

CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

ÉDITEUR: ASSOCIATION SUISSE DES CHIMISTES

EDITORE: ASSOCIAZIONE SVIZZERA DEI CHIMICI

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

Prof. E. CHERBULEZ, Dr. ès sc., Genève

Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern

Dr. E. JAAG, Biel

Dr. O. KAISER, Basel

Dr. A. KÜNG, 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. ZERLEDER, Neuhausen



VOL. 5 · 1951

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

Buchdruckerei H. R. Sauerländer & Co., Aarau (Schweiz)

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

- A**
 ALTHOUSE, P. M. 138
 APFELBAUM, P. M. 242
- B**
 RANDOW, F. 217
 BAUER, W. 147
 BAUMGARTNER, W. 228
 BERGER, F. 19
 BESSO, Z. 65
 BOCKRIS, J. O. M. 285
 BOISSONAS, R. A. 103
 BONNER, N. A. 288
 BOUMA, P. J. 242
 BRETSCHNEIDER, H. 217
 BROWN, G. G. 110
 BUCKLEY, H. E. 185
 BULL, H. B. 286
 BURGER, A. 264
 BURR, C. 43
- C**
 CERF, R. 105
 CHATTERJEE, S. 103
 CHERBULIEZ, E. 65
 CLUSIUS, K. 105, 106
 COLEMAN, H. S. 287
 COPE, A. C. 17
 COULSON, C. A. 154, 158
 COURTOIS, J. 282
- D**
 DESNOELLE, P. 278
 DEUEL, E. 136
 DEUSCHEL, W. 106
 DEWAR, M. J. S. 217
 DIELS, O. 160
 DITSCHER, R. A. 138
- E**
 EBERT, A. 269
 EGGERSGLÜSS, W. 287
 EGGERT, J. 263
 EICHLER, O. 19
 EPPRECHT, W. 49
- F**
 FABEL, K. 159
 FAVARGER, P. 279
 FEITKNECHT, W. 110
 FISCHBECK, K. 13, 217
 FISCHER, Ed. H. 65, 103
 FISCHER, E. K. 160
 FISCHER, W. 186
 FIVIAN, W. 181
 FLECK, J. 145
 FLEISCH, A. 238
 FLEURY, P. 282
 FÖRSTER, Th. 288
 FRAUENFELDER, P. 263
 FRESSENIUS, W. 18
 FREY, E. K. 19
 FUCHS, O. 87
 FÜRST, A. 108
 FUSON, R. C. 18
- G**
 GASSNER, G. 242
 GONSETH, F. 139
 GREUTER, E. 204
 GRÜN, F. 106
 GUANTER, J. 218
 GUGGENHEIM, M. 162
- H**
 HAASE, L. W. 162
 HADDOCK, N. H. 135
 HÄFFEL, R. J. 85
 HAHN, O. 186
 HÄYSSINSKY, M. 64
 HARGITAY, W. 106
 HARROW, B. 242
 v. HARTMANN, G. B. 15
 HARTUSCH, B. E. 18
 HATCH, L. F. 111
 HAUSHEER, W. 105
 HECKMANN, C. J. 14
 HEIN, Fr. 138
 HEISS, R. 217
 HENECKA, H. 17
 HERZOG, E. 73
 HOEMANN, U. 286
 HOGDEN, L. 139
 HÖGL, O. 239
 HONEGGER, E. 237
 HOPPE, H. 62
 HUBER, P. 263
 HUBER, W. 107
 HÜCKEL, W. 43
 HUSEMANN, E. 186
 HUSMANN, W. 162
- I**
 INGOLD, W. 196
 ISLER, O. 249
- J**
 JACOBS, M. B. 263, 287
 JAECKEL, R. 111, 129
 JÄHNE, Fr. 288
 JANDER, G. 18
 JÄNECKE, E. 186
 JEGER, O. 107
 JELLINEK, K. 217
 JENSEN, C. O. 138
 JOHNSON, W. S. 155
 JONES, H. 169
 JUCKER, E. 43
 JUNIÈRE, P. 237
- K**
 KAINER, F. 159
 KARRER, P. 43
 KEETMANN, E. 17
 KEHREN, M. 163
 KERTESZ, Z. I. 160
 KESSLER, H. 218
 KINTOFF, W. 218
 KLEIN, R. 285
 KOFLER, L. 134
 KORTUM, G. 285
 KOSOLAPOFF, G. M. 160
- KRAAY, G. M. 157**
 KRÄMER, W. 16
 KRANZ, F. 14
 KRATZ, J. 66
 KRAUT, H. 19
 KUHN, H. 107
 KUNIN, R. 139
- L**
 LAUTENSCHLAGER, E. 19
 LEBER, J. P. 65
 LEDERER, E. 65
 LIEBMAN, H. 163
 LÖWENSTEIN, E. 79
- M**
 MARCH, A. 263
 MARK, H. 18
 MARKLEY, K. S. 160, 162
 MAU, K. 186
 MAUDERLI, B. 216
 MAJOR, Y. 218
 MEISELS, A. 107
 MELLON, M. G. 43
 MENASSÉE, R. 106
 MEYER, H. 106
 MEYER, K. H. 65, 159
 MICHAEL, W. 217
 MITTASCH, A. 263
 MOHLER, H. 285
 MOLLEN, K. O. 242
 MONNIER, D. 65
 DE MONTMOLLIN, R. 65
 MOSE, M. 181
 MYERS, R. J. 139
- N**
 NEHRING, K. 288
 VAN NES, K. 242
 NEUBERT, A. M. 160
 NORDELL, E. 287
 NOWACKI, W. 264
- P**
 PFEIFFER, J. Ph. 18
 PIATTI, L. 8, 221
 PIETSCH, H. E. 161
 PONTET, A. A. 39
 POSTERNAK, Th. 281
 PRINGSHEIM, P. 263
 PRITZKER, J. 217
- R**
 RABALD, E. 217
 REBER, Th. 217
 REICHSTEIN, T. 93
 REHLEN, H. 288
 REIST, W. 139
 REPPE, W. 66, 263
 ROBERTS, W. J. 287
 RÖMPP, H. 242
 ROSENFELD, L. 286
 ROSSINI, F. D. 161
 RÜDOFF, W. 281
 RÜGG, R. 107
- S**
 SAKCHTLING, H. J. 16
 SANDELL, E. B. 161
 SCHÄPPE, N. 228
 SCHÄFER, K. 263
 SCHINZ, H. 107
 SCHINZ, H. R. 263
 SCHOPFER, W. H. 283
 SCHRADER, G. 287
 SCHULTE, K. E. 1
 SCHUMACHER, E. 105
 SCHÜTZE, J. R. 117
 SCHWANDER, H. 105
 SCHWARZENBACH, G. 193
 SCOTONI, R. 108
 SEELMEYER, G. 162
 SIGNER, R. 105, 245
 SMOCK, R. M. 160
 SOLMS, U. 25
 SPIESER, R. 218
 STAUDINGER, H. 160
 STECK, G. 182
 STELLHORN, K. 111
 STUPP, R. 107
 SULLIVAN, W. H. 43
- T**
 v. TAVEL, P. 256
 THELLEHEIMER, W. 17
 TIMMERMANS, J. 17
 TOBOLSKY, A. V. 18
 TSCHESCHE, R. 134
- U**
 ÜRECH, P. 212
- V**
 VOGEL, H. 19
 VOGEL, M. 263
- W**
 WAESER, B. 111
 WALL, A. C. 288
 WARD, A. L. 287
 WATT, G. W. 111
 WEINGÄRTNER, E. 110
 WEISSBERGER, A. 111, 288
 WEISSKOPF, W. 1
 WEIZSÄCKER, C. F. 139
 WERLE, E. 19
 VAN WESTEN, H. A. 242
 WIBERG, E. 286
 WICKE, E. 173
 WIDMER, W. 77
 WIESSMANN, H. 288
 WILLEMS, P. 15
 WINNACKER, K. 110
 WIZINGER, R. 103
 WOBER, K. 242
 WOKER, G. 109
 WOLF, S. 186
 WYCKOFF, W. C. 216
- Z**
 ZART, A. 186
 ZHINDEN, H. 110
 v. ZERLEDER, H. 183
 ZOLLNER, H. 104
 ZURBRÜGG, E. 236

Sachverzeichnis / Table des matières

B = Buchbesprechungen / V = Vortragsreferate / Z = Zeitschriftenreferate

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

A

Abwässer, Die Verhütung von Schäden durch saure - und säurehaltige Abgase, V 17
 Abwasserreinigung, Praxis der -, B 162
 Acetylen-Druck-Reaktionen, Chemie und Technik der --, B 263
 Acetylen und Kohlenoxyds, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des --, B 66
 Acide phosphorique, De la volatilité de l' --, V 65
 Adreßbuch deutscher Chemiker 1950/51, B 43
 Adsorption, Die Bedeutung der - in der chemischen Technik, 117
 Affinität, Die chemische -, B 286
 Agricultural Biochemistry, Introduction to --, B 138
 Agrikurchemisches Praktikum, B 288
 Alcool carburant, L' --, Z 44
 -, L'-, matière première pour l'industrie chimique, Z 68
 Alginsäure, Organische Derivate der -, Z 290
 Alkaloiden, Extraktion von - aus dem Tabakbaum (*Nicotiana glauca*), Z 266
 Alkoholismus, Antabus bei chronischem -, Z 243
 -, Synopsis der Zwischenfälle und ihre Verhütung bei der Antabus-Behandlung des chronischen -, Z 189
 Alkoxy-amino-benzoesäuren, Über lokalanästhetisch wirksame basische Ester und Amide verschiedener -, Z 243
 Alkylsulfosukzinate, Z 188
 Allergische Reaktionen, Über das Auftreten -- bei der Therapie mit Penicillin und Streptomycin, Z 266
 Allgemeine anorganische Industrien, Z 43, 67, 11, 163, 187, 243, 264, 289
 - chemische Technik, Z 19, 67, 111, 163, 242, 264, 289
 - organische Industrien, Z 20, 44, 68, 112, 188, 264
 - und anorganische Chemie, B 217
 Alliins, Die Synthese des -, Z 20
 Allyl Chloride and other Allyl Halides, B 162
 Alodine-Verfahren, Das -, galvanischer Aluminiumschutz, Z 164
 Altersgangrän, Beitrag zur Behandlung von - mit Sulfacillin, Z 45
 «Alubril», ein neues ISML-Verfahren zum chemischen Glänzen von Aluminium, Z 68
 Aluminium als Pigment, Z 164
 -, Argonarc-Schweißen von -, V 236
 -, Das Färben von -, Z 289
 -Industrie, Zehn Jahre Fortschritt in der -, Z 112
 - Kongreß Zürich (8.-10. 5. 1951), V 182, 212, 236
 --, Begrüßung und Einführung, V 182

