. 1950). — Die Pulvermetallurgie und die dazu erforderlichen Einrichtungen werden besprochen. Die Verarbeitung von Al-Pulver zu Preßteilen bereitet einstweilen noch Schwierigkeiten und ist deshalb im Vergleich zu Spritzguß vorläufig im Rückstand. Die Hauptschwierigkeit beim Pressen von Al-Pulver liegt im Klebenbleiben und Verschweißen mit der Matrizenwandung, aber es bestehen zwei Möglichkeiten, diesen Übelstand zu vermindern. Es wäre sehr erwünscht, wenn die auf Glanz polierte Matrize ebenso glatte Oberflächen auf den Preßteilen ergeben würde. A. KOLLER

669.71... *SAP. Eigenschaften von warmgepreßten Sinterkörpern aus Aluminiumpulver.* R. IRMANN, A. VON ZEERLEDER und F. ROHNER, Festschrift MIRKO ROŠ. S. 77—83, Verlag Vogt-Schild AG., Solothurn 1950. — Durch Sintern und Warmpressen lassen sich aus Rein-Al-Pulver Preßkörper herstellen, die Festigkeiten wie ausgehärtete Al-Legierungen zeigen und diese auch beim Erwärmen auf Temperaturen bis nahe zum Schmelzpunkt beibehalten. Die hohen Festigkeitswerte lassen sich erklären aus der geringen Größe der Kristallite im Sinterkörper, welche durch Verringerung der freien Weglänge beim Gleiten die kri-

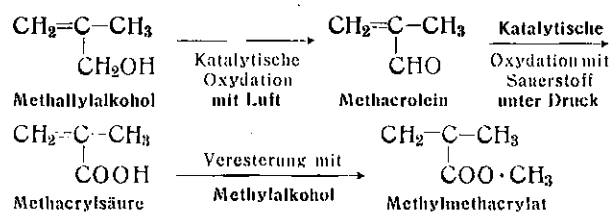
tische Schubspannung erhöht, während die die Pulverpartikeln umschließende Oxydhaut eine Kornvergröberung durch Rekristallisation verhindert. Ein Zusatz von Cu-Pulver kann durch Glühbehandlung wohl in Lösung gebracht werden, bewirkt aber nur einen unbedeutenden Festigkeitsanstieg, was sich nach der Gitterlückentheorie der Aushärtung zwanglos erklären läßt. A. KOLLER

Allgemeine organische Industrien
Industries organiques générales

661.72... *Das «Oxo»-Verfahren.* R. E. MEYER, Chem. Eng. News **28**, 1908 (1950). — Das kürzlich entwickelte Oxo-Verfahren gestattet die Umwandlung irgendeines Monoolefines vom niedrigsten aliphatischen, dem Äthylen, bis zum alizyklischen Pinen in den entsprechenden Aldehyd. Es beruht auf einer Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators unter verhältnismäßig milden Bedingungen. Je nach der Art des zu behandelnden Olefins wird mit einer Temperatur von 45—100 °C und Drucken bis über 1500 kg eine Ausbeute bis zu 95 % erzielt. Die Reaktion wird immer in der flüssigen Phase ausgeführt; mit gasförmigen Olefinen muß ein inertes Lösungsmittel, gewöhnlich ein gesättigter Kohlenwasserstoff, verwendet werden. Als Katalysatoren werden solche auf Kobalt- oder Eisenbasis vom FISCHER-TROPSCH-Typ empfohlen. Die Wirtschaftlichkeit des Oxo-Verfahrens zur Erzeugung von Aldehyden ist aber noch nicht abgeklärt. Formaldehyd und Acetaldehyd werden heute auf anderem Wege in befriedigender Weise gewonnen. Dagegen eignet sich das Verfahren zur technischen Gewinnung von Propion-, Butyr- und Valerianaldehyd, für welche aber vorläufig keine großen Absatzmöglichkeiten bestehen dürften. C. S.

661.72... *Das «Oxyl»-Verfahren.* Ind. Eng. Chem. **42**, Nr. 6, 10 A und 12 A (1950). — Das Oxylverfahren ist mit dem FISCHER-TROPSCH- und dem Oxo-Verfahren verwandt, da es ebenso wie diese von Synthesegas oder Naturgas ausgeht und in Gegenwart eines Katalysators und unter hohem Druck arbeitet. Während aber das FISCHER-TROPSCH-Verfahren hauptsächlich Kohlenwasserstoffe (synthetisches Benzin) und das Oxoverfahren vorwiegend Aldehyde ergibt, dient das Oxylverfahren namentlich zur Gewinnung von Alkoholen. Dies wird durch geeignete Auswahl der Katalysatoren und der Arbeitsbedingungen erreicht. 80 % und mehr des Ausgangsmateriales können auf diese Weise in Alkohole von C_1 bis C_{20} umgewandelt werden. Daneben entstehen wachsartige Kohlenwasserstoffe. Die größte Schwierigkeit bildete die Trennung der Reaktionsprodukte, doch können die einzelnen Alkohole heute in einer Reinheit von 95 % und mehr erhalten werden. C. S.

661.73... *Methylmethacrylat aus Methallylalkohol.* J. M. CHURCH und L. LYNN, Ind. Eng. Chem. **42**, 768—76 (1950). — Der von der Kunststoffindustrie benötigte Methylester der Methacrylsäure wird heute in den USA ausschließlich aus Aceton über Acetoncyanhydrin und Methacrylsäure gewonnen. Es wird nun ein Verfahren vorgeschlagen, das vom Methallylalkohol (aus Isobutylen) ausgeht:



Dieses Verfahren scheint vielversprechende Aussichten für die technische Auswertung zu haben. C. S.

665.53... *Umlagerung der Kohlenwasserstoffmoleküle des Benzins unter Einwirkung eines Platinkatalysators.* M. L. KASTENS und R. SUTHERLAND, Ind. Eng. Chem. **42**, 582—93 (1950). — Von den Verfahren zur Erhöhung der Octanzahl durch Umlagerung der Moleküle der Kohlenwasserstoffe scheint der 1949 angekündigte «Platforming-Process» die beste Ausbeute zu geben. Hier wird in einem einzigen Verfahren unter der Einwirkung eines Platinkatalysators die Umwandlung von naphtenischen in aromatische Kohlenwasserstoffe, die Hydrokrackung und die Isomerisierung paraffinischer Kohlenwasserstoffe sowie eine praktisch vollkommene Entschwefelung erzielt. C. S.

668.7... *Phenolgewinnung durch direkte Oxydation von Benzol.* W. I. DENTON et al., Ind. Eng. Chem. **42**, 777—86 (1950). — Die technische Synthese von Phenol aus Benzol wird heute entweder über Chlorbenzol oder über Benzolsulfone als Zwischenprodukte vorgenommen. Die direkte Oxydation mit Luft in der Dampfphase und ohne Katalysatoren ergibt mit reinem Benzol nur eine geringe Ausbeute, eine größere dagegen mit unreinem Benzol. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion durch Cycloparaffine und ihre Derivate, Olefine, Äther und Paraffine und ihre Derivate begünstigt wird. C. S.

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

667.16... *Die relative Wirksamkeit von Bitumen als verrottungsverhütendes Mittel für Textilien.* W. G. ATKINS et al., J. Soc. Chem. Ind. **69**, 61—4 (1950). — Eine bessere verrottungsverhütende Wirkung als mit Bitumen allein kann man bei Textilien erzielen, wenn man sie vorher mit ammoniakalischer Kupferlösung behandelt oder die Behandlung in einem Bad vornimmt, das neben Bitumen noch Kresylsäure enthält. C. S.

667.16... *Zirkonsalze als wasserabstoßende Mittel für Gewebe.* W. B. BLUMENTHAL, Ind. Eng. Chem. **42**, 640—2 (1950). — Bis zu einem gewissen Grade können Gewebe durch Behandeln mit Zirkonsalzen wasserabstoßend gemacht werden. Diese Eigenschaft wird beträchtlich erhöht, wenn diese Salze gleichzeitig mit Seifen und Wachsemulsion angewendet werden. Die so erzielte wasserabstoßende Wirkung geht aber durch Waschen mit Wasser und Seife oder Reinigen mit organischen Lösungsmitteln («Trockenreinigung») verloren, kann aber etwas stabilisiert werden durch eine zusätzliche Behandlung mit Zinn- oder Zirkonylkationen. C. S.

667.2... *Kritik und Praxis des Küpensäureverfahrens.* J. A. HEYDER und G. N. SANDOR, Textil-Rdsch. **5**, 179—86 (1950). — Bekanntlich hat die regenerierte Cellulose ein viel stärkeres Quellvermögen (in der Querrichtung der Faser) als die native. Dieses Verhalten der Zellwolle ist namentlich in alkalischen Bädern sehr ausgesprochen und gestaltete das normale Küpenfärben in den meisten Fällen als außerordentlich schwierig und bei hellen Tönen und Anwendung von Heißfärbern meistens undurchführbar. Diesem Übelstand kann abgeholfen werden, indem man auch ein noch schwach alkalisches Bad des Stammküpenverfahrens mit einer geringen Substantivität durch ein vollkommen nichtsubstantives «Färbebad» ersetzt, dessen *p*H durch Essigsäure auf der sauren Seite gehalten wird. Außer der Essigsäure muß noch ein Dispergierungsmittel zugesetzt werden, um eine Flockung zu verhindern. Das Verfahren ist auf helle bis mittlere Töne beschränkt. Die Anwendungsgebiete dieses seit langem bekannten, aber zu wenig angewendeten Küpensäureverfahrens berühren und überdecken sich mit dem Pigment-Klotz-, Stammküpen-

und Indigosolverfahren, und der Praktiker wird von Fall zu Fall zu entscheiden haben, mit welcher dieser Methoden er das beste herausholen kann. C. S.

677.46... *Eine elektronenmikroskopische Studie über die Struktur der Viscoseseide.* K. MÜHLETHALER, Experientia **6**, 226—8 (1950). — Die aus regenerierter Cellulose bestehende Viscoseseide zeigte im elektronenmikroskopischen Bild, daß diese Fasern sehr heterogen zusammengesetzt sind. Es wurden Teilchen mit typischer Zellwandstruktur und stark verquollenen Fibrillen gefunden, welche in einer fein strukturierten Grundmasse eingebettet waren, die als Auflösungsprodukt von Cellulosexanthogenat zu betrachten ist. Beim Lösen scheinen die Cellulosemoleküle nicht einzeln, sondern gruppenweise in Lösung zu gehen. Beim Auspressen der Lösung ins Fällbad werden dann diese Teilchen fixiert und bilden so den Kitt, um die übrigen Beimengungen miteinander zu verbinden. Alle Unebenheiten werden dadurch ausgefüllt, und die fertige Faser erscheint gleichmäßig glatt. C. S.

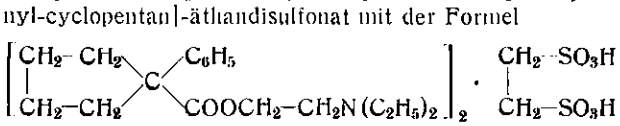
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.3... *Resultate der kombinierten Behandlung der Meningitis tuberculosa mit Streptomycin und p-Aminosalicylsäure (PAS) im Vergleich zur Behandlung mit Streptomycin allein.* W. LÖPFLER und S. MOESCHLIN, Schweiz. med. Wschr. **80**, 365—72 (1950). — Bei einer kombinierten Behandlung von *Meningitis tuberculosa* mit Streptomycin und PAS wurden deutlich bessere Resultate erzielt als mit Streptomycin allein. C. S.

615.3... *Erfahrungen mit der p-Aminosalicylsäure-Therapie der Tuberkulose.* ST. J. LEITNER und P. MASSON, Schweiz. med. Wschr. **80**, 375—85 (1950). — Für leichtere und mittelschwere Tuberkulosen wird die Behandlung mit PAS vorgeschlagen, da diese frei von Nebenwirkungen und Resistentwerden der Bakterien ist. Sie eignet sich auch als Basisbehandlung bei schweren Fällen, indem man in krisenhaften Situationen außerdem Streptomycin anwendet. So kommt man mit kleinen Dosen von Streptomycin aus und vermeidet dessen Nebenerscheinungen und das Resistentwerden der Bakterien. C. S.

615.31... *Tetraäthylammoniumbromid gegen arthritische Schmerzen.* T. H. HOWELL, Lancet, Febr. 1950; Ref. Chem. Eng. News **28**, 1395 (1950). — Physikalische Methoden und schmerzbetäubende Mittel bieten in vielen Fällen von arthritischem Gelenkrheumatismus die einzige Möglichkeit einer erfolgreichen Bekämpfung. Große Hoffnung wird auch auf die Verwendung von Hormonen (vgl. DK 615.36) gesetzt. Es wurde nun festgestellt, daß auch Tetraäthylammoniumbromid (TEAB) vielfach diese Gelenkschmerzen beheben kann, oft sogar für längere Zeit (5—210 Tage). Das Mittel wird intramuskulär eingespritzt. C. S.

615.31... *Taoryl, ein neues hustenstillendes Mittel.* J. LIECHTI, Schweiz. med. Wschr. **80**, 484—5 (1950). — Taoryl, das Bis-[1-(carbo-ß-diäthylaminoäthoxyd)-1-phenyl-cyclopentan]-äthandisulfonat mit der Formel



ist ein synthetisches, im Gegensatz zu den alkaloidhaltigen nicht narkotisches, in jedem Lebensalter gut verträgliches hustenstillendes Mittel. Es eignet sich zur Hustenstillung bei Tracheitis, Laryngitis, Bronchitis, Bronchopneumonie, Pneumonie, Pleuritis, Pertussis. C. S.

615.31... *Lävulosetherapie.* H. SIEDEK und O. MYSLIVEC, Schweiz. med. Wschr. **80**, 413—6 (1950). — Die Lävulosetherapie scheint in manchen Fällen der Glucosetherapie überlegen zu sein, besonders bei Lebererkrankungen, bei denen eine besondere Glycogenanreicherung in der Leber angestrebt wird. Sie eignet sich aber auch zur Behandlung von Herz- und Gefäßkrankheiten, Nierenerkrankungen und Intoxikationen. C. S.

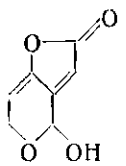
615.32... *Papain wird zu einem bedeutenden Ausfuhrartikel Ostafrikas.* Chem. Eng. News **28**, 1396—7 (1950). — In steigendem Maße wird in den Tropen *Carica papaya* angepflanzt, um aus den Früchten das sowohl bei alkalischer als auch bei saurer Reaktion eiweißabbauende Papain zu gewinnen. Das in Pulverform zum Versand gelangende Produkt ist in Wasser und Glycerin löslich. Außer seiner technischen Verwendung zum Klären von Bier, Weichmachen von Seide und Behandeln von Häuten, findet es auch Absatz für therapeutische Zwecke, wie zur Bekämpfung chronischer Dyspepsie, von Magenblähungen und anderen Krankheiten. Es eignet sich auch zum Auflösen von Belägen bei Diphtherie, Krupp usw. Papain ist auch ein beliebter Zusatz zu Kindernährmitteln. C. S.

615.32... *Antihistamin-Wirkung von Vitamin B_{12}.* V. TRAINA, Nature **165**, 439 (1950); nach Angew. Chem. **62**, 276 (1950. — An Meerschweinchen konnte eine Antihistaminwirkung von Vitamin B_{12} nachgewiesen werden. C. S.

615.36... *Antiarthritisches Heilmittel.* Chem. Eng. News **28**, 1766 (1950). — Eine gewisse günstige Wirkung bei rheumatischer Arthritis konnte in vielen Fällen auch mit Pregnenolon, einem Zwischenprodukt der Progesteron-Synthese, festgestellt werden. Es wird unter dem Namen «Sharmone» in Tablettenform in den Handel gebracht und erzeugt keine Nebenerscheinungen. Pregnenolon soll auch billiger als die anderen gegen Rheuma verwendeten Hormone sein. C. S.

615.36... *Arthritisbekämpfung zu niedrigem Preis.* U. S. Ind. Chem. News, April 1950. — Während die Behandlung von Arthritis mit Adrenocorticotropin immer noch auf 200 Dollar für eine achttägige Anwendung zu stehen kommt, betragen die täglichen Kosten bei gleichzeitiger Einspritzung eines synthetischen Nebennierenrindenhormons und von Vitamin C nur noch 2 Dollar. Vorläufig wurden aber erst in drei von vier Fällen gute Erfolge erzielt. C. S.

615.37... *Die Struktur des Patulins.* R. B. WOODWARD und G. SINGH, Experientia **6**, 238—40 (1950). — Dem Antibiotikum Patulin scheint folgende Strukturformel zuzukommen:

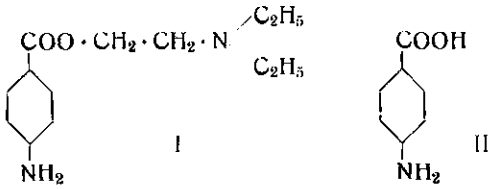


C. S.

615.78... *Le traitement biologique de l'alcoolisme chronique par l'apomorphine.* G. DE MORSIER et H. FELDMANN, Schweiz. med. Wschr. **80**, 465—7 (1950). — Un traitement à l'apomorphine, qui agit directement sur les centres nerveux, provoque chez le buveur la suppression du besoin qu'il éprouve de consommer de plus en plus sa boisson préférée ainsi qu'un dégoût complet pour cette boisson. La durée de la cure varie de deux à dix jours suivant les cas. On peut ainsi remplacer des années d'internement coûteuses dans des maisons pour le relèvement des buveurs. Sur une série de 150 cas, le 46 % est actuellement guéri, c'est-à-dire, respecte une abstinence totale. C. S.

615.78... *Calpatyl, ein p-Aminobenzoesäure- und Hesperidinpräparat bei internen Erkrankungen.* H. P. HASLER und O. SPÜHLER, Schweiz. med. Wschr. **80**, 418—20 (1950). — Das seit Jahrzehnten als Lokalanästhetikum verwendete Novocain (I) wurde 1941 auch als Spasmolytikum

in die Therapie eingeführt. Seither konnte gezeigt werden, daß die spasmolytische Wirkung des intravenös verabreichten Novocains seinem Strukturkern zukommt, d. h. der p-Aminobenzoesäure (II).



I II

Zu therapeutischen Zwecken wurde bisher in der Regel nicht die Säure selbst, sondern das leicht wasserlösliche Natriumsalz verwendet. Eine außerordentlich milde, gefäßerweiternde Wirkung hat das Präparat Calpatyl, das ein Gemisch des Calciumsalzes der p-Aminobenzoesäure mit Hesperidin darstellt. Das wasserlösliche Hesperidin ist dem Präparat zugesetzt, um einer allfälligen Erhöhung der Kapillarpermeabilität, die bei gefäßerweiternden Pharmaca gelegentlich beobachtet wird, entgegenzuwirken. Dadurch wird eine gute Wirkung auch bei hämorrhagischen Diathesen auf Grund erhöhter Kapillarbrüchigkeit erzielt. Calpatyl erweist sich ebenfalls als nützlich bei allergischen Leiden, wie Urticaria, Heuschnupfen und Asthma bronchiale. C. S.

Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

679.57... *Äthoxylin-Harze. Eine neue Gruppe von Kunstharzen für Klebverbindungen, für Überzüge und für Formstücke.* E. PREISWERK und C. MEYERHANS, Electrical Manufacturing (New York), (Juli 1949). — Die unter der Bezeichnung *Araldit* in den Handel gebrachten Äthoxylin-Kunstharze erlauben verschiedene Anwendungen: sie ergeben als Bindemittel dauerhafte Klebverbindungen an Metall- und Nichtmetallwerkstoffen, sie bilden korrosionsbeständige Schutzüberzüge und sie eignen sich zur Verwendung als Gießharz und Einbettungsmittel. Es wird hingewiesen auf besondere Eigenschaften und Anwendungen dieser Kunststoffe, z. B. hohe Festigkeit und ausgezeichnete Klebkraft, auch auf Al, chemische Beständigkeit, Aushärtung ohne Abspaltung flüchtiger Stoffe. In einer Tabelle werden die Eigenschaften von *Araldit* mit denen anderer Kunstharzklassen verglichen. A. KOLLER

679.57... *Ein neuer Kunststoff für extreme Temperaturverhältnisse.* A. B., Neue Zürcher Ztg. Nr. 757, 12. 4. 1950. — Durch Substitution eines Fluoratoms des Polytetrafluoräthylens durch Chlor erhält man das Polytrifluorchloräthylen («Kel-F»). Dadurch werden den wertvollen Eigenschaften der gesättigten Fluorcarbone noch neue hinzugefügt. So hat dieser Kunststoff große mechanische Festigkeit. Er ist hart, aber nicht spröde und behält diese Eigenschaften bei verhältnismäßig hohen wie auch bei extrem tiefen Temperaturen. Er wird von konzentrierter Fluorwasserstoffsäure, starken Alkalien, Königswasser oder anderen starken Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Seine Durchsichtigkeit erlaubt die Ersetzung von Glas in Fällen, wo dieses korrodiert würde. Bei etwa 300 °C läßt sich das Material leicht gießen. Das «Kel-F» läßt sich mit allen üblichen Werkzeugen und Maschinen stanzen, bohren und drehen. C. S.

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

631.82... *Der Einfluß einer «Keimlingsdüngung» auf den osmotischen Wert einiger Kulturpflanzen.* R. BIEBL, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. 4, 25—7 (1950). — Da die Bodendüngung im wesentlichen erst der ausgetriebenen Keimpflanze zugute kommt, wurde eine Ergänzung durch eine «Keimlingsdüngung» vorgeschlagen, welche dem Samen bereits im Augenblick der Auskeimung die notwendigen Nährstoffe zur Verfügung stellt. Zu diesem Zwecke werden die Samen mit einem Pulver trocken eingestäubt, das aus Kieselgur, Kaliumphosphat und -sulfat, löslichen Eisen- und Manganverbindungen sowie verschiedenen Spurenelementen besteht. Diese Keimlingsdüngung vermag mit sehr geringen Mengen aktiver Stoffe Wirkungen zu erzielen, die sonst nur auf dem Umweg über die Bodendüngung mit bedeutend größeren Substanzmengen erreicht werden. C. S.

632.9... *Chemische Bekämpfung von Unkraut in Obstgärten und Weinbergen.* Monsanto International 3, Nr. 1, 7 (1950). — In Obstgärten (in denen nach amerikanischem Vorbild keine Zwischenkulturen angelegt sind) und Weinbergen sollen sich technisches Pentachlorphenol (*Santophen 20*) und technisches Natriumpentachlorphenat (*Santobrit*) zur Unkrautbekämpfung bewährt haben. Beide Produkte können als Öl-Wasser-Emulsionen, das Pentachlorphenol auch als gewöhnliche Lösung in Öl verwendet werden. Beide wirken durch Berührung und zerstören das Wachstum über dem Boden durch chemische «Verbrennung». Die Behandlung durch Versprühen wird am besten vorgenommen, wenn das Unkraut noch jung und zart ist. C. S.

632.9... *Neue Erfahrungen in der Bekämpfung von Bodenschädlingen.* E. GÜNTHART, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 167 (1949). — Mit dem billigen Hexachlorcyclohexan wurden gute Resultate bei der Bekämpfung von Engerlingen, Drahtwürmern und anderen Bodenschädlingen erzielt. Wo die Gefahr einer Geschmacksbeeinflussung durch das unreine Produkt besteht, kann das nur wenig teurere Chlordan verwendet werden; es ist immer noch billiger und wirksamer als andere im Gemüsebau verwendete Bodenschädlingsbekämpfungsmittel. C. S.

665.1/.3... *Die Alkaliraffination von Vitamin-A-haltigen Ölen.* L. HARTMANN, J. Soc. Chem. Ind. 69, 55—8 (1950). — Bei der Gewinnung von Vitamin-A-Konzentraten aus Fischleberölen durch Molekulardestillation achtet man darauf, daß die Öle einen möglichst niedrigen Gehalt an freien Fettsäuren haben, da diese leichter flüchtig sind als die entsprechenden Glyceride und die Vitamin-A-Ester. Entgegen einer früheren Meinung, daß eine Neutralisation mit Alkali den Vitamin-A-Gehalt vermindere, konnte festgestellt werden, daß gerade umgekehrt die Behandlung mit Alkali die biologische Wirksamkeit von Fischleberölen erhöht; diese Zunahme entspricht ungefähr dem ursprünglichen Gehalt des Öles an freien Fettsäuren. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Aspetti e prospettive dell'Industria Chimica Italiana

Secondo un rapporto del Dott. L. MORANDI (La Chimica et l'Industria 31, 73—6, 1949), l'industria chimica italiana si è sviluppata con un certo ritardo in confronto alla corrispondente industria di altre nazioni. Però subito dopo la fine della prima guerra mondiale essa si avviò verso un rapido cammino ascensionale tanto che nel 1938 era

in grado di competere in molti settori con la maggiore concorrenza straniera. La seconda guerra mondiale le apportò gravissimi danni che richiesero in seguito un intenso sforzo di ricostruzione che è ormai a buon punto, come documentano i dati seguenti:

Acido solforico 50 °Bé

	Produzione	Importazione	Esportazione
1913	t 644 713	t 98	t 150
1938	t 1 871 268	t 6	t 684
1945	t 195 500	—	—
1948	t 1 560 000	t 9	t 9 383

Soda caustica (in 100 %)

	Produzione	Importazione	Esportazione
1913	t 10 848	t 16 373	t 81
1938	t 165 019	t 2	t 2 822
1945	t 20 439	—	—
1948	t 200 000	t 20	t 76 800

Carbonato di sodio

	Produzione	Importazione	Esportazione
1913	t 3 180	t 52 332	t 337
1938	t 352 010	—	t 3 123
1945	t 79 068	—	—
1948	t 325 000	—	t 21 460

Acido cloridrico

	Produzione	Importazione	Esportazione
1913	t 18 966	t 39	t 54
1938	t 54 785	t 10	t 521
1945	t 10 451	—	—
1948	t 32 000	—	—

	Ammoniaca	Carburo di calcio
	Produzione	Produzione
1913	t 228	t 49 118
1938	t 113 201	t 134 862
1945	t 16 931	t 11 893
1948	t 128 000	t 165 000

Coloranti organici

	Produzione	Importazione	Esportazione
1913	praticamente nulla	t 6 117	—
1938	t 10 678	t 380	t 1 015
1946	t 4 000	t 186	t 406
1948	t 7 600	t 1 000	t 1 500

I dati relativi al 1948 non sono ancora ufficiali.

Mentre il mercato interno non è ancora normalizzato, si prospetta prossimo un forte incremento della esportazione italiana di prodotti chimici negli altri stati europei.

CH. SCHWEIZER

Die chemische Industrie der USA im Jahre 1949

Nach den Jahresberichten der «Chemical and Engineering News» (Nr. 1, 1950) verzeichnete die Produktion der chemischen Industrie der USA eine anhaltend günstige Lage. Wohl ist der Absatz für einige ältere Produkte zurückgegangen, doch ist er durch neue Erzeugnisse oder neue Verwendungen bekannter Chemikalien aufgewogen worden. Der Produktionsindex des «Federal Reserve Board» (1935—1939 = 100) fiel vom höchsten je erreichten Stand von 450 im Dezember 1948 auf 388 im August 1949 und erreichte im Oktober dann wieder den Wert von 410. Man darf erwarten, daß das letzte Vierteljahr von 1949 ein ähnliches Produktionsvolumen wie der entsprechende Abschnitt des Vorjahres erreichen wird. Man erwartet auch, daß die hohen Produktionszahlen wenigstens während der ersten Hälfte des laufenden Jahres anhalten werden.

Im Gegensatz zu den Vorjahren hat sich die Produktion der anorganischen Chemikalien besser gehalten als die der organischen. Bemerkenswerte Steigerungen erfuhren namentlich synthetisches Ammoniak, Ammoniumnitrat, Phosphorsäure und Salzsäure. Die in den ersten sieben Monaten erzeugte Schwefelsäuremenge zeigte dagegen gegenüber dem Vorjahr nur eine leichte Steigerung.

Unter den organischen Chemikalien erfuhren während des gleichen Zeitabschnittes Essigsäureanhydrid, Formaldehyd, Phtalsäureanhydrid und Anilin die größten Einbußen. Auch die Benzolproduktion zeigt eine leichte Abnahme, und die Kohlenarbeiterstreiks machen es unwahrscheinlich, daß für den Rest des Jahres eine Verbesserung eintritt. Der Absatz gewisser Kunststofftypen überstieg den von 1948, während andere, wie z. B. die Aminoplaste, ein Absinken gegenüber dem Vorkriegsproduktionsvolumen aufweisen. Ein Ansteigen der Produktionszahlen zeigten namentlich die neueren, organischen Insektenbekämpfungsmittel. DDT allein wies für den Abschnitt der ersten sieben Monate eine Zunahme von über 200 % auf. Dagegen war bei den älteren, anorganischen Mitteln, wie Calciumarsenat und Bleiarsenat eine deutliche Abnahme festzustellen. Trotzdem der Gesamtabsatz an Arzneimitteln um 8 % zurückgegangen war, konnten einzelne Produkte neue Rekorde erzielen. Dies trifft ganz besonders für Streptomycin zu, dessen Ausstoß die Gesamtproduktion der drei Vorjahre zusammen überschritt.

Für den Export von Chemikalien in den Monaten Januar bis September wurden folgende Werte in tausend Dollar angegeben:

	1947	1948	1949
Kohlenteerprodukte . . .	90 520	79 452	68 952
Medizinische und pharmazeutische Präparate . . .	134 156	139 993	147 448
Chemische Spezialitäten . .	114 118	115 229	142 106
Industriechemikalien . . .	115 935	106 083	91 143
Pigmente, Farben und Lacke	65 784	59 318	58 382
Düngemittel	25 193	55 598	61 236
Explosivstoffe	6 893	6 039	—
Seifen und Toilettepräparate	33 689	18 789	14 984

Wichtige Ausfuhrprodukte sind ferner Schwefel, Harze sowie Öle und Wachse.

Die Einfuhrwerte betrugen:

	1947	1948	1949
Kohlenteerprodukte . . .	9 060	13 927	8 809
Medizinische und pharmazeutische Präparate . . .	6 684	4 330	4 810
Industriechemikalien . . .	31 074	17 635	12 084
Pigmente, Farben und Lacke	1 225	1 253	1 017
Düngemittel	32 274	46 092	49 717
Explosivstoffe	1 219	1 744	1 214
Seifen und Toilettepräparate	4 084	2 222	2 323
Harze	35 123	31 171	22 532
Drogen	23 867	22 948	19 847
Öle und Wachse	90 042	39 767	28 709
Farb- und Gerbstoffe . . .	13 614	22 480	13 506

Die Gesamtwerte betrugen:

	1947	1948	1949
Ausfuhr	660 977	641 461	644 720
Einfuhr	251 469	216 531	171 985

Die Forschungstätigkeit, für welche etwa 3 % der Verkaufswerte ausgegeben wird, hat die Schaffung einer Anzahl neuer Produkte veranlaßt. Der Verbrauch

neuer Faserstoffe, wie Orlon, Celcos, Faser V, Vinyon und Saran, hat zugenommen und den Absatz von Rayon zurückgedrängt. Starke neue Insektenbekämpfungsmittel werden ausgewertet und im Felde ausprobiert. Im Handel ist jetzt das sogenannte synthetische Pyrethrum erhältlich, welches die doppelte Wirksamkeit eines der vier Bestandteile des natürlichen Produktes haben soll. Die Kunststoffindustrie vervollkommnete ein neues flammensicheres Celluloseacetat und schuf eine verbesserte Äthylcellulose, welche sich durch gesteigerten Oberflächenglanz und verbesserte Verformbarkeit auszeichnet. Es wird auch über Fortschritte in der Verwendbarkeit von Polytetrafluoräthan- und Polyamidharzen berichtet. Weniger in die Augen springend, aber ebenfalls wichtig sind die fortgesetzten Modifikationen und Verbesserungen an den bisherigen plastischen Rohmaterialien, welche ihre Anwendbarkeit erhöhen und die Möglichkeit ihres Absatzes erweitern. Die Arzneimittelindustrie hat durch lebhafte Forschungstätigkeit und Zusammenarbeit mit akademischen und anderen Forschungsinstituten neue, wertvolle Produkte herausgebracht. Die in den letzten Jahren entwickelten Präparate scheinen Erfolg für die Bekämpfung von Arthritis, akutem rheumatischem Fieber, gewissen Formen von Tuberkulose und Pneumonien, Geschlechtskrankheiten, Dysenterie und Herzleiden zu versprechen. Auf dem Gebiet der Antibiotika wurden Chloromycetin, Aureomycin, Dihydrostreptomycin und Bacitracin so weit entwickelt, daß jetzt ihre Möglichkeiten zur Linderung einer großen Anzahl menschlicher und tierischer Erkrankungen gezeigt werden kann. Auch Neomycin und andere Antibiotika werden studiert. Das neue Vitamin B_{12}, das Nebennierenrindenhormon Cortison, das Hirnanhanghormon ACTH und radioaktive Isotope sind weitere Produkte mit großen Möglichkeiten. Die Erzeuger solcher Produkte bemühen sich, Synthesen auszuarbeiten, die Herstellungsverfahren zu verbessern sowie die Produktion zu erhöhen und die Kosten zu verringern, um ihre Erzeugnisse möglichst bald dem Publikum zur Verfügung stellen zu können.

CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Polymères organiques

(Fin)

E. Divers

Société Méridionale du Caoutchouc Someca (S. à r. l.), Carcassonne :

Br. 260 584 (3. 9. 46). Procédé de fabrication d'un cuir artificiel, à l'aide d'un coagulum obtenu à partir d'une suspension de matières fibreuses végétales ou animales et d'un liant coagulable (caoutchouc ou résine). Le coagulum, encore liquide, est soumis à une réfrigération à une température assez basse pour en provoquer la congélation. On obtient de cette façon un cuir artificiel plus poreux qu'avec les procédés habituels mais aussi plus résistant et plus souple.

Svit, národní podnik, Gottwaldov :

Br. 262 803 (18. 11. 42). Procédé de fabrication de pièces clouables, notamment de talons pour chaussures. On forme ces pièces par moulage sous pression dans des conditions bien déterminées, d'un mélange contenant un produit de condensation d'une diamide (carbamide, thiocarbamide, dicyandiamide) avec la formaldéhyde, et une charge fibreuse, on traite les pièces obtenues avec un mastic contenant le même produit de condensation et la même charge que ci-dessus, on les polit et les traite finalement avec une laque contenant ledit produit de condensation. Ce procédé donne des produits solides, résistant très bien à l'humidité et facilement clouables; il est plus simple et plus économique que les procédés habituels de fabrication de produits du même genre.

Br. additionnel 263 184 (22. 2. 44) **subordonné au brevet 242 353.** Procédé pour l'obtention de matières de remplissage pour mélanges caoutchouteux. Des silicates, propres à acquérir par traitement thermique à 500—1000 °C, une structure finement cristalline (grosseur d'un cristal isolé : 0,005 à 0,1 μ), sont soumis à un tel traitement thermique, puis traités par un acide et moulus. Le traitement par un acide, qui constitue la caractéristique du présent procédé, améliore encore les propriétés de la matière de remplissage.

François Chassing, Allortville :

Br. 262 805 (18. 3. 47). Procédé de sensibilisation du latex de caoutchouc. On ajoute à une suspension de latex, à l'exclusion de toute autre addition, une suspension d'oxyde de zinc colloïdal (2 à 4 g d'oxyde de zinc sec par 100 g de caoutchouc sec). Il suffit de chauffer le mélange à 85 °C pour provoquer sa coagulation. Ce procédé évite l'introduction dans le latex de produits qui doivent être ensuite éliminés, de même que celle de produits de vulcanisation.

Frau Maria Rieser-Berlinger, Saint-Gall :

Br. 262 806 (29. 1. 48). Procédé de fabrication de corps, par séchage dans des formes d'un mélange contenant une matière fibreuse et un liant. On utilise comme liant un amidon et une dispersion aqueuse d'un autre agent agglutinant (gomme arabique p. ex.) et on chauffe les fibres imprégnées jusqu'à gélification de l'amidon. Ce procédé est particulièrement indiqué pour la fabrication d'articles de relativement faible épaisseur mais d'assez grande surface tels que masques, plaques, plaquettes avec un relief.

Jacques Risler, Paris :

Br. 263 290 (29. 1. 47). Procédé pour conférer à des masses une action antiseptique. On introduit dans une masse de base (caoutchouc naturel ou synthétique par exemple, poreux ou non) une substance antiseptique capable d'exister à l'état cristallisé dans cette masse (phénol, résorcine, acide thymique). Les masses obtenues possèdent des propriétés antiseptiques qui se manifestent pendant une durée pratiquement illimitée. Ces masses sont particulièrement destinées à la fabrication d'articles de chirurgie ou d'hygiène en caoutchouc.

Société Auxiliaire de l'Institut Français du Caoutchouc, Paris :

Br. 263 291 (21. 2. 47). Procédé pour l'obtention d'objets en latex. On fait subir au latex un traitement de vieillissement artificiel, on ajoute au latex vieilli de l'oxyde de zinc, on introduit le mélange dans un moule et on chauffe. Le traitement de vieillissement peut s'effectuer par des moyens mécaniques (centrifugation ou crèmage),

chimiques (ammoniaque à chaud et sous pression), biologiques (action de ferments ou d'enzymes). Ce procédé évite les inconvénients dus à l'emploi d'un sensibilisateur, généralement trop actif et qui doit être éliminé du coagulum.

Syntics Limited, Londres :

Br. 263 664 (13. 9. 47). Procédé de fabrication d'objets en matières fibreuses végétales. Une matière fibreuse végétale est mise à digérer dans une solution caustique (soude, potasse, chaux ...), puis on provoque dans la masse, par réaction chimique, la précipitation d'un composé inorganique insoluble (sulfates insolubles p. ex.) et on forme les objets avec la masse de fibres ainsi imprégnées. Ce procédé permet d'utiliser de la farine de bois, de la paille et autre matériel à fibres courtes, et d'obtenir cependant des objets (plaques notamment) présentant toutes les propriétés désirées.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Bâle :

Br. 263 989 (12. 3. 48). Procédé de plastification de matières thermoplastiques hautement polymérisées. On utilise comme plastifiant au moins un ester de l'acide N-acyl-β-aminobutyrique. Ce procédé s'applique notamment à la plastification des éthers et esters cellulosiques, composés polyvinyliques, polyacryliques, etc. Les plastifiants du type spécifié possèdent une remarquable compatibilité pour les polymères susindiqués. Ils sont de plus peu volatils, peu ou pas colorés, neutres, résistant à la chaleur, lumière, etc.

Traitement des cuirs et peaux; matières tannantes

J. Seidel Kom.-Ges., Grottau a. d. N. :

Br. 255 972 (8. 5. 44). Procédé pour la préparation de matières tannantes synthétiques, solubles dans l'eau, par condensation de lessives résiduaires sulfitiques avec des hydrates de carbone, par l'intermédiaire de substances organiques contenant un groupe carbonyle. On opère en présence d'une quantité d'acides donnant des sels de calcium solubles juste suffisante pour réagir avec les lignine-sulfonates de calcium se trouvant dans lesdites lessives; on peut employer comme acides l'acide formique, lactique, glycolique, chlorhydrique, etc. Dans ces conditions la condensation est accélérée. En outre en faisant varier les conditions opératoires on peut obtenir des produits pour traiter tous les cuirs, des plus grossiers aux plus fins. Ces produits peuvent être mélangés avec toutes les substances tannantes naturelles ou synthétiques connues.

Br. 257 410 (2. 10. 44). Procédé pour l'obtention de matières tannantes végétales, par traitement d'écorces au moyen d'eau dans une batterie d'extracteurs et avec emploi de moyens de sulfitation. On fait intervenir au cours de l'extraction des moyens de sulfitation supplémentaires. On élève ainsi le rendement de l'opération d'extraction.

Sixto Payno Mendicouague, Madrid :

Br. 261 374 (4. 12. 46). Procédé de plamage des cuirs et peaux préalablement au tannage dans un bain aqueux contenant de la chaux. On introduit également dans le bain un sel neutre (chlorures de potassium, de sodium, de magnésium, etc.). La présence de ce sel favorise l'absorption de la chaux par le cuir et évite une action hydrolytique trop marquée de la chaux. Les cuirs ainsi traités donnent, après tannage, des produits plus résistant, de grain plus fin, plus doux et ne se détachant pas.

R. E. K. I. S. A., Genève :

Br. 262 286 (26. 6. 47). Procédé d'imperméabilisation de peaux, notamment de peaux de moutons pour la fabrication de chaussures fourrées. On pulvérise sur la face dépourvue de poils une solution dans un solvant organique d'une résine vinylique. Ce traitement laisse à la peau ses propriétés primitives tout en colmatant les pores et fissures; il confère à toute couture ou collage une imperméabilité parfaite.

Chimie minérale

A. Métalloïdes et leurs combinaisons

The Mathieson Alkali Works, New York :

Br. 260 569 (25. 5. 46). Solution aqueuse de chlorite, contenant de l'eau oxygénée en vue d'empêcher la formation de bioxyde de chlore. Cette solution, stable, est utilisable pour le blanchiment de la pâte de papier, de produits textiles, des éponges, etc. Elle évite la production excessive de bioxyde de chlore, qui peut provoquer la corrosion des récipients, une pollution inadmissible de l'atmosphère de travail et certains défauts graves lors de la décoloration des fibres animales et des éponges.

Krebs & Co. AG., Zürich :

Br. 261 629 (8. 1. 47). Procédé pour l'enrichissement en acide sulfurique d'une solution aqueuse d'acide sulfurique obtenue par décomposition de sulfate de soude par l'acide chlorhydrique. Cette solution est traitée à l'aide d'un produit contenant du soufre et du chlore agissant comme oxydant, ce produit réagissant avec l'eau présente pour former de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. On aère ensuite la solution pour chasser ClH. Le produit en cause peut être un mélange de S_2Cl_2 et de Cl_2, de SH_2 et de Cl_2 ou simplement du SO_2Cl_2. Il est possible d'obtenir par ce procédé des solutions d'une concentration supérieure à 80 % en acide sulfurique, solutions qu'il n'est donc pas nécessaire de concentrer davantage.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

Br. 261 971 (30. 8. 46). Procédé pour la préparation d'éthers-sels de l'acide silicique, par action d'halogénures de silicium sur des alcanols. On utilise des alcanols préalablement saturés avec des hydracides halogénés. On évite ainsi des effets thermiques perturbant la réaction, cause de pertes et de formation de produits indésirables.

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle :

Br. 262 267 (26. 7. 47). Procédé de purification de chlorures métalliques liquides de métaux du quatrième groupe de la classification périodique. On traite les chlorures à température élevée avec de petites quantités d'une combinaison organique non métallique telle qu'elle soit carbonisée par les chlorures (huile minérale ou végétale, graisse), après quoi les chlorures désirés, débarrassés des chlorures colorants, sont séparés des produits de la carbonisation, contenant les impuretés. Ce procédé permet d'obtenir, à l'aide de moyens bon marché, une purification très poussée et cela sans opérations compliquées.

Pietro Guareschi, Lucia Pettenati et Giuseppina Maragliano, Gênes :

Br. 262 794 (11. 4. 47). Procédé pour la production directe d'acide nitrique concentré en partant de gaz de combustion de l'ammoniaque. Ce procédé est du type comprenant l'absorption des gaz nitreux par de l'acide sulfurique concentré à plus de 60 °Bé, la dénitration du produit obtenu et l'absorption des gaz de dénitration par

de l'eau. On opére de façon que l'acide sulfurique circule en circuit fermé. Ce procédé permet d'utiliser complètement tous les produits mis en œuvre et de récupérer toute la chaleur de ceux-ci.

Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris:

Br. 263 274 (30. 1. 47). Procédé pour la préparation de la cyanamide par traitement avec un acide d'une suspension aqueuse de cyanamide calcique. Pour isoler la cyanamide de sa solution aqueuse, on traite celle-ci au moyen d'un solvant organique (butanol, dibutylamine, acétate d'éthyle, etc.). La solution organique produite peut être soumise à une distillation pour obtenir la cyanamide libre. Ce procédé permet de préparer de la cyanamide libre dans de bonnes conditions de rendement et de pureté, ce qui n'est guère possible par distillation de solutions aqueuses de cyanamide.

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthour:

Br. 263 971 (11. 6. 46). Procédé pour la séparation et l'obtention de monoxyde de carbone, à partir de mélanges de gaz, par absorption du CO à l'aide de combinaisons complexes du cuivre monovalent en dispersion dans un milieu aqueux, puis désorption du CO. Ce milieu aqueux contient en dissolution une substance abaissant la pression de décomposition de la combinaison cuivre-monoxyde de carbone; une phase solide en équilibre avec ladite substance est en outre présente. La substance abaissant la pression de décomposition peut être un sel de magnésium par exemple. Ce procédé est particulièrement utile pour débarrasser le gaz d'éclairage de son CO; il présente le gros avantage de pouvoir être appliqué à l'extraction de faibles quantités de CO, dans les conditions de pression qui se présentent normalement dans la fabrication du gaz d'éclairage.

Sven Helmer Persson, Stockholm:

Br. 263 972 (16. 12. 47). Procédé de fabrication de bioxyde de chlore par réduction de chlorates métalliques, notamment de chlorates alcalins et alcalino-terreux. La réduction est effectuée en présence d'un réducteur primaire (sulfates de chrome, de fer, anhydride arsénieux) n'agissant pas sur le ClO_2 formé, puis le produit d'oxydation de ce réducteur primaire est réduit par un agent réducteur tel (SO_2 p. ex.) et dans des conditions telles qu'il soit réduit plus rapidement que le chlorate ou le ClO_2 présents. Ce procédé, qui s'exécute de préférence en continu, permet d'obtenir avec un très bon rendement du ClO_2 non souillé ou très faiblement souillé de chlore.