Aluminiumlegierungen, Über Sintern von -, Z 44
 Aluminium, Les récentes utilisations de l' - dans la grande industrie chimique, V 237
 Aluminiumpulver, Gefärbtes -, Z 188
 Aluminiums, Der heutige Stand der Metallurgie des - und seine Entwicklungsmöglichkeiten, V 183
 -, Die technische Oberflächenbehandlung des -, V 216
 Aluminiumüberzüge, Oberflächenschutz durch -, V 212
 Aluminium und Aluminiumlegierungen, Das chemische Polieren von --, Z 188
 - und Gesundheit, V 239
 - und Vitamine, V 238
 Aluphot, ein neuer photographischer Werkstoff, Z 163
 Amalgamchemie, die Zukunft des Amalgamverfahrens, 145
 -, Wege der Wirtschaft zu neuer Technik: Entwicklung der -, Z 43
 Amine, Die biogenen - und ihre Bedeutung für die Physiologie und Pathologie des pflanzlichen und tierischen Stoffwechsels, B 162
 Ammoniaksynthese, Geschichte der -, B 263
 Amöbendysenterie, Behandlung der - mit Bneitracin, Z 21
 α -amylase d'*Aspergillus oryzae*, Cristallisation de l' --, V 65
 Amylases, Comparaison des propriétés des - cristallisées, V 103
 Amylverbindungen aus Pentan, Z 112
 Analytischen Chemie, Handbuch der --, Teil III, Band IVb und Band VIIa α , B 18
 Anodisieren, Werkstoffauswahl für das -, Z 112
 Anorganische Chemie, B 286
 Antibiotika, Die heutige Industrie der -, Z 164
 Antirheumatisal, Nouvel -, Z 20
 Aphizid, Über ein neuartiges, selektives - mit Tiefenwirkung, Z 165
 Apparate-technische Möglichkeiten und Grenzen, V 14
 Apples and Apple Products, B 160
 Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe, Z 20, 45, 113, 164, 189, 243, 265, 290
 Arthritis, Behandlung rheumatischer - mit Cortison und Insulin, Z 21
 Asphaltic Bitumen, The Properties of --, B 18
 Association des Chimistes de Genève, V 65
 Atoms, New -, B 186
 Auxochrome, Beitrag zum Verteilungssatz der -, V 103

B

Bacille tuberculeux, Recherches récentes sur la chimie du --, V 65
 Bacitracin, Z 21
Bacchousia citriodora, Existence d'une variété physiologique de --, Z 190
 Bakteriziden Wirkung, Voraussage der -- von Substanzen durch Bestimmung ihrer Affinität zu Wolle, Z 113
 Baustoffe, Chemische -, Z 187
 Beleuchtung, Handbuch für -, B 218
 Benzol, Z 44
 Beta-Dicarbonyl-Verbindungen, Chemie der -, B 17
 Bibliothek der ETH, Verzeichnis der in der -- vorhandenen Zeitschriften aus den Gebieten der Technik und Architektur sowie der Mathematik, Physik und Chemie, nach dem Stand vom 1. April 1951, B 288
 Biochemischen Unterricht, Demonstration eines zerlegbaren Modells für den -- und seine Anwendungsmöglichkeiten, V 109
 Biochemistry, Physical -, B 286
 Biosynthesen, Technische -, Z 166
 Bronchialasthmas, Die Behandlung des - mit Asthmallerg, Z 113
 Bücherbesprechungen, 17, 43, 67, 110, 138, 159, 185, 216, 242, 262, 285
 Butadien-Styrol-Mischpolymerisate, Harzartige -, Z 140
 Butylen aus Äthylen, Z 112

C

Calcioocianamide, Sull'azione insetticida della -, Z 189
 Calciumcyanamid, Z 243
 Carotenoïdes, Recherches sur la biosynthèse des - chez un microorganisme. Production de caroténoïdes marqués par *Phycomyces blakesleeanus*, Z 243
 Carotenoids, B 43
 β -Carotins, Totalsynthese des -, Z 113
 Catarale-Verfahren, Das -, Z 68
 Celluloseacetobutyrat als Gießharz, Z 244
 Cellulosefärbungen, Über das Fixieren von -, Z 189
 Cellulose- und Lignocellulosematerialien, Thermophile Gärung von --, Z 266
 Chamazulenterapie, Weitere Erfahrungen mit der - asthmatischer Krankheiten im Säuglings- und Kindesalter, Z 113
 Chemical Bond, What is a --? V 158
 - Laboratory Experiments, B 111
 - Plant, British --, B 242
 Chemie, Die - in Versuchen, B 218
 -, Einleitung in das Studium der -, B 288
 Chemie-Ingenieur, Einige Bemerkungen zu seiner Ausbildung, 87

- Chemie-Lexikon, Bd. II, B 242
 Chemisch-technische Arbeitsgänge und Apparaturen, V 111
 Chemische Gesellschaft, Basler --, V 65, 129, 135
 --, Berner --, V 63, 64, 134
 --, Schweizerische --, V 103
 -- Zürich, V 65, 129, 134, 135, 155, 158
 Chemische Optik, B 285
 Chemisches Kolloquium Bern, V 64
 Chemische Technologie, B 110
 Chemischen Körper, Die Welt der -- bei hohen und tiefen Temperaturen und Drucken, B 186
 «Chloratkerzen» als Sauerstoffquelle, Z 68
 Chromatographie in der Industrie, Z 163
 --, Theoretische Grundlagen der --, 245
 Chronik, 11, 40, 61, 100, 125, 153, 182, 210, 236, 261
 Colloidal Dispersions, B 160
 Colorimetric Determination of Traces of metals, B 161
 Combustibles liquides et gazeux naturels, B 218
 Conjugated Molecules, The Theorie of --, V 154
 Copranthin-Farbstoffen, Neueste Fortschritte im Druck mit --, Z 265
 Cortisonmobilisierung durch Salicylate, Z 45
 Crystal Growth, B 185
 Cyanide aus Koksofengasen, Z 289
 Cyclitols, Structure chimique des --, V 281
- D**
 Dechma-Erfahrungsaustausch, B 217
 --Werkstofftabelle, B 217
 Denrées alimentaires, Une nouvelle méthode pour le fumage des --, Z 22
 Destillation, Z 242
 Diammoniumphosphat, Z 67
 Diäthylamino-acyl-anilids, Über lokalanästhetisch wirksame Substitutionsderivate des --, Z 114
 Dioxy-naphtalin-sulfosäuren, Zur Kenntnis der --, V 104
 Dispergiertechnik, Die Weiterentwicklung der --, V 15
 Dispersionen in Gasen, Z 264
 Dissertationen, Die -- der Eidgenössischen Technischen Hochschule 1947-1950, B 288
 Drogenkunde, Handbuch der --. Erkennung, Wertbestimmung und Anwendung. Bd. 2: Folia, B 19
 Drucke, Kleinste --, ihre Messung und Erzeugung, B 111
- E**
 Echanges isotopiques et transferts électroniques, V 64
 Eidgenössische Technische Hochschule, ROBERT-GNEHM-Vorträge, V 154
 Eindampfen, Eine neuartige Anwendung eines Farbstoffes zum Beschleunigen des --, Z 43
 Eindampfen und Trocknen, Z 242
 Electrochemistry, Textbook of --, B 285
 Electron Microscopy, B 216
 Electrons, Theory of --, B 286
 Emulsionen, Neue Prinzipien zur Herstellung von --, V 114
- Energie- und Stoffaustausches, Intensivierung des -- an festen, gasumströmten Oberflächen, 173
 Erfahrungsaustausch im In- und Ausland, V 13
- F**
 Fachwörterbuch, Technologisches --, B 111
 Färben, Das -- und Bedrucken von Glasgeweben, Z 265
 --, Das -- von Wolle/Nylon, Z 265
 -- von Orlon-Fasern, Z 265
 Farbenindustrie, Die Anfänge der schweizerischen --, 73
 Farbenphotographie, Die wichtigsten Verfahren der --, Z 43
 Farbe und Farbwahrnehmung, B 242
 Farbstoffe, Entstehung und Ausbau der indigoiden --, Z 20
 Farbstoffmolekülen, Analogieversuche mit schwingenden Membranen zur Ermittlung von Elektronenzuständen in --, V 107
 Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie, Z 20, 44, 68, 164, 188, 265
 Faser, Eine neue -- unter der Sonne, Z 44
 Fats and Oils: Soybeans and Soybean Products, Bd. I, B 160; Bd. II, B 162
 Feinfiltration, Neuere Methoden der --, V 16
 Fetthydrolyse bei hohen Temperaturen, Z 113
 Fett, Synthetisches --, 1
 Filtern und Zentrifugieren, Z 243
 Fluoreszenz organischer Verbindungen, B 288
 Fluorothern, Phasengleichgewicht zwischen -- und Lösungsmitteln, Z 69
 Föhn, Über --. Föhnbeschwerden und deren therapeutische Beeinflussung mit «Sano-Föhn» (Schweizerhall), Z 290
 Food, The Chemistry and Technology of -- and Food Products, Bd. I, B 263; Bd. II, B 287
 Fortschrittsberichte über Werkstoffe für die chemische Industrie, Z 67
 Frischwasser- und Abwasserbiologie, Handbuch der --, B 163
 Furfurol, Production de -- en phase liquide, Z 44
- G**
 Gaïol, Note sur la présence de -- dans quelques huiles essentielles d'*Eucalyptus citriodora* Hook, Z 22
 Galvanische Abscheidung von Metallen aus Schmelzen von quaternären Ammoniumsalzen, Z 187
 -- Überzüge von Aluminium aus nichtwässrigen Lösungen bei Raumtemperatur, Z 187
 Gasblasensäulen für Gas-Flüssigkeitskontakt, Z 243
 Gasgemische, Scheidung polynärer -- im Trennrohr, V 105
 Gemischtbettentsalzung, Z 163
 Getreidekeime und Keimöle B 19
 Glaselektrode, Die -- und ihre Anwendungen, B 66
 Glykoside, Über herzaktive --, 93
 Glyoxals, Entwicklung des -- zum technischen Produkt, Z 188
 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 161
 Grundoperationen, Literaturberichte über --, Z 111
 Grundprozesse der chemischen Industrie, Z 19, 289
- Gummi, Färben von natürlichem --, Z 165
 Gummifachwerkers, Aus der Praxis des --, B 186
- H**
 High Polymers. Vol. II: Physical Chemistry of High Polymeric Systems, B 18. Vol. IV: Natural and Synthetic High Polymers, B 159
 Hitzeschutzanzug, Ein wirksamer --, Z 289
 Hochvakuumphotozellen und Sekundärelektronenvervielfacher, 228
 Hochvakuumtechnik, Anwendung der -- in der Chemie, V 129
 Huile essentielle des feuilles de Bêl (*Aegle Marmelos* CORR.), Z 189
 -- de *Blumea lacera*, Z 189
 -- de *Feronia Elephantum*, Z 189
 -- de *Lavungo Scandens*, Z 189
 -- des galles de *Pistacia integerrema*, Z 190
 -- de la résine de *Commiphara mukul*, Z 189
 --, Etude chimique de l'-- de rhizome de *Zingiber Zerumbet* SMITH, II^e partie, Z 165
 --, Etude de l'-- de *Bystrapogon mollis* (*peperina*), II^e communication, Z 165
 --, Etude de l'-- de rhizomes de *Zingiber Zerumbet* SMITH, I^e partie, Z 165
 --, Note sur l'-- de *Bachhousia anisata* VICKERY et la présence d'anéthole, Z 190
 Huiles essentielles, Sur quelques -- de San Luis y Cordoba, II^e communication, Z 165; III^e communication, Z 165
 --, Utilisation des -- d'eucalyptus commerciales, Z 190
 Hyaluronidase, Chemie, biologische Bedeutung und klinische Anwendung der --, Z 164
 Hydrazin in der organischen Chemie, Z 20
 Hydrogenolyse, Katalytische -- von Holz, Z 264
 Hydroxyäthylcellulose und ihre Verwendung, Z 69
- I**
 Indigosolfarbstoffen, Das echte Färben von Halbwollgeweben mit --, Z 68
 Industrie- und Gebrauchs-Wässer, Die Aufbereitung der --, B 287
 Infrarotdurchlässiges Glas, Z 68
 Ingenieur, Der -- im Chemiebetrieb, B 288
 Inositol, L--, facteur de croissance et vitamine, V 283
 --, Les esters phosphoriques de l'--, V 282
 Inositols, Quelques considérations sur la recherche et le dosage des --, V 282
 Insektenfraß, Schutz von Papier- und Textilprodukten gegen --, Z 266
 Insektizide, Die Entwicklung neuer -- auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen, B 287
 --, Organische Phosphorverbindungen als neuartige --, Z 45
 Internationale Kautschuk-Latex-Tagung (4. 4. 1951), V 156
 Intoxikationspsychosen durch Sedormid, Sardon und Contra-Schmerz, Z 244
 Ionenaustausch, Z 113
 --, Hundert Jahre --, Z 67
 Ionenaustauscher, Über den Aufbau und die Wirkungsweise von --, V 136
 Ion Exchange Resins, B 139

J

- Jodpolyvinylpyrrolidon, ein jodhaltiger Komplex mit antiseptischer Wirkung, Z 290
 Journées Biochimiques, Deuxièmes -- Franco-Suisse, Genève (11-13 mai 1951), V 278; Communications, 280, 283

K

- Kalkgehaltes, Bestimmung des - in Zuckerlösungen mit Komplexon, 181
 Kallikrein (Padutin), B 19
 Kaltverzinkung, Z 187
 Kautschuks, Zur Verwendung des - für Textilien, Z 166
 Kautschuk und Kunststoffe, Z 69, 140, 165, 190, 244, 290
 Kesselspeisewasser und Kühlwasser, Richtlinien für die Aufbereitung von ---, B 287
 Klebverbindungen an Metallen, Z 187
 Kochsalzerlegung, Probleme und Ergebnisse der elektrolytischen - mittels des Hg-Kathodenverfahrens, 85
 Kohlensäurebindung, Humus und Maximalerträge, Z 45
 Kohlenwasserstoffen, Selektive Adsorption von -, Z 112
 Kolloidchemie, Organische -, B 160
 Komplexon, Bestimmung des Kalkgehaltes in Zuckerlösungen mit -, 181
 Komplexon, Bestimmung des Kalkgehaltes in Zuckerlösungen mit -, 181
 Koordinationslehre, Chemische -, B 138
 Korrigenda, 24, 72
 Korrosion, Studien über die - von Metallen in wässrigen Lösungen einiger oberflächenaktiver Produkte, Z 187
 Korrosionen, Veränderungen von - durch Netzmittel, 8
 Kracken, Thermisches - von Calciumsalzen der Fettsäuren, Z 68
 Krampf- und Keuchhusten, Wie wirken Präparate aus «insektenfressenden» Pflanzen bei ---, Z 113
 Krebs und Hypophyse, Z 113
 Kristallchemie der Metallcarbide und ihre Bedeutung in der Metallkunde, 49
 Kryoskopie an 10^{-3}mm^3 -Lösung, V 106
 Kunstseide und Stapelfaser, B 186
 Kunststoffe aus natürlichem Kautschuk, Z 140
 -, Eigenschaften und Anwendungsgebiete polyäthylenhaltiger -, V 16
 Kupfernitrat, Die Kristallstruktur von basischem -, $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$, V 103

L

- Laboratory Design, B 287
 Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene, Z 22, 45, 166, 266
 Latex, Die Zusammensetzung und die Reaktionen des -, V 157
 -, La fabrication d'objets moulés à partir du -, Z 290
 -, L'emploi des charges avec le - thermostensible, Z 290
 -, L'emploi des - naturels ou synthétiques en mélange avec des émulsions, dispersions ou solutions de produits vinyliques dans l'imprégnation des textiles, Z 281
 -, Le renforcement du -, Z 290
 -, Quelques données économiques et financières sur l'industrie du -, Z 290

Lebensmitteltechnologie, B 217

Leder, Die Erzeugung von - mit erhöhter Zugfestigkeit durch Gerben unter Zug, Z 188

Leichtmetall in der Textilindustrie, V 237
 Lithiumaluminiumhydrid in der organischen Chemie, 25

Lumineszenz, B 217

- von Flüssigkeiten und festen Körpern, B 263

M

- Magnetischen Suszeptibilität, Methode zur Bestimmung der --- an kleinen Substanzmengen, V 106
 Makromolekulare Chemie, Die ---, B 186
 Manganese electrolytique, Les progrès récents dans la fabrication du ---, Z 112
 Medicinal Chemistry, B 264
 Mélasses, Le désuérage des - par l'emploi des échangeurs d'ions, Z 22
 Mensch und Wissenschaft, B 139
 Métabolisme lipidique, Les réactions d'hydrolyse et d'estérification dans le ---, V 279
 Metallcarbide, Kristallchemie der - und ihre Bedeutung in der Metallkunde, 49
 Metallhydroxydkristallen, Protonenwanderung in -, V 110
 Metallpulvern, Über Vorgänge bei der Sinterung von -, Z 164
 Metallurgie, Z 43, 68, 112, 164, 187, 289
 Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffgemische, V 134
 Mikroskopie, Praktische -. I. Allgemeinbotanische Grundlagen, B 19
 Milchsterilisation durch Hochfrequenz, Z 166
 Mineralogie, Moderne Allgemeines -, B 264
 Mineral Oils, Aspects of the Constitution of -, B 242
 Mischen, Z 243
 Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 41, 61, 89, 102, 126, 154, 210, 236, 261
 Molybdän, Z 164
 Monographien zu «Angewandte Chemie» «Chemie-Ingenieur-Technik», B 287
 Mutterkornalkaloide, Die Konstitution der - Struktur des Peptidteils, III, Z 265
 Myrtacées, Recherches sur les variétés physiologiques des -, III^e partie. Observations préliminaires sur la nature et la présence du *Leptospermum Citratum*, Z 21. IV^e partie. Présence de variétés physiologiques chez: *Melaleuca bracteata*, Z 21. V^e partie. *Eucalyptus citriodora* Hook et répartition de ses variétés physiologiques, Z 21

N

- Nahrungs- und Genußmittel, Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher ---, B 242
 Natriumchlorid, Herstellung von -, Z 67
 Natrium-Thymonoleinat, Die Molekülgestalt von - in Lösung, ermittelt aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen, V 105
 Naturforschende Gesellschaft Zürich, V 136
 Nebennierenrindenhormone, Ester der - mit prothabierter Wirkung, Z 113
 Neolanfarbstoffe, Entstehung und Eigenschaften der -, 77
 Neoprenlax in der Papierindustrie, Z 45
 Nitrile als selektive Lösungsmittel, Z 112
 Nitrocellulose, Herstellung und Eigenschaften, B 159

Nombre de cycles, Méthode pour calculer le --- entrant dans la structure d'une combinaison organique, 39

Nuclear Species, Trilinear Chart of ---, B 43
 Nylonhemden, Über ungelöste Probleme der -, Z 20

O

- Öle und Harze, Trocknende ---, Z 112
 Organic Chemistry, Advanced ---, B 18
 ---, An Introduction to ---, B 242
 ---, Technique of ---, vol.III/IV, B 111; vol.V, B 288
 ---, Electronic Theory of ---, B 217
 Organische Synthesen, B 17
 Organische Chemie, Einführung in die ---, B 160
 Organischen Chemie, Synthetische Methoden der ---, B 17
 Organophosphorus Compounds, B 160
 Orlon-Kunstseide, Z 44
 Ortskurvengometrie in der komplexen Zahlenebene, B 217
 4-Oxy-cholestane, Die Konfiguration der -, V 108
 Oxydation, Le mécanisme de l'-, B 217

P

- Papierchromatographie, 256
 Papiere, Die Herstellung «naßfester» - durch Zusatz von Kunstharzen zur Papiermasse, Z 20
 Patente, Neue Schweizer -, 23, 46, 71, 92, 115, 143, 168, 192, 219, 244, 267, 291
 Peroxyde, Organische -, B 287
 Pflanzenschutzmittel, Übersicht über die neueren organischen - unter besonderer Berücksichtigung ihres Verhaltens gegenüber Lebensmitteln, Z 21
 Pharmakologie, Handbuch der experimentellen -. Ergänzungswerk. 10. Band: Die Pharmakologie anorganischer Anionen, B 19
 Philosophie des sciences, Etudes de ---, B 139
 Phosphataufschluß ohne Schwefelsäure, Z 289
 Phthalocyanine Pigments and Dyestuffs, Some Aspects of the Chemistry of ---, V 135
 Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, B 17
 Physikalische Chemie, B 263
 Physik, Einführung in die -, B 263
 -, Zum Weltbild der -, B 139
 Plastischen Massen, Das Färben von ---, Z 165
 Polarisationsmikroskop, Das -, B 43
 Polierens, Über die Theorie des elektrolytischen -, Z 187
 Polyaminen, Über die stufenweise Quaternisierung von aliphatischen -, Z 243
 Polyarthrit rheumatica chronica, Behandlung der ---, Z 265
 -, Unsere Erfahrungen mit der Cortison- und ACTH-Therapie der primär chronischen -, Z 290
 Polyäthylen, Verwitterungsstudien an -, Z 69
 Polymerisationschemie, Einige neuartige Ergebnisse der -. Zugleich ein Beitrag zur Begriffsbestimmung der Polymerisation, 147
 Porzellanemail in der Technik, Z 111
 Positex, Le -, Z 291
 Potassium, Un dosage indirect de l'ion -, V 65
 Potentialmeßgeräte, Entwicklung der - für Laboratorium und Technik. 204

Potentiometrie, Theorie der - 193
 -, Elektroden für die - und ihre Anwendungen
 in Laboratorium und Technik, 196
 Preßmassen, Prüfung, Typisierung und Über-
 wachung von -, V 15

Q

Quantum Mechanics of Particles and Wave
 Fields, B 263

R

Radiations ionisantes, Les actions chimiques
 provoquées par les -, V 64
 Radioactivity Applied to Chemistry, B 288
 Radioaktiver Abwässer, Unschädlichmachen
 - im Oak Ridge National Laboratory, Z 264
 Ramie, die Antwort auf die synthetischen
 Rohstoffe, Z 164
 Rauschgifte und Genußmittel, B 242
 Referate, 19, 43, 67, 111, 140, 163, 187, 242,
 264, 289
 α -Ribazol als Abbauprodukt von Vitamin B₁₂,
 Z 21
 Rohrzuckerrefinierung, Z 166
 Röntgenphotographie, Einführung in die -,
 B 263
 Röntgenstrahlen- und neutronenabsorbie-
 rende Gläser, Z 68
 Rost- und Steinschutz in Niederdruckanlagen,
 B 162
 Rübenzuckerfabrikation, Ionenaustausch in
 der -, Z 166
 Rübenzuckersäfte, Zusammensetzung (ge-
 reinigter) -, Z 166