International General Electric Company, Inc., New York:

Br. 264 291 (21. 7. 47). Procédé de fabrication d'un mélange contenant du trichlorure de phényl-silicium et du dichlorure de phényl-silicium. On fait réagir ensemble du silicium et du chlorbenzène, éventuellement en présence d'un catalyseur. Le chlorbenzène est de préférence utilisé en phase vapeur. Le mélange obtenu est utilisable pour l'obtention notamment d'organo-siloxanes.

B. Métaux et leurs combinaisons

Aktieselskapet Norsk Aluminium Company, Oslo:

Br. 254 797 (24. 12. 43). Procédé pour l'obtention de cryolithe. On chauffe à température élevée un mélange de spath fluor, soude et acide silicique, on fait réagir ensuite le fluorure de sodium formé avec de l'aluminate de sodium, en présence d'une solution de soude caustique et enfin on précipite la cryolithe dans la solution de fluorure de sodium et d'aluminium, par adjonction d'un agent neutralisant, après filtration des insolubles. Ce procédé permet d'utiliser pour la production de cryolithe les solutions d'aluminate obtenues à partir d'argile, sans concentration ni purification.

Solvay & Cie, Bruxelles:

Br. 260 296 (23. 9. 46). Procédé pour l'électrolyse d'un chlorure alcalin en solution aqueuse, dans une cellule présentant une cathode liquide se déplaçant (mercure) et une anode au carbone disposée au-dessus de cette cathode et pouvue de canaux pour le dégagement du chlore. On fait circuler la solution à électrolyser dans l'intervalle entre les électrodes à une vitesse d'au moins 7,5 cm/s. On évite ainsi la formation de grosses bulles gazeuses, susceptibles d'être la cause d'une élévation de la tension opératoire de la cellule et, par suite, d'une dilapidation d'énergie.

Br. additionnel 261 041 (24. 2. 47) **subordonné au brevet 251 639.** Procédé et dispositif pour la production de solutions aqueuses d'hydroxydes alcalins à forte concentration, par décomposition d'amalgames. On utilise une pile du type horizontal à plusieurs chambres successives et on fait passer la lessive d'une chambre à l'autre de façon que les chambres soient pleines de lessive et que celle-ci se déplace en suivant la paroi supérieure de chacune des chambres, la lessive ainsi que la vapeur produite et l'hydrogène dégagé dans une chambre étant introduits dans la chambre suivante par le bas de celle-ci. Ces disposition permettent une utilisation encore meilleure de la chaleur de réaction.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris:

Br. 260 851 (13. 5. 47). Procédé de fabrication continue d'hydrate ou d'oxyde cuivreux. On fait agir du chlore sur du cuivre, à une température telle que l'on obtienne du chlorure cuivreux fondu. Celui-ci est coulé dans un milieu aqueux où on le traite par un agent basique. Ce procédé permet l'obtention rapide d'hydrate ou d'oxyde cuivreux, évite la production des poussières toxiques résultant du broyage du chlorure cuivreux et utilise la chaleur du chlorure fondu pour amener le milieu aqueux à la température nécessaire pour la précipitation de l'oxyde.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris:

Br. 262 268 (18. 5. 43). Procédé de fabrication de chromates alcalins, par chauffage à sec d'un mélange contenant un minerai de chrome, un composé de métal alcalin (CO_3Na_2 p. ex.), de la chaux et de la silice, puis lixiviation à l'eau de la masse fondue. On règle les teneurs relatives du mélange en alumine, chaux et silice, de préférence en se basant sur une courbe obtenue expérimentalement et donnant les valeurs optima de la teneur en silice en fonction du rapport $\frac{Al_2O_3}{CaO}$, de façon à réaliser, sans frittage notable de la masse, un rendement supérieure à 80 %.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

Br. 263 642 (21. 2. 47). Procédé de fabrication de Ni- ou de Co-carbonyle, par action de monoxyde de carbone sur une combinaison de ces métaux, sous pression et à température élevée. On opère en présence d'eau, d'une combinaison sulfurée (SNa_2 p. ex.) et d'une combinaison à réaction alcaline (NH_3 p. ex.). Dans ces conditions la formation de nickel- ou de cobalt-carbonyle est facilitée et on peut opérer à des températures et/ou sous des pressions plus basses que celles nécessaires auparavant.

Traitement des eaux

Jatolit AG., Lucerne :

Br. additionnels 255 632 (29. 7. 46) **et 255 633** (5. 3. 47) **subordonnés au brevet 244 612.** Procédé pour le traitement d'eau, en vue de la désacidifier. On fait passer une partie du courant d'eau dans un récipient contenant un agent de désacidification (carbonates et oxydes de calcium et de magnésium p. ex.), puis on réunit ce courant au courant principal.

Br. additionnel 255 634 (5. 3. 47) **subordonné au brevet 244 612.** Procédé pour la déferrisation et la démaganisation d'eau. On conduit une partie du courant d'eau dans un récipient contenant un agent de traitement sous forme solide (carbonates et oxydes de calcium et de magnésium p. ex.), on réunit ce courant au courant principal et on filtre. Grâce aux matières de traitement envisagées, on peut travailler plus rapidement et avec des installations plus petites qu'habituellement.

Carl Ronzi, Zurich :

Br. 256 237 (13. 1. 47). Procédé et installation pour la stérilisation de liquides, notamment d'eau, à l'aide d'ozone. Le liquide à stériliser, s'écoulant sous forme d'un film, est mis en contact avec un gaz contenant de l'ozone. On peut ainsi réaliser une stérilisation efficace avec des quantités relativement faibles d'ozone et une installation peu encombrante.

The Dorr Company, New York :

Br. 256 237 (13. 1. 47). Procédé de traitement des eaux d'égouts à l'aide de boues activées. On introduit de l'air en fines bulles dans le liquide par le moyen d'injecteurs, immergés à une profondeur suffisante pour assurer une agitation effective de la masse. Ce procédé permet une utilisation remarquablement efficace de l'oxygène, sans avoir recours à l'emploi d'agitateurs mécaniques.

Kaj Valdemar Lövig, Stockholm :

Br. 257 737 (21. 8. 47). Procédé et installation pour adoucir l'eau. L'eau, à l'état réchauffé, est soumise à une électrolyse tandis que l'on insuffle de l'air ou un autre gaz dans la masse liquide. Dans ces conditions, l'adoucissement s'effectue beaucoup plus rapidement et est souvent plus complet.

Pista S.A., Genève :

Br. 259 132 (25. 1. 46). Procédé d'adoucissement de l'eau, par adjonction à l'eau brute d'un hydroxyde alcalino-terreux. Outre la quantité dudit hydroxyde nécessaire pour l'élimination de la dureté carbonique, on ajoute encore à l'eau de l'hydroxyde de fer. Cette adjonction d'hydroxyde de fer permet de réduire dans une très large mesure les temps de décantation des précipités et, par suite, de réduire en proportion le volume des cuves de décantation et les frais d'exploitation.

Rolf Andersen, Gentofte :

Br. 259 453 (31. 3. 47). Procédé pour la distillation d'eau dans une installation où la vapeur d'eau est comprimée dans un turbocompresseur, conduite dans un échangeur de chaleur et la chaleur récupérée communiquée à l'eau brute. On opère de façon que la différence de température dans l'échangeur de chaleur soit de 8 °C au plus. On traite l'eau brute de façon à précipiter sous forme de boues les particules solides qu'elle contient, on réduit la chute de température entre le turbocompresseur et l'échangeur à 0,5 °C au plus et on règle l'amenée de l'eau brute à l'échangeur de façon que la température de celle-ci s'élève d'eau moins 2 °C. En opérant dans ces conditions on réalise une meilleure utilisation de la chaleur.

Jörgen Krüger, Copenhague :

Br. 259 826 (2. 10. 47). Procédé de purification de l'eau, dans lequel on fait circuler celle-ci de bas en haut dans une enceinte et lui ajoute des agents de précipitation agissant chimiquement et dans lequel on emploie également des corps favorisant la précipitation, par contact. La vitesse de déplacement de l'eau dans la partie supérieure de l'enceinte est telle que même les particules cristallines très fines peuvent se déplacer à l'encontre du mouvement de l'eau, pour constituer les germes d'une nouvelle précipitation. De cette façon, une fois que l'installation est en marche, il n'est plus nécessaire d'y introduire de nouvelles quantités de corps de contact, ce qui réduit les frais et simplifie la surveillance de l'opération.

Gemmes synthétiques; abrasifs

The Linde Air Products Company, New York :

Br. 256 439 (16. 3. 46). Procédé de fabrication d'une gemme synthétique comprenant des zones de coloration différente, par fusion des matières premières et accumulation de la matière fondue sur un support où elle cristallise. Pour obtenir des zones diversement colorées on modifie, après un certain temps, la composition des matières premières. Ce procédé s'applique notamment à la fabrication des gemmes en corindon et en spinelle, sous forme de tiges ou de boules. Les gemmes obtenues sont utilisables dans la bijouterie, à cause de leur effet décoratif et pour des applications techniques (aiguilles de phonographe, filières), à cause de leur valeur d'identification.

Br. 257 068 (4. 1. 45). Procédé de fabrication d'un corps uniaxe de gemme synthétique (corindon p. ex.), par fusion des matières premières et accumulation progressive du produit fondu sur un support portant une semence cristalline. Cette accumulation est dirigée de façon que l'accroissement du corps de gemme s'effectue principalement suivant un axe et la semence cristalline est placée de façon que son axe optique et l'axe de croissance dudit corps fassent un angle d'au moins 30 °. Les tiges obtenues, et notamment celles dont l'orientation optique est comprise entre 30 et 80 °, donnent un excellent rendement en ébauches de pierres à pivots; celles-ci ne nécessitent qu'un faible travail de finissage.

Daniel Rosenthal, New York :

Br. 257 967 (19. 3. 46). Corps de gemme synthétique. Il est constitué en une matière contenant de l'oxyde de cuivre noir, de l'oxyde de titane blanc et au moins deux autres oxydes métalliques (oxydes de fer, de cobalt, de nickel, de chrome), le total des quantités d'oxydes de cuivre et de titane étant inférieure au total des quantités des autres oxydes. De tels corps de gemme constituent des succédanés appropriés et économiques des pierres précieuses ou semi-précieuses; ils peuvent être fabriqués facilement, dans toute forme désirée.

Hard Metal Tools Limited, Coventry :

Br. 257 665 (18. 7. 45). Composition dure, utilisable pour la fabrication d'outils tranchants. Elle est constituée au moins en partie par de l'alumine et un liant contenant de la silice, en quantité telle que la teneur totale en silice soit comprise entre 1,5 et 10 %. Cette composition peut être préparée à partir d'alumine additionnée d'un liant tel que bentonite, kaolin et autres argiles. Elle permet d'obtenir des outils tranchants avec lesquels on peut tourner des métaux à des vitesses plus grandes que celles qu'on emploie avec des outils en acier rapide ou en alliages fondus au tungstène par exemple.

M. MARMIER

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 11 1950 PAG. 251—274



TADEUS REICHSTEIN

Nobelpreisträger für Physiologie und Medizin

Die Nachricht aus Stockholm, daß der diesjährige Nobelpreis für Physiologie und Medizin gemeinsam an Prof. PH. S. HENCH, Rochester, Prof. E. C. KENDALL, Rochester, und Prof. T. REICHSTEIN, Basel, für ihre Entdeckung auf dem Gebiete der Hormone der Adrenalcortex, ihrer Struktur und ihrer biologischen Wirksamkeit (vgl. Chimia *4*, 21, 47, 1950) verliehen wurde, hat in der ganzen Schweiz große Freude ausgelöst, spielt doch Prof. REICHSTEIN, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Basel, im chemischen Schaffen der Schweiz eine hervorragende Rolle. Die Zustimmung zu dieser größten Ehrung, die einem Forscher zuteil werden kann, ist ebenso einhellig wie bei der Verleihung des MARCEL-BENOIST-Preises (vgl. Chimia *3*, 16, 1949) an Prof. REICHSTEIN. Der neue Nobelpreisträger ist nicht nur ein hervorragender Theoretiker, sondern ein ebenso begnadeter Experimentator und vorbildlicher Lehrer. Während des Krieges stand er treu zu unserer Heimat, und die Freude ist groß, daß er sein Wirkungsfeld in Basel nicht aufzugeben gedenkt. Der Schweizerische Chemiker-Verband freut sich als nationale Organisation daher ganz besonders, seinem Mitglied auch hiermit den herzlichsten Glückwunsch aussprechen zu dürfen.

Neuerungen auf dem Gebiete der Industrie der Fette, Öle, Seifen und synthetischen Wasch-, Netz- und Dispergiermittel

Von Ch. Schweizer, Gersau, und E. Jaag, Biel

Die technischen Neuerungen auf dem Gebiete der Fettindustrie sind in neu erschienenen Büchern[1] eingehend besprochen worden. Wir wollen hier nur versuchen, die wichtigsten davon für den Nichtspezialisten herauszugreifen.

Natürliche Fette und fette Öle

Von den Ölfrüchten hat heute die Sojabohne ganz besondere Bedeutung erlangt. Die sprunghafte Entwicklung ihres Anbaues in verschiedenen Ländern, ganz besonders in den USA, kennzeichnet am besten ihre Rolle als Fett- und Eiweißquelle[2]. Die Gewinnung und Verarbeitung von Sojaöl hat die Ausarbeitung einer ganzen Anzahl der noch zu besprechenden Verfahren ergeben, welche dann teilweise auch auf andere Ölsaaten übertragen wurden. Wir werden sehen, daß dabei nicht nur die Gewinnung eines einwandfreien Speiseöls, sondern auch die Verwendung des Sojaöls für technische Zwecke, wie Anstrichmittel, Alkydharze usw., wegleitend waren[3].

Für technische Zwecke ist das Fettsäuregemisch von Bedeutung geworden, welches unter dem Namen Tallöl (Fichtenöl) bekannt ist und bei der Herstellung des Sulfit- und Sulfatzellstoffes in Form einer schwarzbraunen Natronseife anfällt und auf den Ablaugen obenauf schwimmt[4].

Für die Gewinnung des Sojaöls hat die Extraktion mit Lösungsmitteln das Pressen weitgehend verdrängt[5]. Als Lösungsmittel kommen vorwiegend Benzin, Schwefelkohlenstoff und das nicht entflammbare Trichloräthylen in Betracht[6]. Der Vorteil der Extraktion beruht auf einer Ölausbeute von 95—98 % gegenüber einer solchen von nur 75—80 % beim Pressen. Die Erzielung einer maximalen Ölausbeute ist wichtig, da das Öl etwa den fünffachen Preis des ausgepreßten Rückstandes erzielt[5]. Die Hauptschwierigkeit, das Extraktionsverfahren kontinuierlich zu gestalten, bestand darin, trotz den unvermeidlichen und oft zahlreichen beweglichen Teilen der Apparatur einen zur Verhinderung von Lösungsmittelverlusten hermetischen Abschluß zu finden. Die Lösung dieses Problems ist erst in jüngster Zeit in technisch befriedigender Weise gelungen[7].

Eines der neuesten, in den USA ausgearbeiteten Verfahren besteht darin, daß man das getrocknete Ölsamenmehl mit dem Lösungsmittel im Gegenstrom in einer Reihe von Superzentrifugen behandelt. In diesen wird ein Öl-Lösungsmittel-Gemisch in kontinuierlicher Weise vom extrahierten Rückstand getrennt und dann das Lösungsmittel vom Öl durch Destillation befreit[8].

Praktisch ohne Destillation arbeitet ein anderes Verfahren, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Öle in Alkohol in der Wärme und in der Kälte beruht. Das in der Wärme gelöste Öl wird in der Kälte vom Alkohol abgeschieden, den man in den Betrieb zurückleitet. Nur ein geringer, im Öl verbleibender Anteil von Alkohol (etwa 7 %) muß dann noch durch Destillation mit direktem Wasserdampf abgeschieden werden. Das Verfahren wurde mit gutem Erfolg auf Sojamehl angewendet. Im Alkohol reichern sich nach und nach alle Nichtölbestandteile an, so daß ein reineres Öl erhalten wird als mit anderen Lösungsmitteln. Gleichzeitig wird auch eine größere Reinheit des aus dem Rückstand extrahierbaren Eiweißes und eine Entbitterung des Sojamehles erzielt. Der größte Vorteil ist aber der bedeutend geringere Dampfverbrauch[9].

Im Gegensatz zu Sojaöl ist es bei der Gewinnung von Ölen aus Ölsamen mit mehr als 50 % Ölgehalt, wie Leinsamen, Baumwollsamen usw., nicht möglich, eine quantitative Extraktion zu erzielen; es bleiben etwa 2—3 % Öl zurück. In diesen Fällen gewinnt man den Hauptanteil an Öl durch Vorpressen und unterwirft dann erst den verbleibenden Rest der Extraktion. Dieses Verfahren erwies sich auch als wirtschaftlich vorteilhaft[10].

Die pflanzlichen Rohöle bedürfen meistens einer Reinigung, bei welcher man die mechanische Läuterung und die eigentliche Raffination unterscheidet[11].

Die Läuterung umfaßt die Entfernung von Wasser und groben Verunreinigungen. Gegenüber der bisher üblichen Sedimentation und Filtration erhöht die neuzeitliche Zentrifugierung die Leistungsfähigkeit eines Betriebes und kann heute zur Grob- wie auch zur Feinreinigung der Öle herangezogen

[1] Bailey, Industrial Oil and Fat Products, New York 1945; Martinenghi, Chimica e Tecnologia degli Oli, Grassi e Derivati, Milano 1948.

[2] Lüde, Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen, S. 94, Dresden und Leipzig 1948.

[3] Goss, Chem. Eng. Ind. **40**, 2247 (1948).

[4] Rumpel, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. **3**, 47 (1949); vgl. Chimia **3**, 250 (1949). Last, Seifen — Öle — Fette — Wachse **76**, 177 (1950).

[5] Goss, *l. c.* 2247.

[6] Martinenghi, *l. c.* 86.

[7] *Ibid.* 137.

[8] Rigamonti, Chim. e Ind. **32**, 53 (1950).

[9] Beckel et al., J. Amer. Oil Chem. Soc. **25**, 7 (1948); nach Rigamonti, *l. c.* 54.

[10] Goss, *l. c.* 2247.

[11] Martinenghi, *l. c.* 172.

werden. Allerdings haben auch die Filter Verbesserungen erfahren[12].

Als Raffination bezeichnet man die Gesamtheit der Behandlungen, welchen die geläuterten Öle unterworfen werden können. Hierher gehören Entschleimung, Entsäuerung, Entfärbung und Geruchlosmachung[13].

Sehr verbreitet ist heute die kontinuierliche Entsäuerung, welche z. B. so vorgenommen werden kann, daß man das Öl in besonderen Reaktionsgefässen mit der nötigen Menge Natronlauge mischt und dann die so entstandene Seife in einer Ultrazentrifuge abtrennt. Das entsäuerte Öl wird noch ein- oder zweimal mit warmem Wasser gewaschen und von diesem wieder durch Zentrifugieren getrennt. Außer dem Vorteil einer geringeren Raumbeanspruchung durch die Apparatur besteht auch noch der eines geringeren Ölverlustes im Seifenstock, weil die Zentrifuge eine bessere Trennung ermöglicht. Der Ölverlust soll wenigstens um 30 % geringer sein als beim diskontinuierlichen Verfahren[14].

An Stelle der Natronlauge wird jetzt auch die viel billigere Soda verwendet. Die Raffinationsverluste scheinen dabei geringer zu sein, da mit Soda die Tendenz zur Verseifung der Glyceride weniger groß ist. Um die letzten Spuren von Säuren und stark gefärbten Substanzen zu entfernen, muß aber noch eine Nachbehandlung mit Natronlauge angeschlossen werden[15].

Außer durch Neutralisation oder Wasserdampfdestillation kann die Entfernung der freien Fettsäuren von den neutralen Triglyceriden auch durch Extraktion mit Lösungsmitteln vorgenommen werden. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Methoden ist dieses Verfahren auch auf stark saure Fette anwendbar[16]. Da diese Behandlungsweise auch die Abscheidung anderer Bestandteile ermöglicht, werden wir bei der Besprechung der Fraktionierung der Öle näher darauf eingehen.

Neuerdings wurde die kontinuierliche Arbeitsweise auch beim Entfärben (Bleichen) der Öle eingeführt. Dabei wird das Gemisch von Öl und Adsorptionsmittel bei 54 °C im Vakuum versprüht, um Wasser und gelösten Sauerstoff zu entfernen. Nach dem Aufheizen auf 105—115 ° erfolgt ein zweites Versprühen im Vakuum. Schließlich passiert das Gemisch zwei hintereinandergeschaltete Filterpressen und wird auf 54 ° abgekühlt. Die Vorteile dieses Verfahrens sollen größere Bleichwirkung, höhere Stabilität des Öles gegen Oxydation, Verringerung des Seifengehaltes im Öle und dadurch geringere Katalysatorvergiftung beim Härten, Einsparung an Adsorbierungsmitteln, bessere Geschmackserhaltung des desodorisierten und gehärteten Öles und geringerer Zeitaufwand sein[17].

In vielen Fällen kann die Entsäuerung und Geruchlosmachung gleichzeitig vorgenommen werden. Hierfür eignet sich das «WECKER»-Verfahren, nach welchem übersättigter Wasserdampf, der fein verteilte Tröpfchen enthält, unter hohem Vakuum eingeleitet wird[18].

Eines der ersten Verfahren der Fraktionierung fetter Öle beruhte auf der fraktionierten Destillation der abgespaltenen Fettsäuren. Aus dem mit Sojaöl erhaltenen Fettsäuregemisch konnte auf diese Weise die Palmitinsäure (C_{16}) entfernt werden unter Hinterlassung eines Rückstandes, der etwas ungesättigter ist als das ursprüngliche Gemisch. Im Falle von Fischöl wurden die C_{18}-Säuren unter Hinterlassung der stark ungesättigten C_{22}-Säuren abdestilliert. Die erhaltenen Fraktionen können wieder zu Glyceriden aufgebaut oder auch zur Herstellung verschiedener Produkte, wie Alkydharze, Amine, Emulgierungsmittel und anderer Derivate, dienen[19].

Ein neues Verfahren zur Fraktionierung sowohl von Ölen als auch von Fettsäuren ist das sogenannte Emersol-Verfahren für kontinuierliche Kristallisation. Dabei werden die höher schmelzenden Komponenten unter genau einzuhaltenden Bedingungen in polaren Lösungsmitteln unter Abkühlen auskristallisieren gelassen und dann in einem kontinuierlichen Vakuumfilter entfernt. Eine charakteristische Anwendung dieses Verfahrens ist die Trennung von Ölsäure und Stearinsäure[20]. Nach diesem Prinzip erzielt man bei Olivenöl einen weniger «fettigen» Geschmack und eine leichtere Verdaulichkeit («Entmargarinisieren»)[21].

Die Fraktionierung vegetabilischer Öle kann aber auch mit selektiven Lösungsmitteln erfolgen, wie dies schon seit langem in der Mineralölindustrie geschieht[22]. Außer der bereits bei der Raffination erwähnten Entsäuerung kann auf diese Weise eine Trennung der gesättigten und ungesättigten Komponenten (Fettsäuren oder Glyceride) vorgenommen werden, so daß man aus einem halbtrocknenden Öl neben einem normalen Speiseöl ein trocknendes für die Anstrichtechnik erhält. Durch Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln können aber auch wertvolle Begleitsubstanzen der natür-

[12] LÜDE, *l. c.* 80.
[13] MARTINENGHI, *l. c.* 176.
[14] RIGAMONTI, *l. c.* 55.
[15] GOSS, *l. c.* 2249.
[16] RIGAMONTI, *l. c.* 60.
[17] KING und WHARTON, J. Amer. Oil Chem. Soc. **27**, 389 (1949); nach HEISS, Chem. Ing. Techn. **22**, 123 (1950).
[18] MARTINENGHI, *l. c.* 173.
[19] GOSS, *l. c.* 2248.
[20] KISTLER et al., Oil & Soap **23**, 146 (1946); nach GOSS, *l. c.* 2248.
[21] MARTINENGHI, *l. c.* 173.
[22] MARTINENGHI, *l. c.* 440.

lichen Öle gewonnen werden. Auf diese Weise werden also nicht nur, wie früher, minderwertige Bestandteile entfernt, sondern in gewissen Fällen können aus einem einzigen Ausgangsprodukt zwei oder mehr wichtige Endprodukte erhalten werden. Als Lösungsmittel für die selektive Extraktion (*«liquid-liquid-extraction»*) werden Propan und Furfurol vorgeschlagen.

Furfurol ist bei Raumtemperatur mit den meisten Pflanzenölen nur teilweise mischbar, und die Glyceride ungesättigter Fettsäuren sind löslicher als die der gesättigten. Auf diese Weise konnte Sojaöl in trocknende Öle für die Anstrichtechnik und in nichttrocknende für Speisezwecke getrennt werden. Das gleiche Verfahren dient auch zur Gewinnung wertvoller, aber in geringer Menge vorhandener Anteile und zur Entfernung unerwünschter Bestandteile[23].

Die besten Resultate scheint man bisher mit dem Solexol-Verfahren erzielt zu haben, nach welchem man mit unter Druck flüssig gehaltenem Propan arbeitet. Die bei gewöhnlicher Temperatur gelösten Bestandteile werden in abgestufter Weise ausgeschieden, je mehr man sich der kritischen Temperatur des Propans von 97 °C nähert. Auf diese Weise läßt sich nicht nur eine vollständige Raffination pflanzlicher Öle, sondern auch die Aufteilung neutraler Öle in mehr oder weniger gesättigte Anteile vornehmen. Bei Fischtranen konnte auch das Vitamin A auf eine kleine Fraktion konzentriert werden. Da das Verfahren gestattet, reine Fraktionen von Fetten von freien Fettsäuren, Farbstoffen, Sterolen und Lecithinen zu trennen, und die Temperatur von 100 ° nicht überschritten wird, wodurch ein Abbau oder eine Polymerisation verhindert und auch die Vitamine geschont werden, werden Raffinationsverluste praktisch vermieden[24].

Auch die Molekulardestillation hat sich für die Abtrennung gewisser Bestandteile als geeignet erwiesen und wird technisch zur Gewinnung von Vitaminkonzentraten benutzt[25].

Zur hydrolytischen Spaltung der Fette verwendet man heute neben dem alten Seifensiedeverfahren solche, bei welchen die Reaktion in Autoklaven unter Druck oder in offenen Kesseln bei 100 °C in saurem Medium und in Gegenwart eines Katalysators, der gewöhnlich aus einer Alkylarylsulfonsäure besteht (TWITCHELL-Verfahren), vorgenommen wird. In beiden Fällen ist der Mechanismus der gleiche: die Reaktion verläuft vorwiegend in der homogenen Ölphase unter der Einwirkung geringer, darin gelöster Wassermengen, welche durch Wasserstoffionen aktiviert werden. Bei beiden Verfahren ist auch die Wirkung der Katalysatoren die gleiche, indem sie die Löslichkeit des Wassers im Öl steigern und das Wasser durch Freimachen von Wasserstoffionen aktivieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Temperaturerhöhung und Katalysatormenge gesteigert, wovon bei den erwähnten Verfahren praktisch Gebrauch gemacht wird[26]. Sie werden in kontinuierlicher Weise sowohl im Gegenstrom- als auch im Gleichstromprinzip angewendet[27].

Auf dem Gebiete der Abtrennung der Fettsäuren sind die bisherigen Destillationsmethoden durch neuartige Destillationskammern, neue Erwärmungsmethoden (Dowtherm) und Vakuumapparaturen verbessert worden, wodurch schneller, bei tieferen Temperaturen und mit weniger Rückständen gearbeitet werden kann[28].

Wir haben schon bei der Besprechung der Fraktionierung der Öle darauf hingewiesen, daß auch die Trennung der Fettsäuren außer durch fraktionierte Destillation durch fraktionierte Kristallisation unter Abkühlen und durch Anwendung selektiver Lösungsmittel vorgenommen werden kann.

Was nun die Verwertung der höheren Fettsäuren anbetrifft, so werden die niederen Homologen mit 8 oder 10 Kohlenstoffatomen oder ihre Derivate zur Herstellung von Essenzen, Parfums, Würzstoffen, Desinfektionsmitteln, Flotationsmitteln, Schaumbekämpfungsmitteln, Farbstoffen, Pharmazeutika, schwersiedenden Lösungsmitteln und Weichmachern für Lacke, Gummi, Kunststoffe, Wachse und Harze, sowie als Zwischenprodukte für zahlreiche andere Verbindungen verwendet. Mit zwei Kohlenstoffatomen mehr tritt die Verarbeitung zu Alkydharzen hinzu, außerdem ergeben sie Reinigungs- und Netzmittel. Die nächsthöheren finden mehr Verwendung für Toiletten- und Rasier-Cremen und -Seifen sowie in Metallseifen. Diese werden Kautschuk und Fettgemischen, synthetischen Harzen und Anstrichfarben zugesetzt. Die hauptsächlich aus Palmitinsäure bestehende Fraktion wird in Kunststoffen, Salben und kosmetischen Produkten verwendet oder dient zur Herstellung von Wasch- und Netzmitteln sowie als Ausgangsprodukt für Synthesen. Die Stearinsäurefraktion wird hauptsächlich auf Metallstearate, Cremen, Rasierseifen, Kautschukzusätze, Pharmazeutika, Hartfette und Kosmetika verarbeitet. Gemische der ungesättigten Öl- und Leinölsäure werden in Seifengelen, Spezialschmiermitteln, Ölemulsionen, Flotationsmitteln, Alkydharzen sowie als Emulgierungs-, Netz- und Durchdringungsmittel in der Leder- und Textilindustrie usw. verwendet. Der Fraktionierungsrückstand, welchen man als «Stearinpech» bezeichnet, ist wert-

[23] DEMMERLE, Ind. Eng. Chem. **39**, 126 (1947).
[24] HIXSON und BOCKELMANN, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. **38**, 801 (1942); nach MARTINENGHI, *l. c.* 193.
[25] HICKMANN et al., Ind. Eng. Chem. **38**, 28 (1946).
[26] LASCARAY, Ind. Eng. Chem. **41**, 786 (1949).
[27] KENYON et al., Ind. Eng. Chem. **42**, 202 (1950).
[28] RIGAMONTI, *l. c.* 56.

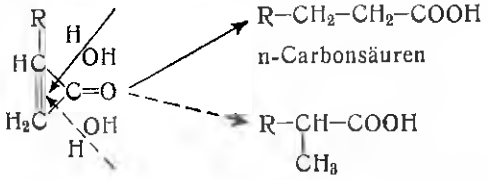
voll in roten oder schwarzen Anstrichfarben, Isoliermaterialien, Bodenwichsen und Tinten. Die stark ungesättigten Gemische werden namentlich zur Herstellung schnelltrocknender Farben und Lacke benötigt[29].

II. Synthetische Fette

Synthetische Fette werden gewonnen, indem man zuerst durch Oxydation von Paraffinen höhere Fettsäuren herstellt[30]

$$R \cdot CH_3 \rightarrow R \cdot COOH$$

Diese Fettsäuren können aber auch aus Olefinen erhalten werden, die durch Paraffinkrackung oder als sogenannte Primärolefine unmittelbar aus Wassergas herstellbar sind. Diese Olefine werden dann in Gegenwart der aus der Acetylenchemie bekannten Metallcarbonylkatalysatoren mit Kohlenoxyd und Wasser umgesetzt. Dabei entstehen vorwiegend α-methylsubstituierte neben geradkettigen Fettsäuren[31]:



α-Methylcarbonsäuren

Diese synthetischen Fettsäuren werden dann in üblicher Weise mit Glycerin verestert. Die so erhaltenen Fette haben in Deutschland als Speisefette Interesse gefunden, doch scheinen über deren Verträglichkeit bei Dauergenuß die Ansichten 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 wird vorgeschlagen, synthetische Fettsäuren als Seifen, Salze aliphatischer Sulfonsäuren (Mersolate) als Textilhilfsmittel und Waschmittel sowie vollsynthetische Sulfonate als Feinwaschmittel einzusetzen[32]. Es scheinen auch Verfahren zur Herstellung synthetischer Öle für die Lackindustrie aus Pentaerythrit oder Sorbit ausgearbeitet zu werden[33].

III. Fettderivate

Von den neueren Fettderivaten spielen die Fettalkohole eine Rolle für die Herstellung der als Wasch- und Netzmittel dienenden Fettalkoholsulfonate, wie $C_{17}H_{33} \cdot O \cdot SO_3Na$. Durch Hydrieren von Triglyceriden unter Druck und in Gegenwart von Katalysatoren erhält man vorwiegend gesättigte Alkohole, während die Reduktion von Glyceriden oder Estern der Fettsäuren mit metallischem Natrium und einem reduzierenden Alkohol hauptsächlich ungesättigte Alkohole ergibt. Bei Verwendung von Methyl-amyl-alkohol als reduzierender Alkohol kann dieses Verfahren in vereinfachter Weise wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OOC \cdot R \\ CH \cdot OOC \cdot R \\ CH_2 \cdot OOC \cdot R \end{array} + 12\,Na + 6\,C_4H_9{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}OH \rightarrow$$

$$3R \cdot CH_2 \cdot ONa + \begin{array}{l} CH_2ONa \\ CHONa \\ CH_2ONa \end{array} + 6\,C_6H_4 \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}ONa$$

Die so erhaltenen Natriumsalze werden dann verseift und die dabei entstehenden Alkohole durch Destillation getrennt, wobei man entsprechend obiger Gleichung neben den Fettalkoholen auch Glycerin erhält und den reduzierenden Alkohol zurückgewinnt[34].

Andere Fettderivate werden durch Umesterung («*interesterification*») erhalten, welche darauf beruht, daß ein Fett (oder ein anderes aus Fettsäureestern bestehendes Ausgangsprodukt) durch Einwirkung von anderen Fettsäuren, Alkoholen oder Estern eine Umlagerung in den Säureradikalen erfährt. Die Eigenschaften können auf diese Weise weitgehend modifiziert werden[35].

Heute wird auch eine Reihe von Derivaten der höheren Fettsäuren in technischem Maßstab gewonnen. Mit Ammoniak bilden die Carbonsäuren Ammoniumsalze, welche durch Erhitzen unter Austritt von Wasser Amide ergeben:

$$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOONH_4 \rightarrow RCONH_2 + H_2O$$

Diese werden zur Verminderung der Klebrigkeit von Kautschuk und Harzüberzügen und zur Verbesserung der Gleitfähigkeit und des Glanzes von Tinten verwendet sowie als gegenseitige Lösungsmittel für Wachse in Harzen und als Ausgangsmaterial für wasserabstoßende und weichmachende Mittel.

Werden die Amine weiter bei höherer Temperatur erhitzt, so zerfallen sie in Nitrile, Fettsäuren und Ammoniak:

$$2RCONH_2 \rightarrow RC{\equiv}N + RCOOH + NH_3$$

Wenn Ammoniak im Überschuß vorhanden ist, bildet sich aus der Säure von neuem Ammoniumsalz, und der Vorgang wiederholt sich, bis eventuell die Umwandlung in Nitrile quantitativ ist. Diese dienen als Weichmachungsmittel für synthetische Fasern, als Schmiermittel beim Garnspinnen, als Flotationsmittel und als Ausgangsmaterial für die Synthese

[29] KENYON et al., *l. c.* 213.

[30] RENNKAMP, Z. physiol. Chem. **259**, 235 (1939); nach HAUROWITZ, Fortschritte der Biochemie, S. 52, Basel und New York 1948.

[31] REPPE, Experientia **5**, 109 (1949).

[32] WACHS und REITSTÖTTER, Angew. Chem. B **20**, 61 (1948).

[33] RIGAMONTI, *l. c.* 63.

[34] KASTENS et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 438 (1949).

[35] MARTINENGHI, *l. c.* 559.

von wasserabstoßenden Produkten. Sie halten auch Insekten fern, während sie von Menschen als geruchlos empfunden werden.

Nitrile ergeben durch Anlagerung von zwei Wasserstoffmolekülen mittels eines Katalysators primäre Amine:

$$RC{\equiv}N + 2H_2 \rightarrow RCH_2NH_2$$

welche ihrerseits mit Essigsäure in Aminoacetate übergeführt werden:

$$RCH_2NH_2 + CH_3COOH \rightarrow [RCH_2NH_3]^+ [OCOCH_3]^-$$

Diese sind kationaktive Waschmittel.

Kürzlich wurden auch Diamine von Fettradikalen und ihre Salze in den Handel gebracht, welche sich durch besondere oberflächenaktive, emulgierende und keimtötende Eigenschaften auszeichnen sollen.

Mit drei Molen eines Alkylhalogenides, z. B. Methylchlorid, können aus Aminen auch quaternäre Ammoniumsalze erhalten werden:

$$RCH_2NH_2 + 3CH_3Cl \rightarrow [RCH_2N(CH_3)_3]^+ Cl^- + 2HCl$$

Sie sind ebenfalls kationenoberflächenaktiv und besitzen starke bakterizide und fungizide Wirkung[36].

Eine andere Art von Produkten stellen die Monoglyceride der Fettsäuren dar, welche in der Lebensmittelindustrie Verwendung gefunden haben sowie als körpergebende Emulgatoren für Ö/W-Emulsionen in der Kosmetik. Ihre emulgierenden Eigenschaften erleichtern die Herstellung von Margarine und die Mischung von Fetten mit Zucker, Mehl, Milch und anderen Komponenten für die Gewinnung von Süßigkeiten[37].

IV. Seifen

Bekanntlich werden bei der Seifenfabrikation die Alkalisalze der Fettsäuren entweder durch Behandlung der Neutralfette mit Lauge oder durch Neutralisation von Fettsäuren mit Soda hergestellt. Für beide Verfahren sind kontinuierliche Arbeitsweisen ausgearbeitet worden[38]. Diese lassen sich verhältnismäßig leicht verwirklichen, wenn man mit destillierten Fettsäuren arbeitet. Schwieriger wird es dagegen, wenn man einfach mit verseiften Fetten arbeitet, da dann die Verunreinigungen der verwendeten Öle entfernt werden müssen. Noch komplizierter wird die kontinuierliche Arbeitsweise, wenn man einfach technische Öle mit Natronlauge behandelt, weil dann noch die Abtrennung der Glycerinlaugen dazukommt. Gewöhnlich arbeitet man mit Fett-Laugen-Emulsionen, indem man die Hydrolyse durch hohe Temperaturen, hohen Druck oder Katalysatoren beschleunigt[39]. Wichtig vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist, daß mit diesen Verfahren erhöhte Glycerinausbeuten, Zeiteinsparungen und Einsparungen an Kraft und Arbeit gemacht werden können[40].

Mit hoher Temperatur und hohem Druck arbeitet man beispielsweise beim CLAYTON-Verfahren. Nach Erhitzen der Emulsion von Öl in Natronlauge bis zu 290 °C gelangt das Reaktionsprodukt in einen Vakuumkonzentrationsapparat, wo durch Destillation direkt ein konzentriertes Glycerin erhalten wird, während eine vollkommen trockene Seife zurückbleibt[41]. Seitdem man erkannt hat, daß die Verseifung im Gegensatz zur Fettspaltung namentlich an den Phasenoberflächen und demnach also in einem heterogenen System stattfindet, hat man unter Verwendung sehr feiner Dispersionen von Öl in Lauge auch bei einer 100 °C nicht überschreitenden Temperatur gearbeitet, wie beim MONSAVON-Verfahren[42]. Bei beiden Verfahren dauert die Umwandlung nur einige Minuten. Mit niederer Temperatur arbeitet man auch beim SHARPLESS-Verfahren. Die Verseifung wird hier stufenweise vorgenommen und jedesmal die Seifenphase von der wässerigen Phase durch Superzentrifugen getrennt. Die Flüssigkeiten bewegen sich im Gegenstrom zur Seife, wodurch eine vollkommene Wiedergewinnung der Lauge und des Glycerins ermöglicht wird[43].

In letzter Zeit sind verschiedene neue Zusatzmittel für Seifen vorgeschlagen worden. Erwähnt sei hier nur, daß keimtötende Mittel enthaltende Seifen bei ausschließlichem und täglichem Gebrauch den Geruch von Körperausdünstungen verhindern sollen[44]. Die in Seifen verwendeten synthetischen Füllmaterialien aus Harnstoff-Formaldehyd-Harzen scheinen von der Haut gut vertragen zu werden; Fälle von beobachteter Dermatitis waren auf Fettsäuren zurückzuführen[45].

V. Synthetische Wasch-, Netz- und Dispergiermittel

Die teilweise bereits bei den Fettderivaten erwähnten oberflächenaktiven synthetischen Reinigungsmittel werden nicht nur in der Textilindustrie als Wasch-, Netz- und Dispergiermittel, sondern auch in fast allen andern Industrien, von der Nahrungsmittel- bis zur Stahlindustrie, verwendet. Außerdem finden sie im täglichen Leben zum Reinigen der Haut, der Zähne, des Haares, der Kleidung, des Ge-

[36] KENYON et al., Ind. Eng. Chem. **42**, 202 (1950), und RIGAMONTI, *l. c.* 63.
[37] RIGAMONTI, *l. c.* 63.
[38] MARTINENGHI, *l. c.* 598.
[39] SEAMAN, Soap, Perfumery & Cosmetics **22**, 284 und 391 (1949); nach Chem. Abstr. **43**, 8177 (1949).
[40] SNELL, Chem. Eng. News, **28**, 29 (1950).
[41] MARTINENGHI, *l. c.* 600.
[42] LACHAMPT, Ind. Corps Gras **1**, 4 (1947); Seemuller, *ibid.* **2**, 47 (1947); nach Martinenghi, *l. c.* 610.
[43] RIGAMONTI, *l. c.* 59.
[44] SNELL, *l. c.* 29.
[45] SCHNEIDER, Dtsch. med. Wschr. **74**, 741 (1949); nach Chem. Abstr. **43**, 7197 (1949).
[46] SNELL, Chem. Eng. News **27**, 2256 (1949).

schirrs und der Fußböden Anwendung[46]. Die Wirkung dieser Reinigungsmittel besteht vor allem in der Verminderung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung.

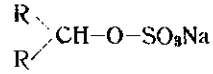
Schematisch betrachtet, besteht das Molekül der seifenartigen Stoffe aus einem hydrophilen «Kopf» (bei Seife der Carboxylgruppe) und einem hydrophoben «Schwanz» (Kohlenwasserstoffkette von 10—20 Kohlenstoffatomen). Je nachdem der «Kopf» eine saure oder eine basische Gruppe ist, unterscheidet man «Anion-» und «Kationseifen».[47] Dazu kommt in neuerer Zeit die Gruppe der nichtionogenen oberflächenaktiven Körper. Sie haben bis heute noch den Nachteil, nur in flüssiger Form hergestellt werden zu können, stehen aber hinsichtlich Netzvermögen an erster Stelle.

Zu den anionaktiven Produkten gehören die gewöhnlichen Seifen, welche man als $(R\ COO)^-Me^+$ schreiben kann. Seit etwa 1930 sind neben die Seife «synthetische Waschmittel» getreten, welche den Vorteil haben, praktisch neutrale, wässerige Lösungen zu geben und lösliche Calcium- und Magnesiumsalze zu bilden, so daß sie auch in hartem Wasser verwendbar sind. Die Entwicklung dieser neuen Stoffe begann mit der Auffindung der Fettalkoholsulfonate $(R{-}OSO_3)^-Me^+$. Das Radikal R besteht meistens aus einer unverzweigten aliphatischen Kette mit 12—18 Kohlenstoffatomen (Lauryl-, Palmityl-, Oleyl- oder Stearylgruppen). Wird der Rest länger oder kürzer, so nimmt die Oberflächenaktivität ab[48]. Den ersten Fettalkoholsulfonaten, bekannt als Gardinol-Marken, folgten bald (1931) die Fettsäurekondensationsprodukte Igepon A und T (heute unter dem Namen Hostapon), welche ebenfalls gegen Hartwasser und verdünnte Säuren beständig sind.

In den letzten Jahren hat die Entwicklung der synthetischen Waschmittel vorläufig mit den aus Olefinen gewonnenen Alkylsulfonaten und ganz besonders den Alkyl-aryl-sulfonaten ihren Gipfelpunkt erreicht, indem diese Produkte im großen billig aus Erdöl hergestellt werden können[49]. Für die Alkylsulfonate geht man von höhermolekularen Olefinen aus, wie sie beim Kracken des Paraffins entstehen, und unterwirft sie der Sulfonierung:

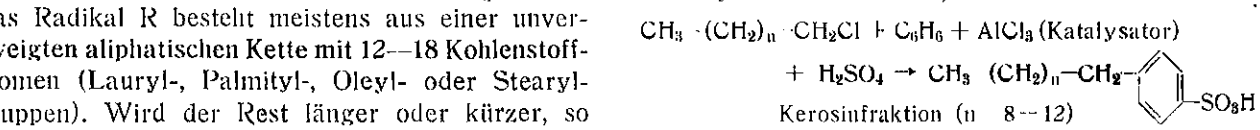
$$CH_3{-}(CH_2)_n{-}CH{-}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$CH_3{-}(CH_2)_n{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}SO_3H$$
$$n = 11-15$$

Durch Neutralisieren mit Natronlauge erhält man dann das Natriumsalz. Bei Verwendung von Iso-Olefinen ergeben sich Alkylsulfonate folgender Konstitution, wobei R Alkylreste mit 6—9 Kohlenstoffatomen darstellen:



Nach diesem Verfahren werden die Teepol-Produkte hergestellt, die vor allem in der Textil-, Papier- und Lederindustrie Verwendung finden. Ebenfalls zur Gruppe der Alkylsulfonate gehören die aus synthetischen Kohlenwasserstoffen (Kogasinsynthese) durch Sulfochlorierung gewonnenen Mersoltypen[50], welche durch anschließende Verseifung in waschaktive Alkalisalze (Mersolate) übergeführt werden. Die wasserlöslichmachenden Sulfonsäuregruppen sind jedoch nur in geringem Maße endständig, sondern statistisch über das Molekül verteilt, was diese Produkte als Waschmittel nachteilig beeinflußt.