S

Saccharification aux acides, Note sur le travail
 des pommes de terre par ---, Z 46
 Salicylamid, Zur «Selbstbehandlung» mit -,
 Z 45
 Sauerstoff/Edelgas-Gemischen, Über Flam-
 men in -, V 106
 Säulenchromatographie, Die - und ihre An-
 wendung auf die fettlöslichen Vitamine, 249
 Schädlingsbekämpfung in Wohn- und Vorrats-
 räumen, Z 21
 Schlafbehinderung, Zur Therapie der -. Ein
 pharmakotherapeutischer Beitrag mit der
 neuen Schlafmittelkombination Plexonal,
 Z 244
 Schlafmittel Plexonal, Klinische Erfahrungen
 mit dem - (Sandoz), Z 266
 Schmelzens, Zur Metallurgie des metallther-
 mischen -, Z 68
 Schmelzpunktapparat, Elektrisch geheizter -
 mit gekoppelter Anzeigevorrichtung für
 Temperaturregelung, V 106
 Schmiermittel, Überblick über die deutschen
 synthetischen -, Z 112
 Schmieröle, Synthetische -, Z 112
 Schutzgaslichtbogenschweißung, Grundlagen
 der elektrischen -, Z 289
 - von Aluminium- und Kupferlegierungen
 sowie von legierten Stählen, Z 289
 Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen Gas-
 en, Z 67
 Schwefeldioxyd, Flüssiges - aus Metallschmel-
 zereabgasen, Z 67
 Schwefeldioxydgewinnung beim Flammröst-
 verfahren zur Kupfergewinnung, Z 67
 Schwefeldioxyds, Wirtschaftliche Verwen-
 dung des - metallurgischer Gase, V 67

Schwefel in Schlacke und Schlackenwolle,
 B 186
 Schwefelraffinerungsverfahren, Neues -, Z 163
 Schwefelverbindungen, Gewinnung von - aus
 atmosphärischen Verunreinigungen, Z 67
 Schwefelwasserstoff, Selektive Absorption
 von - aus Gasströmen, Z 67
 Schweiz, Chemische Industrie 1951, Die ---,
 B 263
 Sebacic Acid, 169
 Sesquiterpènes, Etude de -. VI^e partie: Struc-
 ture du sesquiterpène endiménique de l'huile
 essentielle de l'oléorésine de *Hardwickia*
pinnata, Z 189, VII^e partie: Sur l'identifi-
 cation du β -caryophyllène, Z 189
 Sexualhormone aus Tomatenblättern, Z 164
 Silico-Aluminium-Legierungen, Herstellung
 von - im elektrischen Lichtbogenofen, Z 188
 Silikagel, Anreicherung von Stickstoffoxyden
 durch -, Z 187
 Spectroscopy, Analytical Absorption -, B 43
 Stähle, Nichtrostende -, 221
 Stahl, Kältebehandlung schafft sehr harten -,
 Z 187
 Staubfließverfahren, Z 243
 Steinzeug in der chemischen Industrie und
 angrenzenden Arbeitsgebieten, 269
 Steroids, Studies Relating to the Total
 Synthesis of -, V 155
 Stofftrennung durch Gegenstromelektrolyse,
 V 105
 Strahlmühlen, Z 242
 Structural Chemistry of Inorganic Compounds,
 B 43
 Styrene, B 287
 Sulfonamide, Tierexperimentelle und klinische
 Untersuchungen über die entgiftende Wir-
 kung der -, Z 45
 -, Was wissen wir über den antibakteriellen
 Wirkungsmechanismus der -? V 134
 Superpolyamide, Chemie und Technik der -,
 V 62
 Sympathicoliticum, Klinisch-experimentelle
 Untersuchungen über ein neues -, Präparat
 7337-Giba (Regitin), Z 189
 Synthèses peptidiques, V 103

T

Technik, Der Weg in die -, B 139
 Terpenen, Zyklisation bei den -, V 107
 Textile Chemistry, Introduction to -, B 18
 Textilveredlung, Die Verwendung von Vinyl-
 polymerisation in der -, Z 68
 Textilwaschmittel, Fortschritte auf dem
 Gebiet der -, Z 265
 Thermodynamics, Chemical -, B 161
 Transuraniens, Les - et leur place dans le
 système périodique, V 64
 Treibstoffe, Neuere Entwicklung auf dem
 Gebiete der flüssigen -, Z 44
 Triglycérides, L'hydrolyse enzymatique des -,
 V 278
 Trinkwasser, Fluorieren von -, Z 166
 Triterpene, Über die Konfiguration am Koh-
 lenstoffatom 17 der pentazyklischen -, V 107
 Trypsin in der Medizin, Z 164
 Tuberkulostatische Wirkung, Die - von
 heterozyklischen Nitro-Verbindungen, Z 20

U

Ulcus ventriculi, Zur Therapie des - und
 des Ulcus duodeni, Z 113
 Ultraschall, Der - in der Medizin, B 242
 Unit Operations, B 110
 Université de Lausanne, V 64
 Urea-Form, Herstellung und Eigenschaften
 von -, Z 188

V

Vabrocid, Quelques essais cliniques du -, Z 45
 Versammlungen, Kongresse, V 13, 62, 103,
 129, 154, 182, 212, 236, 278
 Vers intestinaux, Nouvelles méthodes de lutte
 contre les -, Z 189
 Vinylidenchlorids, Chemie und Technik des -,
 Z 190
 Vitamin A gegen Taubheit und Ohrgeräusche,
 Z 21
 -, Stabilisiertes -, Z 164
 Vitamine, Chemie und Technik der -. I. Band:
 Die fettlöslichen Vitamine, B 19

W

Wachstumsfaktoren, Biosynthese von Ribo-
 flavin, *Lactobacillus-bulgaricus*-Faktor und
 anderen -, Z 265
 Warenkunde, Allgemeine - der Nahrungs-
 mittel, Genußmittel und Gebrauchsgegen-
 stände, B 217
 Wasser und Abwasser, Die amerikanischen
 Einheitsverfahren zur Untersuchung von -
 -, B 287
 - - in der Textilindustrie, B 163
 -, Vom -, B 287
 Wasserstoffanlagerung an Petroleum-Stick-
 stoff-Basen, Z 265
 Wasserstoffperoxydherstellung, Die Technik
 der -, 79
 Water, Treatment for Industrial and other
 Uses, B 287
 Wellenmechanik, Verständliche Elemente der
 -, B 217
 Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbil-
 dung im Wasserfach, B 162
 Wetterbeeinflussung, Die - in Amerika, Z 264
 Wirtschaft, 22, 46, 69, 114, 140, 167, 190, 218,
 266
 Wollforschung, Über Ergebnisse und Arbeits-
 methoden der modernen -, Z 188

X

Xylolsulfosäuren Natriums, Verwendung des
 - - als hydrotrope Verbindung in der che-
 mischen Industrie, Z 264

Z

Zahnkaries, Die Erwerbung der Disposition
 zur - eine Folge einer C-Avitaminose, Z 189
 Zement, Wirkung von kupferenthaltendem -
 auf Schimmelpilze, Z 289
 Zirkonerde, Technische Herstellung von stabi-
 lisiertem -, Z 163
 Zuckerraffination, Granulierte, kohlenstoff-
 haltige Adsorptionsmittel für die -, Z 166
 Zuckersäfte, Reinigung roher - mit Soja-
 bohnenmehl, Z 166

Synthetisches Fett

Kurze Zusammenfassung der Chemie und Physiologie der durch Paraffinoxydation gewonnenen Fettsäuren und der daraus hergestellten Glyceride

von K. E. SCHULTE und W. WEISSKOPF

Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

1. Die Entwicklung der Fettsäuresynthese

Die synthetische Gewinnung des Nahrungsstoffes «Fett» ist vorwiegend eine Frage der Darstellung der Fettsäuren, d. h. also von aliphatischen Monocarbonsäuren, für deren Synthese die organische Chemie eine Anzahl Verfahren kennt. Allerdings sind diese Laboratoriumsmethoden aus verschiedenen Gründen für eine Übertragung in die Technik nicht geeignet. Nun unterscheiden sich die Fettsäuren von den Kohlenwasserstoffen allein durch die Carboxylgruppe. Verständlicherweise hat man sich deshalb schon lange bemüht, durch Einführung von funktionellen Gruppen die Paraffine in reaktionsfähigere Verbindungen, z. B. die zugehörigen Monocarbonsäuren, überzuführen. In technischem Maßstab durchführbar ist dies bisher nur durch die Halogenierung, die Sulfochlorierung, die Nitrierung und die Oxydation der Kohlenwasserstoffe und von diesen Reaktionen hat sich bis jetzt nur die Oxydation für die Gewinnung von Fettsäuren als technisch durchführbar erwiesen.

Ähnlich wie bei der Halogenierung erfolgt auch bei der Oxydation der Austausch des Wasserstoffs gegen Sauerstoff nicht ausschließlich an den endständigen Methylgruppen, sondern vorwiegend an den innenständigen Methylgruppen der Paraffinkette unter Aufspaltung der Kette in kürzere Bruchstücke. Bei der Auswahl von Paraffinen mit genügend langer C-Kette (C_{18} bis C_{25}) zur Oxydation erhält man neben niedermolekularen Fettsäuren auch die gewünschten höhermolekularen Homologen in befriedigender Ausbeute.

Als Ausgangsmaterial hat man zunächst die in der Natur vorkommenden Paraffine bzw. die durch Destillation der Braunkohle, des Erdöls und des Ölschiefers zu gewinnenden Paraffine verwendet. Diese Rohstoffe würden für eine großtechnische Fettsäuresynthese kaum ausgereicht haben. Erst bei der Benzinsynthese nach F. FISCHER und H. TROPSCHE aus Wassergas fallen neben den Benzinen höhersiedende Paraffine, der sogenannte FISCHER-TROPSCHE-Gatsch oder Paraffin-Gatsch, in ausreichender Menge an (bis zu 50 % je nach Wahl des Katalysators)¹, deren Verwendbarkeit für die Fettsäuresynthese von der Firma Hubbe-Fahrenholtz² und un-

abhängig davon von der Märkischen Seifenindustrie (A. Imhausen)³ erkannt wurde. Schon früher hatten die I.G. Farbenindustrie, Werk Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen, und der Henkel-Konzern Arbeiten über die Paraffinoxydation aufgenommen. Die verschiedenen Interessengruppen haben sich 1937 zu gemeinsamer Auswertung der Patente und Erfahrungen zusammengeschlossen.