Mengenmäßig stehen heute unter den synthetischen Waschmitteln die Aryl-alkyl-sulfonate[51] an erster Stelle. Sie werden hergestellt durch Chlorieren der höhern Petroleumfraktionen und anschließender Kondensation nach FRIEDEL-CRAFTS mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Nach Reinigung durch Destillation folgt Sulfonierung und Neutralisation, wobei die meisten Handelsmarken noch Glaubersalz aus dem Überschuß an Schwefelsäure enthalten. Diese Alkyl-aryl-sulfonate, meist Dodecyl-benzol-sulfonate,



sind Isomerengemische, gestreckte und verzweigte Kohlenstoffketten enthaltend, die am häufigsten in para-Stellung am Benzolkern sitzen. Sie sind leicht löslich in kaltem Wasser, kalkbeständig, resistent gegen oxydierende und bleichende Agenzien sowie gegen Laugen und Säuren. Die hauptsächlichsten Handelsmarken sind die Nacconole, Santomerse, Oronite, Ultrawets, Sulframine usw. Ähnlich in ihrem Aufbau sind übrigens die schon seit längerer Zeit bekannten Netzmittel vom Typus der Nekale. Hier wurden kurze Kohlenwasserstoffketten (Propyl- oder Butyl-Reste) in den Naphtalin- bzw. Anthracen-Ring eingeführt und anschließend sulfoniert. Derartige Produkte zeigen gutes Netz-, jedoch nur beschränktes Waschvermögen.

Außer den bereits erwähnten Fettalkoholsulfonaten kommen noch andere anionaktive Produkte auf Fettgrundlage in Betracht, wie sulfonierte saure Amide und Monoglycerinsulfate. Wir haben diese Produkte bereits bei den Fettderivaten erwähnt. Zusätze von anorganischen Salzen, wie Natriumsulfat und Polyphosphate, sollen die Wirkung der anionaktiven Mittel verstärken. Ein Zusatz von Carboxymethylcellulose wurde

[47] CHWALA und MARTINA, Textil-Rdsch. **2**, 147 (1947).
[48] FIERZ-DAVID und MERIAN, *l. c.* 75.
[49] CHWALA, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. **1**, 9 (1946).
[50] Seifensieder-Ztg. **73**, 21 (1947).
[51] Tintex **13**, 399 (1948).

für Reinigungsmittelgemische vorgeschlagen, an welche höhere Ansprüche gestellt werden[52]; sie haben vor allem die Aufgabe, das Schmutztragevermögen synthetischer Waschmittel zu erhöhen. Eine gewisse Rolle, vor allem in der kosmetischen Industrie, spielen ferner Kondensationsprodukte von Fettsäurechloriden mit Eiweißabbauprodukten; die Eiweißkomponente wird durch alkalischen Aufschluß von Hauteiweiß gewonnen. Derartige Eiweiß-Fettsäure-Kondensationsprodukte sind als Lamepone im Handel[53].

Die kationaktiven Textilhilfsmittel bilden nur eine kleine Gruppe. Zu ihnen gehören beispielsweise die schon lange bekannten Sapamine. Es sind aliphatische Amine und stellen Monoacylderivate des asymmetrischen Diäthyläthylendiamins dar, z. B. $R—CO—NH—CH_2—CH_2—N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$

Da diese Aminsalze durch Lauge ausgeschieden werden, führt man sie häufig in das benzylierte bzw. methylierte Ammoniumsalz über durch Behandlung mit Benzylchlorid bzw. Dimethylsulfat. Die «Kationseifen» sind keine richtigen Waschmittel, sondern interessante Appreturmittel für Seide und Kunstseide. Ferner erlangen sie mehr und mehr Bedeutung als Desinfizienzien und ermöglichen beispielsweise eine hygienische Reinigung von Geschirr, Molkereiausrüstungen usw.[54]

Eine weitere Gruppe seifenartiger Produkte bilden die ioneninaktiven. Diese enthalten keine ionisierbaren Gruppen, dafür aber eine Mehrzahl hydrophiler Gruppen, wie Oxy- oder Nitrogruppen, welche sie im Wasser löslich machen. Diese Gruppen müssen unsymmetrisch über das Molekül verteilt sein. Da auch diese hydrophilen Gruppen positiv oder negativ sind, ergibt sich eine analoge Unterteilung wie bei den bereits besprochenen Produkten[55]. Zu den wichtigsten nichtionogenen Verbindungen zählen die Polyoxyäthylierungsprodukte. Die Hauptvalenzkette erhält man beispielsweise durch Polymerisation von Äthylenoxyd und kondensiert mit Fettsäuren, Amiden, Aminen oder alkylierten Phenolen. Sie haben namentlich zum Geschirrwaschen und für ähnliche Haushaltzwecke Verwendung gefunden[56].

Die Zahl der bekanntgewordenen seifenartigen Erzeugnisse ist außerordentlich groß[57]. Entsprechend ist der Wettbewerb um die Verbraucherkreise so intensiv, wie selten zuvor. Besonders heftig geht heute die Diskussion um die Frage, ob die klassische Seife den synthetischen Waschmitteln den Platz räumen müsse. Laut der neuesten Statistik des Seifenfabrikanten-Verbandes in den USA verteilen sich dort die Waschmittel auf 65—66 % Seifenprodukte und 34—35 % Synthetika. In der Schweiz verschieben sich diese Verhältnisse ganz wesentlich zugunsten der Seife. Synthetische Waschmittel werden größtenteils nur für Feinwäsche, Shampoos und Abwaschmittel herbeigezogen, für die Kochwäsche, welche den weitaus größten Teil des Waschgutes darstellt, hat jedoch die Seife ihren ersten Platz beibehalten, besonders auch deshalb, weil es in neuerer Zeit gelang, den Schönheitsfehler der Seife, ihre Kalkempfindlichkeit, zu beheben, durch Zusätze, welche die Härtebildner des Wassers durch Überführung in lösliche Komplexsalze unschädlich machen. So einfach der chemische Aufbau der Seife auch ist, zeigt sie in wässeriger Lösung kolloide Zustände, die bis heute noch von keinem synthetischen Waschmittel erreicht worden sind und die sie zum Waschen der Weißwäsche ganz besonders geeignet machen. Für die tierischen Fasern anderseits zeigen die synthetischen Waschmittel den großen Vorteil, im neutralen und sogar schwach sauren Gebiet angewendet werden zu können.

[52] T. H. VAUGHN und C. E. SMITH, J. Amer. Oil Chem. Soc. XXV, 44 (1948). SNELL, Chem. Eng. News 28, 29 (1950).
[53] Parf. & Kosmet. 31, 193 (1950).
[54] SNELL, *l. c.*
[55] C. SCHÖLLER, Textil-Rdsch. 5, 77 (1950); CHWALA und MARTINA *l. c.*
[56] SNELL, *l. c.*
[57] Die wichtigsten sind zusammengestellt bei FIERZ-DAVID und MERIAN, *l. c.* 79; J. W. MCCUTCHEON, Soap & Sanit. Chem. XXV, 36 (1949); R. C. MERRILL, Soap & Sanit. Chem. XXVI, 41 (1950).

Chronique Chronik Cronaca

Hochschulnachrichten

Auszeichnung. Die Universität Straßburg hat Dr. P. KARRER, Professor für organische Chemie an der Universität Zürich, den Titel eines Ehrendoktors verliehen.

Ordinariat. Der Bundesrat hat Dr. P. GRASSMANN von München, zurzeit Privatdozent an der Universität Frankfurt a. M., als ordentlicher Professor für kalorische Apparate und Anlagen an der ETH gewählt.

Extraordinariat. Als außerordentlicher Professor für Experimentalphysik der Universität Zürich wurde Prof. Dr. H. WÄFFLER, zurzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter der schweizerischen Studienkommission für Atomenergie, gewählt.

Associate Professor. Nach zweijähriger Tätigkeit an der Mayo-Klinik in Rochester Minn. (USA) begann Dr. med. et phil. E. A. ZELLER am 1. September an der Northwestern University in Chicago seine Arbeit als Associate Professor. An dieser Hochschule hat er eine neue, ferment-chemische Abteilung aufzubauen.

Privatdozenten. An der ETH haben sich habilitiert: an der Abteilung für Chemie Dr. sc. techn. ANTON BIELER,

dipl. ing. chem., für das Gebiet der chemischen Hochdruckmethoden; Dr. sc. techn. HANS HEUSSER, dipl. ing. chem., für das Gebiet der speziellen organischen Chemie; an der Abteilung für Mathematik und Physik Dr. MARIO VERDE, für das Gebiet der theoretischen Physik.

Die akademische Regenz der Universität Basel hat die *venia docendi* erteilt: für Physiologie und Pathologie der Wirkstoffe an Dr. R. ABDERHALDEN, für Pharmazie an Frl. Dr. IRMA STEINER.

EMIL ABDERHALDEN †. Am 5. August verstarb nach längerer Krankheit im Alter von 73 Jahren Prof. Dr. E. ABDERHALDEN, Honorarprofessor der Universität Zürich. ABDERHALDEN, ein Schüler G. v. BUNGENS in Basel und EMIL FISCHERS in Berlin, hat während langer Jahre als Professor der Physiologie in Halle gewirkt. Nach seiner Rückkehr in die Schweiz wurde er 1945 auf den Lehrstuhl für physiologische Chemie der Universität Zürich berufen. 1947 trat er in den Ruhestand. Die wissenschaftliche Forschung ABDERHALDENS, für die ihm zahlreiche Ehrungen zuteil geworden sind, betrafen die verschiedensten Gebiete der physiologischen Chemie. Große Verdienste hat sich ABDERHALDEN vor allem auch durch die Herausgabe von Handbüchern und Zeitschriften erworben (Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden; Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden; Biochemisches Handlexikon u. a. m.).

RUDOLF FUETER †. Am 9. August verschied in Zürich im 71. Altersjahr Prof. Dr. R. FUETER. Im Jahre 1907 wurde er Professor an der Werkakademie Clausthal, ein Jahr darauf an der Universität Basel und im Jahre 1913 an der Technischen Hochschule Karlsruhe, 1916 wurde der schon damals bekannte Mathematiker an die Universität Zürich berufen, der er bis zu seinem Tode treu blieb. Prof. FUETER ist der Verfasser zahlreicher wegweisender mathematischer Werke.

Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH

Auf Einladung ihrer Gruppe Luxemburg hat die GEP (Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH) am 9./11. September ihre Generalversammlung in Luxemburg durchgeführt. An Stelle des zurückgetretenen Präsidenten Prof. Dr. F. STÜSSI, Rektor der ETH, wurde Prof. Dr. A. STOLL (Basel) gewählt. Die Gesellschaft zählt zurzeit 5500 Mitglieder.

Schweizerischer Technischer Verband

Der Schweizerische Technische Verband (Vereinigung von Technikern, Ingenieuren und Architekten) gibt in seinem Jahresbericht 1949 einen Überblick über die Lage in den technischen Berufen.

Nach seiner Statistik über die Zahl der Studierenden an den Techniken und an den technischen Hochschulen in der Schweiz ergibt sich das folgende Bild: Im Wintersemester 1949/50 waren als regulär Studierende eingeschrieben an der ETH (Zürich) 3753 (inbegriffen 844 Ausländer), an der E. P. (Lausanne) 525 (227 Ausländer), an der E. A. (Genf) 48 (15 Ausländer) und an den Techniken in Winterthur, Burgdorf, Biel, Freiburg, Genf, im Neuenburgischen, in St-Imier und am Abendtechnikum Zürich zusammen 2554 (worunter 104 Ausländer).

Der Schweizerische Technische Verband vertritt den Standpunkt, daß die bestehenden Techniken in der Schweiz eine genügende Zahl Techniker auszubilden vermögen, weshalb Zurückhaltung in der Vergrößerung aller technischen Schulen unseres Landes oder gegenüber Neugründungen zu empfehlen ist. Hingegen werden an den technischen Hochschulen der Schweiz zu viele Ingenieure und Architekten ausgebildet.

Die Bemühungen um eine Verständigung zwischen den maßgebenden Berufsverbänden der Technik für die Verwirklichung einer guten Regelung des Titelschutzes für Techniker, Ingenieure und Architekten blieben bisher fruchtlos.

Mitteilungen des SChV Communications Communicazioni

Kurs für Potentiometrie

Samstag, den 25. November 1950, in Zürich

Persil-Institut, Walcheturm, Walchestraße 6
(rechts der Limmat, schräg gegenüber Hauptbahnhof)

Programm

9.30—10.30 Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH: Theorie der Potentiometrie (*p*H-Messung, Redox-Potential, potentiometrische Titration)

10.40—11.10 Dr. W. INGOLD: Elektroden für die Potentiometrie und ihre Anwendung in Laboratorium und Technik

11.20—12.20 E. GREUTER, dipl. Chem.: Entwicklung der Potentialmeßgeräte für Laboratorium und Technik

12.45 Gemeinsames Mittagessen

Nachmittags: Demonstration moderner Meßgeräte und Diskussion

Die Verbandsmitglieder haben eine persönliche Einladung erhalten. Nichtmitglieder sind gebeten, sich direkt beim Präsidenten (Prof. Dr. H. MOHLER, Milchbuckstraße 54, Zürich 57) anzumelden.

Vergünstigungsvertrag mit der «Helvetia-Unfall»

Nach längeren Verhandlungen und nach eingehender Prüfung durch den Vorstand ist anfangs Juli 1950 zwischen dem SChV einerseits und der «Helvetia» (Schweiz. Unfall- und Haftpflicht-Versicherungsanstalt) in Zürich andererseits ein sogenannter Vergünstigungsvertrag abgeschlossen worden, welcher den Mitgliedern des SChV beim Abschluß von Unfallversicherungen und privaten Haftpflichtversicherungen namhafte Vorteile einräumt. Die Mitglieder des SChV sind darüber bereits durch Zirkular näher orientiert worden. Weitere Auskünfte erhalten die Mitglieder des SChV durch die «Helvetia-Unfall», Bleicherweg 19, Zürich, sowie durch alle ihre Agenturen in der Schweiz. Wir empfehlen unseren Mitgliedern, beim Abschluß von Unfallversicherungen und privaten Haftpflichtversicherungen von den vorerwähnten Vergünstigungen Gebrauch zu machen.

Neue Mitglieder

Bedert W. Dr., avenue de la Prairie 11, Vevey
Glück Rudolf, dipl. Chem., Stein AG
Kistler Peter, cand. chem., Sulgenauweg 6, Bern

Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

130. Jahresversammlung in Davos
26.—28. August 1950

W. MÖRIKOFER, *Zur Meteorologie und Meteorobiologie des Alpenföhns*

Charakteristisch für den Föhn ist die verhältnismäßig trockene und sehr warme Luft. Föhngebiete sind nicht nur die nach Norden offenen Täler, sondern auch Tessin und Wallis. Die Föhnwirkung ist weit verbreitet und findet sich auch in Grönland. Vor hundert Jahren erklärte man den Föhn als Saharawind, heute herrscht die Ansicht vor, daß die auf der einen Seite des Gebirges emporgetriebenen Luftmassen sich immer mehr ausdehnen, sich abkühlen und ihren Wassergehalt abgeben. Auf der anderen Seite des Gebirges werden diese Luftströmungen zunächst über die vorhandene Luft hinweggeschoben, und es bildet sich eine Grenzschicht. Erst dann dringt die trockene Föhnluft unter Erwärmung ins Tal hinunter. Die biologischen Auswirkungen des Föhns sind an die Vorphase geknüpft, bei welcher die Föhnluft in großer Höhe über die Nordgrenze unseres Landes hinausströmt, während die Beschwerden beim Eintreffen der Föhnluft im Tal abklingen. Die neueren biologischen Beobachtungen gehen vor allem auf Dr. FRITZSCHE, Glarus, zurück. Da die Föhnbeschwerden auch im geschlossenen Haus auftreten, ist anzunehmen, daß neben Luftdruckschwankungen hochfrequente elektromagnetische Schwingungen, die im Vorföhnstadium in der Grenzschicht entstehen, dafür verantwortlich sind.

H. MOHLER

K. CLUSIUS, *Die Trennung der Isotope und ihre Verwendung in der Forschung*

Für die Trennung der Isotope kommen Gaszentrifuge, Elektrolyse, Diffusion und Massenspektroskopie in Frage. Lange Zeit war man auf die in der Natur vorhandenen Isotope angewiesen. Heute werden Isotope auch künstlich erzeugt (vgl. R. DUBS, Die Atomkernreaktion als Energiequelle, Chimia **3**, 101, 1949). Für die Forschung wichtig sind radioaktive Isotope, die als «Leuchtspur» z. B. zur Erforschung biologischer Vorgänge dienen. Stabile Isotope kommen zur Markierung bestimmter Moleküle in Frage, wenn Radioisotope auf Grund ihrer schädlichen Wirkung auf die lebende Zelle nicht verwendet werden können. Auch Geologen und Historiker profitieren von den Isotopen, da ihnen die Radiochemie einen Kalender in die Hand gibt. Der Vortrag erscheint in den «Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft»; es sei darauf verwiesen. H. MOHLER

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung in Davos, 27. August 1950

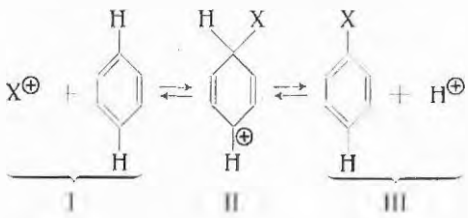
PL. A. PLATTNER (Zürich), *Direkte Substitution am Azulenkern*

Azulen ist ein mesomeres System. Es muß demzufolge einen gewissen aromatischen Charakter besitzen. Anhand der physikalischen Eigenschaften (Spektren, Verbrennungswärme usw.) ist die Aromatizität leicht nachzuweisen und zahlenmäßig zu belegen. Weniger klar liegen die Verhältnisse bei Betrachtung der chemischen Eigenschaften. Die qualitative und quantitative Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit vom aromatischen Charakter der reagierenden Systeme ist aus naheliegenden Gründen viel weniger übersichtlich als deren physikalisches Verhalten.

Die Azulene zeigen vor allem eine bemerkenswerte Stabilität gegen Autoxydation, Polymerisation und Dienreaktionen. Sie unterscheiden sich darin deutlich von vielen aliphatischen und zyklischen Polyenen geringer Aromatizität und nähern sich in ihrem Verhalten den hocharomatischen hexagonalen Cyclopolyenen (Benzol und kondensierte benzoide Systeme).

Als besonders spezifische Reaktion der aromatischen Verbindungen betrachtet man im allgemeinen die direkte elektrophile Substitution. Es sind in der Literatur manche Anzeichen dafür vorhanden, daß die Azulene derartige Substitutionsreaktionen eingehen können, jedoch steht eine genaue Untersuchung der resultierenden Produkte noch aus.

Ein in der Azulenchemie schon lange bekanntes Phänomen, der Reaktion der Azulene mit starken Säuren, zeigt nach unseren Untersuchungen enge Beziehungen zur elektrophilen Substitution, insbesondere zur Deuterierung (X = D). Diese werden durch die Formelreihen (I → II → III; I *a* → II *a* → III *a*) veranschaulicht.



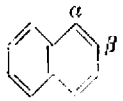
Reaktionsgleichgewichte der elektrophilen Substitution an Benzol («transition state»-Formulierung [II] nach PAULING-WHELAND)

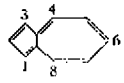
$$\underbrace{X^{\oplus} + C_{10}H_8}_{I\,a} \rightleftarrows C_{10}H_8X^{\oplus} \rightleftarrows \underbrace{C_{10}H_7X + H^{\oplus}}_{III\,a}$$

Gleichgewicht: Azulen + starke Säure ($X^{\oplus} = H^{\oplus}$) ⇌ Azuleniumion (II *a*). (Das Endsystem [III *a*] ist in diesem Falle identisch mit dem Ausgangssystem [I *a*])

Die Existenz des Azuleniumions in Lösungen von Azulen in starken Säuren konnte in verschiedener Weise bewiesen werden (Leitfähigkeitsmessungen, Spektren usw.). Energetische und kinetische Betrachtungen über diese Reaktionen führten zu der Anschauung, daß Azulene sehr leicht substituierbar sein müssen, und daß die unklaren Ergebnisse früherer Arbeiten durch die Verwendung der in der Benzolreihe üblichen, relativ zu energischen Arbeitsmethoden und Bedingungen verursacht waren. Als besonders milde elektrophile Substitution prüften wir deshalb die Kuppelung mit Diazoniumverbindungen. Wie erwartet, kuppeln die Azulene sehr leicht zu den entsprechenden Azoverbindungen. Diese sind in Lösung meist karminrot gefärbt und zeigen die erwarteten Eigenschaften (Analyse, Spektren, Löslichkeiten usw.). Die Versuche wurden mit den Diazonium-Verbindungen von Anilin, o-, m-, p-Nitranilin, 2,4-Dinitroanilin und Sulfanilsäure einerseits und mit Azulen $C_{10}H_8$, Guajazulen und weiteren substituierten Azulenen andererseits durchgeführt.

Über den Ort des Eintrittes der Diazokomponente können vorläufig keine sicheren Angaben gemacht werden. Es sind Anzeichen dafür vorhanden und es ist zu erwarten, daß die Eintrittsstelle analog wie bei hexagonalen Systemen von den vorhandenen Substituenten beeinflußt wird. Für das unsubstituierte Azulen ist aus theoretischen Gründen (quantenmechanische Berechnungen) Eintritt in 1 (3)-, 6- oder eventuell 4 (8)-Stellung wahrscheinlich. Es entspricht dies formell der α-Reaktivität des Naphtalins.





Autoreferat

W. BUSER (Bern), *Ein Schnellverfahren zur Trennung von Alkaliionen*

Die Trennung von Alkaliionen kann mit Hilfe von Ionenaustauschern durch stufenweises Auswaschen mit Säuren durchgeführt werden (E. W. COHN und H. N. KOHN, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1986, 1948; G. KAYAS, C. R. Acad. Sci. **1949**, 1002). Dieses sehr zeitraubende Verfahren kann stark abgekürzt werden durch Komplexbindung einzelner Bestandteile des zu trennenden Gemisches. Nach G. SCHWARZENBACH (Helv. Chim. Acta **19**, 364, 1946) bildet die Uramildiessigsäure mit Lithium und Natrium stabile Komplexe. Kalium wird dagegen nicht komplex gebunden.

Zur Trennung von Li, Na und K wird der Ionenaustauscher mit Dimethylamin auf ein *p*H von 8 gebracht. Darauf wird das Gemisch der Alkalisalze auf der Austauschersäule adsorbiert. Beim Auswaschen mit einer ca. 0,05-m-Lösung des Dimethylammoniumsalzes der Uramildiessigsäure vom *p*H 8 kann das Li allein von der Säule heruntergeholt werden, da es in diesem *p*H-Bereich schon stark komplex gebunden vorliegt. Bei weiterem Auswaschen mit stärker alkalischer Lösung vom *p*H > 10 wird auch das Na komplex gebunden und läßt sich eluieren, während das K auf der Säule bleibt. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt bei einem Säulendurchmesser von 10—12 mm ca. 3 cm³ in der Minute. Eine Trennung zweier Ionen läßt sich bei Mengen in der Größenordnung von 0,1 m-equiv. in 10 bis 20 Minuten ausführen. Damit die Trennung sauber ausfällt, müssen die groben und die feinen Anteile des Ionenaustauschers ausgesiebt werden. Sehr gut geeignet ist ein Austauscher mit schwach sauren Gruppen, wie z. B. Amberlit IRC 50. Der auf der Säule zurückbleibende Anteil läßt sich in diesem Fall mit sehr wenig Säure eluieren. Zur Isolierung der ausgewaschenen, komplex gebundenen Ionen wird durch einen Anionenaustauscher filtriert. Das beigemischte Dimethylammoniumsalz läßt sich nach dem Eindampfen leicht verflüchtigen. Die Uramildiessigsäure wird ohne Verluste zurückgewonnen.

Die Anwendung dieses Verfahrens wird sich besonders dort lohnen, wo wiederholt solche Trennungen auszuführen sind und wo ein rasches Vorgehen erwünscht ist, wie z. B. bei der Abtrennung von $^{24}Na^*$ oder $^{42}K^*$. In gleicher Weise lassen sich auch Rb und Cs vom Na und Li trennen. Autoreferat

O. KLEMENT (Zurich/Fribourg), *Sur quelques difficultés rencontrées dans l'établissement des diagrammes moléculaires par la méthode «Valence-Bond»*

Parmi les difficultés mentionnées il y en a deux qui sont particulièrement graves : l'une qui concerne les résultats différents que l'on obtient suivant la série indépendante utilisée et l'autre qui concerne le formalisme des diagrammes moléculaires. La nature de ces difficultés est telle qu'on est devant l'alternative : ou abandonner cette méthode de calcul ou résoudre les difficultés signalées.

On sait que la répartition électronique de la molécule d'hydrogène a été résolue d'une façon satisfaisante en partant de la fonction propre du système. Nous avons utilisé une voie analogue pour calculer la densité électronique des hydrocarbures aromatiques, en partant de la méthode que W. HEITLER a développée pour l'étude des molécules chimiques. Cette voie nous semble en principe irréprochable. En effet, à la lumière de cette méthode les difficultés mentionnées disparaissent ou plutôt elles n'existent tout simplement pas. Cette méthode fournit donc des portraits électroniques vrais et les diagrammes obtenus sont indépendants de la série de formules utilisées.

Quant aux résultats des calculs pour des cas particuliers, benzène, naphtalène, etc., ils ne sont pas définitifs pour l'instant.

D'ailleurs l'inconvénient le plus grave de cette méthode est dû à la complication des calculs. Voilà pourquoi une simplification va s'imposer. Et c'est en effet une des questions qui restent à résoudre. Autoréféré

W. FEITKNECHT und H. BUSER (Bern), *Über den Bau der plättchenförmigen Calciumaluminathydrate*

Beim Abbinden von Zement entstehen aus den aluminathaltigen Anteilen die sogenannten Calciumaluminathydrate. Der Abbindeprozeß von Aluminatzementen kann durch Zufügen von Calciumsalzen regliert werden, weil durch solche Zusätze Calciumaluminiumhydroxysalze gebildet werden. Die plättchenförmigen hexagonalen oder pseudohexagonalen Calciumaluminathydrate und die morphologisch gleich ausgebildeten Calciumaluminiumhydroxysalze gehören zu einer Gruppe strukturverwandter Verbindungen. TILLEY und MEGAW haben von einem natürlich vorkommenden Calciumaluminathydrat, dem Hydrocalumit, eine Strukturbestimmung durchgeführt. Auf Grund chemischer, morphologischer und röntgenographischer Untersuchungen einer großen Zahl von Hydroxysalzen und Präparaten von Calciumaluminathydraten und unter Berücksichtigung des Strukturvorschlags von TILLEY und MEGAW ergibt sich das folgende Bauprinzip für diese Kristallverbindungen: Schichten von Calciumhydroxyd, in denen jedes dritte Calciumion fehlt, sind unterteilt von Zwischenschichten, die die Aluminiumionen, die weitern Hydroxyl- oder andere Anionen und die Wassermolekeln enthalten. Die Konstitutionsformel kann geschrieben werden: $Ca_2(OH)_6AlX(H_2O)_m$; X kann irgendein ein-, ½ eines zwei- oder ⅓ eines dreiwertigen Anions sein. Der Abstand der Calciumionen in den Hauptschichten ist bei allen Verbindungen praktisch gleich, der Schichtenabstand richtet sich nach dem Raumbedarf des Anions und dem Wassergehalt.

Bei den sogenannten Tetracalciumaluminathydraten (in der früher üblichen Schreibweise $4CaO, Al_2O_3, nH_2O$) ist X das Hydroxylion, m kann verschiedene Werte annehmen, mit abnehmendem Wassergehalt nimmt der Schichtenabstand diskontinuierlich ab. Diese Verbindungen sind als Dicalciumaluminiumhydroxyde zu bezeichnen und wie folgt zu formulieren: $Ca_2(OH)_6AlOH(H_2O)_2$.

Das sogenannte Dicalciumaluminathydrat ($2CaO, Al_2O_3, nH_2O$) erweist sich als ein Hydroxydoppelsalz, bei dem $X = Al(OH)_4$ ist; der Schichtenabstand entspricht ungefähr demjenigen der Hydroxydoppelsalze mit Anionen XO_4''. Die Verbindung ist demnach als Dicalciumaluminiumhydroxyaluminat zu bezeichnen und wie folgt zu formulieren: $Ca_2(OH)_6Al[Al(OH)_4](H_2O)_m$.

Dieser Strukturvorschlag findet eine Stütze in der umkehrbaren und streng topochemisch verlaufenden Umwandlung des Aluminates in das Hydroxyd nach folgender Gleichung:

$$Ca_2(OH)_6Al[Al(OH)_4](H_2O)_m + OH' \rightleftarrows Ca_2(OH)_6AlOH(H_2O)_m + [Al(OH)_4]'$$

Zu der hier diskutierten Verbindungsklasse gehören auch die sogenannten Calciumferrithydrate und die Calciumeisenhydroxysalze. Autoreferat

M. HEISE und K. WIELAND (Zürich), AlCl-*Radikale im homogenen und heterogenen Gleichgewicht*

Nach einer früheren qualitativen Untersuchung über das Auftreten von AlBr-Radikalen (K. WIELAND und M. HEISE, Chimia **3**, 151, 1949) haben wir nun das Auftreten von AlCl-Radikalen zufolge der beiden Gleichgewichte:

I. (homogen) $(AlCl_3)_g \rightleftharpoons (AlCl)_g + (Cl_2)_g$

II. (heterogen) $(AlCl_3)_g + 2\,[Al]_{cond} \rightleftharpoons 3\,(AlCl)_g$

quantitativ untersucht (siehe auch L. M. FOSTER, A. S. RUSSELL und C. N. COCHRAN, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2580, 1950). Der Nachweis der AlCl-Radikale erfolgte auf Grund der Absorptionsbanden (0,0-Bande bei 2624 Å), deren Intensitätszunahme einerseits mit steigender Temperatur und andererseits mit steigendem Druck des $AlCl_3$ photometrisch gemessen wurde.

In der homogenen Reaktion — unter Verwendung von 30 cm (= *d*) langen Absorptionsrohren aus Quarz — war ein $AlCl_3$-Druck von etwa 760 mm und eine Temperatur von über 1000 °C, in der heterogenen Reaktion — nach Einbringen eines mit Al beschickten Korundschiffchens in das Quarzrohr — ein $AlCl_3$-Druck von ca. 0,01 mm bei Temperaturen von etwa 500 °C erforderlich, um je ungefähr dieselbe Bandenintensität hervorzurufen.

Die beiden Gleichgewichte lassen sich thermodynamisch-statistisch hinreichend genau berechnen (siehe P. GROSS, C. S. CAMPBELL, P. J. C. KENT und D. L. LEVI, Disc. Trans. Faraday Soc. **4**, 206, 1948, deren Daten wir im wesentlichen benützt haben). Man erhält so:

I. (homogen):

bei 700 °K: $K_p = 3 \cdot 10^{-33}$; $p_{AlCl} = 4 \cdot 10^{-14}$ mm
bei 1500 °K: $K_p = 2 \cdot 10^{-12}$; $p_{AlCl} = 1 \cdot 10^{-3}$ mm

II. (heterogen):

bei 700 °K: $K_p = 4 \cdot 10^{-17}$; $p_{AlCl} = 3 \cdot 10^{-3}$ mm
bei 1500 °K: $K_p = 4 \cdot 10^{-1}$; $p_{AlCl} = 560$ mm

(alles bezogen auf $p_{AlCl_3} = 760$ mm)

Bei gleicher Temperatur ist also der Partialdruck des AlCl in der heterogenen Reaktion 10^5—10^{11}mal größer (je nach Temperatur) als in der homogenen Reaktion.

Unter Benutzung der so berechneten Partialdrucke bzw. Konzentrationen (*c*) des AlCl läßt sich aus unseren gemessenen Extinktionswerten (*E*) gemäß $\varepsilon = \log \frac{I_0}{I} / c \cdot d = E/c\ d$ der Extinktionskoeffizient ε berechnen. Wir erhalten für die 2,2-Bande:

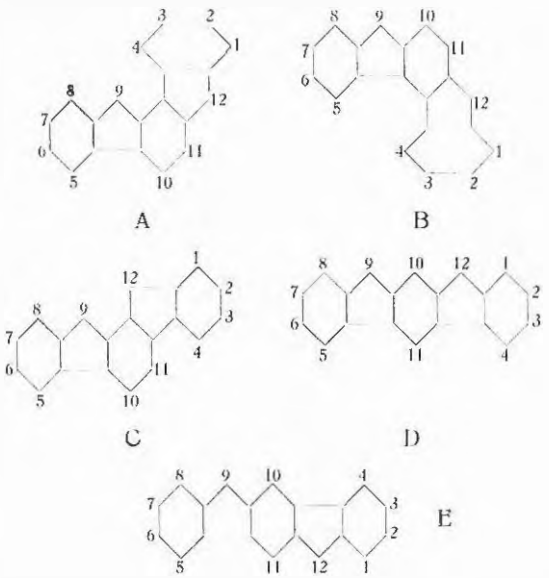
für die homogene Reaktion: $\varepsilon_I = 9{,}8 \cdot 10^6$,
für die heterogene Reaktion: $\varepsilon_{II} = 1{,}1 \cdot 10^6$.

Die Diskrepanz des Extinktionskoeffizienten um den Faktor 10 kann entweder darauf zurückgeführt werden, daß die berechneten AlCl-Drucke nicht richtig sind, daß also das berechnete Verhältnis der AlCl-Drucke im heterogenen und homogenen Gleichgewicht um den Faktor 10 zu groß sein müßte, oder aber — was wir für wahrscheinlicher halten —, daß wir in der heterogenen Reaktion, zufolge einer Sekundärreaktion mit der Quarzwand, zu kleine Extinktionswerte gemessen haben. Eine sehr ähnliche Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment finden übrigens auch FOSTER und Mitarbeiter (*l. c.*). Unsere Anordnung hatte vor der der Amerikaner den Vorteil, daß Quarzrohre bestimmter Absorptionsschicht (*d*) verwendet werden konnten. Durch Variation der Schichtlänge konnten wir eine scheinbare Ungültigkeit des LAMBERTschen Gesetzes im heterogenen Gleichgewicht aufzeigen: bei Verwendung kleinerer Schichtdicken nahm der Absorptionskoeffizient zu. Das ist nur dadurch zu erklären, daß das AlCA-Gas das Absorptionsrohr nicht gleichmäßig erfüllte, sondern langsam an der Quarzwand abreagierte (unter Bildung eines braunen Niederschlages). Weitere Versuche sollten darüber Klarheit schaffen.

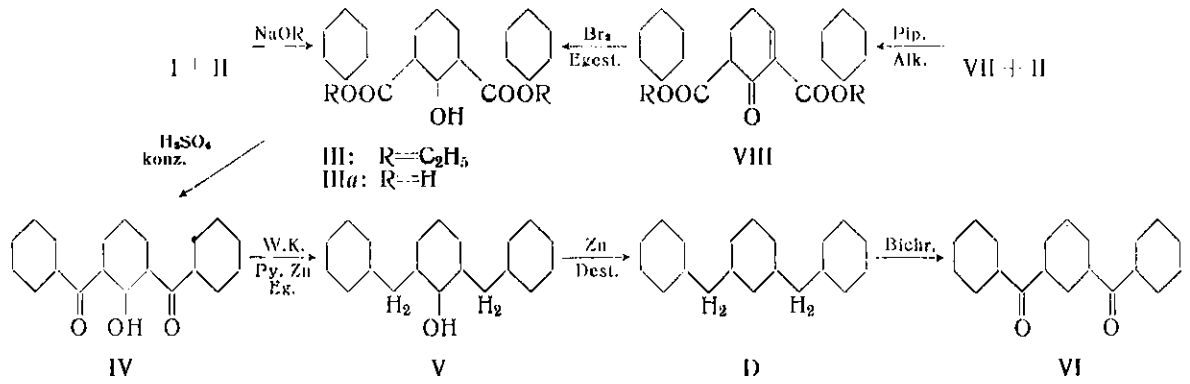
Zum Schluß möchten wir nicht verfehlen, der Aluminium-Industrie Neuhausen AG., auf deren Anregung diese Arbeit entstanden ist und die deren Ausführung durch Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (M. H.) erst ermöglicht hat, unseren Dank auszusprechen. Autoreferat

W. DEUSCHEL (Fribourg), *Über die Synthese von Indeno-(2',1':2,3)-fluoren*

Die 5 isomeren Indeno-fluorene, die sich bei der alternativen Angliederung von 3 Sechsringen und 2 Fünfringen ergeben, sind entsprechend ihrer Anellierungsrichtung und der Stellung ihrer Methylene als angular-trans- (A), angular-exo-cis- (B), angular-endo-cis- (C), linear-cis (D) und linear-trans- (E) Formen zu betrachten. Von dem durch D. RADULESCU und M. ALEXA (Chem. Zbl. **1913**, I, 622) bisher als einzigen Grundkohlenwasserstoff dargestellten angular-trans-Isomeren A wird der von ihm gegebene Name o-trans-Fluoracen als Ausgangspunkt einer neuen Bezeichnungsweise übernommen. Diese stützt sich auf die für vollaromatische, kondensierte Ringsysteme übliche Bezeichnung der angular- und linear-Isomere mit Phene und Acene. Es ergeben sich somit für A: trans-Fluoraphen, B: exo-cis-Fluoraphen, C: endo-cis-Fluoraphen, D: cis-Fluoracen und E: trans-Fluoracen mit der folgenden dem Fluoren angeglichenen Bezifferung:



Die Synthese des Indeno-(2',1':2,3)-fluorens = cis-Fluoracen erfolgte durch Kondensation von Phenyl-benzoyl-acetylen I mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester II zum 4,6-Diphenyl-2-oxy-isophtalsäureester III, Verseifung zur freien Säure III*a* und Ringschluß mit konzentriertem H_2SO_4 zum 10-Oxy-cis-fluoracendion IV, welches durch Zinkstaubdestillation direkt zum Kohlenwasserstoff cis-Fluoracen D reduziert werden konnte. Günstiger erwies sich jedoch zunächst, nach WOLFF-KISHNER oder in siedendem Pyridin mit Zink und Eisessig zum 10-Oxy-cis-fluoracen V zu reduzieren und dann über Zinkstaub zu destillieren. Das cis-Fluoracen D stellt farblose Blättchen



vom F: 213° dar und kann mit Bichromat zum cis-Fluoracendion VI aufoxydiert werden. Für die Synthese von III wurde ein einfaches Verfahren ausgearbeitet. Es besteht in der Kondensation von Chalkon VII mit II zu 3,5-Diphenyl-cyclohexen-2-on-1-2,6-dicarbonsäureester VIII und anschließender Aromatisierung zu III durch Brom in siedendem Essigester unter Zusatz von Acetamid und katalytischen Mengen N-Brom-succinimid. Auf diesem Wege gelingt es dann, V mit rund 60 % Ausbeute aus Chalkon darzustellen.

Autoreferat

H. M. WUEST and N. ERCOLI (New York), *Activity and Biological Behavior of Synthetic Vitamin A*

H. M. WUEST in collaboration with SCHWARZKOPF, CAHNMANN, LEWIS, SWIDINSKY (Helv. Chim. Acta **32**, 443, 1949) obtained Vitamin A by reduction of C_{20} ester with lithium aluminum hydride. The Vitamin A alcohol and acetate obtained in this way have been studied for their biological behavior at three different levels.

I. Activity Experiments. The biological potency has been established by the U. S. P. method with growing rats (on 2 levels) and compared with the U. V. absorption spectrum and the CARR-PRICE reaction. It has been shown that the reduction product possesses a high biological potency without further purification: e. g. 1,800,000 u/g for vitamin alcohol; and 2,000,000 u/g for the acetate. Determinations of the ratio between Vitamin A and Neovitamin (using the method of BAXTER and ROBESON) showed a similar Vitamin A content in the synthetic product with that of the natural one.

II. Tolerance Experiments. Groups of 30 rats each were fed with natural and synthetic Vitamin A, respectively, in daily doses of 12,500 u/kg for a period of one month, given in oily solution, and in aqueous solutions (using Tween 20 as solubilizer). No toxic manifestations appeared in any of the treated groups, which could be ascribed to the high dosage of Vitamin A administered or to the (impurity) Synthetic Vitamin A acid ethyl ester. The behavior of the animals remained perfectly «normal»; they were vivacious and reacted in the usual way to stimulations. The fur and eyes were healthy in all cases. The X-ray examinations revealed normal bone structures. The weight increases of the vitamin treated animals did not differ from those of the rats treated with Tween 20, or oil alone, or those left without treatment. The average weight of the 4-week old rats before treatment was 43 gms; the 10th day of treatment they had all gained 100 % in weight, and the 21st day about 200 %. The histopathological study of these animals confirmed the above findings.

III. Hyperactivity Experiments. Two groups of 10 rats each were fed Natural and Synthetic Vitamin A, respectively, in high, daily doses of 1,250,000 u/kg for 6 to 9 days. A third group consisted of 15 untreated controls. During the treatment period the animals were observed daily for gross symptoms, and periodic X-rays of each rat were taken. The surviving rats were sacrificed for autopsy and histological examination at the end of the treatment. In both groups of treated rats toxic reactions appeared the second day of treatment; all animals appeared sick and had ruffled fur. Growth was immediately arrested and by the sixth day the average weight of the treated groups was 57 grams as compared to 89 grams of the control group. The posture and the radiography revealed fractures in the long bones in a number of the treated rats. In comparison to the untreated controls the bones appeared thinner and less compact. The histopathological studies of the bones revealed that the arrest of growth and fractures in the long bones are accompanied by the same type of histological variations as reported by WOLBACH (J. Bone & Joint Surgery **29**, [1] 171, 1947) for the natural Vitamin A. These variations consist mainly in a thinning of the epiphyseal plate, a change which normally occurs during the process of aging. Further, the cell arrangement of the cartilage changed in the same manner in the animals treated with synthetic and with natural vitamin preparations.

In conclusion, the CARR-PRICE reaction, the biological titration (U. S. P.), the relative tolerance, and the hyperactivity phenomena obtained with our synthetic Vitamin A prove the biological identity of our preparation with the natural product.

Autoreport

K. LEU (London / Bern). *Zum Mechanismus der Oxydation von Kupfereinkristallflächen*

Die kristallographisch verschieden orientierten Flächen eines Kupfereinkristalles haben bei der thermischen Oxydation mit Luft oder Sauerstoff eine unterschiedliche Oxydationsgeschwindigkeit. Zum Beispiel werden die (110)- und die (111)-Fläche bedeutend rascher oxydiert als die (100)-Fläche (G. TAMMANN, J. Inst. Metals **44**, 39, 1930; J. BÉNARD und J. TALBOT, Rev. Mét. **45**, 78, 1948).

Bei der Oxydation am Kupfer gilt für das Wachstum des Oxydfilmes bei gewöhnlicher Temperatur das logarithmische Gesetz, während oberhalb 150 °C das parabolische Gesetz in großen Zügen maßgebend ist. Betreffend Gesetze der Oxydation siehe Evans (U. R. EVANS, Metallic Corrosion, Passivity and Protection. 2nd Ed. 1946).

Der Einfluß der Struktur und der Orientierung des ersten gebildeten Oxydfilmes auf den Ablauf der Oxydation (Gültigkeit der Gesetze der Oxydation sowie unterschiedliche Oxydationsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen) wurde mit Hilfe der streifenden Elektronenbeugung an elektrolytisch polierten Einkristallflächen untersucht. Die elektrolytische Glänzung erfolgte nach P. JACQUET (Trans. Elec-

trochem. Soc. **69**, 629, 1935) in einem Gemisch von Phosphorsäure/Wasser. Die Oxydationsuntersuchungen erstreckten sich auf den Temperaturbereich 0—300 °C.

Es zeigte sich nun, daß im Gültigkeitsbereiche des logarithmischen Gesetzes auf der (111)-, der (110)- und der (100)-Fläche ein amorpher Film von Kupfer(I)oxyd aufwächst, während sich in demjenigen des parabolischen Gesetzes ein feinkristalliner Film von gleicher Zusammensetzung bildet. Auf der (111)- und der (110)-Fläche zeigen die Oxydkristalle strenge Orientierung zum Grundmetall («epitaxe» Aufwachsung), während auf der (100)-Fläche das feinkristalline Kupfer(I)oxyd verschiedene Orientierungen aufweist.

Die verschieden kristallographisch orientierten Flächen zeigen im Gültigkeitsbereiche des logarithmischen Gesetzes keinen Unterschied in der Oxydationsgeschwindigkeit (Wachstum eines amorphen Filmes), während in demjenigen des parabolischen Gesetzes (Wachstum eines kristallinen Filmes) die (100)-Fläche deutlich langsamer oxydiert wird als die (111)- und die (110)-Fläche. Die unterschiedliche Oxydationsgeschwindigkeit kann somit in Abhängigkeit zum Grade der Orientierung des gebildeten Kupfer(I)oxydes gebracht werden.