Die Paraffine der FISCHER-TROPSCHE-Synthese sind für die Fettsäuresynthese auch deshalb weit geeigneter als die aus Naturprodukten gewonnenen, da sie keine zyklischen Verbindungen, die bei der Oxydation zu Stoffen mit unerwünschter pharmakologischer Wirkung führen können, enthalten. Die Bildung derartiger Stoffe unter den Bedingungen der FISCHER-TROPSCHE-Synthese wurde bisher nicht beobachtet; jedoch entstehen neben den normalen Paraffinen auch solche mit verzweigter Kette.

Als weitere Ausgangsstoffe für die Paraffinoxydation kommen außerdem die Kohlenwasserstoffe aus hydriertem Braunkohlenteer, dem Tieftemperaturhydrierungsparaffin (TTH-Paraffin) und RIEBECK-Paraffin aus Braunkohlenschwefel in Frage, die sich infolge ihres geringen Gehaltes an verzweigt-kettigen Paraffinen als zweckmäßiger erwiesen haben.

Es ist hier nicht der Platz, die geschichtliche Entwicklung und die geleisteten Beiträge einzelner Laboratorien und Wissenschaftler zu schildern⁴. Ebenso kann auf den Verlauf der Oxydation, die sich dabei abspielenden chemischen Reaktionen, die im übrigen noch nicht völlig geklärt sind, und die apparativen Einzelheiten einer solchen Anlage nicht näher eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß die Oxydation selbst bei Temperaturen zwischen 80 und 170 °C unter Durchleiten von feinverteilter Luft und gleichzeitiger Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird.

Um eine Weiteroxydation der schon entstandenen Säuren möglichst zu verhindern, wird der Oxydationsprozeß schon nach Erreichung eines bestimmten Säuregehaltes (ca. 30 %) unterbrochen. Entgegen der theoretischen Erwartung, daß das tertiäre C-Atom der Iso-paraffine vom Sauerstoff bevorzugt angegriffen wird, hat sich gezeigt, daß dies nicht der Fall ist und so Fettsäuren

¹ F. MARTIN, *Fette u. Seifen* 48, 395 (1941).

² DRP 739570 vom 12. Oktober 1935.

³ DRP M 137698 IV d vom 10. März 1936.

⁴ F. WITTKA, *Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe*, J. A. Barth, Leipzig 1940.

mit verzweigter Kette in dem synthetischen Fettsäuregemisch auftreten, die sich nur schwer daraus entfernen lassen.

Man findet im Oxydationsgemisch in mehr oder weniger großer Menge folgende Stoffgruppen: Fettsäuren mit unverzweigter und verzweigter Kette, Oxysäuren, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Dicarbonsäuren, Lactone und Verbindungen dieser Stoffgruppen untereinander. Aus diesem heterogen zusammengesetzten Gemisch werden die gebildeten Säuren in einem mehrstufigen Reinigungsprozeß abgetrennt. Während also die Oxydation diskontinuierlich arbeitet, erfolgt die Reinigung und Aufarbeitung des Oxydationsgemisches in einem kontinuierlichen Prozeß. Aus den gereinigten Säuren werden durch fraktionierte Destillation die Säuren mit 10–20 C-Atomen abgetrennt. Hatten zunächst diese Synthesefettsäuren noch einen durchdringenden Geruch, der sich selbst bei den daraus hergestellten Seifen unangenehm bemerkbar machte, so hat der weitere Ausbau des Reinigungsverfahrens zu Fettsäuren geführt, die vollkommen geruchlos und farblos bis hellgelb gefärbt sind. Die Veresterung dieser Säuren mit Glycerin, dessen Synthese ebenfalls über den Propargylalkohol in technischem Ausmaß lösbar erscheint, ergibt Glyceride, deren Verwendung als Speisefett erwogen werden kann.

2. Eigenschaften und Analytik der Synthesefettsäuren und der Synthesefette

Das von den Deutschen Fettsäurewerken Witten/Ruhr aus FISCHER-Gatsch bis zum Frühjahr 1945 erzeugte Fett hat folgende Eigenschaften: Die bei 31 °C schmelzenden und bei 25 °C erstarrenden Glyceride haben in festem Zustande eine hellgelbe, in flüssigem eine hellbraune Farbe, besitzen bei Zimmertemperatur schmalzartige Konsistenz und sind fast geschmack- und geruchlos. Das Fettsäuregemisch besteht beinahe zu gleichen Anteilen aus den geradzahigen und ungeradzahigen Fettsäuren von C₆ bis C₁₈ und ungefähr 5 % Fettsäuren mit höherer C-Atom-Zahl als C₁₈. Die Fettsäuren sind überwiegend gesättigter Natur (JZ der Glyceride = 7,2). Oxy- und Keto-Säuren sind in so geringer Menge vorhanden, daß sie durch Bestimmung der entsprechenden Kennzahlen nicht erfaßt werden können. Sie werden bei der Reinigung der Rohfettsäuren fast völlig entfernt, dagegen konnten geringe Mengen Dicarbonsäuren⁶ und verzweigt-kettige Fettsäuren, letztere bis zu 30 %, nachgewiesen werden⁹. In den Tabellen 1 und 2 sind die fettchemischen Kennzahlen der Synthesefettsäuren und die der zugehörigen Glyceride aus der Produktion des Jahres 1944 des Wittener Werkes zusammengestellt^{7, 8}.

⁶ G. SCHILLER, Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch. 88, 174 (1948).

⁸ H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER, Z. physiol. Chem. 282, 220 (1947).

⁷ K. E. SCHULTE, Pharm. Z. 86, 97 (1947).

⁹ E. KUNTZ, Dtsch. Lebensm.-Rdsch. 44, 1, 27 (1948).

Tab. 1. Fettchemische Konstanten der freien Fettsäuren

Farbe: fest: hellgelb; flüssig: hellbraun
Spezifisches Gewicht: 40°/4° = 0,8834
Fließschmelzpunkt: 32,0°, nach 24 Stunden(Eisschrank): 31,2°
Klarschmelzpunkt: 36,2°, nach 24 Stunden(Eisschrank): 35,9°
Refraktion: 28,8 (bei 40°)
Brechungsindex: 1,4443 ² (bei 40°)
Viskosität: ϵ_p 40° = 11,38
Polarisation: keine
Versäufungszahl: 242,5
Verseifungszahl ber.: 243,61
Verseifungsäquivalent ber.: 230,4
Mittleres Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren: 230,4
Jodzahl (HANUS) 1 Stunde Zimmertemperatur: 10,88
Jodzahl (KAUFMANN) 1 Stunde Zimmertemperatur: 10,93
Rhodanzahl: 8,1
Dienzahl: 0,3
Hydroxylzahl: 0
Carbonylzahl: 0

Tab. 2. Fettchemische Konstanten der synthetischen Glyceride

Farbe: fest: hellgelb; flüssig: hellbraun
Spezifisches Gewicht: 40°/4° = 0,9223
Fließschmelzpunkt: 31,0°, nach 24 Stunden(Eisschrank): 30,8°
Klarschmelzpunkt: 34,1°, nach 24 Stunden(Eisschrank): 33,8°
Refraktion: 48,3 (bei 40°)
Brechungsindex: 1,4585 (bei 40°)
Viskosität: ϵ_p 40° = 87,31
Erstarrungspunkt: 25,0°
Polarisation: keine
Säurezahl: 0,17
Verseifungszahl: 229,8 (229,1; 230,4)
Unverseifbares: 0,46 % (0,25–0,55 %)
REICHERT-MEISSL-Zahl: 2,5
POLENSKE-Zahl: 4,2 (4,3–5,5)
Buttersäurezahl: 0
Gesamtzahl der niederen Fettsäuren: 12,11 (10,6–15,1)
Restzahl: 12,11 (10,6–15,1)
A-Zahl: 28,9
B-Zahl: 3,0
Caprylsäurezahl: 30,37
Carbonylzahl: 0
Gesamtfettsäuren: 94,41
Gesamtfettsäuren ber. aus der VZ: 94,82
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren ber. aus der VZ: 231,25
Glycerinrest (C ₃ H ₅) ber. aus der VZ: 5,18
Jodzahl (HANUS) 1 Stunde Zimmertemperatur: 11,68
Jodzahl (KAUFMANN) 1 Stunde Zimmertemperatur: 11,87
Wahre Jodzahl: 7,2
Rhodanzahl: 7,8
Dienzahl: 0,3 (0–0,5)
Hydroxylzahl: 2,5

Für die analytische Fettchemie bedeutet die Untersuchung der Synthesefettsäuren Neuland, da die bisher üblichen Kennzahlbestimmungen allein nicht ausreichen, um Aussagen über die Zusammensetzung von Synthese-

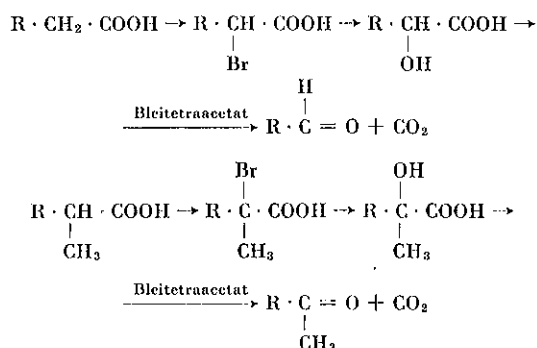
fetten machen zu können. Die Fehlergrenze dieser Methoden ist zu groß (ca. 1 %), es müssen erst einfache analytische Verfahren geschaffen werden, z. B. zur Erfassung der verzweigt-kettigen Fettsäuren. Das Vorkommen nur geringer Mengen ungesättigter Fettsäuren ist leicht feststellbar. Beachtung verdient vielleicht die Beobachtung, daß bei der Bestimmung der Jodzahl nach der Methode von W. HANUS oder H. P. KAUFMANN eine Zunahme des Halogenverbrauchs mit der Länge der Einwirkungszeit stattfindet⁷ (nach 1 Stunde JZ = 11,68, nach 24 Stunden JZ = 20,45). Wie gezeigt werden konnte, tritt trotz der milden Reaktionsbedingungen der genannten Jodzahlmethoden neben der Anlagerung noch Substitution von Halogen ein, was bei Naturfetten unter gleichen Bedingungen nicht beobachtet wird. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse läßt sich die wahre Jodzahl bestimmen. Die in kleinen Mengen vorkommenden ungesättigten Fettsäuren entstehen sehr wahrscheinlich durch Dehydratisierung von Oxysäuren bzw. bei der Hochtemperaturverseifung der Lactone. Der Anteil der verschiedenen Kettenlängen an ungesättigten Fettsäuren ist unterschiedlich und steigt mit zunehmender Kettenlänge. Die Lage der Doppelbindungen ist vorwiegend in 2,3- und 4,5-Stellung gefunden worden⁸, aber es kommen auch Doppelbindungen an anderen Stellen der Molekel vor, da die Doppelbindung wahrscheinlich bei der katalytischen Wasserabspaltung über die Kettenlänge der Molekel wandert. Die ungesättigten Säuren liegen in der trans-Konfiguration vor, ein Befund der unter anderem die Annahme ihrer Entstehung durch katalytische Wasserabspaltung aus Oxysäuren stützt. Mehrfach ungesättigte Säuren wurden bisher auch in kleinen Mengen nicht gefunden.

Schon der Nachweis des Vorhandenseins von ungeradzahigen Fettsäuren ist nicht einfach und kann nur durch sorgfältige Fraktionierung in Destillationskolonnen mit genügender Trennschärfe erfolgen. Die Untersuchungen sind von verschiedener Seite durchgeführt worden und ergaben, daß zu gleichen Teilen geradzahlige und ungeradzahlige Fettsäuren vorhanden sind (E. JANTZEN und Mitarbeiter⁹).

Nach G. SCHILLER⁵, dessen zusammenfassende Darstellung der analytischen Untersuchungen des Oppauer Arbeitskreises den folgenden Ausführungen zugrunde liegt, kann nach vorheriger Entfernung der höher oxydierten Säuren (Oxy-, Keto- und Dicarbonsäuren) durch Adsorption einer Lösung der Methylester in Petroläther oder Benzol (1 : 3) an Kieselgel eine schärfere Trennung der Fraktionen erreicht werden. Man beobachtet dann bei der Destillation Zwischenfraktionen, deren Schmelzpunkte niedriger liegen, als dem Eutektikum der benachbarten Ester entspricht. Diese tiefer schmelzenden Fraktionen lassen sich isolieren und als verzweigt-kettige Säuren identifizieren. Quantitative Aussagen über den Gehalt an Isofettsäuren lassen sich aus diesen Siede-

diagrammen nur innerhalb großer Fehlergrenzen machen. Werden die Fettsäuremethylester über RANEY-Nickel bei 300 °C und 500 atü Wasserstoffdruck zu den Kohlenwasserstoffen reduziert (man erhält vorwiegend die um ein C-Atom kürzeren Kohlenwasserstoffe) und diese einer Destillation unterworfen, so findet man auch hierbei Zwischenfraktionen, deren Schmelzpunkte niedriger liegen als das Eutektikum der benachbarten Fraktionen. Es wurde auch die von A. SCHAARSCHMIDT und M. MARDER¹⁰ angegebene Methodik zur Bestimmung von Isoparaffinen mit Hilfe von Antimonpentachlorid unter ausgewählten Bedingungen angewendet. Auch hierbei erhält man keine genauen Ergebnisse, da die Reaktion kettenlängenabhängig ist und jeweils für jede Kettenlänge erst die Reaktionsbedingungen festgelegt werden müssen. Auf Grund dieser verschiedenen Untersuchungen dürfte für Synthesesäuren aus FISCHER-Gatsch ein Gehalt von 30 % verzweigter Fettsäuren und für solche aus RIEBECK-Paraffin ein Gehalt von 12–15 % sehr wahrscheinlich sein.

Kann in der angedeuteten Weise der Nachweis über das Vorkommen größerer Mengen von Isosäuren in den Synthesefettsäuren erbracht werden, so ist über die Stellung der Seitenkette in der Molekel durch folgenden Abbau der isolierten Isosäuren Aufschluß zu erhalten:



Die in α -Stellung bromierten Fettsäuren werden zu den Oxyverbindungen verseift und diese mit Hilfe von Bleitetraacetat zu der um ein C-Atom kürzeren Carbonylverbindung oxydiert. Bei einer am α -C-Atom unverzweigten Fettsäure ergibt sich bei dieser Behandlung ein Aldehyd, der durch Oxydation in die zugehörige Carbonsäure überführbar ist. Trägt das α -C-Atom aber eine Seitenkette, so entsteht ein Keton, das abgetrennt und identifiziert werden kann. Der Abbau kann wiederholt werden. Auf diese Weise ließ sich bisher das Vorkommen von α -, β - und γ -methylverzweigten Fettsäuren in der C_{10} - und C_{11} -Fraktion nachweisen. Wahrscheinlich dürften aber noch weitere Verzweigungen vorhanden sein. Daß auch bei niederen Gliedern der Paraffin-fettsäuren (C_4 bis C_{10}) Verzweigungen vorkommen, konnte durch Destillation der zugehörigen Alkohole (gewonnen durch Druckhydrierung über Kupfer-Chromoxydkontakte) und Bestimmung des RAMAN-Spektrums

⁹ E. JANTZEN, W. RHEINHEIMER und W. ASCHE, *Fette u. Seifen* 45, 388, 613 (1938).

¹⁰ A. SCHAARSCHMIDT und M. MARDER, *Angew. Chem.* 46, 151 (1933).

und der Ultrarotabsorption gezeigt werden. Es wurden so in einer Fraktion 60 % normaler C_4 - und C_5 -Alkohol gefunden, bezogen auf die Kettenlänge $C_5 = 100$ % also ein Gehalt von 6,1 % verzweigtem C_5 -Alkohol. Bei Fettsäuren mit größerer C-Atomzahl (C_{10} bis C_{22}) erhält man mit diesen optischen Methoden keine brauchbaren Ergebnisse.

Da die Isofettsäuren sich unphysiologisch verhalten – es wird weiter unten noch davon die Rede sein –, ist ihre Entfernung aus Fettsäuren, die zur Herstellung von Speisefett verwendet werden sollen, erforderlich. Die Abtrennung kann durch Behandlung der Synthesäuren mit verschiedenen Lösungsmitteln erreicht werden, da bei gleicher Kettenlänge die Isoverbindungen leichter, z. B. in Methylformiat oder Methyläthylketon, löslich sind.

Trotz der stets verbesserten Aufarbeitungsmethoden sind neben Dicarbonsäuren noch geringe Mengen von Oxy- und Ketosäuren in den Synthesefettsäuren vorhanden. Letztere sind in den geringen Konzentrationen nicht durch ihre Petrolätherunlöslichkeit oder Bestimmung der Hydroxyl- bzw. Carbonylzahl erfassbar. Diese Säuren reichern sich jedoch ebenfalls bei der Fraktionierung der nicht mit Kieselgel gereinigten Fettsäureester in den Zwischenfraktionen an, aus denen sie isoliert und bestimmt werden können. Wie schon oben erwähnt, lassen sich größere Mengen höher oxydierter Säuren durch Adsorption an Kieselgel gewinnen. Zur Isolierung der Ketosäuren aus dem Adsorbat eignet sich die Behandlung desselben mit Betainhydrazid oder Phenylhydrazincarbon- oder -sulfosäure oder Naphtalinhydrazinsulfosäure. Zur Abtrennung der Oxysäuren wird das Adsorbat mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin behandelt; es entstehen die Bernsteinsäurehalbester der Oxysäuren, die als Natriumsalze wasserlöslich sind und auf diese Weise abgetrennt werden können.

Ebenfalls in das Kieselgeladsorbat gehen die Dicarbonsäuren, die sich aber auch durch Auswaschen der Synthesefettsäuren mit Alkalilauge direkt abtrennen lassen, da die Dicarbonsäuren bevorzugt Salze bilden und sich leichter auswaschen lassen als normale Seifen. Aus diesen wässrigen Auszügen lassen sich die Dicarbonsäuren nach dem Ansäuern durch ihre höhere Verseifungszahl und Schwerlöslichkeit in Petroläther nachweisen und bestimmen. Eine weitere Methode zur Trennung der Mono- und Dicarbonsäuren wurde in der unterschiedlichen Löslichkeit ihrer Thalloalze gefunden. Diese Salze der Dicarbonsäuren sind in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schwerer löslich als die der Monocarbonsäuren. E. KUNTZ⁸, der Fett aus dem Wittener Werk untersuchte, schloß aus dem Verhältnis der Gesamtzahl der niederen Fettsäuren zur Summe der auf 5 g umgerechneten A- und B-Zahl oder der Caprylsäurezahl auf das Vorkommen von Dicarbonsäuren. Letztere sind mit Wasserdampf nicht flüchtig, werden also bei der Bestimmung der Gesamtzahl nicht miterfaßt, wohl aber bei der A-Zahl und Caprylsäurezahl, da sie wasser-

lösliche Magnesiumsalze und wasserunlösliche Kupfer- und Silbersalze bilden. Auf Azelainsäure berechnet, ergibt sich aus der Differenz der Kennzahlen ein Gehalt von 2,3–2,4 % Dicarbonsäuren in den untersuchten Synthesefettsäuren, ein Wert, der in der Größenordnung auch von anderer Seite mitgeteilt wurde. Isoliert werden konnte bisher Azelain-, Sebazin-, Undecandi-, Dodecandi-, Tridecandi- und Tetradecandisäure.

Neutralisiert man die Synthesefettsäuren mit der berechneten Menge Alkali, so lassen sich die nicht wasserlöslich gewordenen Bestandteile, u. a. die Lactone, durch Ausschütteln mit Petroläther leicht abtrennen. Das Vorkommen dieser Verbindungen und ihre leichte Bildung beim Spalten der Seifen in der Wärme oder beim Trocknen der Fettsäuren bei 100 °C läßt darauf schließen, daß die OH-Gruppen am C-Atom 4, 5 und 6 stehen. Eine gleiche Struktur wurde für die Ketosäuren wahrscheinlich gemacht, doch weist die Bildung von Kupfersalzen auch auf β -Ketosäuren hin. Ketosäuren dürften auch für die Braunfärbung der Fettsäuren mit Alkali verantwortlich sein. Durch Druckhydrierung lassen sich die Oxy- und Ketosäuren, allerdings gleichzeitig auch die ungesättigten Säuren, restlos entfernen. Man erhält so eine völlige Entfärbung der Säuren, und das daraus hergestellte Fett zeigt eine rein weiße Farbe.

Die geringen Mengen unverseifbarer Bestandteile, die sich noch im Synthesefett befinden, bestehen aus Fettalkoholen, Ketonen und Paraffinen.

3. Die Haltbarkeit und küchentechnische Verwendbarkeit des Synthesefettes

Die Haltbarkeit der Synthesefette ist ebenfalls eingehend untersucht worden^{6,7}. Bekanntlich kann das Verderben der Fette durch verschiedene Faktoren ausgelöst werden, z. B. durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs mit oder ohne gleichzeitigem Einwirken von Lichtenergie unter Einschaltung vorhandener oder zufällig anwesender Begleitstoffe im Fett. Es kann Peroxybildung mit den anschließenden Folgereaktionen des Molekelabbaus (Aldehydbildung) oder Molekelaufbaues (Polymerisation oder Polykondensation) auftreten. Die Verderbenserscheinungen des Fettes können aber auch durch Mikroorganismen infolge stattgehabter Stoffwechselreaktionen verursacht sein. Zur Untersuchung des Einflusses von Licht und Luftsauerstoff bzw. Luftsauerstoff allein bei Zimmertemperatur bzw. höheren Temperaturen wurden einmal die Synthesefette in dünner Schicht in PETRI-Schalen bei diffusem Tageslicht bzw. im Dunkeln längere Zeit aufbewahrt, weiterhin kürzere Zeit dem UV-Licht einer Quarzlampe ausgesetzt und zum anderen Luftsauerstoff in feiner Verteilung durch das Fett bei höheren Temperaturen geleitet und laufend durch Messung der Peroxydigkeit (LEA-Zahl) die eintretenden Veränderungen verfolgt. Vergleicht man das Verhalten der synthetischen Glyceride mit dem anderer Fette tierischen oder pflanzlichen Ursprungs unter diesen Versuchsbedingungen, so findet man, daß die Per-

oxydwerte des Synthesefettes während der Dauer der Versuche beinahe gleichmäßig mit der Einwirkungszeit, die der Naturfette zunächst sehr langsam, dann aber wesentlich rascher ansteigen. Die Endwerte liegen bei den Naturfetten zum Teil wesentlich höher; gleichfalls untersuchtes gehärtetes Sonnenblumenöl (JZ = 51,63) zeigte trotz der höheren Jodzahl insgesamt niedrigere Werte als das Synthesefett (Abb. 1). Bemerkenswert ist noch die Feststellung, die an einer Probe Synthesefett (Witten) gemacht wurde. Diese nahm unter der Einwirkung von UV-Licht einen intensiven Seifengeschmack an, was bei keinem untersuchten Naturfett unter gleichen Versuchsbedingungen beobachtet wurde. Eine Zunahme der Säurezahl wurde bei diesem Fett nicht gefunden.