Die seit mehreren Jahren vertretene Annahme, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang der Oxydation im Gültigkeitsbereiche des parabolischen Gesetzes als Folge der Wanderung der Kupferionen durch den Oxydfilm zur Oberfläche und mit nachheriger Reaktion mit dem Sauerstoff aufzufassen sei, erwies sich als nicht zutreffend. Da auf den einzelnen Einkristallflächen eine Vielzahl von Kupfer(I)oxydkristallen aufwächst, ist die Diffusion von Sauerstoff entlang der Korngrenzen des Oxydes die maßgebende Reaktion. Aus diesem Grunde zeigen diejenigen Flächen, auf denen sich ein gut orientierter Film von Kupfer(I)oxyd bildet, eine größere Oxydationsgeschwindigkeit als diejenigen Flächen, auf denen verschiedene Orientierungen möglich sind.

Die gezogene Schlußfolgerung wurde durch mikroskopische Untersuchungen sowie durch Oxydationsversuche an gestörten Einkristalloberflächen bestätigt.

Die Untersuchungen, die durch ein Stipendium des Ramsay Memorial Fellowships Trust ermöglicht wurden, werden weitergeführt. Autoreferat

J. P. GEHRET, CH. HÆNNY et CH. TSCHAPPAT (Lausanne), *Potentiels critiques de dépôt du zinc aux grandes dilutions*

Dans les nombreux travaux déjà publiés, les variations mesurées des potentiels critiques de dépôt avec la concentration des ions considérés dans le domaine des grandes dilutions, suivent ou non la loi de NERNST.

Nous avons poursuivi l'étude (CH. HÆNNY et P. MIVELAZ Helv. Chim. Acta **31**, 633, 1948) des potentiels critiques de dépôt d'un métal moins noble que l'hydrogène, le zinc, en utilisant toujours le radiozinc 65. Nous avons établi les courbes de 2e espèce (VON HEVESY et PANETH, Wiener Ber. **123**, 1619, 1914), les ions zinc étant dissous dans un milieu de force ionique constante, et de *p*H égal à 5,0. Les solutions étaient 10^{-6}, 10^{-8} et 10^{-10} normales.

Les résultats obtenus varient considérablement suivant la nature de la cathode. Pour le plomb qui présente une très forte surtension pour l'hydrogène, le zinc se dépose, même à ces dilutions, avant l'hydrogène et à des potentiels critiques qui correspondent bien aux valeurs calculées par la loi de NERNST à partir du potentiel normal. Dans le cas du cuivre, le potentiel critique de dépôt est beaucoup moins négatif qu'il devrait l'être d'après le calcul précédent, et de plus il est constamment de $-0{,}805$ à $\pm$ 0,02 volts près, pour les trois dilutions étudiées. Les potentiels critiques de dépôt sur le platine sont aussi beaucoup moins négatifs que sur le plomb. Les variations en regard de la dilution ont lieu dans un sens inverse à celles prévues par la loi de NERNST.

Le détail de ces expériences sera prochainement publié. On peut faire intervenir la formation d'alliages, le rôle des centres actifs et une action éventuelle de l'hydrogène pour expliquer les résultats obtenus avec les électrodes de cuivre et de platine. Autoréféré

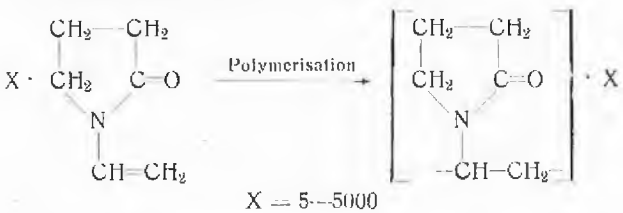
Biochemische Vereinigung Bern

Sitzung vom 6. Juli 1950

H. WEESE (Elberfeld), *Chemie und Klinik der Blutersatzmittel*

Blutungen haben eines gemeinsam: die Gefäßräume sind zu groß für die restliche Blutmenge, es herrscht infolgedessen ein zu geringer hydrostatischer Druck, um das Herz zu speisen; die Blutbewegung sackt ab. Die Therapie ist demnach erst rein hämodynamisch, da ja auch bei Blutungen eine Anoxämie (Mangel an Hämoglobin als Sauerstoff-Überträger) erst in zweiter Linie auftritt. Da eine Transfusion von Frischblut — als in jedem Falle beste Therapie —, aber auch von Blutkonserven nicht immer möglich ist, wurde seit langem nach einem Blutersatz gesucht, bei welchem man vor allem von Spendern unabhängig wäre.

Bis zur Entdeckung der Blutgruppen konnte der Kreislauf nur durch Infusion physiologischer Salzlösungen nachgefüllt werden. Nach dem STARLINGschen Gesetz (1896) ist aber der Flüssigkeitsaustausch zwischen den Gefäßbahnen und den durchbluteten Organen vom Verhältnis des Blutdrucks zum Kolloiddruck abhängig. Eine Kristalloidlösung, welche wohl im Moment den Kreislauf auffüllt und den Blutdruck erhöht, senkt den Kolloiddruck jedoch entsprechend der Verdünnung und verläßt die Gefäße deshalb innert kürzester Zeit (etwa 2 Stunden). Es mußte aus diesen Gründen nach einem geeigneten Kolloid gesucht werden, das hydrophile Eigenschaften aufweist, ungiftig ist, mindestens zwei bis drei Tage im Organismus verweilt und nachher aber innert höchstens drei Wochen restlos ausgeschieden wird. 1916 wurde erstmals eine Lösung von *Gummi arabicum* verwendet, welche jedoch wegen ihrer großen Nachteile (Speicherschäden in Leber und Milz) wieder verlassen wurde. Zwar erwähnte der Referent, daß noch bis zum Jahre 1935 über 5000 Infusionen mit solcher 6prozentigen Gummilösung ohne wesentliche Komplikationen ausgeführt wurden. Die Reinigung dieser Kolloide von pflanzlichen Eiweißstoffen, welche Schockwirkungen verursachen, ist nämlich nicht so einfach. Es wurde alles mögliche mit mehr oder weniger Erfolg ausprobiert, so Tyrode, Tierblut, Pektine, Stärken, Dextran, Polyvinylalkohol usw. Alle diese Stoffe erwiesen sich als irgendwie toxisch. Der erste wirkliche Erfolg stellte sich erst ein, als das Polyvinylpyrrolidon gefunden wurde:



Bei der Aufspaltung im Organismus ergibt dieses Polymerisationsprodukt, kurz Kollidon genannt, γ-Aminobuttersäure, welche leicht sollte entfernt werden können, da sie ja natürlichen Abbauprodukten des Organismus nahesteht (z. B. β-Oxybuttersäure). Die 2½prozentige Lösung

von Kollidon, zusammen mit 0,9 % NaCl, 0,9042 % KCl, 0,025 % $CaCl_2$, 0,0005 % $MgCl_2$, 0,0024 % $NaHCO_3$ und 10 Volumprozent freier CO_2 wird Periston genannt und ist als solche im Handel. Der Referent wies auf das verbesserte Periston hin, das 3½—4 % Kollidon geringerer Molekülgröße hat, ebenfalls blutisotonisch ist, jedoch einen höheren Kolloiddruck (400 mm Wasser) aufweist, also leicht hyperonkotisch und etwas viskoser als das erste Periston ist. Brauchbar ist ein solcher Blutersatz nämlich erst, wenn die Moleküle von bestimmter Größe sind. Diese Forderung erfüllt das Periston, da das Molekulargewicht des Kollidons zwischen 20 000 und 80 000 liegt.

Im Tierversuch wurde an Katzen und Kaninchen Tyrode und Periston verglichen. Anstelle von früher meist vorgenommenen Aderlässen wird einfach Histamin intravenös injiziert, was einen Plasmaaustritt ins Gewebe verursacht, also auch einen Kreislaufzusammenbruch wie bei einer Entblutung nach außen. Die kymographische Registrierung zeigt deutlich die kurze Wirkung von Tyrode gegenüber Periston, welches Blutdruck und Minutenvolumen normalisiert. Es bleibt so lange im Organismus, bis die Tiere gerettet sind, im Gegensatz zu Tyrode, welches als Salz bereits nach 6 Minuten ausgeschieden ist.

Wenn während des Krieges die äußeren Blutungen im Vordergrund standen, so tritt nach dem Kriege das Problem des Hungerödems auf. Da beim plasmatischen Schock mit Periston gute Wirkungen erzielt wurden, muß auch bei Ödemen der onkotische Druck erhöht werden können. Nach der Peristoninjektion steigt auch im Experiment der onkotische Druck innert kürzester Zeit sehr stark an, entsprechend dem Kollidongehalt. Das Kollidon ersetzt also die fehlenden Serumeiweiße physikalisch vollkommen. Der Kolloiddruck sowie der Kollidongehalt beginnen erst nach 24 Stunden abzuklingen.

Die Moleküle sind nur bis zu einem bestimmten Gewicht nierenfähig, d. h. werden durch die Niere abfiltriert. So verursachen größere Moleküle Gewebsschädigung besonders der Leber und Milz durch Speicherung (Vakuolen oder Riesenzellen), wie sie bei Gummilösungen noch jahrelang nachgewiesen werden kann, oder bei Dextran, einem durch gewisse Bakterien hervorgerufenen Glucosepolymerisationsprodukt mit einem Molekulargewicht von 9 Millionen.

Kollidon zeigt wie Serumeiweiß den embathischen Effekt, d. h. Farbstoffe können in Gelatine oder Rückenmarksquerschnitte eindringen, wo sonst ohne diesen Träger gar keine Diffusion eintritt. Die Kataphorese zeigt, daß das Kollidon langsam an die Anode wandert, sich zuerst an γ-Globulin bindet, nachher auch an α- und β-Globulin. Dabei erweist sich auch, daß die kleinen Moleküle (Mol.-Gew. 20 000) die größte Adsorption aufweisen, die Bindungsintensität jedoch nicht von der Molekülgröße abhängt, sondern von der Anzahl der Einzelglieder.

Therapeutisch wird diese Adsorptionsfähigkeit bei Tetanus und Diphtherie ausgenutzt, um diese Toxine nierenfähig und damit unschädlich zu machen. Versuche an Meerschweinchen mit fünffach letaler Dosis von Diphtherietoxinen zeigen eine Rettung durch Periston. Periston wird deshalb in der Pädiatrie bei Diphtherie verwendet als komplikationenverhütendes Mittel. Wird weißen Mäusen durch intracerebrale Injektion Krampfgift verabreicht, so sterben von je 18 Versuchstieren bei Behandlung mit isotonischer Kochsalzlösung 18 Tiere, bei Behandlung mit Polyvinylalkohol 17 Tiere und bei Behandlung mit Periston dagegen nur 11 Tiere. Das Periston wird ferner in der Gynäkologie bei periuteriner Anästhesie mit Erfolg angewandt sowie neuerdings in der Hirnchirurgie zur Verhütung der Ödembildung und leistet auch kombiniert mit Insulin als blutzuckersenkendes Mittel gute Dienste.

L. ANKER

Internationale Organisation für die Normung

Technisches Komitee Farben, Lacke und Firnisse

Internationaler Kongreß in Zürich vom 26. bis 29. Juli 1950

Die «International Organisation for Standardization» (ISO) wurde nach vorausgegangenen Besprechungen in Paris im Oktober 1946 in London gegründet. Sie übernimmt die Nachfolge der seit 1926 bestehenden, aber während des Zweiten Weltkrieges eingeschlafenen «International Federation of the National Standardizing Associations» (ISA) und des während des Krieges von den angelsächsischen Mächten gegründeten «United Nations Standards Coordinating Committee» (UNSCC).

Die ISO bezweckt die Koordination und Vereinheitlichung der Normen der nationalen Normenvereinigungen und sieht einen ständigen Informationsaustausch vor. Die Detailarbeit verteilt sich auf 72 technische Komitees. In dem uns speziell interessierenden Komitee 35 sind vierzehn Nationen durch ständige Mitarbeiter vertreten. Neun weitere lassen sich über die Ergebnisse informieren. Bei dem gegenwärtigen Kongreß waren Belgien, Dänemark, England, Frankreich, Indien, Italien, Neuseeland, die Niederlande, Portugal, Schweden und die Schweiz durch zusammen vierzig Delegierte vertreten; die zahlreichste war die französische Delegation von acht Sachverständigen.

Die Traktanden waren: 1. Meninge. 2. Bleiweiß. 3. Zinkoxyd. 4. Lithopone A. 5. Lithopone BM. 6. Bestimmung der Ölabsorption von weißen Pigmenten. 7. Bestimmung des Aufhellungsvermögens von weißen Pigmenten in Öl u. dgl. 8. Bestimmung des Deckvermögens weißer Pigmente. 9. Titandioxyd. 10. Lösungs- und Verdünnungsmittel für Farben und Lacke. Terpentin. Dieses Traktandum wurde im Verlauf der Verhandlung aufgespalten einerseits in Terpentin aus Harz und andererseits Holzterpentin. Benzol 90 % und 100 %. 11. Reintoluol. 12. Reinxylol. 13. Solvent Naphta I. 14. Solvent Naphta II. 15. Rohes und gekochtes Leinöl für Farben. 16. Gekochtes Leinöl für Farben. 17. Rohes Tungöl für Farben. 18. Dehydratisiertes Ricinusöl.

Die Sitzung wurde vom Vorsitzenden, Dr. C. P. A. KAPPELMEIER (Holland) mit fester Hand und viel diplomatischem Geschick geleitet, so daß ein großer Teil der Traktanden zur allgemeinen Zufriedenheit erledigt und die anderen an *ad hoc* gebildete Kommissionen zu weiterem Studium überwiesen werden konnten. Die angenommenen Entwürfe sind noch keine international verbindlichen Normen; es ist Sache der einzelnen nationalen Normenvereinigungen, sich dafür einzusetzen, daß sie in den nationalen Normen berücksichtigt werden.

E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Chemie-Lexikon, Band I. Von H. RÖMPP. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. 982 Seiten. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1950. Gebunden DM 68.—.

Die erste Auflage des Chemie-Lexikons von H. RÖMPP wurde kurz nach dem Zweiten Weltkrieg fertiggestellt, und das Erscheinen des damals einbändigen Werkes, das in über 10 000 Schlagwörtern allgemein verständliche Auskünfte über die wichtigsten Tatsachen der Chemie und verwandter Gebiete gab, entsprach vor allem in Deutschland wegen des Fehlens von Zeitschriften und einschlägigen Werken einem großen Bedürfnis. Inzwischen ist die Auslandsliteratur wieder zugänglich geworden, und die Fachbücher stehen wieder in reichem Maße zur Verfügung. Andererseits sind viele einschneidende Änderungen im Bereich der chemischen Forschung eingetreten, so daß die Neubearbeitung des Lexikons eine tiefgreifende Umgestaltung und starke Erweiterung notwendig machte, wenn es zeitgemäß bleiben wollte. Um diesen Erfordernissen Rechnung zu tragen, wurde das Lexikon völlig umgearbeitet und um über 500 Seiten erweitert. Die Neuauflage erscheint nun zweibändig auf rund 2000 Seiten im Lexikonformat, auf leichtem Dünndruckpapier gedruckt und gefällig in Leinen gebunden; es umfaßt insgesamt 12 000 Stichworte. Der erste Band (A—K) liegt bereits vor, der zweite (L—Z) soll im Winter 1950/51 erscheinen. Das Werk kann auch in 20 Lieferungen für je DM 6.— bezogen werden. Die Darstellung ist sehr klar und einfach verständlich, dabei bleibt der wissenschaftliche Charakter dennoch gewahrt. Das Lexikon gibt Auskunft über Begriffe der verschiedenen Gebiete der Chemie mit Einschluß der Technologie, Pharmazie, Pharmakologie, Atomphysik, Mineralogie usw. Es enthält auch Kurzbiographien der berühmten Chemiker. Der Schweizer wird hier die Namen einiger Forscher vermissen, die ebenfalls in diese Rubrik eingereiht zu werden verdienen. Dies läßt sich in einer Neuauflage nachholen. Gesamthaft liegt ein wertvolles Nachschlagewerk vor, das allen Chemie-Interessenten kurze, zuverlässige und vielseitige Auskünfte vermittelt. H. MOHLER

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von E. H. RIESENFELD. 718 Seiten. Rascher-Verlag, Zürich 1950. Gebunden Fr. 52.—.

Die 5. Auflage des bekannten RIESENFELDschen Lehrbuchs weicht in der Anlage und der Stoffbehandlung nicht von den frühern Auflagen ab. In der ungefähren Reihenfolge des periodischen Systems werden zuerst die Metalloide und dann die Metalle nebst ihren Verbindungen abgewandelt, und an entsprechenden Stellen sind Abschnitte aus der allgemeinen Chemie eingeschaltet. Einige neuere und neueste Entwicklungen, wie die Elektronentheorie der Valenz, die Atomverknüpfung durch Resonanz, die Zweiteilung des Atomkerns und die transuranischen Elemente sind mitberücksichtigt worden. Von der tiefgreifenden Wandlung der anorganischen Strukturchemie, wie sie z. B. in den Büchern von WELLS oder HÜCKEL zum Ausdruck kommt, ist auch in der neuen Auflage des «Riesenfeld» nur wenig zu verspüren. W. FEITKNECHT

Chemie der Phenolharze. Von K. HULTZSCH. 193 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1950. Geheftet DM 19.60, gebunden DM 22.60.

Nach einem kurzen historischen Rückblick auf die Entwicklung der Phenolharzchemie werden im ersten Hauptteil dieses Buches die theoretischen Grundlagen besprochen, welche durch Studium von Modellreaktionen gewonnen wurden. Hieran schließt sich im zweiten Hauptteil die Übertragung der so gefundenen Tatsachen auf die verschiedenen Phenolharze selbst. Die Technologie der Herstellung und Verarbeitung der wichtigsten Phenolharzprodukte wird nur gestreift, doch wurde versucht, im Zusammenhang damit die Struktur der jeweiligen Zwischen- und Endprodukte so gut als möglich zu charakterisieren. Ein kleiner Beitrag zu den derzeitigen, noch immer nicht befriedigenden Methoden der Phenolharzanalyse bildet den Abschluß. CH. SCHWEIZER

Advances in Colloid Science. Vol. III. Herausgegeben von H. MARK und E. J. W. VERWEY. 384 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1950. Gebunden $ 7.50.

Dieses ausgezeichnet ausgestattete Buch stellt eine Übersicht über die Zweige der Kolloidwissenschaft dar, welche in den letzten Jahren sich rasch entwickelt oder unerwartete Fortschritte gezeitigt haben. Behandelt werden: Atomkräfte und Adsorption, Oberflächenchemie und Kolloide, Quantitative Auswertung der elektrophoretischen Geschwindigkeit von Kolloiden, Lyogele (kolloide Systeme, in denen die disperse Phase und das Dispersionsmittel verschiedene chemische Zusammensetzung haben), Sedimentation polymolekularer Substanzen mittels Ultrazentrifuge, Ermüdungserscheinungen in hochpolymeren Substanzen und die Flotation. CH. SCHWEIZER

Melting and Solidification of Fats. Von A. E. BAILEY. 357 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1950. Gebunden $ 7.—.

Der größte Teil dieses in einer Reihe von Monographien über Fette und Öle erschienenen und sehr sorgfältig ausgestatteten Buches ist den theoretischen und experimentellen Erkenntnissen über das Schmelzen und Wiederfestwerden (Kristallisation) der Fette gewidmet. Einleitend sind die wichtigsten physikalisch-chemischen Grundlagen zusammengefaßt. Daran schließt sich eine Besprechung der bedeutendsten Laboratoriumsmethoden. Der dritte Abschnitt ist den Schmelz- und Verfestigungsvorgängen bei reinen Verbindungen, der vierte Abschnitt denen bei Gemischen gewidmet. Ein weiterer Abschnitt befaßt sich mit der Löslichkeit fetter Substanzen in organischen Lösungsmitteln, welche sich nicht grundsätzlich vom Schmelzen einer Substanz unterscheidet. Der letzte Abschnitt behandelt die praktischen Anwendungen dieser Vorgänge, wie die Verbesserung der Konsistenz von Fetten und die fraktionierte Kristallisation von Fetten und Fettsäuren. CH. SCHWEIZER

Die biochemischen Grundlagen der Tierernährungslehre. Von K. SCHARRER. 162 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1950. Geheftet DM 14.—.

Bekanntlich hängt eine zufriedenstellende menschliche Ernährung sowohl von einer richtigen Ernährung der Pflanzen als auch der Tiere ab. Wichtig ist deshalb, daß wir auch über die chemischen und physiologischen Grundlagen der Tierernährung völlig im klaren sind. Im vorliegenden Buch werden zunächst die organischen Nährstoffe und ihr Stoffwechsel, dann die Enzyme und Vitamine und schließlich die anorganischen Stoffe und ihre Bedeutung für die tierische Ernährung besprochen. Daran schließt sich dann die Gesamtbewertung der Futtermittel nach den verschiedenen Methoden. CH. SCHWEIZER

Praktikum der Kolloidchemie. Von H. THIELE. 227 Seiten. Verlag Steinkopff, Frankfurt a. M. 1950. Geheftet DM 16.—, gebunden DM 18.—.

In dieser Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidwissenschaft beginnt jeder Abschnitt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, einem theoretischen Überblick. Die bisher etwas benachteiligten Emulsionen und Aerosole wurden etwas eingehender behandelt. Für Versuche über optische Anisotropie und chromatographische Adsorption wurden einfache Methoden aufgenommen. Die Eukolloide wurden etwas mehr in den Vordergrund gerückt und ihre mizellare Struktur an einigen Beispielen erläutert. Auf Versuche über Ultrazentrifugieren, Röntgenanalyse, Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie wurde verzichtet, da nur wenige Institute die dazu nötigen Geräte besitzen. Den angehenden Technikern dürften namentlich die Abschnitte über Ionenaustausch, Färberei und Gerben sowie Schäume und Flotation interessieren. Auf synthetische organische Kunststoffe, die eine Behandlung für sich verlangen, wurde nicht näher eingegangen. Dagegen werden zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete gebracht.

CH. SCHWEIZER

Quantitative Ultramicroanalysis. Von P. L. KIRK. 310 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1950. Gebunden $ 5.—.

Der Verfasser unterteilt die «Mikromethoden» unter Berücksichtigung der Substanzmenge in folgender Weise: Makromethode (100 mg), Semimikromethode (10–20 mg), Mikromethode (1 mg), Ultramikromethode (0,001 mg) und Submikrogramm-Methode (0,000 001—0,000 01 mg). Zur Vereinfachung der Schreibweise empfiehlt er die Symbole:

1 γ = 1 μg = 0,001 mg = 10^{-6} g = 1 Mikrogramm
1 λ = 1 μl = 0,001 ml = 10^{-6} l = 1 Mikroliter
1 ε = 1 μ-Äquivalent (engl.: «equiv.») = 0,001 m-Äquivalent = 10^{-6}-Äquivalent = 1 Mikroäquivalent

Im vorliegenden Buch wird die Technik der Ultramikromethoden (Gravimetrie, Titrimetrie, Colorimetrie, Spektroskopie, Gasometrie, Schmelzpunkt, Siedepunkt usw.) behandelt, und es wird die hiefür nötige Laboratoriumseinrichtung beschrieben. Das Werk, das sehr instruktiv illustriert ist, zeugt von großer Erfahrung auf dem Gebiet der Mikrochemie und ist nicht nur dem Analytiker, sondern auch dem Biologen zu empfehlen. H. MOHLER

Das Atom ... endlich verständlich. Von F. KAHN. 154 Seiten. Albert Müller Verlag, Rüschlikon 1949. Geheftet Fr. 11.70, gebunden Fr. 15.70.

Das Buch trägt den Untertitel «Die grundlegenden Tatsachen der Atomlehre für den Bürger der Atomzeit», so daß eine volkstümliche Darstellung der Atomphysik vorliegt, die beansprucht, «Baedeker durch die Welt des Atoms» zu sein. Ein solches Buch ist nicht einfach zu schreiben, und es überrascht daher nicht, daß dem Verfasser im Bestreben, in erster Linie verständlich zu sein, eine Reihe von Irrtümern unterlaufen sind, die den Physiker zwar nicht stören dürften, weil er sein Fachwissen nicht aus diesem «Baedeker» schöpfen wird. Für den Laien wäre es aber von Nutzen gewesen, wenn das Manuskript zu diesem Buch von einem Fachmann kritisch durchgesehen worden wäre, was um so bedauerlicher ist, als das Buch gute, geradezu originelle Ansätze enthält.

H. MOHLER

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. Band XVII. Herausgegeben von der Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Bearbeitet von W. HUSMANN. 226 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1949. Gebunden DM 20.—.

Die Jahrbücher sind Fortschrittsberichte für das Gesamtgebiet der Wasserfragen. Nach fünfjährigem Unterbruch ist nun der vorliegende 17. Band der Reihe erschienen. Er enthält einen Nachruf auf HERMANN BACH und WO. OLSZEWSKI außerdem zwanzig fachtechnische Artikel.

H. MOHLER

Metallkeramik. Von F. SKAUPY. 267 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1950. Gebunden DM 19.—.

Dieses Buch bietet einen guten Überblick über den Stand der Pulvermetallurgie. In der vorliegenden vierten, völlig umgearbeiteten und erweiterten Auflage wurden auch weitgehend ausländische Arbeiten berücksichtigt. Verarbeitet wurden, soweit die besonderen Umstände dies gestatteten, die bis in das Jahr 1949 hineinreichenden Fortschritte. Im ersten Abschnitt des allgemeinen Teils werden Herstellung und Eigenschaften der als Ausgangsprodukte dienenden Metallpulver, im zweiten Abschnitt Gewinnung und Eigenschaften der daraus erhaltenen Sintermetalle besprochen. Im speziellen Teil wird auf die verschiedenen Produkte eingegangen, wobei in einem letzten Kapitel bereits die neuen Sinterkörper besprochen werden, die aus zwei oder mehreren Bestandteilen, z. B. Metallen und Oxyden, aufgebaut sind. An das Namen- und Sachverzeichnis schließt sich ein kurzes Patentverzeichnis. Erfreulich ist die Feststellung, daß der Verlag nun wieder in der Lage zu sein scheint, seinen Veröffentlichungen eine gepflegte Ausstattung angedeihen lassen zu können.

CH. SCHWEIZER

Scientific and Technical Abbreviations, Signs and Symbols. Von O. T. ZIMMERMANN und I. LAVINE. Zweite Auflage. 541 Seiten. Verlag Industrial Research Service, Dover, New Hampshire 1949. Gebunden $ 9.—.

A German-English Dictionary for Chemists. Von A. M. PATTERSON. Dritte Auflage. 541 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1950. Gebunden $ 5.—.

Über Gaszentrifugen. Anreicherung der Xenon-, Krypton- und Selen-Isotope nach dem Zentrifugenverfahren. Von K. BEVERLE, W. GROTH, P. HARTECK und H. JENSEN, unter Mitarbeit von G. BEGGEROW, V. FALTINGS, E. NANN und KL. A. SUHR. 68 Seiten. Beiheft Nr. 59 «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik». Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1950. Broschiert DM 9.60.

Es wird über die theoretischen Grundlagen, die apparatebauliche Durchführung und einige experimentelle Ergebnisse des Trennverfahrens mit einer von den Autoren konstruierten Gaszentrifuge berichtet. Bei Stabilisierung des Rotorinhaltes durch Wasserstoffzusatz ergibt sich ein erhöhter Trenneffekt, der es erlaubt, verhältnismäßig große Mengen gasförmiger Isotope erheblich anzureichern. (Ein Auszug der Arbeit erschien in Chem.-Ing.-Techn. **21**, 331, 1949.)

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.63 ... *Oxydation von Phosphor mit Dampf.* L. B. HEIN et al., Ind. Eng. Chem. **42**, 1616—22 (1950). — Phosphorsäure wurde bisher entweder auf nassem Wege durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phosphate oder auf trockenem Wege durch Verbrennen von Phosphor in Luft erhalten. Bei der zuletzt genannten Reaktion entsteht eine beträchtliche Wärmemenge, die einen großen Bedarf an zusätzlichem Kühlwasser erfordert. Nimmt man aber die Oxydation des Phosphors unter geeigneten Bedingungen in Wasserdampf vor, so wird nicht nur weniger Reaktionswärme frei, sondern es bildet sich als billiges Nebenprodukt auch Wasserstoff:

$$P_4 + 16H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + 10H_2$$

Bei Verwendung eines Kupfer-Zirkon-Pyrophosphat-Katalysators wurde in einer Versuchsanlage eine 95prozentige wässerige Phosphorsäure erhalten, in welcher 99 % des Phosphors als H_3PO_4 und 1 % als H_3PO_3 gebunden war. C. S.

77 ... *Das Studium atomischer Prozesse mit der photographischen Platte.* H. K. HEITLER und D. T. KING, Experientia **6**, 281—90 (1950). — Für die Atomforschung werden photographische Platten verwendet, die ungefähr das Achtfache der gewöhnlichen Silberbromidmenge enthalten und oft einige hundertmal dicker sind. Elektrisch geladene Elementarteilchen, die durch diese Emulsion gehen, hinterlassen Spuren, die in der entwickelten Platte unter dem Mikroskop studiert werden können. C. S.

662.1/.5 ... *Technische Fortschritte der Munitionsindustrie während des Zweiten Weltkrieges, 1939—1945. I.* A. E. PEREVERZEV, Trudy Leningrad, Teknol. Inst. im Leningrad Soveta Nr. 12, 47—68 (1946); nach Chem. Abstr. **44**, 6626—7 (1950). — Während des Zweiten Weltkrieges sind keine wichtigen neuen Sprengstoffe bekanntgeworden. Die erzielten Verbesserungen beruhten namentlich auf der Anwendung neuer Gemische und einer verbesserten Ladetechnik. Weitaus an erster Stelle stand das Trinitrotoluol (TNT), das 40—50 % des gesamten Sprengstoffbedarfes deckte. Die wichtigsten anderen Sprengstoffe waren Pikrinsäure, Hexanitrodiphenylylamin und Dinitrophenol allein oder in Gemischen mit Ammoniumnitrat oder anderen Substanzen, ferner Pentaerythrittetranitrat (PETN), Trinitrocyclomethylenamin (Hexogen), Trinitromethylnitrosamin (Tetryl), Hexanitrophenylamin (Hexyl) und Nitroguanidin. Die erwähnten aliphatischen Sprengstoffe können erst in Geschossen, Minen usw. verwendet werden, seitdem man erkannt hat, daß man ihre Brisanz und Schlagempfindlichkeit durch Zusatz von Paraffin und anderer Substanzen herabsetzen kann. Die aromatischen Nitrokörper ergeben eine ganz besondere Explosionskraft, wenn sie mit Aluminium versetzt werden; der höchste Effekt kommt dann zustande, wenn die zugesetzte Aluminiummenge das Kohlendioxyd und die Wasserdämpfe vollkommen zu reduzieren vermag. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.71 ... *Beitrag zum kontinuierlichen Aufschluß von Bauxit.* R. WITTIG, Schweiz. Techn. Z. (STZ) **47**, Nr. 34, 540—6, und Nr. 35, 558—63 (1950). Es werden zwei Verfahren beschrieben zur Gewinnung von Tonerde durch kontinuierlichen Aufschluß von Bauxiten europäischer Herkunft, wobei durch weitgehende Wärmerückgewinnung im Vergleich zu diskontinuierlichen Verfahren bedeutende Energiemengen eingespart werden können. — Beim «Turmaufschlußverfahren» wird stückiger Bauxit unter Druck in hohen turmartigen Autoklaven mit auf 200 ° vorgewärmter Lauge extrahiert. Die zirkulierende Lauge ist praktisch frei von Schwebestoffen, was — neben anderen Umständen — wesentlich zur Verbesserung des Wärmehaushalts beiträgt. — Beim «Doppelstromverfahren» wird die Hauptmenge der reinen Lauge durch Wärmeaustausch erhitzt, während ein kleinerer Laugenanteil benützt wird, um den Bauxit in den Prozeß einzuführen. Die Schwierigkeit einer Förderung von Bauxit-Lauge-Gemischen durch Pumpen wird umgangen durch Anwendung eines dampfbeheizten Vorautoklaven. A. KOLLER

669.71 ... *Über die Aluminiumchlorid-Elektrolyse.* H. GROTHE, Erzmetall **3**, Nr. 7, 213—20 (1950). — Die bisher von verschiedenen Seiten immer wieder erfolglos versuchte $AlCl_3$-Elektrolyse wurde erneut aufgegriffen, nachdem es — in der Zeit um 1937 — im Laboratorium ohne übermäßige Schwierigkeiten gelungen war, aus einer Carnallitschmelze bei 500—550 ° Al-Mg-Legierungen mit 70 % Al-Gehalt abzuscheiden. Zunächst wurde in Voruntersuchungen der Dampfdruck $AlCl_3$-haltiger Salzschmelzen (z. B. mit NaCl, KCl, $MgCl_2$, LiCl) bestimmt und dabei festgestellt, daß KCl-NaCl-$AlCl_3$-Schmelzen innerhalb gewisser Mischungsgrenzen ($AlCl_3$-Gehalt weniger als 50 Mol%) selbst bei Temperaturen um 700 ° nur einen geringen Dampfdruck (beispielsweise etwa 15 Torr) ergeben und für eine Schmelzflußelektrolyse durchaus geeignet wären. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Schmelzen ist ebenfalls gut und liegt etwa zwischen 1,0 und 2,2 rezipr. Ohm, im Vergleich zu 1,7 bei Kryolith-Tonerde-Schmelzelektrolyt. Die früheren Schwierigkeiten wegen rascher Zerstörung der Graphitelektroden fallen dahin, denn es zeigte sich überraschend, daß die unterhalb 450 ° rasch zerfressenen Elektroden bei Temperaturen um 700 ° haltbar sind. Auch eine elektrolytische Raffination von Roh-Al unter Verwendung $AlCl_3$-haltiger Schmelzen erscheint möglich.

In einem größeren Abschnitt werden sodann die verschiedenen Möglichkeiten der Herstellung von wasserfreiem $AlCl_3$ aus Bauxit besprochen. Mit Rücksicht auf die Verwendung zur Al-Elektrolyse müßte die Fe-Abtrennung noch verfeinert werden.

Für eine großtechnische Durchführung der $AlCl_3$-Elektrolyse müßten zuvor noch verschiedene Punkte genauer abgeklärt werden, so vor allem die Frage nach geeigneten Baustoffen. A. KOLLER

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

677.1/.2 ... + 677.46 ... *Die Elektronenmikroskopie der Cellulose.* FREY-WYSSLING, Textil-Rdsch. **5**, 378 (1950). — Im Elektronenmikroskop beobachtet man bei Baumwolle und Ramie eine sogenannte Streuungstextur. Die Primärwände erscheinen als außerordentlich lockeres Gewebe. Die Fibrillen der Sekundärwände liegen parallel. Der Übergang zwischen Primär- und Sekundärwand ist verwachsen. Viscose zeigt grobe Stränge und Fibrillen, an denen seitlich Aufspließungen auftreten. Die Stränge sind grob, heterogen. C. S.

677.1/.2 ... *Yuccaanbau und Yuccafaser.* A. T. CZAJA, Melliand Textilber. **31**, 160 (1950); nach Textil-Rdsch. **5**, 382—3 (1950). — Die aus Nordamerika stammende, bei uns vereinzelt als Zierpflanze in Gärten zu findende Yucca findet gegenwärtig in Europa wieder neues Interesse als Faserpflanze. Bei einem Morgen Land kann man mit 500 kg fertiger Faser rechnen, doch gibt es Pflanzen mit weit höheren Erträgen. In Mitteleuropa ist die Pflanze winterhart und liefert auf leichterem Boden schon nach zwei bis drei Jahren Erträge. Yuccafaser ist zwar «Hartfaser», steht aber dem Hanf näher als dem Sisal. Ihre Reißfestigkeit nähert sich der des Hanfes und übertrifft die von Sisal (und auch der Jute). Chemisch aufgeschlossene Faser zeigt wenig Verholzung mehr, ist daher weicher als Sisal und andere. Sie eignet sich für Mehl- und Zuckersäcke, Teppiche, Wagenplanen, Taue, Bindegarn. C. S.

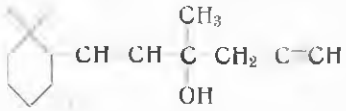
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.31 ... *Etude expérimentale d'un nouvel hémostatique: α-naphtylamine-4-sulfonate de sodium (Naphthionine S. N. S.).* H. DUBOIS-FERRIÈRE, Schweiz. med. Wschr. **80**, 861—6 (1950). — Des experiences sur l'animal et des recherches cliniques permettent de conclure à l'effet hémostatique évident de la Naphtionine, le α-naphtylamine-4-sulfonate de sodium dont la formule est la suivante :



Elle est aussi bien tolérée par voie intraveineuse que par voie intramusculaire et ne produit ni thrombose ni altération histologique décelable. L'élimination par les urines est bonne et rapide; elle est totale après la huitième heure. C. S.

615.32 ... *Synthese von Carotinoiden II. Totalsynthese des β-Carotins I.* P. KARRER und C. H. EUGSTER, Helv. Chim. Acta **33**, 1172—4 (1950). — Ausgehend von [1'1'5'-Trimethyl-c.-hexen-(5')]-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3)



konnte in einem fünfstufigen Arbeitsgang die Totalsynthese des β-Carotins (Provitamin A) erzielt werden. C. S.

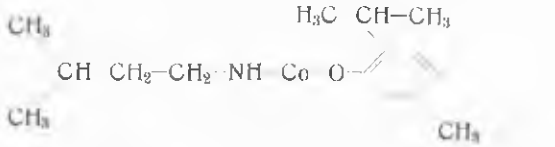
615.32 ... *Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Vitamin* B_{12}. F. GRÜN und R. MENASSÉ, Experientia **6**, 263—4 (1950). — Auf Grund von experimentellen Erfahrungen an anderen Kobaltverbindungen sowie auf Grund der Aussagen der Theorie dürfen wir allein schon aus der Tatsache, daß Vitamin B_{12} diamagnetisch ist, den Schluß ziehen, daß das Kobaltion im B_{12}-Molekül dreiwertig ist, daß es sechs oktaedrisch angeordnete Liganden besitzt und daß es in einem Durchdringungskomplex fest gebunden ist. Diese Feststellung wird durch die bisherigen chemischen Befunde völlig bestätigt. Die Aussage bezieht sich zunächst nur auf Vitamin B_{12} in Lösung. C. S.

615.36 ... *Über die Wirkungsdauer eines Heparindepotpräparates im Tierversuch.* J. WANNER und W. ZINGG, Experientia **6**, 299 (1950). — Bei Injektion des blutgerinnungshemmenden Heparins in Öl-Menstrum erzielte man eine Depotwirkung, welche ungefähr dreimal länger anhielt als bei Verwendung einer wässerigen Lösung. Bei Kaninchen konnte das Blut nahezu während eines Tages ungerinnbar gehalten werden. C. S.

615.37 ... *Terramycin, ein neues Antibiotikum.* E. Q. KING et al., J. Amer. Med. Ass. **113**, 1 (1950); nach Schweiz. med. Wschr. **80**, 922 (1950). — Das aus dem Pilz *Streptomyces rimosus* gewonnene Antibiotikum Terramycin wirkt oral und scheint gut verträglich zu sein. In Form seines salzsauren Salzes (Terramycin-Hydrochlorid) hat es sich im Laboratorium gegen grampositive und gramnegative Bakterien als wirksam erwiesen. Eine erste klinische Prüfung an 30 Patienten mit den verschiedensten Infektionen (Pneumonien, Harnweginfektionen, Keuchhusten, Salmonella-Bakteriämie, Lungenabszeß) hat ergeben, daß Terramycin eine nützliche Ergänzung der bisher bekannten Antibiotika darstellt. Vor allem waren die Resultate bei der Behandlung der Harnweginfektionen vielversprechend. C. S.

615.37 ... *Terramycin bei venerischen Krankheiten.* F. D. HENDRICKS et al., J. Amer. Med. Ass. **143**, 4 (1950); nach Schweiz. med. Wschr. **80**, 923 (1950). — Auch die Prüfung des Mittels bei venerischen Krankheiten zeitigte gute Erfolge. Es scheint, daß etwas stärkere Dosen angewendet werden müssen als mit Chloromycetin. C. S.

615.73 ... *Klinische Prüfung des Egressin.* A. SAUER und I. WEISSFLUG, Schweiz. med. Wschr. **80**, 737—8 (1950). — Im Egressin, dem N-Isoamylcarbaminsäure-3-methyl-6-isopropylphenylester von der Formel



wurde ein Oxyurenmittel gefunden, das spezifisch auf die Madenwürmer wirkt, für den Patienten aber ungiftig sein soll. C. S.

615.77 ... *Surcharge lipidique de l'organisme dans l'intoxication chronique du chien par le α-hexachlorocyclohexane.* M. J. DALLEMAGNE et al., Experientia **6**, 274 (1950). — En injectant à des chiens, par voie intramusculaire, 130 à 475 mg/kg de «hexa» en solution huileuse à 10 %, à raison de 10 à 30 mg/kg par injection, les animaux sont morts ou ont été sacrifiés 7 à 44 jours après le début des injections. L'examen histologique a révélé que tout l'organisme subit une surcharge ou une dégénérescence lipidique. C. S.

615.77 ... *Bakteriostatisch wirksame Trichloräthylidenketone.* J. DRUEY et al., Experientia **6**, 296—7 (1950). — Ganz besonders hohe wachstumshemmende Wirkung, vor allem gegen grampositive Keime, wurde bei Trichloräthylidenketonen von der Struktur

$$R—CO—CH=CH—CCl_3$$

gefunden, bei welchen die Äthylidenbindung sowohl durch die Ketogruppe als auch durch die Trichlormethylgruppe aktiviert ist. Gewisse Verbindungen, in denen R einen halogensubstituierten aromatischen Ring darstellt, sind bis zu einer Verdünnung von 1 : 4 Millionen (0,25 mg/l) gegen *Streptomyces haemolyticus* wirksam. Die bakterientötende Wirkung war der wachstumhemmenden in allen Fällen unterlegen. C. S.

615.9 ... *Verbindungen mit Chinonstruktur als Allergene und krebserregende Substanzen.* R. L. MAYER, Experientia **6**, 241—50 (1950). — Azofarbstoffe werden bekanntlich nicht

nur zum Färben von Textilien und kosmetischen Produkten, sondern auch von Lebensmitteln verwendet. Es ist deshalb wichtig zu wissen, daß gewisse Azofarbstoffe ebenso wie nahe verwandte aromatische Amine und Nitroverbindungen sowohl allergische Überempfindlichkeitsreaktionen (Dermatitis, Konjunktivitis, Urtikaria, Asthma) und spezifische Vergiftungen (Methämoglobinämie, Störungen des zentralen Nervensystems) als auch atypische Zellvermehrungen und Krebs («Anilinkrebs», «Buttergelbkrebs») erzeugen können. Die eigentlichen Erzeuger der allergischen und krebserzeugenden Reaktionen scheinen nicht die verwendeten Substanzen selbst zu sein, sondern Chinonkörper, welche aus Aminen und Azofarbstoffen im Stoffwechsel entstehen. C. S.