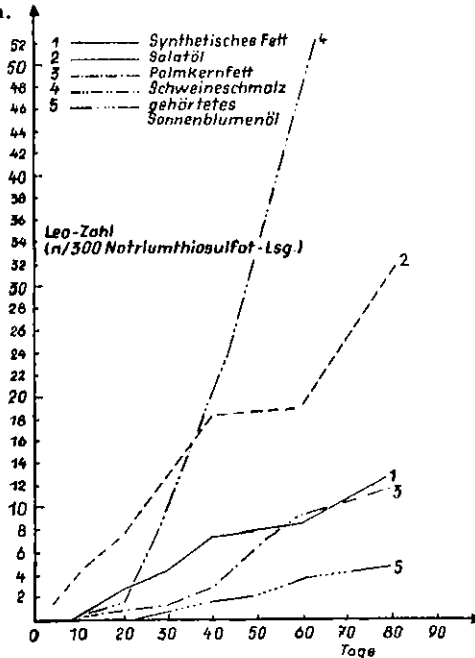


Abb. 1. Peroxydigwerden von Synthese- und Naturfetten, bestimmt als LEA-Zahl, beim Stehen im diffusen Tageslicht und bei Zimmertemperatur

Voraussetzung für Veränderungen der Fette durch Mikroorganismen ist das Vorhandensein ausreichender Lebensbedingungen für letztere. Notwendig ist u. a. die Anwesenheit von Stickstoffverbindungen und Wasser, also Verhältnisse, wie sie z. B. in der Butter oder Margarine gegeben sind. Es tritt dann die Bildung von Methylketonen (Parfümranzigkeit) ein. Zur Untersuchung des Verhaltens von Schimmelpilzen gegenüber Fetten emulgiert man die Fettproben im Verhältnis 1:4 mit einer Aufschwemmung von Schimmelpilzkulturen in Magermilch und verfolgt die Ketonbildung in den bei 25 °C in PETRI-Schalen aufbewahrten Proben mit Hilfe der Salicylaldehyd-Reaktion nach TÄUFEL-THALER. Ketonbildung trat bei Synthesefetten nach zwei Tagen ohne stärkeres Schimmelpilzwachstum ein, während Naturfettansätze bei starker Parfümranzigkeit gleichzeitig starkes Schimmelpilzwachstum zeigten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Synthesefett verglichen mit Naturfetten gegen Luftsauer-

stoff- und Lichteinwirkung sehr beständig ist und auch bei längerer Lagerung unter relativ extremen klimatischen Bedingungen sich als sehr haltbar erwiesen hat, wie Lagerversuche über mehrere Monate in Klimakammern bei 35 °C ergaben.

Zur küchentechnischen Verwendbarkeit des synthetischen Fettes ist folgendes zu sagen: Nahrungszubereitungen mit synthetischem Fett unterscheiden sich geschmacklich und geruchlich nicht oder nur geringfügig von solchen, bei denen natürliches Fett verwendet wird. Diese Erprobungen wurden sowohl an verschiedenartigen Gebäcken (Kuchen, Keks) mit verschiedenem Fettgehalt als auch an warmen Speisezubereitungen, wie Röstkartoffeln, Pfannkuchen usw., durchgeführt. Irgendein unangenehmer, fremder Geschmack, dessen Auftreten durch die Verwendung des synthetischen Fettes zu erklären gewesen wäre, konnte bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden. Natürlich zeigt das synthetische Fett beim Erwärmen, z. B. in der Bratpfanne, keine Bräunung und Ausbildung von Aromastoffen, wie dies z. B. bei Erwärmung von Butter unter gleichen Bedingungen beobachtet wird. Bedingt ist dies durch das Fehlen von Eiweißstoffen und Lecithin, die bekanntlich in den natürlichen Fetten als Fettbegleitstoffe vorkommen.

Es lag der Gedanke nahe, durch Emulgierung des synthetischen Fettes mit Wasser einen Brotaufstrich etwa analog der Margarine herzustellen, zumal das Fett ohne Zugabe eines Emulgators infolge seines geringen Gehaltes an Oxysäuren und Diglyceriden leicht mit Wasser zu emulgieren ist. Eine solche Zubereitung mit 20 % Wasser und einem geringen Diacetylzusatz als Aromastoff wurde von den Deutschen Fettsäurewerken Witten 1944 hergestellt. Diese Zubereitung zeichnete sich durch eine salbenähnliche Konsistenz bzw. Schmierigkeit aus, die man bei anderen für diesen Zweck verwendeten Fetten nicht gewohnt ist. Zudem war dieser Brotaufstrich sehr wenig durchgebildet und abgerundet. Er wurde übereinstimmend von allen Versuchspersonen als Brotaufstrichfett als wenig befriedigend abgelehnt. Die für diese Zubereitung verschiedentlich in der Tagespresse verwendete Bezeichnung «Butter aus Kohle» ist völlig abwegig und irreführend. Eine Verwendung des Synthesefettes zusammen mit natürlichen Fetten zur Margarineherstellung wäre denkbar.

4. Physiologische Untersuchungen der Synthesefettsäuren und des Synthesefettes

Wie schon oben angedeutet, lag es nahe, die durch Synthese gewonnenen aliphatischen Fettsäuren mit Glycerin zu verestern, wobei die Gewinnung eines für den Menschen geeigneten Synthesefettes das Endziel war. Unter anderem berichteten F. FISCHER und W. SCHNEIDER¹¹ bereits 1919 über die Herstellung eines Fettes durch Veresterung der aus Braunkohlenparaffin erhal-

¹¹ F. FISCHER und W. SCHNEIDER, Ges. Abh. Kenntn. Kohle 4, 131 (1919).

tenen Fettsäuren mit Glycerin. Nachdem durch die Deutschen Fettsäurewerke in Witten Synthesefett in größerer Menge (etwa 20 Tonnen täglich) hergestellt werden konnte, mußten die schon früher begonnenen ernährungsphysiologischen Untersuchungen – G. WIETZEL berichtete über Fütterungsversuche aus dem Jahre 1928¹² – auf breiterer Basis weitergeführt werden. Mit der Durchführung dieser Arbeiten beschäftigten sich vor allem O. FLÖSSNER (früher Reichsgesundheitsamt), K. THOMAS (früher Universität Leipzig) mit Mitarbeitern und der Arbeitskreis der I. G. Farbenindustrie in Oppau (H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER).

FLÖSSNER gab 1943 in einem vorläufigen Bericht einen Überblick über die Ergebnisse seiner Untersuchungen, die er teils an einer großen Zahl verschiedener Versuchstiere – zum Teil sogar über mehrere Generationen –, teils an Menschen in Einzel- und Massenversuchen (Gemeinschaftsverpflegungen) gewonnen hatte, bekannt. Für seine Arbeiten standen ihm Fette des Wittener Werkes zur Verfügung. Es soll vorweggenommen werden, daß FLÖSSNER auf Grund der erzielten Ergebnisse zu einer positiven Beurteilung der Verwendbarkeit des Synthesefettes für den Menschen gelangte. Im einzelnen konnte er folgendes sicherstellen^{13, 14}.

Die Verdaulichkeit beträgt beim Menschen im Durchschnitt 91,6 %, während bei Tieren ein Durchschnittswert von 92,4 % ermittelt wurde. Von großem Einfluß ist hierbei die gesamte aufgenommene Menge und der Schmelzpunkt, da, wie schon durch Untersuchungen an Naturfetten bekannt, mit steigendem Schmelzpunkt die Resorption abnimmt.

Entscheidend für die Verdaulichkeit des Synthesefettes ist die Spaltbarkeit durch Lipase in Glycerin und Fettsäuren. H. KRAUT und Mitarbeiter¹⁵ fanden, daß die niedermolekularen Fettsäuren mit einer C-Atomkette von 6 bis 12, die in den natürlichen Fetten nur in geringer Menge vorkommen, durch Pankreaslipase glatt gespalten werden, wobei die Spaltungsgeschwindigkeit bei gesättigten Fettsäuren mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Die ungeradzahigen Fettsäuren zeigen kein unterschiedliches Verhalten, was um so wichtiger ist, da diese Fettsäuren nach unserem bisherigen Wissen in den natürlichen Fetten in größeren Mengen nicht vorkommen; z. B. isolierten E. JANTZEN und H. WITCERT¹⁶ aus Kokosfett 0,5 % ungeradzahige Fettsäuren. Die geringen Mengen Oxysäuren, die in dem Synthesefett als Verunreinigung enthalten sind, beeinflussen die Spaltbarkeit durch Lipase kaum. Diese Befunde konnten für Fettsäuren von C₈ bis C₁₈ bestätigt werden¹⁷.

Das Synthesefett gibt bei der Verbrennung 9,3 kcal

¹² G. WIETZEL, *Angew. Chem.* 51, 531 (1938).

¹³ O. FLÖSSNER, *Ernährung* 3, 89 (1943).

¹⁴ O. FLÖSSNER, *Synthetische Fette*, J. A. Barth, Leipzig 1948.

¹⁵ H. KRAUT, A. E. WEISCHER und R. HÜGEL, *Biochem. Z.* 316, 96 (1943).

¹⁶ E. JANTZEN und H. WITCERT, *Fette u. Seifen* 46, 563 (1939).

¹⁷ K. E. SCHULTE, *Biochem. Z.* 318, 210 (1947).

wie das natürliche Fett. Der respiratorische Quotient wird gesenkt, wie es bei den gesättigten Triglyceriden von Fettsäuren der Fall ist.

Ein gleich befriedigendes Ergebnis erhielt FLÖSSNER über die Resorption und Assimilation des synthetischen Fettes. Für das Depotfett von Kaninchen, die mit Synthesefett gefüttert wurden, wird die gleiche Zusammensetzung wie für das der Kontrolltiere, die normales Fett erhalten haben, gefunden. Der überwiegende Teil der gesättigten Fettsäuren des Depotfettes liegt zwischen der Myristin- und der Stearinsäure. Säuren unterhalb der Myristinsäure werden nur in verschwindender Menge gefunden, während eine Ablagerung von Säuren mit mehr als 18 C-Atomen nicht beobachtet werden kann.