668.52 . . . *L'odeur de Coprosma foetidissima.* M. D. SUTHERLAND, New Zealand J. Sci. Technol. **29**, n° 2 (Sec. B), 94 (1947). — Présence dans l'huile essentielle (h. e.) des feuilles de *Coprosma foetidissima* de méthyl-mercaptan qui est probablement cause de l'odeur nauséabonde de la plante. P. ARDIZIO

668.52 . . . *Note sur l'huile essentielle de Backhousia anisata* VICKERY *et sur la présence d'anéthole.* H. H. G. MCKERN, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **83**, 44 (1949). — Les feuilles de *Backhousia anisata* VICKERY donnent, avec un rendement de 0,5 %, une h. e., contenant 60 % d'anéthole, susceptible de remplacer l'h. e. d'anis. P. ARDIZIO

668.52 . . . *Chromatographie de dérivés des terpènes. Ie partie. Esters colorés d'alcools terpéniques.* M. R. CRAW et M. D. SUTHERLAND, Univ. Queensland Papers, Dept. Chem., **1**, n° 31 (1948). — Etude de la chromatographie de mélanges d'esters p-phénylazobenzoïques ou 3-phénylazo-5-nitro-benzoïques de menthol, de bornéol et de thymol. P. ARDIZIO

668.52 . . . *Odeur de Opercularia aspera* (GOERTN). G. LAHEY et M. D. SUTHERLAND, Univ. Queensland Papers, Dept. Chem., **1**, n° 32 (1948). — L'*Opercularia aspera* renferme du méthyl-mercaptan. P. ARDIZIO

668.52 . . . *Chromatographie de dérivés des terpènes. IIe partie. Phénylazo-phényluréthannes d'alcools terpéniques.* J. B. DAVENPORT et M. D. SUTHERLAND, Univ. Queensland Papers, Dept. Chem., **1**, n° 39 (1950). — Les p-phénylazo-phényluréthannes de couleur orangé-jaune, aisément chromatographiables, des alcools suivants: methanol (F 120—121 °), éthanol (F 152—153 °), géraniol (F 116,5—117 °), citronellol (F 80—80,5 ° [F à corriger: 68—69 ° au lieu de 80—80,5 °, selon une communication privée de M. D. SUTHERLAND]), l-menthol (F 153,5—154 °), d,l-α-terpinéol (F 161—161,5 °), d-terpinène-4-ol (F 148,7—149,7 °), l-bornéol (F 153—153,5 °), cédrol (F 141,5—142,5 °), viridiflorol (F 146,5—148,0 °), mélalinol (F 157—158 °), thymol (F 162,5—163 °), et eugénol (F 147—148 °), ont été préparés. P. ARDIZIO

668.52 . . . *Densités et indices de réfraction des terpènes.* M. D. SUTHERLAND, Univ. Queensland Papers. Dept. Chem., **1**, n° 34 (1948). — Examen critique des densités et des indices de réfraction donnés dans la littérature pour 22 terpènes naturels. Hormis l'allo-ocimène, le limonène, l'α-phéllandrène, l'α-pinène, et le β-pinène, les terpènes examinés n'ont apparemment pas encore été obtenus à l'état de corps purs. P. ARDIZIO

668.52 . . . *Huiles essentielles de la flore du Queensland. XXIIIe partie. Nouvelle étude de l'huile essentielle de Melaleuca linariifolia.* J. B. DAVENPORT et al., Univ. Queensland Papers, Dept. Chem., **1**, n° 36 (1949). — L'h. e. d'une variété de *M. linariifolia* SM. caractérisée par la présence de 4 % de cinéol-1,8 contient en outre les produits suivants: α-thuyène, α-pinène, β-pinène, myrcène (?), α-terpinène, para-cymène, γ-terpinène, terpinolène, terpinène-4-ol, α-terpinéol, aromadendrène, cadinène, un nouvel alcool sesquiterpénique $C_{15}H_{26}O$ (mélalinol) et des traces de phénols. P. ARDIZIO

668.52 . . . *Huiles essentielles de la flore du Queensland, XXIVe partie. L'huile essentielles de Calythrix tetragona* LAB. *des monts Glasshouse.* T. G. H. JONES et al., Univ. Queensland Papers, Dept. Chem., **1**, n° 37 (1949). — Deux échantillons (mars et juillet), rendements 0,3 % et 0,39 %, ont montré des compositions très voisines (α-pinène, β-pinène [principal constituant], limonène, γ-terpinène, myrténal, α-terpinéol, citronellol, aromadendrène, mélalinol, une dicétone [?] $C_{12}H_{16}O_3$, un ester citronellique) différant donc de celle de l'h. e. de *Calythrix tetragona* LAB., var. «A», provenant de Denman, N. S. Wales. P. ARDIZIO

Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

678 . . . *Verwendung von Oxydationsmitteln bei der Vulkanisation von Kautschuk.* B. C. BARTON, Ind. Eng. Chem. **42**, 671—4 (1950). — Von den modernen Vulkanisationsbeschleunigern fand schließlich das Zinkoxyd allgemeine Verwendung. Die Reaktion ist sehr kompliziert, doch kann in vereinfachter Weise angenommen werden, daß die Kautschukkohlenwasserstoffe (KH) mit dem Schwefel zuerst ein Kautschukmercaptid (KSH) bilden:

$$KH + S_x \rightarrow KSH + S_{x-1}$$

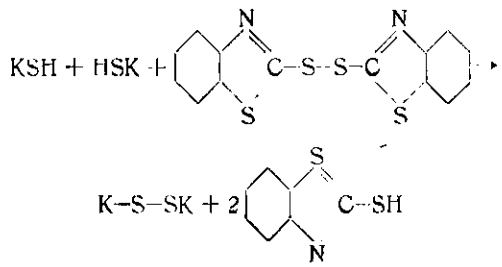
In Gegenwart von Zinkoxyd und Fettsäure entsteht dann Zinkmercaptid

$$2KSH + Zn^{++} \rightarrow KSZnSK + 2H^+$$

Dieses wird schließlich vom Schwefel unter Bildung von Disulfidbrücken und Zinksulfid oxydiert:

$$KSZnSK + S_x \rightarrow KSSK + ZnS + S_{x-1}$$

Wenn dieser Mechanismus zutreffend ist, so sollten an Stelle von Schwefel auch andere Oxydationsmittel in der zweiten Stufe der Oxydationsreaktion wirksam sein. Verschiedene milde Oxydationsmittel können in der Tat den Schwefel in der zweiten Oxydationsstufe ersetzen und dadurch gleichzeitig die Verwendung von Zinkoxyd überflüssig machen. Ein solcher Stoff ist 2,2'-Dibenzo-thiazyldisulfid, der Kautschuk nicht angreift, aber Mercaptide rasch oxydiert. Hydrogensulfid-Gruppen enthaltende Kautschuke (KSH) können mit Thiazyl-disulfid allein vulkanisiert werden:



Das nach diesem Verfahren erhaltene Vulkanisat soll sehr verbesserte physikalische Eigenschaften aufweisen. C. S.

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

663.5 . . . *Entwässern von Äthylalkohol durch fraktionierte Flüssigkeitsextraktion.* E. G. SCHEIBEL, Ind. Eng. Chem. **42**, 1497—508 (1950). — Gegenüber den bisherigen Methoden zur Gewinnung von wasserfreiem Alkohol erlaubt die fraktionierte Extraktion mit Lösungsmitteln be-

trächtliche Einsparungen. Wenn ein mit 1 oder 2 % eines aromatischen Kohlenwasserstoffes denaturierter, wasserfreier Alkohol erhalten werden soll, so behandelt man die vergorene Flüssigkeit am besten mit Glykol und o-Xylol oder irgendeinem anderen aromatischen Lösungsmittel. Wünscht man aber einen reinen absoluten Alkohol, so sind Glykol und Methyl-n-amyl-keton oder ein anderes Keton vom gleichen oder größeren Molekulargewicht vorzuziehen; in diesem Falle sind die Kosten etwas höher. C. S.

664.8/.9 ... *Über das Geliervermögen von Polygalacturonsäuremethylester.* H. DEUEL, G. HUBER und R. LEUENBERGER, Helv. Chim. Acta **33**, 1226—8 (1950). — Während die in Früchten als Pektine natürlich vorkommenden, nur teilweise mit Methanol veresterten Polygalacturonsäuren zur Gelbildung Wasser, Zucker und Säure benötigen, ist die Anwesenheit von Säure bei durch Einwirkung von Diazomethan auf Pektin erhaltener neutraler, vollständig veresterter Polygalacturonsäure nicht erforderlich. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Ausfuhrwerte der chemischen Industrie in den Monaten August und September 1950 zeigen folgendes Bild:

Warengruppe	*August 1950* Exportwerte in 1000 Franken	*September 1950*
a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfümerien . . .	22 287	24 617
b) Chemikalien*	8 548	7 724
c) Farbwaren	19 024	21 320
d) Technische Fette, Öle usw. .	1 294	1 607
Total	51 153	55 268
zum Vergleich 1949 . . .	45 664	46 334

* ohne Zollpositionen 1084—7

Am 16. August 1950 ist mit Finnland ein neues Abkommen über den gegenseitigen Warenverkehr unterzeichnet worden. Da in den vergangenen eineinhalb Jahren die Einfuhr aus diesem Land wesentlich stärker zurückgegangen war als der schweizerische Export, ergab sich auf Ende Juni 1950 ein Clearingfehlbetrag von rund 10 Mill. Fr. Weil im bilateral gebundenen Zahlungsverkehr eine ausgeglichene Bilanz angestrebt werden muß, ging es bei den jüngsten Verhandlungen vor allem darum, Mittel und Wege zur Abtragung des Clearingfehlbetrages und zur Belebung der finnischen Ausfuhr nach der Schweiz zu finden. Der Erweiterung des finnischen Lieferprogrammes waren aber deshalb verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt, weil Finnland, wegen Lieferverpflichtungen andern Ländern gegenüber, seine Cellulosesorten, die den bedeutendsten Teil seines Exportes darstellen, der Schweiz nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stellen kann. Das finnische Ausfuhrvolumen nach der Schweiz konnte deshalb lediglich auf 11 Mill. Fr. (gegenüber 20 Mill. Fr. im früheren Abkommen) festgesetzt werden, während für die schweizerischen Ausfuhrkontingente 9,6 Mill. Fr. (gegenüber rund 17 Mill. Fr. im früheren Abkommen) vorgesehen sind. Davon entfallen auf chemische und pharmazeutische Produkte 1,5 Mill. Fr. Durch die Spanne von 1,4 Mill. Fr. zwischen Einfuhr und Ausfuhr soll eine Abtragung des Clearingfehlbetrages ermöglicht werden.

Im Sommer 1950 weilte eine mexikanische Delegation in Europa, die mit zahlreichen Ländern, so auch mit der Schweiz, Wirtschaftsbesprechungen führte. Da sich der Warenverkehr mit Mexiko unter dem gegenwärtigen liberalen System im großen und ganzen zufriedenstellend abwickelt, bestand keine Veranlassung, die Handelsbeziehungen auf andere Grundlagen zu stellen. Dagegen wünschte die Schweiz mit Mexiko die Meistbegünstigung zu vereinbaren. Ferner war man schweizerischerseits bestrebt, für Waren, deren Einfuhr in Mexiko verboten ist, Minimalkontingente zu erreichen. Zu diesen Produkten gehören auch gewisse pharmazeutische Präparate, vor allem solche, die in Mexiko durch die nationalen Unternehmen ebenfalls hergestellt werden. Die Schweiz beantragte im weiteren auch noch die Herabsetzung einiger prohibitiver Zölle.

Der wesentliche Inhalt des am 2. September 1950 unterzeichneten Abkommens liegt nun in der gegenseitigen Einräumung der Meistbegünstigung. Dagegen war es nicht möglich, von Mexiko die gewünschten Einfuhrkontingente zu erlangen. Was die Zollreduktionsbegehren anbetrifft, so erklärte sich die mexikanische Delegation bereit, diese den zuständigen Behörden zu unterbreiten. Ein Entscheid in dieser Frage scheint bis heute aber noch nicht getroffen worden zu sein.

Der Export nach Iran hatte sich, insbesondere auch auf dem Gebiete der chemischen Produkte, in den letzten Monaten wegen der Eigenart des Zahlungsverkehrs mit diesem Lande sehr unerfreulich entwickelt. Nach der bestehenden Regelung ist der Gegenwert des aus Iran stammenden Mineralöls und seiner Produkte für Rechnung des Zahlungsverkehrs mit dem Sterlinggebiet und der Gegenwert der übrigen Produkte auf ein Iran-Konto einzuzahlen. Dem Export aus der Schweiz kamen aber bisher nur die Guthaben auf Iran-Konto zugute. Diese können von den iranischen Exporteuren den Importeuren zu einem sich frei bildenden Kurse verkauft werden. Da die Nachfrage nach Schweizerfranken sehr groß ist, war der Kurs in letzter Zeit oft wesentlich über der Parität, was sich für den Export schweizerischer Produkte sehr nachteilig auswirkte; dies um so mehr, als Iran für Konkurrenzprodukte aus Sterling- oder Dollarländern Pfund Sterlings oder Dollars zum Paritätskurs abgibt. Da mehr als drei Viertel des schweizerischen Importes aus Iran auf Mineralöle und Mineralölprodukte entfallen, der Gegenwert unserer Einfuhr somit zum größten Teil dem Zahlungsverkehr mit dem Sterlinggebiet zufließt, wünschte die Schweiz, daß ein Teil ihrer Exporte ebenfalls in Pfund Sterling bezahlt werden kann. Vor kurzem hat sich Großbritannien nun bereit erklärt, für 1950 bis zu 1 Mill. £ iranische Zahlungsaufträge zugunsten der Schweiz im Rahmen des britisch-schweizerischen Zahlungsabkommens auszuführen. Nach längeren Verhandlungen hat Iran seinerseits der von der Schweiz vorgeschlagenen Aufteilung dieser rund 12 Mill. Fr., von denen 2 Mill. Fr. auf chemische Erzeugnisse einschließlich Pharmazeutika fallen, zugestimmt, so daß die neue Regelung in Kraft gesetzt werden konnte. Dadurch werden nun neben den Exporten im Rahmen der iranischen Kontis, die durch die neue Abmachung nicht berührt werden, zusätzliche Transaktionen möglich.

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Am 10. August 1950 hat die Regierung der Vereinigten Staaten von Nordamerika den Bundesrat in einer Note vor die Alternative gestellt, entweder die sogenannte «escape clause» in den im Jahre 1936 abgeschlossenen Handelsvertrag aufzunehmen oder diesen als gekündigt zu betrachten. Die Schweiz hat hierauf in Washington, für den

Fall ihrer Zustimmung zur Aufnahme der «Ausweich-Klausel» in das Handelsabkommen, bei einer Anzahl von Exportartikeln (worunter sich auch Produkte der chemischen Industrie befinden), die in den USA mit ganz außerordentlich hohen Zöllen belastet sind, Zollkonzessionen verlangt. Die amerikanische Regierung hat jedoch diese Begehren abgelehnt mit dem Hinweis, daß sie über Zollfragen nur noch im Rahmen des «General Agreement on Tariffs and Trade» verhandle. Diesem Abkommen ist die Schweiz aber bekanntlich nicht beigetreten. Da der Bundesrat einen vertragslosen Zustand mit seinen schwerwiegenden Folgen — insbesondere Zollerhöhungen, Aufhebung der Meistbegünstigungsbehandlung — nicht herbeiführen wollte, hat er der Aufnahme der «Ausweich-Klausel» zugestimmt, trotzdem die amerikanische Regierung seinem Begehren um Aufnahme von Zollverhandlungen nicht entsprochen hat.

Die kommenden Wochen werden die für unseren Außenhandel verantwortlichen Organe vor neue Probleme und Aufgaben stellen, da der Beitritt der Schweiz zur Europäischen Zahlungsunion eine Anpassung verschiedener, mit westeuropäischen Staaten abgeschlossener Verträge an die veränderten Verhältnisse notwendig macht. So müssen insbesondere die Warenlisten zu den einzelnen Abkommen überprüft werden. Soweit die Produkte auf den Freilisten stehen, wird die Kontingentierung aufgehoben werden können. Andere Kontingente sind neu zu umschreiben, weil ein Teil der darunterfallenden Waren liberalisiert wird. Endlich wird es sich darum handeln, die dank der Zahlungsunion mögliche Erhöhung der Kontingente für nicht liberalisierte Waren zu diskutieren.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 262 279 (30. 4. 47). Farbstoff, Wolle rotstichig gelb färbend. Aus 2-Diazo-1-methoxy-4-tert. amylbenzol und 1-(2'-Chlor-5'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

HP 263 284 (24. 9. 47). Wollfarbstoff; sehr gut alkali- und waschechte gelbe Färbungen. Aus 4-Methoxy-3-diazobenzol-1-sulfonsäure-n-dodecylamid und 1-(2'-Chlor-5'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

HP 265 198 (31. 5. 46). Violetter Wollfarbstoff. Aus 2-Diazo-5-benzoylamino-4'-methyl-1,1'-diphenylsulfon und 2-Methylamino-8-oxynaphtalin-6-sulfonsäure.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

ZP 265 404—6 (28. 8. 45) **zum HP 251 389** (Chimia **2**, 239, 1948).

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

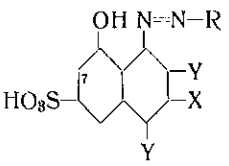
a) Primäre Dis- und Polyazofarbstoffe

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 264 299 (29. 12. 47). Trockenes Azopigmentgemisch zum Färben von Kautschuk und synthetischen Harzen. Aus 2 Mol 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon mit insgesamt 1 Mol tetrazotiertem o-Dianisidin und 3,3'-Dichlorbenzidin, wobei letzteres 5—20 Molprozent der tetrazotierten Amine ausmacht.

Sandoz AG., Basel:

HP 264 602 (17. 1. 47). Durch Vereinigen von Farbstoffen der Formel



X = H oder SO_3H, ein Y = H und das andere Y = $-N\langle^{R'}_{Acyl}$ (R' = H, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Acyl)

in der 7-Stellung und gegebenenfalls in kupplungsfähigen Stellen von R, mit Diazoverbindungen, und evtl. Verseifungen der Gruppe $-N\langle^{R'}_{Acyl}$ zu $-NHR'$.

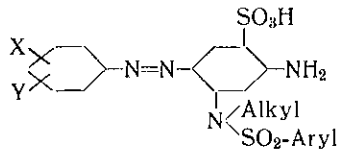
Für tierische, pflanzliche und synthetische Fasern, sowie Leder.

b) Sekundäre Dis- und Polyazofarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

HP 262 278 (20. 12. 46). Oxyacylamino-azofarbstoffe; auf der Faser mit Diazoverbindungen glatt kuppelnd. Die Erfindung beruht auf der Entdeckung, daß γ-Säure bzw. 2R-Säure bzw. M-Säure sich zweimal kuppeln lassen, wenn man nach der zuerst in saurem Medium erfolgten Kupplung die in 2- bzw. 4-Stellung stehende Aminogruppe acyliert.

HP 263 651 (17. 2. 48). Saure Disazofarbstoffe; auf Wolle und Seide violette, blaue und schwarze Töne. Aus diazotierten Aminoazofarbstoffen der Formel



worin X = O-Aryl, O-Aralkyl, $N\langle^{Alkyl\ (Aryl)}_{SO_2\text{-}Aryl}$ oder $SO_2N\langle^{Aryl\ (Aralkyl)}_{Alkyl}$ und Y = H, Alkyl oder Halogen bedeuten, und 2-Amino-8-oxynaphtalin-6-sulfonsäure bzw. deren N-Alkyl- oder N-Arylderivaten.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 263 285 (23. 12. 47). Tetrakisazofarbstoffe; auf natürlicher und regenerierter Cellulose grüne, sehr reine Töne; bei Nachbehandlung mit Formaldehyd oder diazotiertem p-Nitranilin Verbesserung der Wasser-, Wasch- und Seifenechtheit. Aufgebaut nach dem Schema

A ← B → C → D → E,

worin bedeuten: A eine in p-Stellung zur HO-Gruppe kuppelnde o-Oxybenzolcarbonsäure, B eine m- oder p-Monoaminobenzoylverbindung von p-Phenylendiaminen, C ein in p-Stellung zur Aminogruppe kuppelndes 2-Alkoxy-1-aminonaphtalin, D eine m- oder p-Aminobenzoylamino-oxynaphtalinsulfonsäure und E ein zweimal kupplungsfähiges 1,3-Dioxy-, -Diamino- oder -Oxyamino-benzol, das Ganze derart, daß der Farbstoff 3 oder 4 Sulfogruppen enthält.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 263 980 (10. 3. 47). Disazofarbstoff; auf Acetatseide und Nylon leuchtende, naß- und lichtechte rötliche Töne.

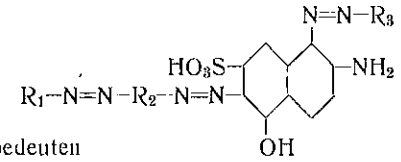
Durch Kuppeln von diazotiertem p-Aminophenyl-β-oxyäthyläther-schwefelsäureester mit 2,5-Dimethoxyanilin, Diazotierung der Aminoazoverbindung und Kuppeln mit o-Benzylphenol.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 263 529—33 (4. 3. 48) **zum HP 258 587** (Chimia **3**, 282, 1949). Trisazofarbstoffe.

ZP 263 534—8 (31. 1. 46) und **ZP 264 493** (20. 12. 46) **zum HP 259 444** (Chimia **3**, 282, 1949). Disazofarbstoffe.

HP 264 909 (19. 11. 47). Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin bedeuten

R_1 = HO_3S-Gruppen freier Benzolrest mit HO-und COOH-Gruppen in o-Stellung,

R_2 = HO_3S-Gruppen freier Benzolrest mit Azogruppen in p-Stellung, mit einer Alkoxy- oder Carboxy-alkoxygruppe,

R_3 = HO_3S-Gruppen freier Benzolrest mit einer Carboxyl- oder Carboxy-alkoxygruppe und einer Nitrogruppe.

Für Wolle, Seide und Leder, insbesondere aber zum Färben und Bedrucken von cellulosehaltigen Materialien. In Substanz, im Färbebade oder auf der Faser metallisierbar; dunkle, marineblaue Töne.

c) Harnstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 263 519—24 (11. 9. 46 und 19. 6. 47) **zum HP 257 720** (Chimia **3**, 282, 1949).

d) Stilbenfarbstoffe

J. R. Geigy AG., Basel:

ZP 265 414—20 (24. 11. 44) **zum HP 260 575** (Chimia **3**, 282, 1949).

3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

Sandoz AG., Basel:

ZP 262 167—72 (2. 7. 43) **zum HP 255 411** (Chimia **3**, 97 1949).

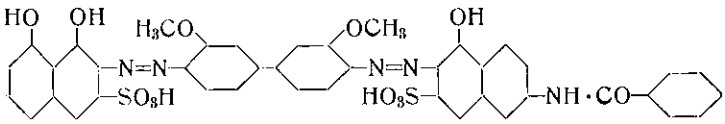
HP 262 277 (26. 1. 44). Disazofarbstoff; rote Töne, nachgekupfert wasch- und lichtecht werdend. Aus 1 Mol tetrazotiertem 1-Amino-4-(4'-amino)-benzoylaminobenzol, 1 Mol Salicylsäure und 1 Mol 2 Benzoylamino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 263 513—8 (21. 12. 46) **zum HP 257 112** (Chimia **3**, 283, 1949). Aus einer diazotierten 4-Amino-alkoxy-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure und dem asymmetrischen Harnstoff aus J-Säure und 4-Acetylamino-1-aminobenzol; nachkupferbar.

HP 263 650 (6. 8. 47). Kupferhaltiger Disazofarbstoff, reine grünstichig blaue Töne. Durch Behandeln des Disazofarbstoffes aus 4,4'-Tetrazo-3,3'-dimethoxydiphenyl, 1-oxynaphtalin-3,5,7-trisulfonsäure und 2-Oxy-3-naphtoesäure-o-anisidid mit Cu-abgebenden Mitteln, bis zur Abspaltung der im Diphenylrest befindlichen Methoxygruppen.

HP 263 981 (26. 6. 47). Kupferhaltiger Disazofarbstoff; naß- und lichtechte blaue Töne. Aus dem Farbstoff



und kupferabgebenden Mitteln, bis zur Aufspaltung der Methoxygruppen.

ZP 265 411—3 (10. 1. 47) **zum HP 260 307** (Chimia **3**, 283, 1949). Kupferbare Tetrakisazofarbstoffe.

HP 266 100 (28. 3. 44). Farbstoff aus tetrazotiertem 4,4'-Diamino-di-(diphenyl)-harnstoff-3,3'-disulfonsäure und 1-(4'-Oxy-3'-carboxy)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Nachgekupfert echte braungelbe Töne.

The Clayton Aniline Company Ltd., Manchester:

ZP 264 195—6 (13. 2. 47) **zum HP 260 083** (Chimia **3**, 284 1949). Aus tetrazotiertem 4,4'-Diamino-3,3-dimethoxydiphenyl und 2-Naphtolsulfonsäuren und Nachkuptern.

ZP 265 099—101 (16. 7. 46) **zum HP 260 857** (Chimia **3**, 284, 1949). Kupferhaltige Disazofarbstoffe.

J. R. Geigy AG., Basel:

ZP 266 557—60 (2. 8. 46) **zum HP 236 584.** Kupferbare Polyazofarbstoffe aus 4,4'-Tetrazo-3,3'-dimethoxy-diphenyl.

b) Für Wolle

Sandoz AG., Basel:

ZP 262 960—2 (29. 4. 47) **zum HP 257 113** (Chimia **3**, 284, 1949).

HP 263 652 (18. 2. 48). Monoazofarbstoffe. Nachchromiert vorzüglich licht- und naßechte volle braune Töne. Aus diazotierten 1-Oxy-2-amino-4-nitro-6-acylamino-benzolen und 1-Oxy-2-acylamino-4-alkyl- bzw. cycloalkyl- bzw. -arylbenzolen.

ZP 265 097—8 (13. 5. 47) **zum HP 196 653.** Aus einer diazotierten 1-Oxy-2-amino-4-nitro-benzol-6-sulfonsäure und einem 1-(2-Oxy-5-tert. amylphenyl)-carbamidsäureester.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 263 495—512 (22. 12. 42) **zum HP 257 111** (Chimia **3**, 284, 1949). Aus einem diazotierten Nitrophenol und einem 2-Oxy-6-methoxy-naphtalin oder einem Glycerin-mono-(6-oxy-2-naphtyl)-äther.

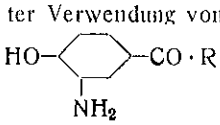
ZP 263 525—8 (2. 12. 43) **zum HP 258 297** (Chimia **3**, 284, 1949). Aus diazotierten 2-Amino-nitrophenol-sulfonsäuren, 2-Amino-6-methoxy-naphtalin und chromabgebenden Mitteln.

ZP 263 841—6 (27. 2. 46) **zum HP 259 822** (Chimia **3**, 284, 1949). Chromierungsfarbstoffe.

ZP 264 194 (4. 11. 43) **zum HP 257 111** (Chimia **3**, 284, 1949).

ZP 264 494 (24. 1. 47) **zum HP 259 822** (Chimia **3**, 284, 1949).

HP 264 908 (4. 7. 47). Nachchromierbare Farbstoffe, unter Verwendung von Diazokomponenten der Formel



worin R Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet.

ZP 266 022—6 (15. 7. 46) **zum HP 261 363** (Chimia **3**, 284. 1949).

HP 266 372 (11. 4. 47). Benzoylierung des Farbstoffes aus Diazo-2-naphtol-4-sulfonsäure → 2-Naphtol. Marineblaue Töne.

J. R. Geigy AG., Basel:

ZP 265 102—7 (19. 9. 47) **zum HP 261 126** (Chimia **3**, 284, 1949).

ZP 265 407—10 (21. 12. 44) **zum HP 260 305** (Chimia **3**, 284, 1949).

ZP 266 277—8 (21. 2. 44) **zum HP 241 414** (Chimia **2**, 237, 1948).

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington:

HP 265 845 (10. 7. 47). Metallhaltige Farbstoffe aus einem diazotierten o-Hydroxy-sulfo-arylamin und einer ein 6-Hydroxy-2(1)-pyridon-Radikal enthaltenden Verbindung. Echte Färbungen auf Wolle, Nylon und Seide.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

ZP 266 021 (24. 12. 47) **zum HP 260 860** (Chimia **3**, 281, 1949).

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

ZP 262 478 (13. 9. 46) **zum HP 255 968** (Chimia **3**, 98, 1949).

HP 263 286 (19. 6. 47). Durch Kondensation von 1-amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsaurem Kalium mit p-Benzoylmethyl-aminoanilin. Auf Wolle, Seide und Nylon echte blaue Töne.

ZP 263 539 (12. 11. 46) **zum HP 255 969** (Chimia **3**, 99, 1949).

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 263 982 (17. 3. 47). Herstellung von 1,4-Bis-(α,β-Diphenyläthylamino)-anthrachinondisulfonsäure, aus 1 Mol Leukochinizarin und 2 Mol α,β-Diphenyläthylamino-monosulfonsäure.

ZP 264 496—7 (21. 11. 47) **zum HP 258 590** (Chimia **3**, 305, 1949).

ZP 266 561 (4. 12. 46) **zum HP 254 810** (Chimia **3**, 99, 1949).

2. Farbstoffe für Acetatseide

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 263 653 (14. 1. 44). Durch Behandlung von 1-Amino-4-anilidoanthrachinon-2-oxyäthylthioäther mit Maleinsäureanhydrid, zwecks einseitiger Veresterung der HO-Gruppe.

ZP 265 730 (23. 4. 47) **zum HP 255 967** (Chimia **3**, 99, 1949). Aus 1-Amino-4-nitro-anthrachinon-2-aldehyd und Äthanolamin.

HP 265 846 (7. 8. 46). Acetylierung von 1-Amino-8-oxy-anthrachinon in der Aminogruppe. Lichtechte gelbe Töne auf Acetatseide.

3. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 264 300 (24. 12. 47). Aus 1,4-Diaminoanthrachinon und p-Methan-sulfonyl-benzoylchlorid. Auf Baumwolle echte leuchtende purpurrote Töne.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 264 817 (19. 10. 44) **zum HP 261 975** (Chimia **3**, 306, 1949). Durch Benzoylieren von 4-[(p-Amino)-cinnamoyl-amino]-anthrachinon-2,1(N)-1′,2′(N)-benzacridon.

ZP 265 731—6 (21. 12. 46) **zum HP 260 308** (Chimia **3**, 306, 1949). Aus einem funktionellen Derivat einer aromatischen Carbonsäure und einem Amino-anthrachinon-sulfonamid.

ZP 266 027—9 (19. 6. 45, 11. 7. 46 und 18. 11. 46) **zum HP 252 533** (Chimia **3**, 98, 1949).

ZP 266 562 (10. 12. 47) **zum HP 260 308** (Chimia **3**, 306, 1949).

b) Anthrimide und Carbazole

Sandoz AG., Basel:

HP 262 280 (29. 12. 47). Wolle, Seide, Nylon und Leder lichtecht gelb bis braun färbende Farbstoffe. Durch Sulfonieren von 1-Acylaminoanthrachinonen, welche in 5-Stellung den Rest eines von β-Naphtylamin verschiedenen zweikernigen aromatischen Amins tragen.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 263 847—58 (29. 3. 46) und **264 197—9** (19. 2. 47) **zum HP 257 722** (Chimia **3**, 306, 1949).

ZP 264 495 (17. 1. 47) **zum HP 256 236** (Chimia **3**, 306, 1949).

c) Andere Ringsysteme

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 263 654 (3. 7. 47). Durch Behandeln von Bis-(chlormethyl)-dibenzanthron mit Tetramethylthioharnstoff zwecks Ersatz der Chloratome durch Tetramethyl-isothiuroniumsalzgruppen. Auf Cellulose echte blaue Töne.

C. Andere Farbstoffe

1. Indigoide

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 264 302 (11. 3. 48). Herstellung von Tetrabromindigo. Durch Bromieren von Indigo in konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart einer Sauerstoffsäure mit nur einem Zentralatom und mit einem Molekulargewicht von mindestens 50 als Oxydationsmittel.

2. Naphtochinone

Sandoz AG., Basel:

ZP 263 540—55 (26. 4. 46) **zum HP 258 588** (Chimia **3**, 306, 1949).

HP 264 603 (30. 6. 47). Halogenierte Naphtochinonimine. Aus Halogen und den aus α,α-Dinitro-naphtalinen erhältlichen Reduktionsprodukten. Auf Acetatseide violette Töne.

ZP 265 737—43 (15. 7. 47) **zum HP 260 578** (Chimia **3**, 307, 1949).

ZP 266 279 (30. 1. 47) **zum HP 260 861** (Chimia **3**, 307, 1949).

3. Phtalocyanine

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 263 655 (7. 5. 47). Durch Kondensieren von 4,4′-Dicyanbenzophenon-3,3′-dicarbonsäure mit Harnstoff und einem kupferabgebenden Mittel. Verwendbar als Pigment für grüne Anstriche.

American Cyanamid Company, New York:

HP 264 301 (2. 7. 47). Aus einem aromatischen o-Dinitril und einem Cuprihalogenid, in wasserfreiem Medium und in Gegenwart von Ammoniak.

(Schluß folgt)

E. Meyer

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

CHIMIA

VOLUMEN 4 FASC. 12 1950 PAG. 275—298

Isotopenanreicherung durch Austauschreaktionen*

Von KLAUS CLUSIUS

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

1. Isotope Gleichgewichte und Nullpunktsenergie

1. Die Entwicklung der chemischen Austauschverfahren zur Anreicherung von Isotopen ist eine unmittelbare Folge der Entdeckung des schweren Wasserstoffs. Sobald dieses Element in größerer Menge zur Verfügung stand, stellten verschiedene Forscher fest, daß die chemischen Gleichgewichte beim schweren Wasserstoff etwas anders als beim leichten liegen. Diese Tatsache brachte eine enorme Ausweitung der experimentellen physikalisch-chemischen Möglichkeiten mit sich, sobald sie bis zur letzten Konsequenz verfolgt wurde.

Die Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden Wasserstoffisotope zeigen, wie tief die Gesetze der Quantenlehre auch in die Chemie eingreifen, in der sie nicht so offen zutage treten wie in der Atomphysik. Früher interessierten sich die reinen Chemiker für die Isotopie nur im Hinblick auf den atomtheoretischen Hintergrund dieser Erscheinung. Sie nahmen gestützt auf eine mehr als hundertjährige Erfahrung ohne weiteres an, daß die Untersuchung getrennter Isotope keine neuen chemischen Einsichten vermitteln kann. Diese Ansicht schien durchaus gut fundiert zu sein, da die Elektronenhüllen, durch die das chemische Verhalten bestimmt wird, bei zwei Isotopen identisch und diese selbst damit chemisch ununterscheidbar sein sollten. So erblickte man in der Isotopenchemie eine bloße Wiederholung längst bekannter chemischer Reaktionen, die wenig Verlockendes zu bieten vermochte. Diese Situation hat sich heute gründlich gewandelt und in Zukunft wird manche Versuchsmethodik unserer Laboratorien in dem Maße umgewandelt werden, wie getrennte Isotope erhältlich sind.

Zunächst müssen wir uns klarmachen, zu welchen Folgerungen die klassische Annahme der chemischen Identität beim leichten und schweren Wasserstoff führt. Es handle sich dabei um den einfachsten denkbaren Fall, nämlich:

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad (1)$$

Wir wollen die Komponenten dieses Gleichgewichts durch ein Gedankenexperiment aufbauen. Dazu nehmen wir einen Kasten, der gleich viel H- und D-Atome enthält. Greifen wir jetzt irgendein Atom heraus, so ist die Wahrscheinlichkeit ½, daß wir z. B. gerade ein H-Atom bekommen. Da die Zahl der Atome ungeheuer groß ist, bleibt die Wahrscheinlichkeit bei der Entnahme eines oder weniger Atome ungeändert, so daß wir beim zweiten Griff wieder mit der Wahrscheinlichkeit ½ ein H- oder ein D-Atom erhalten. Fügen wir dieses zu dem zuerst ergriffenen H-Atom hinzu, so entsteht mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ eine H_2-Molekel und mit derselben Wahrscheinlichkeit von ¼ eine HD-Molekel. Ergreifen wir jedoch zuerst ein D-Atom, so ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung einer D_2-Molekel ¼ und die zur Bildung einer DH-Molekel auch wieder ¼. Eine DH-Molekel ist aber mit einer HD-Molekel identisch. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von H_2 nnd D_2 je ¼, die zur Bildung von HD aber doppelt so groß: $\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$, da die Mischmolekel auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden kann.

Bildet man nach diesem Schema molekularen aus atomarem Wasserstoff, so sollte sich das entstehende Gemisch genau aus 25 % H_2, 50 % HD und 25 % D_2 zusammensetzen. Ein solches Verhalten, d. h. regellose statistische Verteilung der Atome in den Molekeln, wird beobachtet, wenn die Massenwirkungskonstante K für das Gleichgewicht der drei molekularen Wasserstoffsorten

$$\frac{[HD]^2}{[H_2]\,[D_2]} = K \qquad (2)$$

gerade den Wert 4 hat. Nach dieser Vorstellung muß K außerdem temperaturunabhängig sein. Wegen des Zusammenhangs der Gleichgewichtskonstanten mit der VAN'T HOFFschen Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{W_0}{RT^2} \qquad (3)$$

sollte unter diesen Umständen die Reaktion (1) ohne Wärmetönung ablaufen.

2. In Wirklichkeit tritt jedoch auf der rechten Seite von Gleichnng (1) eine geringe Wärmetönung von 155 cal auf. Daraus ergibt sich eine entsprechende Temperaturabhängigkeit von K, die in Abb. 1 angegeben ist. Mit sinkender Temperatur nimmt K immer kleinere Werte an, was nach Gleichung (2) bedeutet, daß dabei immer mehr HD verschwindet, daß also das Gleichgewicht (1) immer weiter nach der rechten Seite verschoben wird. Diese Verhält-

* Nach einem am 13. Mai 1948 vor der Basler Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag.

nisse sind im oberen Teil von Abb. 1 angegeben, der das Schrumpfen der HD-Fläche bei tiefen Temperaturen zeigt. Die klassische Wahrscheinlichkeitsbetrachtung, von der wir ausgegangen sind, erweist sich als ein Grenzfall und gilt offensichtlich um so besser, zu je höheren Temperaturen man geht.

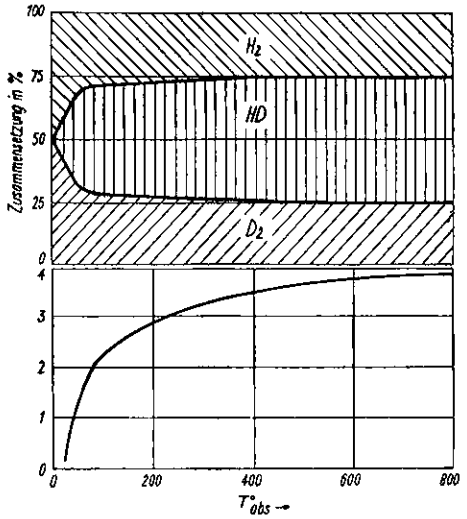


Abb. 1. Unten: Temperaturverlauf der Massenwirkungskonstanten K für das Gleichgewicht $2HD \leftrightharpoons H_2 + D_2 +$ 155 cal. Oben: Zusammensetzung eines aus 50 % leichtem und 50 % schwerem Wasserstoff bestehenden Gemisches im Gleichgewicht

Die Wärmetönung in Gleichung (1) hat ihren Ursprung in einem typischen Quanteneffekt, der «Nullpunktsenergie».[1] Diese eigentümliche Größe ist gewissermaßen eine Folge der HEISENBERGschen Ungenauigkeitsrelation, nach der sich Ort und Impuls eines Teilchens nicht mit beliebiger Schärfe festlegen lassen. Da nun die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Gases, wie des Wasserstoffs, quantisiert ist und in ganzzahlige Werte von $h\nu$ zerfällt, verlangt diese Vorstellung, daß ein gewisser Energiebetrag auch bei den tiefsten Temperaturen der Molekel verbleibt. Andernfalls wären Ort und Impnls der beiden Atome in der Molekel genau bestimmt, im Widerspruch zu der Ungenauigkeitsbeziehung. Diese Nullpunktsenergie beläuft sich bei den drei Wasserstoffmolekeln auf:

H_2: 6183,5 cal, HD: 5366,4 cal und D_2: 4394,5 cal.

Die Bilanz an Nullpunktsenergie in Gleichung (1) von linker und rechter Seite

$$2HD \leftrightharpoons H_2 + D_2 + 155 \text{ cal} \qquad (1a)$$
$$2 \cdot 5366{,}4 \text{ cal} = 6183{,}5 \text{ cal} + 4394{,}5 \text{ cal} + \text{Wärmetönung}$$

ist also nur gewahrt, wenn beim Übergang zweier Mischmolekeln in die Reinisotope noch eine Wärmetönung von 155 cal auftritt.

[1] Näheres über Nullpunktsenergie siehe im Sammelreferat K. CLUSIUS, Die Chemie, Angew. Chem. (Neue Folge) **56**, 241 (1943).

Dieser Befund darf dahin verallgemeinert werden, daß die Wärmetönung isotoper Austauschreaktionen stets in erster Linie durch die Differenz der Nullpunktsenergien der Reaktionsteilnehmer bestimmt wird. Aus den bandenspektroskopisch ermittelten Potentialkurven läßt sich die Nullpunktsenergie durch den Ausdruck

$$E_0 = N_l hc \left(\frac{\omega_e}{2} - \frac{x\omega_e}{4} \right) \qquad (4)$$

berechnen, wobei neben LOSCHMIDTscher Zahl N_l, dem PLANKschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c noch die Wellenzahl ω_e der Schwingungsbande und ihre Anharmonizitätskorrektur x auftreten. Glücklicherweise kann man die optischen Messungen in zahlreichen Fällen mit außerordentlicher Genauigkeit durchführen, was höchst notwendig ist, da sich die Wärmetönung der Austauschreaktion

$$W_p = 2E_{0,HD} - E_{0,H_2} - E_{0,D_2} \qquad (5)$$

als Differenz großer Zahlen ergibt. Im vorliegenden Beispiel macht die Wärmetönung nur 1½ % der auf jeder Seite auftretenden Nullpunktsenergien aus.

3. Von derartigen Gleichgewichten sind schon allein bei den Wasserstoffisotopen zahllose Beispiele denkbar. Nur ein kleiner Teil von ihnen ist gemessen und durchgerechnet worden. Aus der großen Menge der Möglichkeiten sei noch ein spezieller Typ herausgegriffen:

$$HD + HCl \leftrightharpoons H_2 + DCl + 367 \text{ cal} \qquad (6)$$
$$HD + HBr \leftrightharpoons H_2 + DBr + 254 \text{ cal} \qquad (7)$$

Der Verlauf der dazugehörigen Massenwirkungskonstanten und ihre Abweichung vom klassischen Wert 2 ist aus Abb. 2 ersichtlich[2]. In ihr ist zudem eine für die Isotopenforschung wichtige Größe eingetragen, der sogenannte Trennfaktor, der dnrch

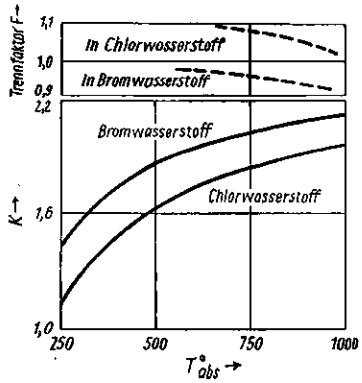


Abb. 2. Unten: Temperaturverlauf der Massenwirkungskonstanten K für das Gleichgewicht $HD + HHal \leftrightharpoons H_2 + DHal$. Oben: Verlauf des Trennfaktors

$$F = \frac{([D]/[H]) \text{ im Halogenwasserstoff}}{([D]/[H]) \text{ im Wasserstoff}}$$

[2] K. WIRTZ, Z. physik. Chem. (B) **31**, 309 (1936).

$$F = \frac{\left(\frac{[D]}{[H]}\right)_{\text{im Halogenwasserstoff}}}{\left(\frac{[D]}{[H]}\right)_{\text{im Wasserstoff}}} \qquad (8)$$

definiert ist und die Verteilung der Isotope in chemisch unterschiedlichen Molekelsorten beschreibt. Man erkennt, daß relativ mehr Deuterium im Chlorwasserstoff angetroffen wird, da hier $F > 1$ ist. Beim Bromwasserstoff ist das Umgekehrte der Fall, hier findet man das Deuterium bevorzugt im Wasserstoffgas, $F < 1$. Klassisch sollte F temperaturunabhängig sein und genau den Wert 1 besitzen.

Die Anstanschgleichgewichte (6) und (7) stellen bereits einen komplizierteren Typ als (1) dar. Vor allem können sie *in praxi* niemals allein auftreten. Denn gleichzeitig laufen etwa beim Chlorwasserstoff noch die Umsetzungen

$$2HD \leftrightharpoons H_2 + D_2 + 155 \text{ cal} \qquad (1\,a)$$

und

$$HD + DCl \leftrightharpoons D_2 + HCl - 212 \text{ cal} \qquad (9)$$

ab, deren Gleichgewichtskonstanten von den sich einstellenden Endkonzentrationen mitbefriedigt werden müssen. Die Gleichnngen sind miteinander gekoppelt, da sich Gleichung (1 *a*) dnrch Addition aus (6) und (9) ergibt. Daher gilt wegen

$$\frac{[HD]\,[HCl]}{[H_2]\,[DCl]} = K_6 \quad \text{und} \quad \frac{[HD]\,[DCl]}{[D_2]\,[HCl]} = K_9$$

auch

$$\frac{[HD]^2}{[H_2]\,[D_2]} = K = K_6 K_9.$$

In der «klassischen» Chemie muß man für (6) und (9) gleiche Massenwirkungskonstanten annehmen, so daß $K_6 = K_9$ wäre, woraus wegen $K = 4$ der obengenannte «klassische» Wert *2* für jede dieser Konstanten folgt.

4. Die Abweichung des Trennfaktors vom Wert 1 gibt einen ersten Anhaltspunkt dafür, daß derartige Gleichgewichte zu einer präparativen Verschiebung des natürlichen Häufigkeitsverhältnisses von Isotopen dienen können. Von größtem Interesse mußte diese Möglichkeit werdeu, falls ein merklicher Effekt auch bei schwereren Elementen vorhanden war. Hier zeigte sich die henristische Kraft der Theorie in vollem Glanz. Gestattete sie doch UREY, die Größe der Verschiebungen zunächst ohne Experimente abzuschätzen. Er fand, daß bei den Isotopen leichter Elemente, wie dem Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel usw., kleine, mit modernen Hilfsmitteln nachweisbare Effekte zu erwarten sind[3]. Diese Feststellung führte zu einem neuartigen Verfahren zur Anreicherung von Isotopen, bei dem die winzigen Unterschiede in der Lage chemischer Gleichgewichte zu großen, praktisch bedeutungsvollen Wirkungen verstärkt werden. Das Verfahren ist allerdings auf wenige Elemente beschränkt. Doch befinden sich darunter die eben genannten wichtigen Grundstoffe, die für die organisch-chemische nnd biologische Forschnng von zentraler Bedeutnng sind.

[3] H. C. UREY und L. GREIFF, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 321 (1935); s. a. später J. BIGELEISEN und M. GOEPPERT-MAYER, J. Chem. Physics **15**, 261 (1947).

2. Statistische Berechnung isotoper Gleichgewichte

1. Bevor wir auf die technische Durchfiihrung des Verfahrens eingehen, ist eine Ergänzung unserer theoretischen Vorbemerkungen am Platze. Dabei werden wir uns freilich mit der Angabe der notwendigen Gleichungen ohne Beweis begnügen. Die Gleichgewichtskonstante K einer Gas-Reaktion

$$a\,A + b\,B + \ldots\ldots \leftrightharpoons \ldots\ldots m\,M + n\,N \qquad (10)$$

$$K = \frac{f_A^a\, f_B^b}{f_M^m\, f_N^n} \qquad (11)$$

wird durch die Verteilungsfunktion

$$f = M^{3/2} T^{3/2} Q \frac{(2\pi)^{3/2} k^{3/2}}{h^3 N_l^{3/2}} \qquad (12)$$

bestimmt. Alle Buchstaben haben ihre gewöhnliche Bedeutung. Q bezeichnet die sogenannte Zustandssnmme

$$Q = \sum_{v,l} p_l\, e^{-\frac{E(J,v)}{kT}}, \qquad (13)$$

wobei p_l das Gewicht des einzelnen Znstands und $E\ (J,\ v)$ die in der Rotation und Schwingung der Molekel gespeicherten Energien sind. Benutzt man für höhere Temperatnren, bei denen allein chemische Gleichgewichte sich einstellen, die von MULHOLLAND angegebenen Näherungen, so wird die Zustandssumme für zweiatomige Molekeln:

$$Q = \frac{8\pi^2 JkT\; e^{-\frac{\Theta}{2T} + \frac{h^2}{32\pi^2 JkT}}}{\sigma\, h^2 \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)} \qquad (13\,a)$$

und für mehratomige, nichtlineare Molekeln

$$Q = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 J_1 J_2 J_3)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3} \prod_i \frac{e^{-\frac{\Theta_i}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}}} \qquad (13\,b)$$

Hier bedeuten J das Trägheitsmoment der zweiatomigen und J_1, J_2, J_3 die drei Hauptträgheitsmomente der mehratomigen Molekel. Die Θ_i-Werte stellen die charakteristischen Temperaturen $hc\omega_i/k$ der Schwingungsfrequenzen mit den Wellenzahlen ω_i dar und σ ist die Symmetriezahl der Molekel. Sie berücksichtigt die Zahl der räumlichen Lagen bei Drehoperationen, die für die Molekel identische Situationen herbeiführen; so ist z. B. $\sigma = 1$ für HD, $\sigma = 2$ für H_2, $\sigma = 12$ für $^{13}CH_4$ usw.

Bei diesen Gleichungen steckt die Nullpunktsenergie, die wir uns oben veranschaulicht hatten, in den Termen mit den Θ_i-Werten, durch deren Größe sie letzten Endes bedingt wird.

Tab. 1. Isotope Austauschreaktionen[3]

	Trennfaktor	Bemerkungen für die praktische Verwendung bei Zimmertemperatur
$S^{18}O_2 + 2H_2{}^{16}O_{fl} \rightleftharpoons S^{16}O_2 + 2H_2{}^{18}O_{fl}$	theor. 1,014	Experimentell nicht genau untersucht
$C^{18}O_2 + 2H_2{}^{16}O_{fl} \rightleftharpoons C^{16}O_2 + 2H_2{}^{18}O_{fl}$	„ 1,039	Nicht untersucht, müßte mit Kohlensäure-anhydrase katalysiert werden
$C^{18}O + H_2{}^{16}O_{fl} \rightleftharpoons C^{16}O + H_2{}^{18}O_{fl}$	„ 1,028	Katalyse wohl durch Kupfersalze möglich
$^{18}O_2 + 2H_2{}^{16}O_{fl} \rightleftharpoons {}^{16}O_2 + 2H_2{}^{18}O_{fl}$	„ 1,006	Katalyse vielleicht durch Platin möglich; sollte dann in Kombination mit Elektrolyse verwendbar sein
$2C^{18}O + {}^{16}O_2 \rightleftharpoons 2C^{16}O + {}^{18}O_2$	„ 1,022	Kein Katalysator ohne Nebenreaktionen bekannt
$^{12}CO + {}^{13}CO_2 \rightleftharpoons {}^{13}CO + {}^{12}CO_2$	„ 1,086	Kein Katalysator bekannt; Störungen durch C-Abscheidung?
$^{15}N_2 + 2{}^{14}NO \rightleftharpoons {}^{14}N_2 + 2{}^{15}NO$	„ 1,015	Kein Katalysator bekannt
$^{14}NH_3 + {}^{15}NH_{4fl}^{+} \rightleftharpoons {}^{15}NH_3 + {}^{14}NH_{4fl}^{+}$	beob. 1,023	Ausgezeichnet geeignet zur Anreicherung von ^{15}N in konzentrierten Ammonsalzlösungen[4]
$HC^{14}N + C^{15}N_{fl}^{-} \rightleftharpoons HC^{15}N + C^{14}N_{fl}^{-}$	beob. 1,003	Keine Anwendung, da NH_3-Austausch bequemer
$H^{12}CN + {}^{13}CN_{fl}^{-} \rightleftharpoons H^{13}CN + {}^{12}CN_{fl}^{-}$	beob. 0,987 anstatt 0,974 berechnet	Geeignet zur Gewinnung von ^{13}C aus Blausäure und Natriumcyanidlösungen[5]
$^{32}SO_2 + H^{34}SO_{3fl}^{-} \rightleftharpoons {}^{34}SO_2 + H^{32}SO_{3fl}^{-}$	beob. 1,012	Gut geeignet zur Gewinnung von ^{34}S aus Schwefeldioxyd und Natriumsulfitlösung[6]
$H_2 + HDO \rightleftharpoons HD + H_2O$ bei 353°: ber. 2,771 / bei 473°: ber. 1,981	beob. 2,794 / beob. 1,980	Wichtig zur D_2O-Gewinnung; katalysierbar durch Platin oder Nickel[7]

Benutzt man das angegebene Gleichungssystem und den Ausdruck (8) für den Trennfaktor, so darf man gewöhnlich voraussetzen, daß innerhalb einer chemischen Verbindung, z. B. Na_2CO_3, zwei betrachtete Isotope ^{16}O und ^{18}O statistisch verteilt sind. Ist also der Molenbruch γ an ^{18}O vorhanden, so ist $1 - \gamma$ der Molenbruch von ^{16}O und die Konzentration im Carbonation ist nach $(\gamma + [1 - \gamma])^3$ durch die Proportionen

$$C^{18}O_3 : C^{18}O_2{}^{16}O : C^{18}O{}^{16}O_2 : C^{16}O_3$$
$$\gamma^3 : 3\gamma^2(1-\gamma) : 3\gamma(1-\gamma)^2 : (1-\gamma)^3$$

gegeben. Diese Annahme ist zur Beurteilung von Anreicherungsverhältnissen eine gute Näherung.

In vielen Fällen läßt sich auf dem skizzierten Wege das Isotopengleichgewicht für gasförmige Systeme berechnen. Eine Auswahl bietet Tab. 1, in die außerdem noch praktisch erprobte Reaktionen aufgenommen sind. Zieht man auch flüssige Systeme heran, so kommt nicht viel mehr als eine Abschätzung heraus, da sich die Verzerrungen der Eigenfrequenzen durch Solvatationskräfte und die «effektiven» Massen der Molekeln nicht von vornherein exakt angeben lassen. Dieser Umstand engt den Wert der theoretischen Vorhersage für das Austauschverfahren, bei dem aus sekundären Gründen vorzugsweise Gleichgewichte zwischen gasförmigen und flüssigen Reaktionsteilnehmern benutzt werden, etwas ein.

3. Technische Gesichtspunkte für das Austauschverfahren

1. Über die Brauchbarkeit eines bestimmten Gleichgewichts entscheidet also letzten Endes das Experiment. Dies ist noch aus einem weiteren Grund der Fall. Die eleganteste Reaktion und der größte Trennfaktor sind bedeutungslos, wenn sich das

[4] ^{15}N-Anreicherung: H. C. Urey, J. R. Huffmann, H. C. Thode und M. Fox, J. Chem. Physics **5**, 856 (1937); H. G. Thode und H. C. Urey, J. Chem. Physics **7**, 34 (1939); K. Clusius und E. W. Becker, Z. physik. Chem. **193**, 64 (1943); E. W. Becker und H. Baumgärtel, Z. Naturf. **1**, 514 (1946).

[5] ^{13}C-Anreicherung: C. A. Hutchinson, D. W. Stewart und H. C. Urey, J. Chem. Physics **8**, 532 (1940).

[6] ^{34}S-Anreicherung im offenen System: D. W. Stewart und K. Cohen, J. Chem. Physics **8**, 904 (1940); im geschlossenen System: K. Clusius und H. Haimerl, Z. Naturf. **3 a**, 611 (1948).

[7] H. E. Suess, Z. Naturf. **4 a**, 328 (1948).

Gleichgewicht zu langsam einstellt. Die Geschwindigkeitsfunktion ist ein Charakteristikum der speziell gewählten Reaktion und der Arbeitstemperatur. Prinzipiell ist es ungünstig, daß der Einfluß der Nullpunktsenergie auf die Abweichung des Trennfaktors vom klassischen Wert 1 gerade bei tiefer Temperatur am meisten hervortritt, bei der andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein viel geringer ist als bei hoher. Man wird also manche an sich günstigen Gleichgewichte wegen mangelnder Reaktionsgeschwindigkeit gar nicht oder doch nur unvollständig ausnutzen können. So wurden anfänglich große Hoffnungen auf die technisch bequem beherrschbare Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Bicarbonation gesetzt. Doch kommen gerade diese Gleichgewichte in großem Maßstabe praktisch nicht in Frage, da die Anhydratisierung der Kohlensäure in wässeriger Lösung nur bei Gegenwart eines Enzyms, der Kohlensäureanhydrase, genügend schnell verläuft. Diesen Fehler zeigt die Reaktion von gasförmiger Blausäure mit Cyanion nicht. Man benutzt sie daher zur Anreicherung des wichtigen Isotops ^{13}C, obwohl die Durchführung des Verfahrens begreiflicherweise unbequem und lästig ist, und obwohl es sich wegen störender Polymerisationen nicht streng kontinuierlich durchführen läßt. Überhaupt sind alle Nebenreaktionen schädlich, da sie fast immer einen unwiederbringlichen Verlust an dem gewünschen Isotop bedeuten. Dies gilt auch für den Austausch von Schwefeldioxyd mit Bisulfition, bei dem sekundär langsam Polythionate entstehen, aus denen sich beim Ansäuern Schwefel abscheidet. Ideal verhält sich dagegen der Austausch von Ammoniakgas mit Ammoniumion; hier sind keine Seitenreaktionen bemerklich.

Alles in allem betrachtet, muß es geradezu als ein wunderbar glücklicher Umstand bezeichnet werdeu, daß von der Fülle der denkbaren Reaktionen einige wenige übrigbleiben, die bei Zimmertemperatur die verschiedenen Voraussetzungen zur Durchführung des chemischen Trennverfahrens in sich vereinigen. Dabei handelt es sich fast ausschließlich um Gleichgewichte von Gasen mit den aus ihnen entstehenden Ionen. Schwerer Stickstoff und Schwefel werden im Kondensat, schwerer Kohlenstoff wird dagegen in der Gasphase angereichert. WALDMANN[8] hat gezeigt, daß das erstere der Fall ist, wenn bei der Bildung der Ionen (NH_4^+ aus NH_3 bzw. HSO_3^- aus SO_2) zusätzliche Schwingungsfreiheitsgrade auftreten; dies trifft immer zu, wenn das Ion mehr Atome enthält als das Gas. Im Fall der Verringerung der Zahl der Freiheitsgrade (CN^- bildet sich aus gasförmiger HCN) stehen dem schweren Isotop beide Möglichkeiten offeu; ^{13}C wird im Gas, ^{15}N dagegen im Kondensat angereichert.

[8] L. WALDMANN, Naturwiss. **31**, Heft 16/18 (1943).

2. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist die Gleichgewichtsverschiebung beim einzelnen Austauschschritt sehr gering. Schüttelt man eine große Menge Ammoniakgas mit wenigen Kubikzentimetern seiner gesättigten Lösung, so wird in der Flüssigkeit das anfängliche Verhältnis von ^{14}N zu ^{15}N um den Trennfaktor 1,006, d. h. von 262,2 auf 260,4 verschoben.

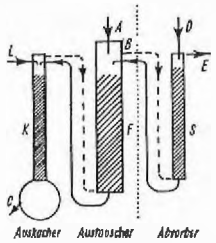


Abb. 3. Schematisches Strömungsbild bei der Isotopentrennung nach dem chemischen Austauschverfahren. Ausgezogene Linien beziehen sich auf Flüssigkeiten, gestrichelte auf Gase. Arbeitet man nur mit der links von der vertikalen Punktlinie gelegenen Anordnung, so hat man das «offene», von UREY benutzte System vor sich. Zieht man auch den rechten Absorberteil mit heran, so entsteht das «geschlossene», chemikalienspareude System

Diese geringe Anreicherung des schweren Isotops im Kondensat ist für praktische Zwecke bedeutungslos. UREY verstärkte jedoch die winzige Konzentrationsverschiebung durch automatische Wiederholung des Austauschvorganges nach der in Abb. 3 schematisch dargestellten Arbeitsweise. Über einen Füllkörperturm F rieselt konzentrierte Ammoniumnitratlösung herab, während ihr Ammoniakgas entgegenströmt. Am Fuße der Säule wird die Flüssigkeit aufgefangen und mit überschüssiger Natronlauge L auf einen Auskocher K gepumpt, in dem der Ammoniak quantitativ ausgetrieben wird, um durch die Rieselsäule F wieder der Lösung entgegenzuströmeu. Damit wird zweierlei erreicht. Einmal ist bei Verwendung konzentrierter Ammoniumsalzlösungen der Trennfaktor erfahrungsgemäß größer[9]. Bezeichnet m den Molenbruch an freien Ammoniak zu Gesamtammoniak

$$m = \frac{[NH_3]}{[NH_3] + [NH_4NO_3]} \qquad (14)$$

in der Lösung, so ist nämlich

$$F = -0{,}029\, m + 1{,}034. \qquad (15)$$

Da Größe und Kosten der Anlage dem Ausdrnck $(F-1)^2$ umgekehrt proportional sind, wird man stets möglichst große Trennfaktoren anstreben. Im vorliegenden Falle bekommt F etwa den Wert 1,023, so daß eine Vervierfachung in der Wirkung des Einzelschritts gegenüber wässerigen Ammoniaklösungen erzielt wird. Beträgt am Fuße der Säule im Anfangsstadium das Verhältnis von leichtem zu schwerem Stickstoff

[9] J. KIRSCHENBAUM, J. S. SMITH, TH. CROWELL, J. GRAFF und R. MCKEE, J. Chem. Physics **15**, 440 (1947).

im Gas 262,2 so ist es in der Salzlösung 256,3. Flüssigkeit dieser Zusammensetzung gelangt nun auf den Zersetzer und wird dort in Ammoniakgas, das aus der Lösung ausgetrieben wird, verwandelt. Darauf wandert erneut schwerer Stickstoff aus dem Gas ins Kondensat, in dem das Mengenverhältnis jetzt auf 250,5 sinkt, daraus wird wieder Ammoniak gebildet usf. Durch den Betrieb der Anlage verkleinert sich also am Fuß der Rieselsäule das Verhältnis $^{14}N : {}^{15}N$ laufend, d. h. schwerer Stickstoff wird angereichert.

Die Länge der Austauschsäule l, längs deren sich die Konzentration gerade um den Wert des Trennfaktors verschiebt, entspricht dem Begriff eines idealen Bodens bei der Stofftrennung durch Destillation in einer Rektifikationssäule. Ist γ_s der Molenbruch des schweren und γ_l der des leichten Isotops, wobei $\gamma_s + \gamma_l = 1$, so wird die gesamte Konzentrationsverschiebung längs einer Füllkörpersäule von der Länge Z durch den Ausdruck

$$\frac{\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l}\right)_{\text{oben}}}{\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l}\right)_{\text{unten}}} = F^{Z/l} \qquad (16)$$

gegeben. Selbst wenn F kleine Werte aufweist, können in einer genügend langen Säule erhebliche Konzentrationsunterschiede an den Enden aufgebaut werden, wie Abb. 4 veranschaulicht. In ihr ist für

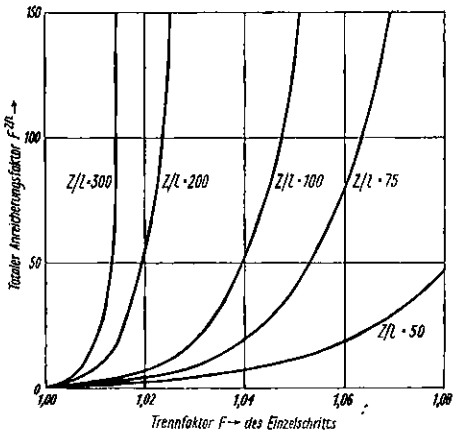


Abb. 4. Abhängigkeit des totalen Anreicherungsfaktors $F^{Z/l}$ vom Trennfaktor F für verschiedene ideale Bodenzahlen Z/l einer Trennanlage

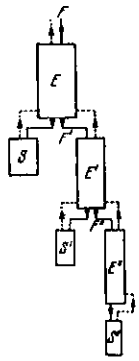


Abb. 5. Schema einer Trennkaskade (nach THODE und UREY)

verschiedene Werte von Z/l der «totale Trennfaktor» $F^{Z/l}$ einer Trennsäule als Funktion von F aufgetragen. So bedeutet ein totaler Trennfaktor von 150 für den Stickstoff, daß das Verhältnis von ^{14}N zu ^{15}N vom natürlichen Wert 262 auf 1,75 herabgesetzt ist, was einer ^{15}N-Konzentration von $\frac{1 \cdot 100\%}{1+1,75} = 36,4\ \%$ entspricht. Dazu sind nach (16) bei einem F-Wert von 1,023 über 200 ideale Böden notwendig. Man erkennt auf Abb. 4, wie rasch die Anreicherung mit sinkendem F-Wert abnimmt, und daß ein kleiner F-Wert nur durch eine große Bodenzahl, d. h. große Bauhöhe der Apparate, kompensiert werden kann. Diese Überlegung ist übrigens nicht allein für den chemischen Austausch, sondern sinngemäß für alle anderen Isotopen-Trennverfahren gültig.

Es ist nicht notwendig, der Austauschsäule überall den gleichen Querschnitt zu geben. Man wird vielmehr vorteilhaft eine Kaskade nach dem Schema Abb. 5 benutzen, wobei man das angereicherte Material teilweise einer kleineren Trennsäule zuführt und dort höher konzentriert, worauf es wieder teilweise in eine dritte Säule gelangt, usf. Aus praktischen Gründen treibt man eine solche Staffelung allerdings nicht allzu weit.

3. Die Ausbeute an schwerem Stickstoff hängt von der Größe des Trennfaktors am Kopfe der Anlage ab. Ist die Gleichgewichtskonstante $K = 1,023$, so werden vom eingeförderten schweren Stickstoff 2,3 % in der Apparatur zurückbehalten. Da die natürliche Häufigkeit von ^{15}N 0,38 % beträgt, verbleiben nur 0,0087 % des eingeführten Ammoniaks bevorzugt in der Anlage. Dabei dürfen keine Verluste am Auskocherende eintreten, sonst ist die Ausbeute noch schlechter. Dieser Umstand erklärt den außerordentlichen Chemikalienbedarf chemischer Austauschanlagen. Da es sich teilweise um wertvolle Materialien, wie Ammoniumnitrat, Natriumsulfit und Natriumcyanid, handelt, deren Gehalt an schweren Isotopen nur in der Größenordnung von 1 % ausgenutzt wird, liegt es nahe, durch geeignete Abänderungen die geschilderte Arbeitsweise zu verbilligen. Dies kann bei der Herstellung von schwerem Stickstoff z. B. dadurch geschehen, daß der aus dem Austauscher entweichende Ammoniak in einen Absorber S tritt (siehe nochmals Abb. 3) und dort durch Säure von D her neutralisiert wird, worauf man die gebildete Salzlösuug wieder in den Austauscher zurückpumpt. Auskocher und Absorber, die sich am Fuß bzw. am Kopf der Austauschsäule anschließen, bilden für Ammoniak unpassierbare Schleusen, so daß das vorher «offene» System in ein «geschlossenes» verwandelt ist, in dem der Ammoniak einen Kreislauf vollführt. Zum Unterhalt der chemischen Vorgänge ist die Zufuhr von Natronlauge im Auskocher und Schwefelsäure im Absorber ausreichend, wodurch die Materialkosten um etwa eine Zehnerpotenz gesenkt werden. Um einen endlichen Transport an schwerem Stickstoff aufrechtzuerhalten, genügt es, an passender Stelle eine gewisse Ammoniumsalzmenge zuzuführen, die nur einen Bruchteil des im Kreislauf befindlichen Ammoniakäquivalents zu betragen braucht. Aus dem Absorber geht dann die entsprechende, an schwerem Stickstoff weitgehend abgereicherte Ammoniakmenge bei E ins Freie. Analoge Abänderungen lassen sich bei der Gewinnung von ^{13}C und von ^{34}S treffen.

4. Praktische Durchführung des Verfahrens

1. Laboratoriumsmäßig betriebene Austauschanlagen wurden von UREY und seinen Mitarbeitern zuerst in Amerika errichtet. Kleinere Anlagen kamen später auch in Deutschland in Betrieb. Die praktische Durchführung des Verfahrens ist nicht einfach und stellt verfahrenstechnische Regleraufgaben ersten Ranges. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Notwendigkeit, genau vorgeschriebene Flüssigkeitsmengen wochenlang, ja monatelang Tag und Nacht gleichmäßig zu fördern und bei etwaigen Betriebsstörungen durch Stromausfall, Bruch von Rohrleitungen u. dgl. die Anlage automatisch stillzulegen, so daß kein Verlust an angereichertem Material entsteht.

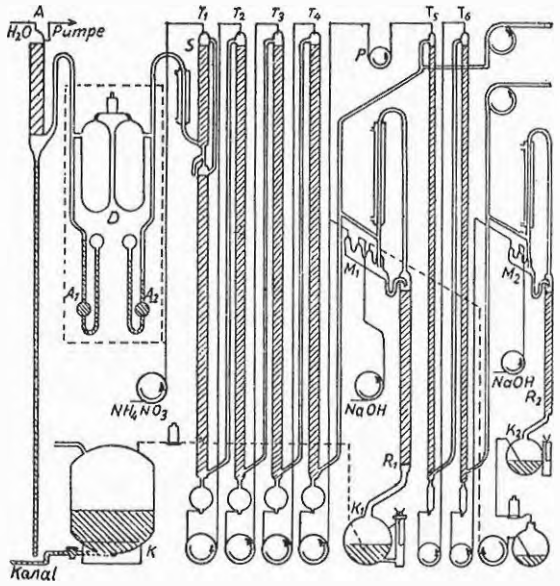


Abb. 6. Zweistufige «offene» Anlage zur ^{15}N-Anreicherung mit dem Austauschgleichgewicht $^{14}NH_3 + {}^{15}NH_4NO_3 \leftrightharpoons {}^{15}NH_3 + {}^{14}NH_4NO_3$ (nach BECKER und BAUMGÄRTEL)

Das Schema einer zweistufigen Anlage zur Anreicherung von schwerem Stickstoff ist auf Abb. 6 angegeben. Sie war im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München entwickelt worden und reicherte schweren Stickstoff von 0,38 % bis auf etwa 18 % an. Konzentrierte Ammoniumnitratlösung wurde von einer Dosierpumpe auf die gläserne Füllkörpersäule T_1 von 6 m Länge und 24 mm Durchmesser aufgegeben und in deren Oberteil mit abziehendem Ammoniakgas gesättigt. Vom Fuße von T_1 schafften Pumpen die Lösung nacheinander auf die Türme T_2, T_3, T_4, die sie im Gegenstrom zum Ammoniak berieselte. Ein Teil der Lösung wurde dann in die nur 12 mm weiten Türme T_5 und T_6 gefördert, während die Hauptmenge in dem Mischer M_1 mit dosierter Natronlauge versetzt wurde. Die Mischung rann über eiserne Füllkörper einer Abtriebsäule R_1 hinab, in der ihr der in dem stählernen Kolben K_1 gebildete Dampf entgegenströmte, wodurch der Ammoniak quantitativ ausgetrieben wurde. Ebenso wurde die vom Turm T_6 kommende Ammoniumnitratlösung, die den höchsten Gehalt an schwerem Stickstoff hatte, auf den Mischer M_2 gegeben, dort mit Natronlauge versetzt und mittels der Abtriebsäule R_2 und dem Kochkolben K_2 quantitativ zersetzt. Die in R_2 gebildete alkalische Natriumnitratlösung pumpte man zur Vermeidung von Verlusten an schwerem Stickstoff in den Mischer M_1, um sie nochmals in R_1 auszukochen. Die im Kolben K_1 entstandene Ablauge wurde automatisch von Zeit zu Zeit in einen Vorratskessel K gesaugt und aus diesem täglich entleert. Der Tagesbedarf der Anlage betrug 9 kg kristallisiertes Ammoniumnitrat und 22 kg 27prozentige Natronlauge, die geeignet verdünnt wurde. Um die in der Apparatur befindliche Ammoniakmenge herabzusetzen, arbeitete die Anordnung bei einem Druck von nur 100 mm Hg. Der die Anlage verlassende Ammoniak wurde in einer Absorptionskolonne mit barometrischem Fallrohr beseitigt. Die Drucksteuerung geschah ebenso wie die Einhaltung eines bestimmten Niveaus in den Auskochkolben durch elektrische Sonden mit elektromagnetisch über Relais betätigten Schlauchventilen.

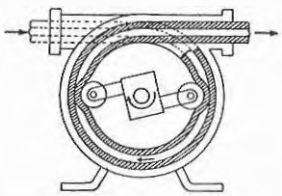


Abb. 7. Schlauchpumpe zum Bewegen von Gasen und Flüssigkeiten

2. Über die zum Bewegen der Flüssigkeiten dienenden Schlauchpumpen seien hier einige Angaben gemacht. Das Prinzip ist von PRYTZ schon vor fünfzig Jahren angegeben worden. Doch war eine mühsame langwierige Entwicklungsarbeit notwendig, bis man wirklich zufriedenstellende Ergebnisse erzielte. An die Konstanz der Förderleistung, die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen und die Beständigkeit gegen mechanischen Abrieb der Schläuche im monatelangen Dauerbetrieb werden recht hohe Anforderungen gestellt. Die Einrichtung besteht nach Abb. 7 in einem metallenen Gehäuse, in dem ein Buna-Schlauch in einer Schlinge liegt, der durch einen drehbaren Rollenhalter an zwei gegenüberliegenden Stellen zugedrückt wird. Das im abgequetschten Teil befindliche Flüssigkeitsvolumen wandert beim Drehen des Rollenhalters in der Pfeilrichtung vorwärts, während neue Flüssigkeit nachgesaugt wird. Diese ventillosen Schlauchpumpen fördern Gase ebensogut wie Flüssigkeiten, die sogar bis zu einem gewissen Grade verschlammt sein dürfen, gegen Überdrucke bis zu einer Atmosphäre. Jedes Gehäuse nimmt zwei Schläuche auf. Alle Doppelpumpen sitzen auf einem gemeinsamen Rost und werden von einer Achse aus mit Zahnrädern und Ketten im passenden Übersetzungsverhältnis angetrieben.

3. Während die eben geschilderte Anlage «offen» arbeitet, wobei sich der entweichende Ammoniak nicht mehr weiter am Austauschprozeß beteiligt, benutzt die auf Abb. 8 skizzierte einstufige Anlage zur Anreicherung des Schwefelisotops ^{34}S ein «ge-

schlossenes» System. Durch die Türme T_1 bis T_4 fließt Natriumbisulfitlösung, die in einem Mischer M mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und in einer kupfernen Kolonne C mit Wasserdampf zerlegt wird.

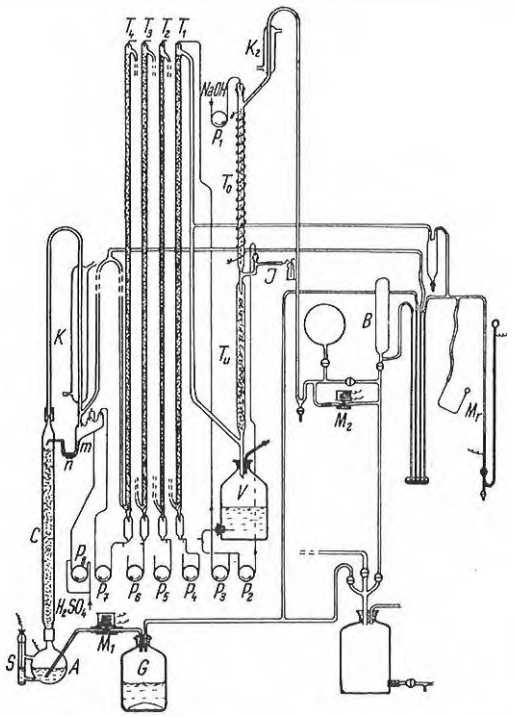


Abb. 8. Einstufige «geschlossene» Anlage zur ^{34}S-Anreicherung mit dem Austauschgleichgewicht $^{32}SO_2 + NaH\,{}^{34}SO_3 \leftrightharpoons {}^{34}SO_2 + NaH\,{}^{32}SO_3$ (nach CLUSIUS und HAIMERL)

Die gebildete saure Natriumsulfatlösung wird aus dem Kolben A von Zeit zu Zeit in die Ablaugeflasche G entleert. Das im Kühler K getrocknete Schwefeldioxydgas strömt durch die Türme zurück. Es wird dann aber nicht verloren gegeben, sondern in einem Turm T_u absorbiert, durch den eine Natriumsulfitnatriumbisulfitlauge aus der Vorratsflasche V umgepumpt wird. Restliches Schwefeldioxyd absorbiert man quantitativ durch dosierte Natronlauge in dem über T_u befindlichen Turm T_o und wäscht es nach V zurück. Bei dieser Arbeitsweise verbraucht man nur Natronlauge und Schwefelsäure als Arbeitschemikalien, während schwerer Schwefel aus der in V befindlichen Vorratslösung kontinuierlich aufkonzentriert wird. Anwesendes Kohlendioxyd, das mit den Lösungsmitteln in die Apparatur eingeschleppt wird, kann Störungen verursachen. Dieses Gas sammelt sich im Absorptionsturm T_o, wo es zur Bildung von festem Natriumhydrogencarbonat Anlaß gibt. Damit keine Verstopfung des Turmes eintritt, heizt man ihn von Zeit zu Zeit auf 60—70 °C. Bei dieser Temperatur dissoziiert das Hydrogencarbonat so stark, daß die angesammelte Kohlensäure über den Magnethahn M_2 ausgetragen werden kann. Die Anlage reicherte das Isotop ^{34}S von 4,2 %, der natürlichen Konzentration, auf 10,2 % an.

4. Von erheblicher Bedeutung ist schließlich noch das wichtige Austauschgleichgewicht

$$HD + H_2O \leftrightharpoons H_2 + HDO + 918\ \text{cal/Mol} \qquad (14)$$

Es wurde neuerdings sorgfältig von H. SUESS untersucht, der auch die einschlägigen älteren Arbeiten einer kritischen Analyse unterwarf[7]. Das Gleichgewicht ist vorzüglich geeignet, um eine wesentliche Produktionserhöhung bei der elektrolytischen Gewinnung von schwerem Wasser zu verwirklichen, indem man das Speisewasser der einzelnen Elektrolyseurgruppen in Gegenwart eines Nickel-Katalysators mit abziehendem deuteriumhaltigem Wasserstoff in Austausch bringt. Dann wird ein sehr erheblicher Teil des Deuteriums in den Elektrolyseur zurückgewaschen. Leider ist kein billiger Katalysator bekannt, der bereits bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht genügend schnell einstellt, so daß man bei etwa 80 ° bis 100 ° arbeiten muß, wobei das Gleichgewicht ungünstiger liegt als bei Raumtemperatur.

5. Die größten, bisher durch chemischen Austausch erzielten Anreicherungen betragen

$$72\ \%\ {}^{15}N;\ 60\ \%\ {}^{13}C;\ 25\ \%\ {}^{34}S.$$

Bei anderen Elementen sind — Wasserstoff ausgenommen — noch keine nennenswerten Erfolge bekanntgeworden. Vor allem konnte das wichtige Isotop ^{18}O durch Austausch noch nicht erhalten werden. Hierfür lassen sich jedoch die mit den Austauschverfahren verwandten Rektifikationen von H_2O, O_2 oder CO heranziehen, die teilweise gleichzeitig noch ^{13}C und D liefern. Die Reindarstellung eines Isotops durch chemischen Austausch, die man als geglückt ansehen darf, wenn es in einer Konzentration von über 99 % erhalten wird, gelang also

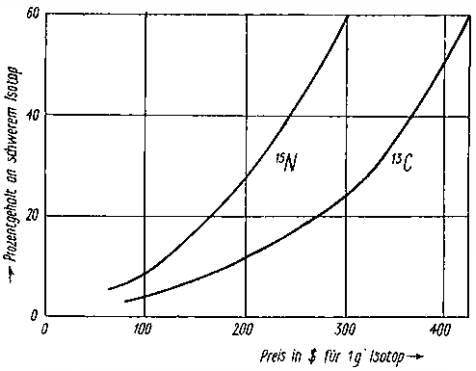


Abb. 9. Preiskurve für 1 g ^{15}N bzw. ^{13}C im Überschuß über die normale Konzentration (0,38 % ^{15}N bzw. 1,12 % ^{13}C) als Funktion der Anreicherung. Man beachte, daß schwerer Kohlenstoff trotz einer 3mal größeren Relativkonzentration im Ausgangsmaterial etwa 1,5mal teurer als schwerer Stickstoff ist. Diese Tatsache erklärt sich aus dem relativ hohen Preis des Natriumcyanids, dem kleineren Trennfaktor und den schwierigen Arbeitsbedingungen in den mit Blausäure beschickten Austauschkolonnen. Nach Angaben der Kodak Company, Rochester

noch in keinem Falle. Die Ursache für diese Beschränkung ist lediglich eine Kostenfrage, da zur Erreichung hoher Konzentrationen die Größe der Anlage, die Versuchszeit und der Chemikalienverbrauch stark anwachsen. Es kann daher nicht überraschen, daß der Preis für 1 g auf höhere Konzentration transportiertes ^{15}N oder ^{13}C mit der Konzentration nach Abb. 9 enorm ansteigt. Dies wird sich auch in Zuknnft nicht viel ändern, und reine Isotope mit ihren Verbindungen werden selbst bei gut zugänglichen Elementen noch lange zu den kostspieligsten chemischen Stoffen gehören, mit denen man arbeiten kann. Für viele chemische Anwendungen ist eine hohe Konzentration freilich nicht unbedingt nötig.

5. Weitere Austauschverfahren

1. Bei den bisher beschriebenen Verfahren wurde die Gleichgewichtsverschiebung bei konstanter Temperatur zur Anreicherung benutzt. Ein anderer Weg besteht darin, daß man bei verschiedenen Temperaturen arbeitet. Dies gelingt etwa nach dem auf Abb. 10 angegebenen Schema, das HARTECK und SUESS zu einer wirksamen Deuteriumanreicherung heranziehen wollen[10].

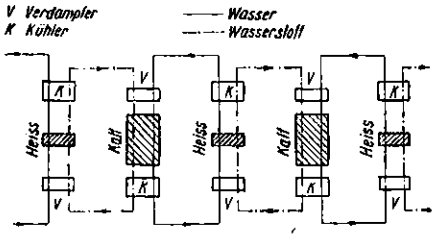


Abb. 10. Schema einer Deuteriumanreicherung durch Benützung der Gleichgewichtseinstellung der Reaktion $H_2O + HD \leftrightharpoons HDO + H_2$ bei zwei verschiedenen Temperaturen, nach HARTECK und SUESS

Jede Trenneinheit besteht aus einem Verdampfer, einem mit Katalysator beschickten Austauscher nnd einem Kondensator, in dem Wasserstoff und Wasser mechanisch wieder getrennt werden. Beide Stoffe bewegen sich in Kreisströmen, die gleichsinnig die Austauscher durchsetzen und technisch etwa dadurch aufrechterhalten werden, daß man den Wasserstoff vom Wasserdampf nach dem Injektorprinzip mitreißen läßt. Die bei tiefer Temperatur arbeitenden Austauscher müssen wegen der langsameren Gleichgewichtseinstellung größer als die bei hoher Temperatur dimensioniert werden. Wärmeaustauscher für Gas und Flüssigkeit sind zur Energieersparnis unerläßlich. Da die Gleichgewichtskonstante bei 500 °C nahezu 1 beträgt, erfolgt bei 100 °C eine Deuteriumanreicherung im Wasserdampf um den Faktor 2,7. Schon bei 5 Kreisläufen würde die natürliche D-Konzentration von 0,017 % anf etwa 2,5 % gestiegen sein.

Eine ähnliche Möglichkeit bietet nach GEIB[10] das Austauschgleichgewicht

$$H_2O + HDS \leftrightharpoons HDO + H_2S$$

das den Vorteil hat, keinen Katalysator zu brauchen und sich trotzdem bei wesentlich tieferen Temperaturen einzustellen. Zwei Austauschsäulen mit 100 und 5 °C liegen übereinander; sie werden von oben her mit Wasser berieselt, während von unten Schwefelwasserstoff entgegenströmt. Dann tritt zwischen den Kolonnen ein Stau des Deuteriums auf, das in Form von angereichertem Wasser abgezapft werden kann.

2. Schließlich sind noch Austauschreaktionen zwischen zwei Gasen im Trennrohr studiert worden, wobei sich der gewöhnlichen Trennrohrwirkung noch die Gleichgewichtseinstellung zwischen heißer und kalter Wand überlagert[11]. Eine ähnliche Möglichkeit für ein Zweiphasensystem war schon früher vorgeschlagen worden[12].

Hatten einst die Chemiker den Isotopen wenig Interesse wegen der zu erwartenden Einförmigkeit ihres chemischen Verhaltens entgegengebracht, so wurde darin später gerade eine ihrer wertvollsten Eigenschaften erkannt. Hier wirkten der Weitblick und die Unermüdlichkeit eines v. HEVESY bahnbrechend. Die Deutung aller Isotopenversuche zur Feststellung von Reaktionsmechanismen geht in der organischen und anorganischen Chemie heute fast immer von der Annahme eines gleichen, ununterscheidbaren Verhaltens der Isotope aus.

Man muß aber warnend darauf hinweisen, daß diese Voraussetzung nur eine erste Näherung sein kann. Bei den meisten Versuchen, zu denen stabile und radioaktive Isotope herangezogen werden, wird die unterschiedliche Lage von Gleichgewichten, wie sie hier behandelt wurden, freilich eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Anders steht es aber mit etwaigen Geschwindigkeitskonstanten von Zerfalls- und Bildungsreaktionen. Infolge der Massenabhängigkeit der Stoßzahl und infolge des Einflusses der Nullpunktsenergie auf die Größe der Aktivierungsenergie im Ausgangszustand, der gerade bei kleinen Aktivierungswärmen sehr erheblich sein kann, muß bei chemisch-dynamischen Versuchen die Möglichkeit eines unterschiedlichen Reaktionsvermögens zweier Isotope besonders bei leichten Elementen stets im Auge behalten werden. Jedenfalls kann eine unkritische Verwendung der Markierung chemischer Prozesse durch Isotope durchaus zu unsicheren Schlüssen führen. Daher wird die elegante

[10] S. z. B. bei W. GROTH, Z. Elektrochem. 54, 5—12 (1950)
[11] R. B. BERNSTEIN und T. J. TAYLOR, Physic. Rev. 73, 1263 (1948).
[12] K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. physik. Chem. (B) 44, 450 (1939).

und tiefschürfende Methode der isotopen Kennzeichnung nur denjenigen bei seiner Arbeit wirklich fördern, der sich nicht nur in der chemisch-stofflichen Erscheinungswelt, sondern auch in den sie beherrschenden physikalisch-chemischen Gesetzen gründlich auskennt.

Wandel im Chromophorbegriff[1]

Von HERMANN MOHLER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

Der Farbe, deren Natur Physiker und Chemiker seit je interessierte, kann eine dreifache Bedeutung beigemessen werden: 1. als Bezeichnung für Farbstoffe, 2. als Ausdruck einer Sinnesempfindung und 3. zur Charakterisierung einer Spektralfarbe, d. h. einer Lichtart. Daher wird man je nach dem wissenschaftlichen Standpunkt die Farbe als chemisches, physiologisches oder physikalisches Problem behandeln. Auch wenn wir uns bei der Diskussion auf die chemische und physikalische Seite beschränken, so wird die Problemstellung noch reichlich schwierig sein und wir werden jedenfalls davon absehen müssen, mit zu berücksichtigen, ob ein Stoff außer der Eigenschaft der Farbe noch die des Färbevermögens besitzt.

Seit WITT kennt man die Begriffe «Chromophor», «Chromogen» und «Auxochrom». Chromophore sind bekanntlich ungesättigte Gruppen, wie

$>C=C<$, $>C=O$, $-N=N-$, $-N=CH-$, $-NO_2$, $-NO$

Eine Verbindung mit einem Chromophor ist ein Chromogen. Damit daraus ein Farbstoff wird, bedarf es noch der Einführung von sogenannten Auxochromen, wie $-NH_2$, $-OH$ und einiger ihrer Substitutionsprodukte, in das Molekül, so daß wir folgende Reihe erhalten:

Chromophor → Chromogen → Farbstoff.

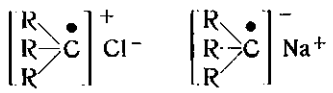
GRAEBE, WITT, KEHRMANN, NIETZKI, THIELE u. a. kamen zu der übereinstimmenden Auffassung, daß in Doppelbindungen die wesentlichen Urheber der Farbe zu sehen seien. Andererseits anerkennt auch der klassische Chemiker die Abhängigkeit der Farbe eines Stoffes von seinem Absorptionsspektrum. Dem Physiker ist seit der Jahrhundertwende, vor allem auf Grund der Arbeiten von LORENTZ, DRUDE und STARK, bekannt, daß die Absorption im leicht zugänglichen Spektralbereich auf Elektronen zurückzuführen ist[2]. Eine weitere Brücke bildet die Elektronentheorie der Chemie mit der in erster Linie von Physikern entwickelten Auffassung, daß das chemische Geschehen mit den äußeren Elektronen von Atomen und Molekülen zusammenhängt und in Doppelbindungen besonders leicht anregbare, sogenannte π-Elektronen anftreten. Diese Erkenntnisse haben in die theoretische Chemie allgemein Eingang gefunden, und die Aussage, die Farbe sei an die Anwesenheit von π-Elektronen gebunden, ist dem Chemiker heute ebenso verständlich wie dem Physiker die Aussage der klassischen Chemie, daß der eigentliche Urheber der Farbe in Doppelbindungen zu sehen sei.

Die WITTsche Theorie war sehr gut brauchbar für alle Farbstoffe, bei denen die chromophoren Gruppen im Formelbild sofort erkennbar waren, also für die Nitro-, Nitroso-, Azo-, Anthrachinonfarbstoffe und ähnliche. Gerade bei den besonders intensiven Triphenylmethan- und Azinfarbstoffen waren jedoch Chromophore im Sinn WITTS nicht ohne weiteres festzustellen, desgleichen nicht in den freien Radikalen wie Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff. PFEIFFER wies darauf hin, daß man in letzteren einatomige Chromophore annehmen müsse. In den Jahren 1923—1925 zeigten DILTHEY und WIZINGER, daß die erste Vorbedingung für das Auftreten von Farbe das Vorhandensein «koordinativ ungesättigter» Atome erforderlich ist. Koordinativ ungesättigt sind alle doppelt gebundenen Atome, d. h. die WITTschen Chromophore mit Doppelbindung erscheinen nun als Paare von koordinativ ungesättigten Atomen. Koordinativ ungesättigte Einzelatome treffen wir an in den freien Radikalen, im Stickstoff der Aminogruppe, im Sauerstoff der Hydroxylgruppe, d. h. in den WITTschen Auxochromen. Optisch besonders wirksam sind «ionoide koordinativ ungesättigte» Einzelatome, wie sie nach DILTHEY und WIZINGER im zen-

[1] Näheres vgl. Deutsche BUNSEN-Gesellschaft, Lichtabsorption und Konstitution, XVI. Tagungsheft, Berlin 1941; B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938; B. EISTERT, Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948; TH. FÖRSTER, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen vom Standpunkt der modernen physikalischen Theorien, Z. Elektrochem. 45, 548 (1939); F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie, Braunschweig 1924; E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938; H. KAUFFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Stuttgart 1920; H. MOHLER, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena 1943 (Neudruck in den USA 1946); E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin 1940; L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, New York und London 1939; G. W. WHELAND, The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry, New York und London 1947; R. WIZINGER, Organische Farbstoffe, Berlin und Bonn 1933, R. WIZINGER, J. prakt. Chem. 154, 1 (1939); 157, 129 (1941); H. KUHN, Lichtabsorption organischer Farbstoffe, Chimia 4, 203 (1950).

[2] Elektronen absorbieren auch langwelliger als 800 mμ und kurzwelliger als 200 mμ.

tralen C-Atom der Triphenylmethanfarbstoffe und im zentralen N-Atom der Azinfarbstoffe vorliegen (Carbenium- und Azeniumsalze). Negativ ionoider Kohlenstoff sei vorhanden in den sogenannten Carbeniaten (z. B. Triphenylmethylnatrium), negativ ionoider Stickstoff in den sogenannten Azeniaten (z. B. Tetranitrodiphenylaminnatrium). Um die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung dieser ionoiden Chromophore zu lenken, werden in den Farbsalzen die betreffenden Atome durch einen starken Punkt hervorgehoben. Die Ladung wird außerhalb einer eckigen Klammer durch + oder — symbolisiert:



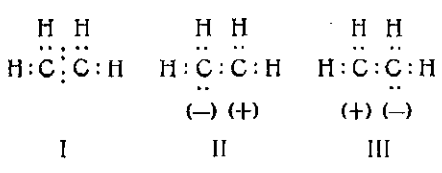
Vom heutigen Standpunkt aus lassen sich die von DILTHEY und WIZINGER gefundenen Regeln elektronentheoretisch leicht deuten und vertiefen. Koordinativ ungesättigte Atome besitzen entweder eine Elektronenlücke wie das Carbenium-C und Azenium-N oder das Bor in Verbindung BX_3 oder aber unbesetzte Elektronenpaare wie das Carbeniat-C, Azeniat-N, Phenolat-O, Aminstickstoff und Hydroxylsauerstoff. In den freien Radikalen begegnen wir unbesetzten Einzelelektronen und schließlich in den Atomen mit Doppelbindungen sind leicht verschiebbare π-Elektronen vorhanden. Dies bedeutet, daß in einer Kette koordinativ ungesättigter Atome ein Ausgleich der Elektronendichte möglich ist.

Die Bonner Theorie bedeutet eigentlich bereits eine Abkehr vom alten Chromophorbegriff, da nun alle koordinativ ungesättigten Atome für das Entstehen der Farbe verantwortlich gemacht werden[3].

Die Lokalisierung der Ladung in Farbsalze ließ sich in vielen Fällen nicht eindeutig vornehmen, z. B. bei Pyrylium- und Pyridiniumsalzen, da es sich zeigte, daß sie je nach Reaktionsbedingungen an verschiedenen Stellen des farbigen Ions wirksam werden kann. Dies zwang zu dem Schluß, daß in einem Farbsalz verschiedene Elektronenverteilungen möglich sein müssen.

Der sogenannte Bonner Punkt ist auf Grundlage der klassischen Chemie nicht einfach zu deuten, und es können dabei Mißverständnisse entstehen, die sich vermeiden lassen, wenn man von Elektronformeln ausgeht.

So sind bereits für eine einzige C=C-Bindung folgende Strukturen zu berücksichtigen:

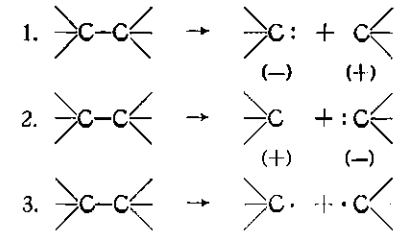


I II III

[3] R. WIZINGER, J. prakt. Chem. **118**, 321 (1928), **157**, 129 (1941).

Formel I ist eine andere Schreibweise (1 Elektronenpaar = 1 Valenzstrich) für die Formel $H_2C{=}CH_2$, während die beiden anderen Formen in der Formelsprache der klassischen Chemie nicht auszudrücken sind. Im Formelbild II sind beide Elektronen der zweiten Bindung auf das linke, in Formelbild III auf das rechte C-Atom vereinigt und weisen einen negativen Ladungsüberschuß anf, im Gegensatz zu dem anderen C-Atom, das überschüssige positive Ladung besitzt. Die «elektromeren» Strukturen sind jedoch zu energiereich, als daß sie im Ruhezustand der Verbindung bestehen könnten. Vielmehr befindet sich das zweite Elektronenpaar in einem von den äußeren Bindungen abhängigen Zustand zwischen den Formeln II und III, und das zweite Elektronenpaar schwingt um eine Gleichgewichtslage.

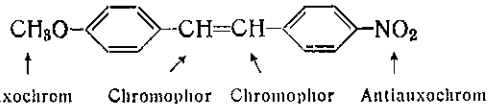
Um eigentliche Ionen zu erhalten, ist das bindende Elektronenpaar zwischen den beiden C-Atomen zu trennen. Es sind folgende Möglichkeiten gegeben:



Im 1. und 2. Fall erhalten wir positiv und negativ geladene Alkylionen, im 3. Fall treten elektroneutrale Radikale mit dreibindigem Kohlenstoff auf, die ein nicht kompensiertes Einzelelektron enthalten.

Das positiv geladene C-Atom ist ein Carbenium-Kation, das negativ geladene ein Carbeniat-Anion. In der klassischen Chemie lassen sich diese drei Fälle nicht genau unterscheiden. Der große Vorteil der Elektronenformulierung ist hier ohne weiteres ersichtlich, und es wird verständlich, daß der Bonner Punkt zu Mißverständnissen führte, wenn er als Ladungssymbol dienen würde. Für rein systematische Zwecke ist er jedoch äußerst wertvoll.

Im Ausbau der Bonner Theorie durch WIZINGER wurde immer mehr der ionoide Zustand der Farbstoffe in den Vordergrund gestellt. Um auch die ausgeprägte Farbeigenschaft elektrisch neutraler Moleküle, wie

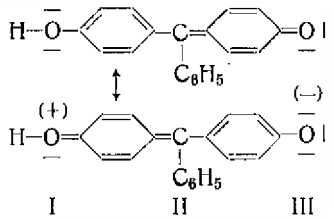


zu erklären, wird eine Einwirkung von Auxochromen und Antiauxochromen auf zwei verschiedene Chromophoratome angenommen, die dann als «Kation» und «Anion» erscheinen. Im Sinne von WIZINGER wirken Antiauxochrome (z. B. —NO, $-NO_2$, $>C{=}O$) «negativierend», während das eigentliche Auxochrom

(z. B. —OH, —NH_2) «positivierend» ist. Ein Farbstoff baut sich dann folgendermaßen auf:

positivierende + polarisierbare + negativierende Gruppen.

Auch hier ist es vorteilhaft, das Aufbauprinzip elektronentheoretisch zu formulieren (vgl. dazu R. WIZINGER[3]) und zu sagen, daß ein Farbstoff aus einer elektronenspendenden Gruppe (I), dem Auxochrom, einem System (II), das die Elektronen weiterleitet (konjugierte Doppelbindung oder aromatisches System) und einer elektronensangenden Gruppe (III), dem Antiauxochrom, besteht. Als Beispiel wählen wir das Benzaurinmolekül, das folgende Formulierung zuläßt[4]:

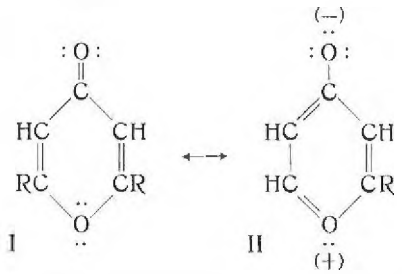


I II III

An sich ist die Bonner Theorie physikalisch verständlich, denn es ist bekannt, daß die Änderung des bei polaren Strukturen auftretenden elektrischen Moments die Wechselwirkung von Licht und Materie intensiviert. Doch sind weitergehende Schlüsse in der Sprache der klassischen Chemie nicht widerspruchsfrei auszudrücken.

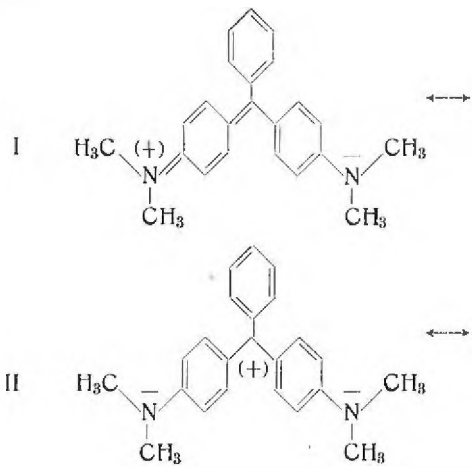
Wenn die Bonner Schule, ausgehend von den WITTschen Chromophoren, polare Strukturen als wesentliches Merkmal der Farbstoffe in den Vordergrund stellte, verfolgten ARMSTRONG und NIETZKI unter Bezugnahme auf die starke Farbe der Chinone eine andere Richtung. Sie schrieben allen Farbstoffen chinoide oder ähnliche Strukturen zu. BAEYER nahm ein Oszillieren zwischen aromatischem und chinoidem Zustand an. FIERZ, KÖNIG und WEITZ stellten wieder den polaren Zustand in den Vordergrund. Diesen immer noch streng in der Denkweise der klassischen Chemie verankerten Theorien ist gemeinsam, daß der Chromophorbegriff viel weiter gefaßt ist als bei WITT und nicht mehr einzelne kleine Atomgruppen, sondern größere Atomkomplexe für das Auftreten von Farbe verantwortlich gemacht werden. Wenn wir die Bonner Farbentheorie elektronentheoretisch betrachten, so ist unschwer zu erkennen, daß auch hier im Grunde genommen der engere Begriff des Chromophors nicht mehr gilt und als Farbträger große Atomverbände anzunehmen sind.

Dem Wesen der Farbe treten wir jedoch erst näher nnter Berücksichtigung der Mesomerie und der quantenmechanischen Resonanz. Wenn wir uns kurz der Tatsachen erinnern, so wurde von F. ARNDT[5] am Beispiel der γ-Pyrone gezeigt, daß das chemische Verhalten dieser Verbindungen weder durch die Keto- (I) noch durch die Zwitterionform (II) richtig beschrieben wird:



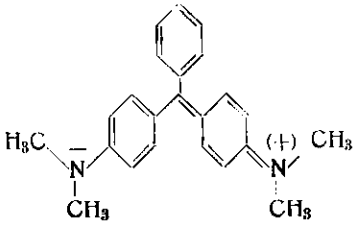
Vielmehr sind beide Formen verschleiert vorhanden und der wirkliche Zustand muß zwischen diesen Grenzformen liegen, was durch den Doppelpfeil angedeutet wird. Zur Beschreibung dieser Zustände reichen die Strukturformeln der klassischen Chemie nicht mehr aus, es bedarf der Elektronenformeln, wobei wesentlich ist, daß die Reihenfolge der Atomkerne unverändert bleibt und nur die äußeren Elektronen verschoben werden. Man spricht von «Zwischenzustand» (ARNDT) oder «Mesomerie» (INGOLD).

Solche mesomere Formen sind auch bei Farbstoffen anzunehmen, z. B. im Malachitgrün. Durch ein Auxochrom in p-Stellung entstehen neben den möglichen Grenzstrukturen mit den Ladungen an einem C-Atom (Carbeniumstruktur) noch andere, welche die Ladung an einem N-Atom (Ammoniumstruktur) tragen:

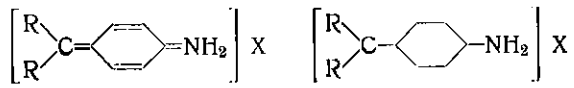


[4] B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938; H. KUHN, Chimia 4, 203 (1950).

[5] B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938; B. EISTERT, Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948; E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938; L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, New York und London 1939; R. WIZINGER, J. prakt. Chem. 157, 129 (1941); G. E. K. BRANCH und M. CALVIN, The Theory of Organic Chemistry, New York 1947; G. W. WHELAND, The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry, New York und London 1947; H. MOHLER, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena 1943; H. MOHLER, Elektronentheorie der Chemie, Aarau 1946.

III 

Somit bilden sich Anordnungen im Sinne der Bonner Schule und chinoide Formen. In der klassischen Chemie sind die Meinungen über die Struktur dieser und ähnlicher Farbstoffe geteilt. Nach älteren Anschauungen[6] handelt es sich um eigentliche Ammoniumverbindungen, denen chinoide Struktur (Imoniumformel, IV) zugeschrieben wird, die andere führt über die Carboniumform V (FIERZ und HANTZSCH) zur Bonner Carbeniumform:



IV V

Elektronentheoretisch stellt keine der Formen I—III den allein richtigen Zustand dar. Richtige Verhältnisse werden erst durch die Überlagerung aller gedachten Formen, d. h. durch den Zwischenzustand, erhalten. Die Ammoniumstrukturen sind zwar energetisch bevorzugt, doch treten auch die anderen Formen auf. Bei einem mesomeren System ist es eben nicht möglich, eine bestimmte Form als die allein richtige zu bezeichnen. Damit entfallen alle Diskussionen zwischen der Bonner Schule und den Anhängern der chinoiden Formulierungen (wie HANTZSCH, BURAWOY, LIFSCHITZ). Auch ist man nicht mehr in der Lage, ein bestimmtes Atom oder eine Gruppe von wenigen Atomen als Farbträger zu bezeichnen, denn dafür ist das ganze, sehr ausgedehnte mesomere System maßgebend. Der eng gefaßte Chromophorbegriff im Sinne von WITT oder der Bonner Schule hat nur insofern seine Berechtigung, als er für die Systematik äußerst wertvoll ist, ja die einzige Möglichkeit darstellt, das umfangreiche Tatsachenmaterial zu ordnen. So ist es auch nach neueren Erkenntnissen durchaus zulässig, von Azofarbstoffen zu sprechen. Sobald man jedoch Farbe und reaktives Verhalten aus dem «Chromophor» —N=N— abzuleiten versucht und nicht den ganzen Atomkomplex berücksichtigt, entstehen Widersprüche.

Physikalisch gelangt man zu gleichen Schlußfolgerungen. Mit der Mesomerie steht in engem Zusammenhang der Begriff der quantenmechanischen Resonanz[7]. Nach der Wellenmechanik ist ein Elektron in einem atomaren oder molekularen Gebilde als «Wolke» mit verschiedenen möglichen, durch Schwingungsgleichungen auszudrückende Energiezustände aufzufassen, und es sind Grund- und Obertöne anzunehmen. Wie in der Akustik treten auch hier Schwingungskombinationen auf, d. h. es werden die «Eigenfunktionen» einzelner Elektronen zu neuen Funktionen kombiniert. Diesen Vorgang bezeichnet man als «quantenmechanische Resonanz». Dadurch entstehen aus kleinen Elektronenwolken größere. Umgekehrt lassen sich nach dem FOURIER-Prinzip Wolken aus mehreren Elektronen in Eigenfunktionen von Einzelatomen auflösen. Dabei handelt es sich jedoch um rein mathematische Ableitungen, und die Gesamtheit der Elektronen stellen in Wirklichkeit ein einheitliches Ganzes dar. Was der Chemiker Mesomerie nennt, ist im Sinne der Physiker quantenmechanische Resonanz[8]. Damit haben Chemiker und Physiker auch in dieser Beziehung eine beiden Teilen verständliche Sprache gefunden. Ebensosehr hat dadurch der klassische Chromophorbegriff mit der Zuordnung der Farbeigenschaft an wenige oder gar einzelne Atome auch physikalisch seinen Sinn verloren. Solche Zuordnungen sind zwar in Molekülen mit isolierten π-Elektronen möglich, derartige Moleküle zählen jedoch nicht zu den Farbstoffen. Und wenn sie durch Einführung weiterer Gruppen zu Farbstoffen werden, ist damit auch die Lokalisierung der π-Elektronen auf wenige Atome aufgehoben. Ebenso ist in der Theorie von LEWIS und CALVIN[9] der ganze, aus miteinander gekoppelten Teilstücken zusammengesetzte Oszillator zu berücksichtigen.

Physikalisch ist die von V. HENRI gegebene Definition des Chromophors heute noch sinnvoll. HENRI definierte als Chromophor Gebilde, deren Elektronen unter Absorption von Strahlung in einen höheren Energiezustand übergeführt werden[10]. Diesem Vorgang liegt die BOHRsche Frequenzbedingung:

$$E' - E'' = \Delta E = h\nu \quad \frac{hc}{\lambda} \text{ oder } \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

zugrunde, welche gestattet, die Absorptionslage aus Energiedifferenzen zu berechnen.

Wenn wir nur ungesättigte organische Verbindungen in unsere Überlegungen einbeziehen, so ist die Absorption in Beziehung zu setzen zu den Anregungsmöglichkeiten ihres mesomeren oder π-Elektronensystems. Die verschiedenen Zustände symbolisiert man mit Elektronenformeln. Bei der Wechselwirkung

[6] Vgl. P. KARRER, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1933.

[7] C. R. BURY, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2115 (1935).

[8] Die Begriffe «Mesomerie» und «Resonanz» sind nicht völlig identisch. Mesomerie ist nur auf π-Elektronen ungesättigter Verbindungen anwendbar. Die Resonanzlehre der Schule PAULING kennt keinen Unterschied zwischen σ- und π-Elektronen und umfaßt somit auch gesättigte Systeme; vgl. F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 42 (1941).

[9] G. N. LEWIS und M. CALVIN, The Colour of Organic Substances, Chem. Rev. 25, 273 (1939); G. E. BRANCH und M. CALVIN, The Theory of Organic Chemistry, New York 1947.

[10] Danach ist bereits das H-Atom physikalisch ein Chromophor, dieses Atom ist jedoch chemisch nicht «farbig».

von Licht und Materie ist zu berücksichtigen, daß beide als Welle oder als Korpuskel erscheinen. Zur Erleichterung der Anschaulichkeit darf man sagen, daß ein Einzelelektron des π-Elektronengases in einen anderen Energiezustand springt, ohne es damit einem bestimmten Atom des Moleküls zuordnen zu wollen. Die Berechnung der Elektronenzustände richtet sich nach dem Stand unserer Erkenntnis.

Zusammenfassend ergibt sich, daß der klassische Chromophorbegriff für die Systematik weiterhin verwendet werden kann, ja dafür sogar sehr zweckmäßig ist, daß jedoch in Farbstoffen die π-Elektronen des Chromophors sowohl nach physikalischer wie chemischer (elektronentheoretischer) Auffassung einem ausgedehnten mesomeren System oder einer π-Elektronenwolke angehören, die sich durch das ganze Farbstoffmolekül ausdehnt. Dieses ganze System und nicht nur die π-Elektronen des klassischen Chromophors ist bei der Diskussion der Frage von Farbe und chemischer Konstitution oder des reaktiven Verhaltens von Farbstoffen zu berücksichtigen, ebenso bei der Zuordnung von Ladungen an das ganze Molekül oder an Molekülteile. Da in einem Farbstoff infolge der Mesomerie verschiedene Strukturen anzunehmen sind, führt es zu Widersprüchen, wenn nur eine einzige Struktur in Betracht gezogen wird[11].

Diese Gedanken wurden im Anschluß an die Diskussion nach dem Vortrage von Herrn P.-D. Dr. H. KUHN[12] in der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 5. März 1950 in Basel über die Frage nach dem Begriff des Chromophors zusammengestellt. Die Darstellung der Bonner Theorie stützt sich zum Teil auf einen Gedankenaustausch mit Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER, wofür auch an dieser Stelle Herrn Prof. WIZINGER bestens gedankt sei. Die Ausführungen über den Chromophorbegriff erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie möchten zur Klärung beitragen und sind auch als Diskussionsbasis gedacht.

[11] Näheres vgl. H. MOHLER, Chemische Optik, im Druck.
[12] Chimia 4, 203 (1950).

Prüfung einer neuen technischen Methode zur Überführung von Na-Monochromat in Na-Bichromat

Von O. NYDEGGER, Wabern bei Bern

Beim üblichen Glühaufschluß von Chromerz mit Soda und Kalk, wie auch beim Aufschluß mit konzentrierter Natronlauge bei höheren Temperaturen und gleichzeitigem Durchleiten von Luft, erhält man Natrinmmonochromat. Die Überführung des Natriummonochromates ins Bichromat erfolgte in der Technik früher ausschließlich durch Säuerung mit Schwefelsäure nach der folgenden Reaktionsgleichung:

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Die entstehenden Salze können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht getrennt werden.

In neuerer Zeit haben u. a. JUSCHKEWITSCH und Mitarbeiter[1], NEUMANN und EXSSNER[2] sowie AGDE und VETTER[3] die Reaktionsbedingungen bei der Verwendung von Kohlensäure anstelle von Schwefelsäure untersucht. Diese Umsetzung kann folgendermaßen formuliert werden:

$$2Na_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_2Cr_2O_7 + 2NaHCO_3$$

Die Reaktion wird im Sinne der Richtung von links nach rechts begünstigt durch hohe Kohlensäuredrucke. Sie muß ferner bei hoher Chromatkonzentration durchgeführt werden, damit der größte Teil des Natriumbicarbonates, das von den gebildeten Salzen am schwersten löslich ist, ausgefällt wird. Dadurch wird das Gleichgewicht stark auf die Seite des Bichromates verschoben.

Dieser Prozeß kann wirtschaftlich interessant sein, weil das zurückgewonnene Natriumbicarbonat nach erfolgter Überführung in Soda wiederum für den Chromerzaufschluß verwendet werden kann, so daß der Sodaverbrauch entsprechend vermindert wird. Aus amerikanisch-englischen Rapporten über die deutsche chemische Industrie[4] geht hervor, daß die I. G. Farben in ihrem Werk in Uerdingen/Rh. nach 1930 eine große Chromatfabrik erstellt haben, in der die Umsetzung vom Mono- zum Bichromat mittels Kohlensäure erfolgt. Die dafür erforderliche Kohlensäure kommt zum Teil von Kalköfen, die den gebrannten Kalk für den Chromerz-Glühaufschluß liefern, zum Teil von der Überführung des anfallenden Bicarbonates in Soda. Das zur Verfügung stehende Gasgemisch enthält etwa 50 % Kohlensäure. Die Carbonisierung wird bei 15 atm Gasdruck, d. i. mit ca. 7,5 atm Kohlensäuredruck und bei 35—60°, durchgeführt. AGDE und VETTER (*l. c.*) haben die Umsetzung des Monochromates mit Kohlensäure bei 0, 10 und 20 °C und bei Drucken von 10, 20, 30 und 40 atü untersucht.

In der Technik vermeidet man wenn möglich das Arbeiten unter 20 °C sowie bei sehr hohen Drncken (siehe das oben erwähnte Beispiel der Chromatfabrik in Uerdingen). Da die Reaktionsgeschwindigkeit meistens von sehr hohen Anfangswerten bis zur

[1] N. JUSCHKEWITSCH und M. LEWIN, J. chem. Ind. (russ.) **2**, 329 (1926), cf. Chem. Zbl. **1926**, I, 3390; N. JUSCHKEWITSCH, W. KARSHIWAN und I. SCHOKIN, ebenda **2**, 951 (1926), cf. Chem. Zbl. **1927**, I, 167.
[2] B. NEUMANN und C. EXSSNER, Z. angew. Chem. **43**, 440 (1930).
[3] G. AGDE und K. E. VETTER, Z. angew. Chem. **48**, 92 (1935).
[4] FIAT 796; BIOS 1393; CIOS 265, XXVII—80.

Erreichung des Gleichgewichtes stark absinkt, läßt man oft die Reaktion nicht ganz bis zum Gleichgewicht auslaufen, mit dem Ziele, die Reaktionsdauer auf einen wirtschaftlichen Wert zu reduzieren.

Wie aus der angeführten Literatur hervorgeht, fehlen bis heute zuverlässige Angaben über den zeitlichen Verlauf der Säuerung von Monochromat mit Kohlensäure bei den praktisch in Frage kommenden Temperaturen und Drucken. Mit der vorliegenden Arbeit versuchte ich, diese Lücke zu schließen.

Für meine Versuche habe ich eine Apparatur ähnlich derjenigen von AGDE und VETTER[5] verwendet[6]. Um Konzentrationsverschiebungen durch Verdunstung zu vermeiden, habe ich die Kohlensäure zuerst durch ein mit Wasser oder Chromatlösung beschicktes Druckgefäß geleitet. Als Filter habe ich im dritten Gefäß ein Glasfrittenfilter eingebaut. Die Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Da Chromatlösungen Eisen nicht angreifen, konnte sie aus Eisen hergestellt werden.

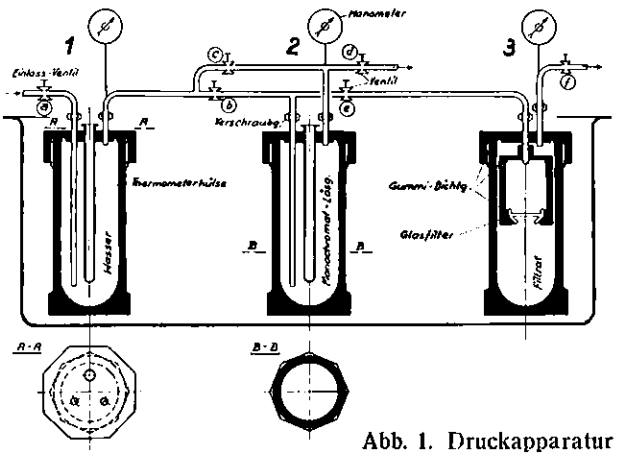


Abb. 1. Druckapparatur

Für die Beschickung der Apparatur wurde eine bei ca. 30 °C gesättigte Natriumchromatlösung verwendet, die 715 g Na_2CrO_4 entsprechend 230 g Chrom pro Liter enthielt.

Die ganze Apparatur wurde im Wasserbad auf der gewünschten Temperatur gehalten. Ins Druckgefäß (1) wurde Wasser, ins Druckgefäß (2) die Chromatlösung eingefüllt und ins Druckgefäß (3) wurde der Glasfilter eingebaut. Der durch ein Reduzierventil auf den gewünschten Druck eingestellte Kohlensäurestrom wurde nun durch Öffnen der Ventile *a* und *b* und starker Drosselung von Ventil *d* durch die ersten zwei Druckgefäße geleitet. Die durchfließende Gasmenge wurde in einer nach Ventil *d* angeschlossenen Waschflasche kontrolliert und derart eingestellt, daß die Flüssigkeit durch die aufsteigenden Gasblasen gut in Bewegung gehalten wurde.

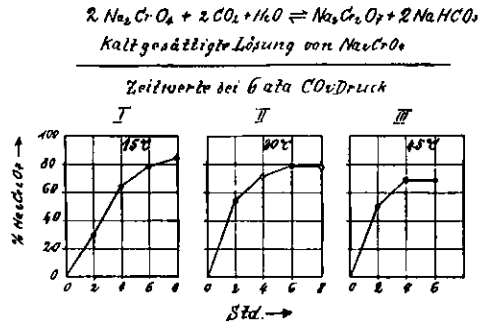
[5] G. AGDE und K. E. VETTER, Chem. Fabr. 7, 407 (1934).

[6] Da ich keine geeignete Druckapparatur zur Hand hatte, habe ich mir eine solche bauen lassen. Diese kann eventuellen Interessenten zur Verfügung gestellt werden.

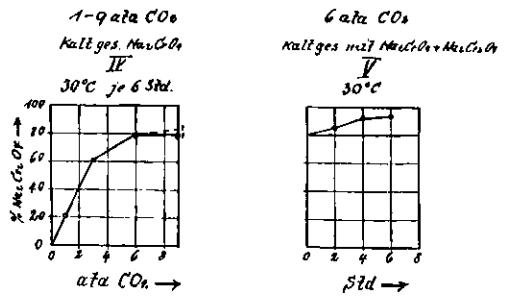
Vor der Durchführung der Filtration wurde Ventil *e* ganz und Ventil *f* wenig geöffnet, um die Luft aus dem Druckgefäß (3) zu entfernen. Zur Filtration nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurde Ventil *c* geöffnet und *b* und *d* geschlossen. Ventil *f* wurde nun so weit geöffnet, daß sich zwischen Gefäß (2) und (3) eine Druckdifferenz von 1—2 atm einstellte, die für die Filtration genügt. (Einem wesentlich höheren Druck kann das Glasfilter nicht widerstehen.) Im Gefäß (3) befand sich nun die vom ausgefällten Natriumbicarbonat getrennte Chromatlösung. In ihr wurden der Monochromat- und Bichromatgehalt bestimmt. Für jede Bestimmung wurde die Apparatur neu beschickt. Zur Analyse wurden vom Filtrat aus dem Gefäß (3) 5 cm³ entnommen und auf 100 cm³ verdünnt. 5 cm³ dieser Lösung wurden mit $^1/_5$-n-Ferrosalzlösung zur Bestimmung des gesamten Chromatgehaltes titriert, weitere 15 cm³ wurden mit etwas Wasser verdünnt, zur Entfernung gelöster Kohlensäure gut ausgekocht und nach Zusatz von Phenolphtalein in der Kälte langsam bis zum Farbumschlag titriert. Der Verbrauch an Alkali entspricht in diesem Falle dem Bichromatgehalt, während sich der Monochromatgehalt aus der Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_5$-n-Ferrosalzlösung und $^1/_5$-n-Alkalilösung ergibt. Diese Bestimmungsmethode beruht auf der Feststellung, daß bei der Titration einer reinen Bichromatlösung *5 cm³* dieser Lösung *a* cm³ $^1/_5$-n-Ferrosalzlösung verbrauchen[7] und *15 cm³* derselben Bichromatlösung bei der Titration mit $^1/_5$-n-Natronlauge auf Phenolphtalein ebenfalls *a* cm³ benötigen. Der Minderverbrauch an Alkali entspricht somit dem Monochromatgehalt.

Bei den ersten Carbonisierungsversuchen verstopfte das Tauchrohr im Gefäß (2) meistens mit auskristallisiertem Bicarbonat, das sich in der Rohrmündung festsetzte, wobei der Gasstrom noch durchgelassen, das Überleiten der Bicarbonatsuspension jedoch verunmöglicht wurde. Dieser Übelstand konnte durch Paraffinieren des Tauchrohres behoben werden.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Diagrammen I—V dargestellt.



[7] Siehe die Bestimmung des Eisens nach PENNY und SCHABUS in TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Auflage, Leipzig 1937, Bd. II, S. 545.



In den Diagrammen I—III sind die bei einem Kohlensäuredruck von 6 ata und bei 15, 30 bzw. 45 °C ermittelten Umsätze in Abhängigkeit von der Zeit eingetragen. Wie nicht anders zu erwarten war, verläuft die Bichromatbildung bei niedrigeren Temperaturen langsamer, erreicht aber einen höheren Gleichgewichts-Endwert.

Im Diagramm IV ist das Monochromat-Bichromat-Gleichgewicht bei 30 °C und Kohlensäuredrucken von 1, 3, 6 nnd 9 ata dargestellt. (Bei 6 und 9 ata wurden gleiche Werte gefunden, was wohl nicht zutreffend ist. Eine Kontrollbestimmung wurde leider nicht gemacht.) Nach den Angaben der amerikanisch-englischen Rapporte (*l. c.*) wird die Carbonisierung in Uerdingen in zwei Stufen ausgeführt. Nach der ersten Carbonisierung der Monochromatlauge und der Abtrennnng des auskristallisierten Natriumbicarbonats wird die Lösung bis zur ungefähren Sättigung mit Monochromat konzentriert, wobei das leicht lösliche Bichromat ebenfalls in Lösung bleibt. Darauf wird diese Lösung erneut carbonisiert. Der Bichromatgehalt steigt dabei von etwa 80 % auf 93—95 % an, d. h. man erhält nach der Abtrennung vom ausgefällten Bicarbonat eine hochkonzentrierte Natriumbichromatlösung, aus der beim Abkühlen ein großer Teil des Bichromates auskristallisiert, während die geringen Mengen Monochromat in Lösung bleiben. Der Verlauf dieser zweiten Carbonisierung ist im Diagramm V dargestellt.

Die von AGDE und VETTER (*l. c.*) bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drucken gefundenen Zahlen liegen erheblich unter den von mir ermittelten Werten, während gerade das Gegenteil zu erwarten wäre. Da die von mir gefundenen Werte recht gut mit den Angaben in den amerikanisch-englischen Rapporten (*l. c.*) übereinstimmen, vermute ich, daß AGDE und VETTER bei der Auswertung der Bichromatgehalte in ihren Versuchen ein Fehler unterlaufen sein muß.

Die vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern durchgeführt. Herrn Prof. FEITKNECHT danke ich für die Überlassung des Arbeitsplatzes.

Zusammenfassung: Es wurde die Umsetzung von Natriummonochromat zu Bichromat mit Kohlensäure bei Temperaturen zwischen 15 und 45 °C und Kohlensäuredrucken zwischen 1 und 9 ata nntersucht.

Ultraschall

Die nachfolgenden Ausführungen stützen sich auf das Werk von L. BERGMANN[1] sowie auf die Berichte über die Ultraschall-Kongresse in Erlangen[2] 1949 und Rom[3] 1950. BERGMANN behandelt das gesamte Gebiet (Theorie, Ultraschallerzeugung, Anwendung, wissenschaftliche Auswertung) erschöpfend. In den Kongreßberichten steht die medizinisch-biologische Seite im Vordergrund, es werden aber auch andere Probleme des Ultraschalles beleuchtet.

Unter Ultraschall (US) versteht man in der Akustik die Schallfrequenzen oberhalb der Hörgrenze des menschlichen Ohres. Unser Ohr nimmt Schallwellen von etwa 15 Schwingungen pro Sekunde bis maximal 20 000 wahr, so daß beim US Schwingnngen von rund 20 kHz an aufwärts in Frage stehen. Heute gelingt es, US-Schwingungen bis etwa $5 \cdot 10^5$ kHz zu erzeugen. In Wellenlängen ausgedrückt bedeutet dies, daß die US-Wellen den Bereich von einigen Zentimetern bis ca. $1 \cdot 10^{-4}$ cm nmfassen und die kürzesten US-Wellen bereits in die Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes fallen. Gerade dnrch die Kleinheit der Wellenlänge haben sich besondere Anwendungen des US auf den verschiedensten Gebieten der Medizin, Naturwissenschaften und Technik ergeben, wobei die große Zahl von mehr als 2000 Arbeiten (das Buch von BERGMANN umfaßt ein Literatnrverzeichnis von 2322 Nummern) vorwiegend in den letzten zwei Jahrzehnten erschienen sind.

Ultraschallerzeugung. Sie ist weniger Sache des Chemikers als des Physikers und des Ingenieurs. Wir dürfen uns daher hier mit dem Hinweis begnügen, daß die meisten Geräte zur US-Erzeugung für medizinische und technische Zwecke auf der Magnetostriktion nnd Piezoelektrizität beruhen.

[1] L. BERGMANN, Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Fünfte, völlig überarbeitete und erweiterte Auflage. 748 Seiten. S. Hirzel Verlag, Zürich 1949. Gebunden Fr. 50.—.

[2] Der Ultraschall in der Medizin. Kongreßbericht der Erlanger Ultraschall-Tagung 1949. 485 Seiten. S. Hirzel Verlag, Zürich 1949. Gebunden Fr. 30.—.

[3] Der Ultraschall in der Medizin, Bd. II. Bericht über den biologisch-medizinischen Teil des internationalen Ultraschall-Kongresses in Rom. 1950. 80 Seiten. S. Hirzel Verlag, Zürich 1950. Broschiert Fr. 5.—.

Der schon 1847 von JOULE entdeckte magnetostriktive Effekt besteht darin, daß ferromagnetische Materialien, vor allem Nickel, beim Einbringen in ein Magnetfeld eine wenn auch sehr kleine (Größenordnung von 10^{-6}) Verlängernng oder Verkürzung erfahren. Diese Erscheinung nennt man Magnetostriktion oder auch «JOULE-Effekt». Ein in das Magnetfeld einer von Gleichstrom durchflossenen Spule gebrachter Nickelstab wird um einen winzigen Bruchteil seiner Länge verkürzt, und zwar unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes. Überlagert man dem Gleichstrom einen Wechselstrom, so kann man diesen Stab zu Schwingungen anregen. Die Frequenz N dieser Grundschwingung ist gegeben durch die Beziehung

$$N = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{E}{\varrho}} \qquad (1)$$

(E = Elastizitätsmodul in dyn/cm², ϱ = Dichte des Stabmaterials in g/cm³, l = Länge des Stabes in cm). Außer in der Grundschwingung lassen sich Stäbe auch in Oberschwingungen anregen. Die Zahl 1 im Zähler vor der Wurzel der Gleichung (1) ist dann durch $k = 1, 2, 3 \ldots$, die Ordnungszahlen der Oberschwingungen, zu ersetzen. Für $k = 1$ gilt Gleichung (1). Der Ausdruck $N_1 l$ heißt Schwingungskoeffizient und ist für jeden Stoff charakteristisch. Für Nickel ist $N_1 l \approx 243\,600$, woraus als Grundschwingung eines Nickelstabes von 10 cm Länge der Wert von 24,3 kHz resultiert. Die Schwingungsamplituden liegen bei Erregung in der Grundschwingung in der Größenordnung von $10^{-4} l$ (l = Länge des Stabes). Die höchsten Frequenzen, die sich noch mit einiger Intensität erzeugen lassen, liegen bei etwa 60 kHz (es lassen sich allerdings noch höhere Frequenzen erzielen). Da bei diesen hohen Frequenzen in einem massiven Stab große Wirbelstromverluste auftreten, baut man solche Schwinger nicht als massive Stäbe, sondern verwendet dünne, zu Paketen aufeinandergeschichtete Blechlamellen, die zur Isolierung von einer Oxydschicht überzogen sind.

Häufiger werden piezoelektrische Schallgeber verwendet. Der piezoelektrische Effekt beruht auf der von J. und P. CURIE 1880 entdeckten Erscheinung, daß bei manchen Kristallen unter dem Einfluß von Druck oder Dehnung in gewissen Richtungen auf bestimmte Kristallflächen elektrische Ladungen auftreten, die den Zug- und Druckkräften proportional sind. Der Vorgang ist umkehrbar, d. h. es kann durch einen solchen Kristall elektrische Energie in Schall umgewandelt werden. Die Erscheinung tritt bei verschiedenen Kristallen auf und ist nicht an eine bestimmte Kristallklasse gebunden. Das gemeinsame Kennzeichen ist das Vorhandensein einer oder mehrerer polarer Achsen bzw. polarer Richtungen oder das Fehlen eines Symmetriezentrums. Am meisten wird Quarz angewendet. Legt man an eine Quarzplatte — unter Berücksichtigung einer bevorzugten Richtung[4] — ein elektrisches Wechselfeld an, so wird der Quarz in der einen Phase des Wechselfeldes komprimiert und in der darauffolgenden Phase um den gleichen Betrag dilatiert, d. h. er wird im Takte der Wechselfrequenz zu elastischen Schwingungen angestoßen. Es sind zwei Schwingungsarten möglich, die «Dickenschwingung» und die «Längsschwingung».

Im Falle der Dickenschwingung berechnet sich die elastische Eigenfrequenz der Grundschwingung zu

$$N_d = \frac{1}{2d}\sqrt{\frac{c_{11}}{\varrho}} \qquad (2)$$

(d [cm] = Plattendicke, ϱ [g/cm³] = Dichte, c_{11} [dyn/cm²] = Elastizitätsmodul). Für Quarz ist ϱ = 2,65 g/cm³ und $c_{11} = 85{,}5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm². Hieraus ergibt sich

$$N_d = \frac{285\,600}{d} \text{ Hz.} \qquad (3)$$

Die Grundfrequenz der Längsschwingung eines Quarzstabes von der Länge l [cm] beträgt

$$N_l = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{E}{\varrho}} \qquad (4)$$

(E = Elastizitätsmodul). Für $E = 77{,}22 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² ist

$$N_l = \frac{269\,900}{l} \text{ Hz.} \qquad (5)$$

Gleichungen (3) und (5) geben die theoretisch berechneten Werte für die Grundschwingungen einer Quarzplatte bzw. eines Quarzstabes, die jedoch nur in erster Näherung gelten. Die einzelnen US-Geber sind im Buch von BERGMANN ausführlich beschrieben, es sei darauf verwiesen.

Nachweis und Messung des US. Es interessieren Wellenlänge, Intensität und Absorption. Allerdings sind die in der Akustik des Hörbereiches benützten Methoden nur im Gebiete der tieferen US-Frequenzen, wo die Schallwellen noch in der Größenordnung von Zentimetern liegen, anwendbar. Bei den höheren US-Frequenzen dienen im wesentlichen optische Methoden. Das Schlierenverfahren liefert ein unmittelbares Bild der Schallwelle, indem diejenigen Stellen des Mediums sichtbar werden, an denen der Brechungsindex durch die Schallwelle verändert wird. An den in Flüssigkeiten verlaufenden Schallwellen tritt eine Beugung des Lichtes ein, die ganz ähnliche Erscheinungen hervorruft wie die Beugung des Lichtes an einem gewöhnlichen optischen Strichgitter. Ein weiteres optisches Verfahren ist das der «sekundären Interferenzen» bei der Bengung des Lichtes an mehreren sich kreuzenden Schallwellen.

Anwendung des US. Sie ist in Physik, Chemie, Medizin und Technik mannigfach; eines der

[4] Näheres vgl. BERGMANN, *l. c.*

Hauptanwendungsgebiete betrifft die US-Geschwindigkeitsmessung. Bei Flüssigkeiten liegt ihre Hauptbedeutung in der dadurch möglichen Bestimmung der adiabatischen Kompressibilität. Die bis heute vorliegenden Versuche lassen einen Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und Konstitution organischer Verbindungen erkennen. Wichtig ist auch die Schallabsorption in Flüssigkeiten. Durchläuft eine ebene Schallwelle eine Strecke x, so sinkt die Schallamplitude A_0 auf den Betrag

$$A_x = A_0 \, e^{-\alpha x} \qquad (6)$$

(α = Absorptionskoeffizient der Schallamplitude) Für die Entfernung der Schallintensität I mit der Entfernung x gilt die Gleichung

$$I_x = I_0 \, e^{-2\alpha x} \qquad (7)$$

Die Schallabsorption wird in erster Linie durch die innere Reibung oder Zähigkeit des schalleitenden Mediums bestimmt. Auch die Schallabsorption wird mit der chemischen Konstitution in Beziehung gebracht. Wie in Flüssigkeiten so werden Geschwindigkeit und Absorption auch in festen Körpern und in Gasen gemessen[5]. Die Theorie steht jedoch noch in der Entwicklung.

Die Erscheinung, daß sich hochfrequente Schallwellen in homogenen festen Stoffen, insbesondere in Metallen, als gerichtete Strahlen ohne große Absorption fortpflanzen können, aber an der Grenze Metall-Luft praktisch vollständig reflektiert werden, gestattet mittels US eine Prüfung von Werkstoffen auf innere Inhomogenität (Hohlräume, Risse usw.) vorzunehmen[6].

Heute sind besonders wichtig dispergierende und kolloid-chemische Wirkungen des US, die die Herstellung von Emulsionen, die Dispergierung fester Stoffe in Flüssigkeiten, die Spaltung hochpolymerer Moleküle, die Anwendung des US bei der Peptisation usw. ermöglichen. Interessant ist auch die durch US verursachte Doppelbrechung. Wichtig sind schließlich die bakteriziden Wirkungen des US und seine therapeutischen Wirkungen, die in den Berichten über die Tagungen in Erlangen und Rom eingehend behandelt sind.

K a v i t a t i o n. Um dem Wesen der beim US auftretenden Kräfte etwas näher zu kommen, betrachten wir als Beispiel den Abbau von Makromolekülen durch US[7]. Im Gegensatz zum Wärmeabbau führt der US-Abbau nicht zum völlig abgebauten Grundmolekül, sondern hört bei einem gewissen asymptotisch angestrebten Endmolekül von noch immer beträchtlicher Größe (z. B. 27 000 bei Polystyrol in Toluol) auf. Es gilt folgender kinetischer Ansatz

$$\frac{dx}{dt} = k \, N_L \, (P - P_e) \qquad (8)$$

(x = Zahl der zerrissenen Bindungen in 1 Liter Lösung, P = Polymerisationsgrad zur Zeit t, P_e = Endpolymerisationsgrad, N_L = LOSCHMIDTsche Zahl, k = Geschwindigkeitskonstante). Die «Schallausbeute», d. h. der Bruchteil der vorhandenen Makromoleküle, die durch eine einzelne US-Schwingung durchschnittlich zerrissen wird, ist nur etwa 10^{-7}, es bedarf also schon des Zusammenwirkens von mindestens 10^7 Einzelmolekülen, damit durch eine einzelne US-Schwingung eine Bindung zerrissen wird. Ferner ist zu beachten, daß die US-Frequenz (rund $3 \cdot 10^5$) um viele Größenordnungen niedriger ist als die Eigenfrequenz des Moleküls (rund 10^{14}) und daß die US-Wellenlänge in der Lösung (ca. 5 mm) um mehrere Größenordnungen höher liegt als die Länge der längsten Makromoleküle (ca. 1 μ). Eine Deutung des Abbaues als Resonanzanregung scheidet daher ebenso aus wie etwa die einfache Deutung, daß ein einzelnes Molekül in verschieden bewegte Zonen der Schallwelle gelange und dadurch deformiert und auseinandergezogen werde. Das Molekül ist vielmehr einem winzigen, sehr dünnen Fäserchen (z. B. 1 cm lang und 1 μ dick) in einer sehr langen Meereswelle (z. B. 50 m lang) zu vergleichen.

Heute neigt man zur Ansicht, daß der Abbau von Makromolekülen sowie chemische und mechanische Wirkungen des US im allgemeinen Folgeerscheinungen der Gaskavitation sind. In der Hydrodynamik versteht man unter Kavitation die Erscheinung, daß sich in einer Flüssigkeit bei genügend großer Zugspannung Hohlräume bilden, die dann im nächsten Augenblick mit großer Heftigkeit wieder zusammenstürzen und dabei die Energie eines bestimmten Umgebungsbereiches auf sich ziehen und in einen Punkt konzentrieren. Durch diese Energiekonzentration treten Drucke bis etwa 1000 Atmosphären, Temperaturen von einigen hundert Grad und Bewegungsstöße auf, die normale Schallfeldgrößen um zwei bis drei Zehnerpotenzen übersteigen. Daß hierbei auch festere Bindungen an Makromolekülen aufgetrennt werden, ist verständlich[8].

A u s b l i c k. Die Anwendung des US in der Technik erscheint erfolgversprechend, doch fehlen für die Großbetriebe noch die erforderlichen genügend wirtschaftlichen US-Generatoren. Die Entwicklung ist hier abzuwarten. Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium, aus der Meß- und Prüftechnik sowie der Biologie und der Medizin ist der US heute nicht mehr wegzudenken.

H. MOHLER

[5] Technisch wichtig ist die Zusammenballung von Rauch-, Nebel- und Staubteilchen durch US.

[6] R. V. BAUD, Ultraschall-Diagnostik im Materialprüfungswesen. Übersicht, Erfahrungen und Entwicklung. Erlanger Bericht 1949.

[7] G. SCHMID, Abbau von Makromolekülen durch Ultraschall. Erlanger Bericht 1949.

[8] H. KELLER, Ein Beitrag zum Wesen der Kavitation. Erlanger Tagung 1949. Bei der medizinischen Anwendung des US bereitet das Problem der Kavitation Sorge, weil sie Schäden im Körperinnern verursachen kann.

Chronique Chronik Cronaca

Die Nobelpreise für Physik und Chemie

Die Schwedische Akademie der Wissenschaften hat den Nobelpreis für Physik Prof. CECIL POWELL von der Universität Bristol (England) zuerkannt. Prof. POWELL, Spezialist für Atomprobleme und namentlich der Kernphysik, steht im Alter von 46 Jahren. In Fortführung der Arbeiten des Japaners YUKAWA, der den Nobelpreis für Physik letztes Jahr erhielt, hat POWELL neue Meson-Typen gefunden. Seine Studien gelten auch den kosmischen Strahlen.

Die Schwedische Akademie der Wissenschaften hat den Nobelpreis für Chemie gemeinsam Prof. Emeritus OTTO DIELS von der Universität Kiel und Prof. KURT ALDER von Köln verliehen.

DIELS und ALDER haben eine Methode aufgestellt, die es ermöglicht, gewisse Stoffe, so Kampher, Terpentin und Vitamine, wieder zusammenzusetzen. Durch diese Erkenntnisse konnten in der chemischen Industrie und namentlich in der Parfümerie große Fortschritte erzielt werden. Den beiden Gelehrten sind auch Entdeckungen auf dem Gebiete der Gallensteine und der inneren Sekretion bei Gallensteinleiden zu verdanken.

Hochschulnachrichten

Ehrungen. Die natur- und geisteswissenschaftliche Fakultät der Technischen Hochschule Karlsruhe verlieh die Ehrendoktorwürde an den ordentlichen Professor der ETH Zürich, Dr. JOHN EGGERT.

Prof. Dr. MIRKO ROS (Baden), ehemals Direktionspräsident der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe (EMPA) in Zürich, ist von der Technischen Hochschule in Karlsruhe zum Ehrenmitglied des Senats ernannt worden.

Ordinariat. Der Bundesrat hat Prof. V. PRELOG zum ordentlichen Professor für spezielle organische Chemie an der ETH ernannt.

Economie Wirtschaft Economia

Zur Chemiewirtschaft der Schweiz im Jahre 1949

Nachdem in Chimia 4, 67 (1950) bereits auf die rückläufige Bewegung der Ausfuhr von Chemikalien im allgemeinen hingewiesen worden ist entnehmen wir dem von der Schweizerischen Bankgesellschaft herausgegebenen Bericht «Das Wirtschaftsjahr 1949» noch einige Angaben über spezielle Gebiete unserer chemischen Industrie.

Die Lage der schweizerischen Farbstoffindustrie hat sich im Berichtsjahr gegenüber dem Vorjahr vollständig verändert. Während damals der Absatz der Produkte gesichert war und die Sorgen eher noch der Beschaffung der Ausgangsstoffe galten, vermehrten sich im Verlaufe des Jahres 1949 die Schwierigkeiten im Verkauf zusehends. Die Gründe, die zu dieser Wendung geführt haben, liegen zur Hauptsache in den Transferschwierigkeiten, dann aber auch in der im Laufe des Jahres wieder recht aktiv gewordenen Konkurrenz der deutschen Farbstoffabriken sowie dem vermehrten Drang zu Exporten seitens der Farbstoffindustrie der USA. Hier handelt es sich hauptsächlich um den Absatz der wegen des Konjunkturrückganges in der amerikanischen Textilindustrie überschüssigen Produktion. Sehr starken Einschränkungen war unser Export nach den Ostländern Europas unterworfen, welche unter den veränderten politischen Konstellationen nicht mehr in der Lage sind, ihre Importe aus dem Westen zu finanzieren. Im übrigen war in verschiedenen Absatzgebieten eine gewisse Sättigung, teilweise ein bemerkenswerter Konjunkturrückgang der farbstoffverbrauchenden Industrien festzustellen. Aus all diesen Gründen ging der Export der schweizerischen Farbstoffindustrie, der ja praktisch mit dem Absatz schlechthin identisch ist, mengen- und wertmäßig um etwa 15 % zurück. Der Rückgang des Absatzes hat schließlich bereits zu einer gewissen Rückbildung des Personalbestandes geführt, ohne daß indessen von nennenswerten Entlassungen in dieser Industrie gesprochen werden könnte.

Der Geschäftsgang der pharmazeutischen Industrie im Jahre 1949 war gekennzeichnet durch fallende Preise sowohl für Rohstoffe als auch für pharmazeutische Handelsprodukte, im weiteren durch die steigenden Exporterschwerungen, die im besonderen die pharmazeutischen Spezialitäten getroffen haben. Die von dieser Industrie benötigten Rohmaterialien wiesen — zum Teil — schon zu Beginn des Jahres eine sinkende Preistendenz auf. Die letzten Monate des Jahres 1949 — seit der internationalen Abwertungswelle — brachten da und dort Preiseinbrüche von einem solchen Ausmaß, daß eine Neubewertung der Lagerbestände auf Ende des Jahres notwendig wurde. Ob mit den heutigen Rohmaterialpreisen auch für die Zukunft kalkuliert werden kann, ist noch sehr fraglich, da aus den Abwertungsländern bereits von einzelnen mehr oder minder starken Preiserhöhungen berichtet wird. Die amerikanischen Rohstoffpreise im übrigen haben sich, abgesehen von einigen Ausnahmen, dem europäischen Preisrückgang noch wenig angepaßt, und die schweizerische pharmazeutische Industrie bezieht immer noch einen verhältnismäßig großen Teil ihrer Rohstoffe aus den USA. Im ganzen gesehen muß die Marktlage für die zu importierenden Ausgangsmaterialien als recht undurchsichtig bezeichnet werden. Schwerwiegender für den Geschäftsgang der pharmazeutischen Industrie im abgelaufenen Jahr wie auch für die Zukunftsaussichten war und ist freilich die starke Unsicherheit auf dem Exportgebiet. Die Unterteilung der Absatzgebiete in «hard and soft currency»-Länder gefährdet den Bestand dieser Industrie, die zum weitaus größten Teil auf die Ausfuhr angewiesen ist, in immer stärkerem Ausmaß. Daß die im September erfolgte Abwertung in einem großen Teil der Abnehmerländer die Exportaussicht noch weiter herabmindert, bedarf keiner besonderen Betonung. Im abgelaufenen Jahr konnte der mengenmäßig noch recht befriedigende Export von pharmazeutischen Präparaten weitgehend nur durch die Zahlung von Exportprämien erzielt werden. Diese Prämien haben zum Teil ein Ausmaß erreicht, das die Rendite stark gefährdet, wenn nicht ganz zum Schwinden bringt. Sie sind daher auf die Dauer untragbar. Eine Änderung dieser Situation dürfte nur bei einem Abbau der Planwirtschaft und damit der Restriktionen im Devisen- und Warenverkehr möglich sein.

Auch im Sektor der Elektrochemie und Elektrometallurgie haben sich, zwar unterschiedlich in ihrer Intensität, die Folgen der allgemeinen Konjunkturabschwächung bemerkbar gemacht. Die Exportlage für Chlorate und Persalze, wie die für Wasserstoffsuperoxyd, hat sich im vergangenen Jahr allerdings gut gehalten. Der Schweizer Markt in Chloralkalien ist nun aus inländischer Produktion bestens versorgt. Die in den letzten Jahren

getätigten Einfuhren in diesen Erzeugnissen konnten im wesentlichen unterbleiben. In der Industrie des Aluminiums hält sich der Inlandverbrauch weiterhin auf beachtlicher Höhe. Die Ausfuhr von Aluminium- und Ableitungsprodukten konnte sich nur mit Mühe halten. Rohaluminium gelangte vermehrt zur Einfuhr. Die Lage der Magnesiumindustrie ist weiterhin unbefriedigend. In den Produkten des elektrischen Ofens, nämlich Ferrolegierungen und Schleifmittel, ist der Inlandverbrauch rückläufig, was sich in einer kleineren Einfuhr auswirkte. Die Exportlage blieb unverändert. Die Ausfuhr von Carbid konnte wegen der Transferschwierigkeiten nicht auf Vorjahreshöhe gehalten werden, während der gute Inlandabsatz andauerte. Die Nachfrage nach Acetylenderivaten (Essigsäure, Lösungsmittel usw.) im Inland war besonders in der ersten Jahreshälfte stark rückläufig. Auch der Export vermochte nicht auf Vorjahreshöhe zu bleiben. Die In- und Auslandsmärkte sind stark umstritten. Neben der amerikanischen tritt auch hier neu die deutsche Industrie als scharfer Konkurrent auf. Analoges ist von den Thermoplasten auf Vinylbasis zu sagen. Die Stickstoffindustrie auf der Basis Carbid und Ammoniak mußte ihren Produktionsstand weiter abbauen. In der Belieferung der traditionellen Exportmärkte war sie besonders durch die vermehrten Transferschwierigkeiten behindert. In Methanol, Formaldehyd und Harnstoff hat sich der Schweizer Markt weiter zurückgebildet, parallel mit den Absatzschwierigkeiten der Kunststoffindustrie, der diese Erzeugnisse als Rohstoffe dienen. Die Herstellung von Phosphorsäuren hat wieder zugenommen, sie deckt nun nicht bloß den einheimischen Bedarf, sondern gelangt auch in erhöhtem Maße zur Ausfuhr. Ihr Verwendungsgebiet (in verschiedenen Kombinationen, für medizinische und diätische Zwecke wie auch als Futtermittel) hat sich in bedeutendem Maße erweitert. Weitere Fortschritte wurden auch in der Fabrikation von löslichen Düngstoffen erzielt. Hingegen werden die einheimischen Superphosphate immer heftiger durch die in großen Mengen importierte Thomasschlacke konkurrenziert. Der Export von Filtrier- und anderen Präparaten zur Bereitstellung von Trinkwasser blieb infolge der schwierigen Transferlage stationär. Ganz allgemein hat die elektrochemische und elektrometallurgische Industrie der Schweiz im Jahre 1949 vielfach unter Strommangel einerseits und anderseits auch unter schwierigen Absatzverhältnissen, namentlich im Ausland, gelitten. Doch gingen die wissenschaftlichen Forschungen in den Laboratorien und die Bestrebungen zur Schaffung neuer Produkte weiter.

Die Folgen der gewaltigen Expansionen der Kunstharzindustrie während der letzten zehn Jahre haben sich allmählich in einem starken Beschäftigungsrückgang geltend gemacht, dessen Tiefpunkt nun allerdings erreicht zu sein scheint. Einige Absatzmöglichkeiten sind mit der normalisierten Versorgung in Stahl, Porzellan usw. wieder verschwunden. Viele Abnehmerfirmen haben mit Exportschwierigkeiten zu kämpfen, und bei andern wurde nur noch sehr zögernd disponiert. Der überaus scharfe Wettbewerb zwischen den Kunstharzpreßwerken hat bereits zur Ausscheidung einer Reihe von Produzenten geführt, während die Anforderungen an die Qualität der Erzeugnisse immer höher stiegen. Schwere Bedenken verursachen einerseits die großen Importe fertiger Preßteile für Haushalt, Spielwaren usw., besonders aus den USA, dann aber auch technischer Kunstharzteile aus Frankreich, während anderseits keine Importlizenzen selbst für kleinste Lieferungen schweizerischer Firmen an ihre Tochtergesellschaften in diesem Lande erhältlich sind. Die schweizerische Kunstharzindustrie befindet sich somit in äußerst bedrohter Lage.

Aus der Thermoplastbranche wird eine uneinheitliche Entwicklung gemeldet. Bei den Massenerzeugnissen (Thermoplastfolien für Haushalt- und Bekleidungszwecke, sogenannte Plastics und Kunstleder auf Polyvinylchloridbasis, Thermoplastschläuchen usw.) ist das Geschäft zusehends schlechter geworden, in technischen Artikeln dagegen ansehnlich geblieben. Der Verwendung von Thermoplasten, bei denen es sich bekanntlich um vollsynthetische, erst im Laufe der letzten Jahre entwickelte Werkstoffe handelt, steht auch in unserem Lande noch ein weites Gebiet offen. Da die Abgrenzung gegenüber den Gummi-Erzeugnissen im wesentlichen gefunden sein dürfte, kann die künftige Expansion der Thermoplaste kaum zu einer weiteren Beeinträchtigung der Position der Gummiindustrie führen.

Auch in der Gummiindustrie selber haben die Massenerzeugnisse angesichts der überwiegenden Auslandskonkurrenz mit einer fast aussichtslosen Lage zu kämpfen. Eine Ausnahmestellung nahm dabei freilich die Pneufabrikation für Motorfahrzeuge ein, die sich bisher neben den importierten Erzeugnissen zu behaupten vermochte. Im übrigen scheint bei den Massenerzeugnissen eine ausgesprochene Marktsättigung eingetreten zu sein. Relativ günstig gestaltete sich wiederum das Geschäft in den sogenannten technischen Gummiwaren sowie in Kabeln und isolierten Drähten. Umsatzeinbußen sind hier bisher nur in geringem Maße registriert worden — eine Wahrnehmung, die ihre Erklärung darin finden dürfte, daß es sich bei diesen Erzeugnissen (ausgenommen Kabel und isolierte Leiter) häufig um Spezialanfertigungen handelt. Es ist anzunehmen, daß die schweizerische Gummiindustrie in diesem Bereich auch in Zukunft ihre Überlegenheit gegenüber dem Ausland behaupten wird. Die Gummiindustrie empfindet immer wieder das praktisch völlige Fehlen eines Zollschutzes als schwere Beeinträchtigung ihrer Existenz.

In den vorangegangenen Jahren wurde der größte Teil der Produktion an Rayonnegarnen im Inland abgesetzt. Wohl hatten sich im Vorjahr die Anzeichen eines Rückganges im Bedarf der einheimischen Textilindustrie bemerkbar gemacht, doch hat der Ausfall in den Bezügen die ungünstigsten Erwartungen übertroffen. Um die Ausnützung der Produktion sicherzustellen, ergab sich die zwingende Notwendigkeit, den Absatz im Ausland wesentlich zu steigern, galt es doch, etwa 60 % der Produktion außerhalb der Schweiz unterzubringen. Erschwerend machten sich im Exportgeschäft die Einschränkungen bemerkbar, die in einer ganzen Anzahl von traditionellen Bezugsländern die Einfuhr schweizerischer Rayonnegarne und Fibranne stark behinderten, zum Teil ganz verunmöglichten. Leider haben sich vielfach auch die Kontingente in den Warenabkommen als toter Buchstabe erwiesen. Als erfreuliche Ausnahme darf das Warenabkommen mit Westdeutschland bezeichnet werden, dessen Auswirkung trotz gewisser Unzulänglichkeiten die Erwartung zuläßt, daß dieses traditionelle Absatzgebiet mit der Zeit seine frühere Bedeutung wiedergewinnen werde. Zu den Absatzsorgen im Export haben sich nun auch noch die durch die Abwertunswelle entstandenen Schwierigkeiten gesellt. In der Schweiz hat die Fibranne kurz nach dem Kriege ihren Platz bis auf bescheidene Mengen wieder den natürlichen Textilfasern überlassen müssen, ganz im Gegensatz zu anderen Ländern, unter denen sich sogar das baumwollproduzierende Amerika befindet. Dem Bedarf des Auslandes ist es zum großen Teil zuzuschreiben, daß die schweizerische Produktion an Fibranne, wenn auch mengenmäßig zeitweise gedrosselt, aufrechterhalten werden konnte. Dabei waren allerdings die Preise seit den ausländischen Abwertungen durchaus ungenügend. Die Rayonne- und Fibranneindustrie beschäftigt gegenwärtig rund 4800 Personen. Von der Einschränkung der Arbeitszeit infolge von Absatzschwierigkeiten sind bis jetzt nur einzelne Abtei-

lungen betroffen worden. Die heutige Konstellation auf den internationalen Märkten läßt indessen voraussehen, daß die schweizerische Kunstseidenindustrie bald wieder im eigenen Lande dem schärfsten Druck ausländischer Rayonnegarne ausgesetzt sein wird.

Die Textilveredlungsindustrie leidet darunter, daß zahlreiche Länder, die einst bedeutsame Absatzmärkte für schweizerische Textilerzeugnisse waren, zwecks Einsparung von Schweizerfranken mehr und mehr der Einfuhr roher Gewebe den Vorzug geben. Da gleichzeitig die Aufnahmefähigkeit des Inlandmarktes fühlbar nachgelassen hat (der Nachholebedarf ist gedeckt; in Erwartung von Preissenkungen hielt der Handel bis zum äußersten mit Nachbestellungen zurück) und überdies der für die Schweiz passive zollfreie Veredlungsverkehr im Zunehmen begriffen ist, hat sich die Lage der Textilveredlungsindustrie gegenüber dem Vorjahr weiterhin verschlechtert. Unter dem Druck der Verhältnisse mußte um die Jahresmitte zu neuen, teilweise massiven Preiskonzessionen Hand geboten werden, die sich auf die Ertragslage um so ungünstiger auswirkten, als sie — namentlich angesichts der reduzierten Beschäftigung — kalkulatorisch nicht gerechtfertigt waren. So kann es nicht überraschen, daß die in der Stückveredlungsindustrie im laufenden Jahr erzielten Umsätze um annähernd ein Fünftel hinter dem entsprechenden Vorjahresergebnis zurückblieben. Der Umsatzschwund erfaßt praktisch alle Arbeitsgebiete, erstmals auch die überwiegend für den Inlandmarkt tätigen Baumwollstückbleichereien und -färbereien. Eine abweichende Entwicklung macht sich lediglich in der Stickerei- sowie in der Naturseidenveredlung geltend. Das Problem der Rohgewebeausfuhr erfordert eine baldige grundsätzliche Lösung unter Mitwirkung aller am Gewebeexport und an der Erhaltung des hohen Qualitätsstandes der Leistungen der Textilveredlungsindustrie interessierten Kreise, sollen bleibende und kaum noch reparierbare Schäden vermieden werden. Daß die «Abwertungswelle» vom Herbst 1949 die weitgehend exportorientierte Veredlungsindustrie stark in Mitleidenschaft zieht, bedarf keiner weiteren Erläuterung. Da schon durch die bis dahin notwendig gewordenen Tarifreduktionen, in Verbindung mit dem Umsatzrückgang, die Grenze des Tragbaren in vielen Fällen erreicht worden ist, bereitet es der Textilveredlungsindustrie erhebliche Schwierigkeiten, ihrerseits einen Beitrag zu leisten zur preislichen Überbrückung des Handicaps, vor das sich unsere Exporteure infolge der zahlreichen ausländischen Währungsabwertungen gestellt sehen.

Seit Beginn des Berichtsjahres sind Öle und Fette, die wichtigsten Ausgangsstoffe für die Seifenindustrie, im Preise merklich gesunken. Entsprechend dieser Bewegung für die Rohmaterialien wurden auch die Preise für die Fertigprodukte reduziert. Durch die seinerzeitige Rationierung haben sich die Konsumenten daran gewöhnt, mit Seifen und Waschmitteln sparsam umzugehen. Dies, trotzdem der Verkauf dieser Produkte schon vor langer Zeit freigegeben wurde, wirkt sich auch heute noch aus. Ein Export ist nicht möglich. Dagegen werden in steigenden Mengen synthetische Waschmittel, vornehmlich aus den USA, eingeführt, was für die inländische Industrie eine Absatzschwächung bedeutet und auch die schweizerischen Betriebe veranlaßte, mit gleichen Produkten auf den Markt zu treten.

Nachdem dem Schweizer Markt im Jahr 1948 von den einheimischen Papierfabriken mehr Papier zur Verfügung gestellt worden war als jemals zuvor und überdies auch die Papiereinfuhr ein Rekordergebnis aufgewiesen hatte, machten sich im Berichtsjahr in zunehmendem Ausmaß Sättigungserscheinungen bemerkbar. Die Nachfrage wurde schwächer, weshalb in der Produktion und im Verkauf die stolzen Ergebnisse von 1948 nicht mehr erreicht werden konnten, und die Einfuhr an Papier ging sogar ganz erheblich zurück. War eine solche Entwicklung in gewissem Sinne voraussehbar, so waren ihre Auswirkungen auf die verschiedenen Papiersorten recht unterschiedlich. Am empfindlichsten war der Rückschlag wohl bei den Packpapieren. Es besteht indessen noch kein Anlaß, die eingetretene Situation als beunruhigend zu bezeichnen. Das Verhältnis zwischen der Papierindustrie und ihrer Kundschaft ist intakt, und der Papierverbrauch bewegt sich andauernd auf einem hohen Stand. Somit dürfte sich nach erfolgtem Abbau der Lager die Nachfrage rasch wieder beleben. Die Papierindustrie selbst ist in allen Roh- und Hilfsstoffen — besonders in Holz — sehr gut eingedeckt. Da ihre Kapazität demnächst durch Inbetriebsetzung zweier neuer Maschinen eine wesentliche Ausdehnung erfahren wird, ist sie in der Lage, auch bei zunehmendem Bedarf allen Wünschen der Verbraucher Rechnung zu tragen. Die Papierpreise sind im Zuge von Preisermäßigungen auf dem Holz und auf der Cellulose ab 1. November 1949 generell um 10 % reduziert worden; von dieser Ermäßigung blieb das Zeitungspapier, für das andere Voraussetzungen maßgebend sind, ausgenommen.

Die Lage der schweizerischen Gerberei ist durch zwei nicht übereinstimmende Tendenzen gekennzeichnet. Auf der einen Seite besteht ein Kampf um die Rohware. Alle europäischen Staaten halten an ihren Ausfuhrverboten für rohe Häute und Felle strikte fest und das von der Schweiz gegebene gute Beispiel, die 10 % des schweizerischen Gefälles für den Export freigab, hat leider bis heute keine Nachahmung gefunden. Die Freizügigkeit in der Beschaffung der Rohstoffe ist daher immer noch nicht hergestellt und in Verbindung mit der bestehenden Knappheit ist es Argentinien gelungen, die Preise der überseeischen Häute nach wie vor wesentlich über dem europäischen Niveau zu halten, so daß deren Verarbeitung in der Schweiz nur möglich ist, wenn sie durch die von der Eidgenössischen Preiskontrollstelle verwaltete Ausgleichskasse auf das schweizerische Niveau herabgesetzt werden. Insofern mußte sowohl für die Verteilung des inländischen Gefälles als auch für den Import von Häuten die Bewirtschaftung weiter aufrechterhalten werden. Auf der andern Seite besteht ein freier Ledermarkt, der sich durch das erhöhte inländische Angebot und den Import so gestaltet hat, daß der Absatz von Leder Schwierigkeiten bereitet. Insbesondere hat sich auch die vermehrte Konkurrenz der Gummisohle sehr stark ausgewirkt und den Verkauf des Bodenleders sowohl an die Schuhindustrie als auch an das Schuhhandwerk stark beeinträchtigt. CH. SCHWEIZER

Französisch-Nordafrika

Dem Wirtschaftsbericht der Schweizerischen Bankgesellschaft vom April 1950 entnehmen wir:

Französisch-Nordafrika oder die Berberei, wie das Gebiet von Marokko, Algerien und Tunesien früher auch genannt wurde, bildet den Schwerpunkt des überseeischen Frankreichs. Insgesamt ist das Gebiet der Atlasländer, ausschließlich der Wüstengegenden im südlichen Algerien, um etwa 40 % umfangreicher als das europäische Mutterland. Die Wirtschaft dieser Länder stützt sich in erster Linie auf die verschiedenen Zweige der Landwirtschaft; von zunehmender Bedeutung erwies sich aber auch der Bergbau, und selbst die Industrie hat in manchen Zweigen während der letzten Jahre und Jahrzehnte einen beachtlichen Aufschwung genommen.

Überall in den Atlasländern könnten noch bedeutende Gebiete für die Landwirtschaft nutzbar gemacht werden. Angesichts der zunehmenden Landflucht der Bevölkerung handelt es sich nicht darum, Bewässerungsanlagen neu zu erstellen und zu vervollkommnen, sondern

durch Mechanisierung der Betriebe die landwirtschaftlichen Erträge zu erhöhen. Im allgemeinen haben die Ernteerträge den Vorkriegsstand noch nicht erreicht. Eine Ausnahme macht der Anbau von Industriepflanzen, wie Flachs, Tabak, Sonnenblumen, ferner von Früchten, von frischen Gemüsen und Hülsenfrüchten. Getreide mußte aber vor allem aus Amerika eingeführt werden. Bemerkenswert ist, daß auf den sonst unfruchtbaren weiten Flächen im Innern der einzelnen Landschaften, auf den Hochflächen mit kargen Regenfällen oder dort, wo der Wald durch Raubbau vernichtet wurde, das Alfa-Alfa oder Alfagras (eine Art Espartogras) wächst, das zur Herstellung von Seilen und anderen Geflechten, vor allem aber auch als Rohstoff (50 % Cellulose) für hochwertige Papiere dient. Auch in der Viehhaltung sind die Verhältnisse der Vorkriegszeit noch nicht durchwegs wiederhergestellt; die Wollproduktion steht noch um einen guten Drittel hinter den Schuren vor dem Kriege zurück.

Die ungenutzten Möglichkeiten des Bergbaus der Atlasländer gelten noch als sehr erheblich, trotz der großen Anstrengungen, die während des Krieges und namentlich auch seither vollbracht wurden, um ihre Nutzung zu fördern. Der durch den Krieg bedingte Kohlenmangel zwang besonders in dieser Richtung Ersatz zu schaffen, und so erhöhte sich von 1938 bis 1948 die Kohlenförderung in Algerien von 13 000 Tonnen auf 223 000 Tonnen jährlich, in Französisch-Marokko von 141 000 Tonnen auf 290 000 Tonnen und in Tunesien (Braunkohle) von 2000 Tonnen auf 70 000 Tonnen pro Jahr. Damit können freilich die Kohlenbedürfnisse jener Länder noch nicht vollständig gedeckt werden; es ist immerhin ein Anfang gemacht, der um so beachtenswerter ist, als auch mit fortschreitender Prospektierung in der Petrolgewinnung gewisse Erfolge zu verzeichnen sind und vor allem die Elektrizitätserzeugung große Fortschritte aufzuweisen hat. Als verhältnismäßig am mineralreichsten erweist sich Marokko, wo sich die Bergbauproduktion seit 1938 verdoppelt hat und wo, neben Eisenerzen, Magnesium, Kupfer, Blei, Zink, Zinn und Antimon gefördert werden. Doch finden sich diese Erze auch in mehr oder minder abbauwürdigen Qualitäten in Algerien, zum Teil in Tunesien ebenfalls, wie denn auch Salz in allen drei Atlasstaaten gewonnen wird. Das weitaus wichtigste bergbauliche Produkt sind jedoch nach wie vor die Phosphate, die in verschiedenen chemischen Verbindungen sowohl in Marokko als auch in Algerien und Tunesien vorkommen.

Gewinnung von Naturphosphaten

Jahr	Algerien	Marokko	Tunesien	Weltproduktion
	in 1000 Tonnen			
1938	584	1 487	2 034	10 584
1948	722	3 220	1 913	16 500

Die Phosphaterzeugung aller Atlasländer (5 855 000 Tonnen) machte im Jahre 1948 35 % der Weltproduktion aus und wurde nur von jener in den USA (9 246 000 Tonnen) übertroffen.

Das Ausbleiben ausländischer Industrieprodukte während des Krieges hat eine Beschleunigung des Ausbaues der vorhandenen Industrie bewirkt, zum Teil sogar die Schaffung neuer Industrien. Diese Entwicklung wurde dadurch begünstigt, daß auch die Kapitalien, welche sich infolge der günstigen Exporterträgnisse ansammelten, eine Verwendung suchten. Anderseits wurde allerdings der industrielle Aufschwung zunächst durch Schwierigkeiten in der Beschaffung von gewissen Rohstoffen und namentlich von maschinellen Einrichtungen gehemmt. Es ist selbstverständlich, daß sich die Industrie Französisch-Nordafrikas auf den Rohstoffen oder sonstigen Eigenprodukten des Landes aufbaut. So finden wir in Marokko, Algerien und Tunesien die Konservenindustrie fast voll entwickelt; zum Teil sind die Kapazitäten nicht ausgenützt. Es werden sowohl Fisch- (Sardinen-) als auch die verschiedensten Gemüsekonserven hergestellt. In Tunesien, das nur drei große Alkoholbrennereien besitzt, ist auch eine Industrie der Fruchtsäfte entstanden. Von Bedeutung sind sodann, abgesehen von den Mühlen, die Industrien, welche sich mit der Verarbeitung der Ölsamen (Lein, Flachs) sowie der Ölfrüchte (Oliven) befassen. Außer den Raffinationsprodukten werden nun auch Seifen, Kerzen, Farben usw. hergestellt. Auch die Textilindustrie findet zum Teil in der einheimischen Wolle, ja auch in algerischer Baumwolle ihre Rohprodukte. Baumwolle, ebenso wie Kunstseide, muß allerdings auch eingeführt werden. Im allgemeinen steht man hier, was die Qualität anbetrifft, noch sehr in den Anfängen. Dies gilt auch von der Schuhindustrie, welche die ausländische Konkurrenz nur schwer auszuhalten vermag. Bei lebhafter Bautätigkeit ist die eigene Zementproduktion im Vergleich zur Vorkriegszeit bedeutend gestiegen. Auch die Herstellung anderer Baustoffe, wie Ziegel, Kalk usw., hat an Ausdehnung gewonnen. Obwohl die Metallindustrie bemerkenswerte Erfolge aufweist, so gibt es in Französisch-Nordafrika doch kaum eine Schwerindustrie; die geförderten Erze werden exportiert, es bestehen nur einige wenige Schmelzereien.

Grundsätzlich geht die Tendenz dahin, einmal die für die Landwirtschaft, den Weinbau, die Fruchtgärten notwendigen Geräte, wie Pflüge, Hacken usw. (mit Ausnahme von Traktoren beispielsweise) selbst herzustellen. Auch die Düngerherstellung, aus Phosphaten z. B., ist zu einer landeseigenen Industrie geworden, ebenso werden die Blechbüchsen für Konserven im Lande (aus eingeführtem Blech) fabriziert. Zum zweiten sollen, wie in der Konservenindustrie, die anfallenden Ernten oder Fischfänge in ihrem Wert erhalten oder erhöht werden; die Gerberei und Schuhindustrie haben in dem eigenen Viehbestand ihre Grundlage usw. Auch die Korkgewinnung gibt Veranlassung zur Errichtung neuer Industrien. Und drittens versucht man durch die Schaffung von Industrien die Entwicklung neuer landwirtschaftlicher Produkte zu fördern (Baumwolle, Leinsamen, Zuckerrüben).

Alles in allem begegnen wir überall in jenen Gegenden einer äußerst lebhaften Tätigkeit, welche das Wirtschaftsleben zwar nicht in seinen Grundlagen umgestalten, jedoch auf eine höhere Stufe heben will. Zu diesem Zwecke hat jedes der drei Länder Französisch-Nordafrikas im Jahre 1948 einen Vierjahresplan ausgearbeitet. Die einzelnen Pläne wurden von einem Spezialkomitee für Investierungen in Französisch-Nordafrika geprüft und einander angepaßt. Das Ziel besteht in einem Anwachsen der landwirtschaftlichen Erträgnisse und einer lokalen Industrialisierung. Mit Ende 1953 erhofft man so eine bedeutende Ausdehnung der Kulturfläche (durch Bewässerungseinrichtungen usw.) und der Weiden sowie die weitgehende Mechanisierung der Betriebe zu erreichen. Ferner soll eine Steigerung der Ausbeute von Phosphaten, Kohle, Blei-, Eisen- und von Manganerz erzielt werden. Schließlich steht eine bedeutende Erhöhung der Erzeugung von elektrischer Kraft im Programm.

Der Außenhandel der Atlasländer, der normalerweise eine passive Handelsbilanz aufweist, wickelt sich in ausschlaggebendem Umfang mit dem Mutterlande Frankreich ab. Weniger bedeutend ist der Verkehr mit den übrigen Teilen der Union Française. Besonders wichtig wurde in der Nachkriegszeit der Handel mit den Vereinigten Staaten, namentlich was die amerikanischen Einfuhren

betrifft. Mit der Schweiz hat sich der Außenhandel Französisch-Nordafrikas in der Nachkriegszeit nicht ungünstig entwickelt:

Außenhandel Schweiz / Französisch-Nordafrika

Jahr	Schweizerische Einfuhr aus Marokko	Schweizerische Ausfuhr nach Marokko	Schweizerische Einfuhr aus Algerien	Schweizerische Ausfuhr nach Algerien	Schweizerische Einfuhr aus Tunesien	Schweizerische Ausfuhr nach Tunesien
	in Millionen Schweizerfranken					
1938	1,7	2,3	4,0	1,5	1,0	0,8
1946	5,5	4,8	30,3	5,2	6,2	2,3
1947	5,2	5,3	12,4	7,0	0,7	2,7
1948	3,8	7,4	9,9	7,0	0,8	3,6
1949	9,6	8,5	14,1	4,4	1,0	2,2

Unsere bedeutendsten Umsätze erzielen wir zurzeit mit Marokko und Algerien. Sie liegen erheblich über den Zahlen von 1938. Im einzelnen bezogen wir in den letzten Jahren aus Marokko u. a.: Gerste, Hirse, Zucker, Tomaten, Korkholz, Seegras und Kalkphosphate; Algerien lieferte uns namentlich Datteln, Frischgemüse, Wein, Knochen, Korkholz und Seegras, ferner Gerste, Orangen, Rohtabak, pharmazeutische Rohstoffe und Bodenteppiche; von Tunesien schließlich kauften wir Waschschwämme, Kalkphosphate, aber auch Datteln, Olivenöl usw. Unsere wichtigsten Exportprodukte nach den Atlasländern waren Maschinen und Maschinenbestandteile, Traktoren, Instrumente und Apparate, Uhren, aber auch Stickereien, Garne und Gewebe, Nutzvieh nach Algerien usw. Durch eine Lockerung im Zahlungsverkehr wäre es wahrscheinlich möglich, unsere Ausfuhr in diese Länder zu vermehren.

Es dürfte aber angezeigt sein, die Entwicklung Französisch-Nordafrikas auch in einem größeren Rahmen zu sehen. Bekanntlich bestehen große Projekte zur beschleunigten Erschließung ganz Afrikas, die sich um so eher aufdrängt, als der wirtschaftliche Einfluß Europas auf weite Gebiete Asiens als stark vermindert erscheint. Nordafrika, das sich weltpolitisch und weltwirtschaftlich einer ausgezeichneten geographischen Lage erfreut, sollte auch von der in Afrika allgemein erhofften ökonomischen Höherentwicklung schon durch den Vorteil seines bereits erreichten Standards Nutzen ziehen können.

CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Schluß der Rubrik «Farbstoffe»)

4. Leukoester

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 262 281 (3. 12. 47). Leukoester, geeignet zum Druck auf Baumwolle und Viscose; licht- und waschechte braune Töne. Aus 4,7-Dichlor-(2,1)-naphtindol-2,2'-(2,1)-naphthionaphten-indigo, einem Reduktionsmittel und einem Sulfatierungsmittel.

HP 264 604 (22. 8. 47). Aus einem Metallsalz des Leukoderivates des 1,4-Di-(p-methansulfonyl-benzoylamino)-anthrachinon und einem Sulfatierungsmittel in Gegenwart eines von einem sekundären Amin abgeleiteten organischen Amids. Wasch- und lichtechte rosa Farbtöne; auch zum Druck geeignet.

HP 264 605 (24. 11. 47). Wie oben, jedoch aus 1,1',5,1''-Trianthrimid-2,2',6,2''-carbazol. Gelbe Töne.

ZP 265 421 (2. 4. 48) **zum HP 257 723** (Chimia 3, 307. 1949). Sulfatierung in Gegenwart eines Sulfonamids.

HP 266 102 (24. 11. 47). Reduktion von Terephtal-4,4'-dibenzoylamino-1,1'-dianthrachinonylamid mit einem Metall in Gegenwart eines organischen Amids und Sulfatierung.

5. Tetracene

Société Anonyme de Matières Colorantes et Produits Chimiques Francolor, Paris:

HP 264 911 (3. 6. 47). Roter basischer Farbstoff; auf Baumwolle und Seide bordeaux Töne, unter der Einwirkung von reduzierenden und hydrolysierenden Mitteln nach Grün umschlagend. Aus 9,10,11,12-Tetrathiotetracen, Essigsäure und einem Oxydationsmittel.

D. Farbstoffe und Pigmente für spezielle Zwecke, Leuchtmassen, u. a. m.

American Cyanamid Company, New York:

HP 262 282 (3. 3. 47). Gegen Licht und andere atmosphärische Einflüsse widerstandsfähiges Gemisch aus einem blauen bis grünen Pigment der Phtalocyaninreihe und einem gelben Pigment aus der Klasse der α-Aracylamino-anthrachinone.

International General Electric Company, Inc., New York:

HP 262 283 (14. 7. 47). Fluoreszierendes bzw. phosphoreszierendes Material, verwendbar z. B. als Quelle für langwelliges UV-Licht. Enthaltend Aluminiumphosphat, welches durch Cer und durch Thorium, welche in Form von Verbindungen zugegen sind, aktiviert ist. Besitzt 70 % mehr Leuchtkraft als eine Leuchtmasse ohne Thorium.

The Calico Printer's Association Limited, Manchester:

HP 263 983 (7. 5. 45). Herstellung gefärbter Pigmente, geeignet zur Herstellung von Farben, Lacken, Druckfarben usw. Durch Färben eines wasserunlöslichen, fein verteilten aromatischen Polyvinylacetals.

G. Labitzke Farben, Zürich-Altstetten:

HP 263 656 (14. 11. 46). Tiefdruckfarbe, enthaltend filmbildende Stoffe, Weichmacher, Natur- oder Kunstharze und Lösungsmittel von mildem Geruch.

General Aniline & Film Corporation, New York:

HP 263 038 (24. 12. 46). Pigment, enthaltend die Eisenkomplexverbindung von Nitroso-β-naphtol. Durch Umsetzen von Nitroso-β-naphtol mit Eisensalzen und Fällung des Eisenkomplexes in Gegenwart von 1—13 Gewichtsprozent eines Öls. Der so erhaltene getrocknete Pigmentkuchen fällt beim bloßen Berühren auseinander und besitzt bessere färberische Eigenschaften.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 264 910 (4. 9. 47). Wasserunlöslicher Farbstoff für Polyvinylchlorid. Durch Erhitzen von o-Dianisidin mit 2 Mol Imino-phtalimidin.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

HP 264 912 (29. 1. 48). Lumineszierendes Zink-Beryllium-Silikat. Durch Erhitzen von sauerstoffhaltigen Verbindungen des Zn, Be, Si und Mn, wobei wenigstens ein Teil der Be-Verbindung erst zugesetzt wird, nachdem Silikatbildung erfolgt ist, worauf weiter erhitzt wird.

Sun Chemical Corporation, New York:

HP 264 913 (23. 2. 45). Behandlung von Azopigmenten z. B. von Dichlorbenzidin-Acetoacetanilidgelb, zwecks Erhaltung ihrer Farbkraft durch Überziehen derselben mit einer Harzschicht.

Allied Chemical & Dyne Corp., New York:

HP 266 101 (20. 2. 48). Verhinderung der Staubbildung bei wasserlöslichen Farbstoffen, durch Vermischen mit flüssigen Phtalsäuredialkylestern.

Anstrichmittel

American Cyanamid Company, New York:

HP 263 287 (27. 2. 46). Rißfreie Überzüge gebende Masse, enthaltend ein härtbares Aminoplastharz und Glasfasern.

Dr. J. Rinse und W. Dorst, Overveen (Holland):

HP 262 248 (24. 12. 46). Herstellung eines Filmbildners, durch Einwirkung von Acetylen auf eine Fettsäure mit mindestens 5 C-Atomen in Gegenwart eines fetten Öles und eines Katalysators bei erhöhter Temperatur.

B. O. Wonesch, Dietikon:

HP 262 556 (24. 11. 47). Anstrichmittel für Grünfuttersilos aus Beton zum Schutz gegen Korrosion durch Säure; enthält Kautschukmilch.

Minnesota Mining & Manufacturing Co., St. Paul:

HP 264 303 (26. 10. 46). Spritz- und streichfähige, plastische, lichtreflektierende Masse, enthaltend Glasperlen. Für Straßenmarkierungen und als Ersatz für «Katzenaugen».

Aktiebolaget Hässle Apotekare Paul Nordstöms Fabriker, Hässleholm (Schweden):

HP 264 915 (24. 12. 47). Antikorrosives Anstrichmittel, enthaltend ein Bindemittel und eine geringe Menge eines Ammonium- oder Aminsalzes eines Nitrophenols.

M. Gloor & E. Willmeroth, Bern:

HP 266 374 (13. 11. 47). Basisstoff für Lacke. Durch Lösen eines Kopals in einer Leinölfettsäure, Erhitzen bis zur Veresterungsreife, Vermischen mit Leinöl und Verestern mit Glycerin.

Klebemittel

Corn Products Refining Company, New York:

HP 258 830 (3. 6. 47). Herstellung eines gelatinierten Stärkeabbauproduktes durch Hydrolyse von in Wasser suspendierter Stärke mit Säure bis zur Erreichung des dünnkochenden Zustandes, Neutralisation und Aufbringen auf eine beheizte Fläche. Geeignet zur Herstellung von Wandverkleidungen und Wellkarton.

HP 261 965 (12. 6. 47). Herstellung von Dextrin. Durch Erhitzen von praktisch trockener Stärke mit einer chlorierten oder bromierten Fettsäure, deren Siedepunkt wesentlich über der Dextrinisierungstemperatur liegt und deren Ionisationskonstante mindestens $1 \cdot 10^{-3}$ beträgt und mit freiem, dem Halogen der Fettsäure entsprechenden Halogen.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 262 479—80 (19. 7. 46) **zum HP 251 647** (Chimia **2**, 240, 1948).

a) **ZP 262 479:** Verkleben von Werkstoffen, z. B. Metallen, durch Aufbringen eines bei gewöhnlicher Temperatur streichfähigen Gemisches aus Äthylenoxyd-Phenolderivat und Härtungsmittel zwischen die zu verklebenden Flächen und Heißhärtung.

b) **ZP 262 480:** Aufbringen des Äthylenoxydderivates allein; als Härtungsmittel dient das zu verklebende Metall.

ZP 264 818 (25. 10. 46) **zum HP 251 647** (Chimia **2**, 240, 1948). Verkleben von Werkstoffen mit Äthylenoxydderivaten von Phenolen bei gewöhnlicher Temperatur.

Svenska Cellulosa Aktiebolaget, Stockholm:

HP 263 039 (7. 10. 47). Klebemittel, erhöhte Wasserfestigkeit der Leimfugen gebend, enthaltend ein wasserlösliches Cellulosederivat und einen Ca-, Mg- und Al-Ionen aufweisenden Ton als Verdickungsmittel.

Aero Research Limited, Duxford:

HP 263 657 (22. 8. 47). Verleimungsverfahren mit Hilfe eines Carbamid-Formaldehyd-Kondensationsproduktes und Ameisensäure, und Zusammenbringen der zu verleimenden Flächen, bevor die Gelierung einsetzt.

Rolls-Royce Limited, Derby:

HP 264 304 (28. 8. 46). Klebe- und Dichtungsmittel z. B. für Verbrennungskraftmaschinen, Brennstofftanks usw. Durch Erhitzen eines fetten Öles mit Schwefel auf über 220 °C und Dispergieren des vulkanisierten Produktes in einem organischen Lösungsmittel.

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle:

HP 265 200 (20. 3. 48). Kittmehl für selbsthärtende wasser- und säurefeste Mauer- und Fugenmörtel, enthaltend ein Kalium-Natrium-Silicofluorid-Gemisch.

Kunstseide

Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem:

HP 263 618 (23. 12. 46). Herstellung von Viscoseseide unter Verwendung von mit einem Film aus einer Organosiliciumverbindung versehenen Spinndüse, zwecks Erzielung größerer Regelmäßigkeit des Fadens und Verhinderung der Verstopfung der Düse.

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

HP 265 166 (20. 8. 49). Herstellung von wärmebeständigen Fäden aus einem Polyamid, erhalten durch Polymerisieren eines bizyklischen, im Molekül einen Ring mit mindestens fünf Gliedern enthaltenen Lactams.

HP 265 167 (20. 8. 49). Herstellung hochschmelzender Fäden aus Polyamiden, durch Verspinnen der Schmelze, kaltes Verstrecken der Fäden und hierauf Behandeln mit Aldehyddämpfen bei erhöhter Temperatur und in Abwesenheit von Lösungs- oder Quellungsmitteln.

HP 265 481 (7. 11. 49). Herstellung von Polyamidfäden aus der Schmelze, wobei aus dem zur Verwendung kommenden Polyamid unmittelbar vor dem Verspinnen durch Dünnschichtverdampfung die monomeren Anteile entfernt werden.

La Seda de Barcelona S.A., Barcelona:

HP 265 480 (1. 3. 48). Herstellung künstlicher Fäden auf nassem Wege, wobei der noch nicht gezwirnte Faden senkrecht von unten nach oben geführt und dabei auf einer Strecke, auf welcher er von jeder Berührung mit Führungs- oder Stützorganen ganz frei ist, mit Behandlungsflüssigkeit umspült wird.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 265 808 (30. 7. 46). Verspinnen von Proteinlösungen, Härten des Koagulates in schwach saurer Formaldeyd-Sole, und Behandeln der Fäden in stark saurer Formaldehyd-Sole bei 35—50 °C.

E. MEYER

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