Dagegen stellten H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER¹⁸ fest, daß nach Verfütterung eines Versuchsfettes, das Fettsäuren von C₁₀ bis C₂₃ enthielt, das Depotfett männlicher Ziegenlämmer Fettsäuren der Kettenlänge von C₁₃ bis C₁₉ enthält, wobei 33–41 % der gesamten Depotfettsäuren aus ungeradzahigen Fettsäuren bestehen. Die untere Grenze liegt bei der Tridecansäure. Gleiche Versuche mit Butter und natürlichem Kokosfett ergeben als untere Grenze für die Kettenlänge der Depotfette C₁₄ bzw. C₁₂.

Die gleichen Forscher¹⁹ stellten aus natürlichem Kokosfett auf dem Weg Kokosfettsäure → Alkohol → Bromid → Nitril → Fettsäure → Glycerid ein Glycerid mit geradkettigen Fettsäuren nur ungerader C-Atomzahl dar. Im Rattenfütterungsversuch zeigt sich kein Unterschied im Wachstum und im Ansatz der Körperfette während des Versuches sowie beim Abbau des Körperfettes im Hungerzustand nach dem Versuch.

Ferner wurde gefunden⁶, daß nach Verfütterung ungeradzahiger gesättigter Fettsäuren im Depotfett der Versuchstiere ungesättigte ungeradzahige Fettsäuren auftreten mit der Doppelbindung in 9,10-Stellung. Dieser Befund wurde nachgewiesen für die Säuren von C₁₀ bis C₁₉ und durchläuft bei C₁₈ ein Maximum. Unterhalb C₁₀ wurde keine Dehydrierung beobachtet.

Gegenüber dem natürlichen zeigt das synthetisch gewonnene ungeradzahige Kokosfett beim Hund keine gesteigerte Diacidurie¹⁹.

Der Abbau der ungeradzahigen Fettsäuren dürfte, wie bisher für die geradzahigen Fettsäuren bekannt, ebenfalls nach dem Prinzip der β -Oxydation erfolgen, wobei dann als Endglied Propionsäure auftreten müßte. Es werden daher beim Abbau keine Vertreter der C₄-Körper (β -Oxy-Buttersäure, Acetessigsäure) und damit auch kein Aceton gebildet. Das Synthesefett mit seinem hohen Gehalt an ungeradzahigen Fettsäuren erweist sich aus diesem Grunde als besonders geeignet für die Ernährung des Diabetikers, da es zu einer deutlichen Senkung der Ketonkörperausscheidung führt. Nach Ver-

¹⁸ H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER, *Z. physiol. Chem.* 274, 186 (1942).

¹⁹ H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER, *Z. physiol. Chem.* 266, 158 (1940).

zehr von 60–80 g Synthesefett stellte G. KABELITZ²⁰ bei Diabetikern fest, daß die Ketonkörperbildung um 40 bis 60 % gesenkt wird. Geht man wieder zu normalem Fett über, so tritt auch sofort wieder die Ketonurie in früherer Höhe auf.

Von großer Bedeutung sind die im Synthesefett vorkommenden verzweigten Fettsäuren, die u. a. in der Physiologie der Tuberkelbazillen eine Rolle spielen. Bei der biologischen Prüfung verschiedener synthetischer verzweigter Fettsäuren wurde festgestellt, daß die doppelt- α -verzweigten Fettsäuren bei intraperitonealer Injektion am Kaninchen und Meerschweinchen die Bildung des typischen tuberkulösen Gewebes hervorrufen. N. G. PH. BUU HOI und P. CAGNIANT²¹ prüften so $\alpha\alpha'$ -Dimethylaurinsäure, -myristinsäure, -palmitin- und -stearinsäure. Für die $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -äthyl-caprylsäure fanden die gleichen Forscher eine stark toxische Wirkung.

Durch diese wenigen Beispiele wird schon zur Genüge die große biologische Wirksamkeit der verzweigten Fettsäuren angedeutet. Es darf allerdings auch nicht übersehen werden, daß WEITKAMP²² nachgewiesen hat, daß im Wollfett Isosäuren, verestert mit Sterolen oder Terpenalkoholen, vorkommen. Es handelt sich dabei um Isosäuren mit einer Methylverzweigung am vorletzten oder am drittletzten C-Atom. Diese Befunde zeigen, daß der Organismus der höheren Lebewesen auch mit solchen Verbindungen vertraut ist.

Da verzweigte Fettsäuren im Synthesefett in größerer Menge nachgewiesen wurden, erschien es daher erforderlich, ihr Verhalten im Stoffwechsel zu prüfen. Durch die Alkylverzweigungen in der Nähe der Carboxylgruppe wird der β -Abbau der Fette gehemmt, und es kommt zu einem Abbau der Molekel vom anderen Ende her, so daß verzweigte Dicarbonsäuren entstehen. Über das Schicksal der verzweigten Fettsäuren konnte der Oppauer Arbeitskreis⁶ folgendes feststellen. Kurzkettenige 2-, 3- oder 4verzweigte Fettsäuren C₈ bis C₁₀ passieren den Körper unverändert und erscheinen im Harn wieder. Längerkettige 4-, 5-, 6- oder 7verzweigte Fettsäuren von C₁₀ bis C₁₂ werden entweder durch β -Oxydation als kürzerkettige Säuren ausgeschieden oder, wenn dies durch die Art der Verzweigung nicht möglich ist, durch Methylgruppenoxydation in Dicarbonsäuren übergeführt und als solche im Harn ausgeschieden. Verfüttert man Fette, deren Glyceride stark an verzweigten Fettsäuren angereichert sind, so treten u. a. bei Hunden Durchfall und Erbrechen auf. Verzweigte Fettsäuren können also toxisch wirken. In der folgenden Tab. 3 sind die erhaltenen Ergebnisse bei der Verfütterung verschiedener verzweigt-kettiger Fettsäuren zusammengestellt.

Tab. 3. Umwandlung der verzweigten Fettsäuren im Organismus nach W. KEIL⁶

Als Triglyceride verfütterte verzweigte Fettsäuren	Im Harn gefundene Säuren
2-Propyl-pentansäure	2-Propyl-pentansäure
3-Propyl-hexansäure	3-Propyl-hexansäure
3-Äthyl-heptansäure	3-Äthyl-heptansäure
4-Propyl-heptansäure	2-Propyl-heptansäure
4-Äthyl-octansäure	4-Propyl-heptansäure
4-Methyl-dodecansäure	4-Äthyl-korksäure
5-Propyl-octansäure	2-Methyl-sebazinsäure
5-Äthyl-nonansäure	3-Propyl-hexansäure
6-Propyl-nonansäure	3-Äthyl-heptansäure
6-Äthyl-decansäure	2-Propyl-pentansäure?
7-Propyl-decansäure	4-Propyl-heptansäure
	4-Äthyl-korksäure
	3-Propyl-hexansäure

W. KEIL²³ konnte zeigen, daß nach Verfütterung der Glyceride von α -Methyl-, β -Methyl und γ -Methyldodecansäure am Hund keine nennenswerte Zunahme der sauren Stoffwechselprodukte im Harn auftritt. Anders verhalten sich äthylverzweigte Fettsäuren. Die Glyceride von γ -Äthyl-octansäure, γ -Äthyl-nonansäure und ϵ -Äthyl-decansäure rufen eine starke Steigerung der sauren Stoffwechselprodukte im Harn hervor. A. N. WICK²⁴ beobachtete eine ketogene Wirkung der α -Methylcapronsäure.

Außer diesen niederen verzweigten Fettsäuren und Dicarbonsäuren wurde aus dem Urin immer noch ein nicht-kristallisierendes Öl erhalten, dessen Konstitutionsaufklärung bisher nicht gelungen ist. Nach diesen Befunden wäre also der Organismus nicht in der Lage, Verzweigungen abzuspalten, während LANG und ADICKES²⁵ auf Grund ihrer Untersuchungen an überlebenden Gewebsschnitten, bei denen sie keine Verzögerung des Abbaues methylverzweigter Fettsäuren, außer bei den α -verzweigten, fanden, die Auffassung vertreten, daß eine Entmethylierung verzweigter Fettsäuren möglich ist.

K. THOMAS und G. WEITZEL²⁶ zeigten nun, daß nach Genuß von Synthesefett, welches verzweigte Fettsäuren enthält, regelmäßig eine Erhöhung der Bernsteinsäureausscheidung erfolgt. Diese Stoffwechselanomalie, die noch einige Zeit nach Unterbrechung der Ernährungsversuche andauert, ist reversibel. Wenn auch die Bedeutung dieser Succinurie noch nicht eindeutig geklärt ist, so ist es doch verfrüht, von einer völligen Harmlosigkeit zu sprechen. FLÖSSNER fand zwar auch eine erhöhte Acidurie – Bernsteinsäure wurde von ihm nicht isoliert –, hält sie aber für harmlos. Die unterschiedlichen Ergebnisse der ernährungsphysiologischen Versuche von FLÖSSNER und THOMAS dürften zum Teil

²⁰ G. KABELITZ, Klin. Wschr. 23, 15 (1944).

²¹ N. G. PH. BUU HOI und P. CAGNIANT, Z. physiol. Chem. 279, 76 (1943).

²² A. W. WEITKAMP, J. Amer. Chem. Soc. 67, 447 (1945); zit. nach G. WEITZEL, Angew. Chem. A 60, 263 (1948).

²³ W. KEIL, Z. physiol. Chem. 274, 175 (1942).

²⁴ A. N. WICK, J. Biol. Chem. 141, 897 (1941).

²⁵ K. LANG und F. ADICKES, Z. physiol. Chem. 263, 227 (1940).

²⁶ K. THOMAS und G. WEITZEL, Dtsch. med. Wschr. 71, 16 (1946).

darauf zurückzuführen sein, daß der erstere bei seinen Versuchen durchschnittlich täglich 35–60 g Fett verabreichte, während THOMAS bis zur Grenze der Verträglichkeit ging.

Entsprechend den toxischen Eigenschaften der verzweigten Fettsäuren zeigen Ratten, die mit Synthesefett gefüttert werden, geringeres Wachstum als das der Kontrolltiere, die mit Naturfett oder mit von verzweigten Fettsäuren befreiten Synthesefetten gefüttert werden. Ebenfalls werden im Depotfett die verzweigten Fettsäuren nur in geringer Menge abgelagert. Bei Fütterungsversuchen an Ziegen konnte z. B. nachgewiesen werden, daß der Anteil der verzweigt-kettigen Fettsäuren von 15 % im verfütterten Fett auf 2 % im Depotfett absinkt.

Nach neueren Untersuchungen von G. WEITZEL und Mitarbeitern²⁷ hat sich nun gezeigt, daß das Verhalten der verzweigten Fettsäuren im intermediären Stoffwechsel abhängig ist von der Stellung und der Art der Verzweigung in der Hauptkette, von der Anzahl der Verzweigungen und deren Stellung zueinander und von der Länge der Hauptkette selbst. Es scheint, daß mit der Verschiebung der Verzweigung nach der Mitte zu die Verbrennbarkeit abnimmt. Jedenfalls ergibt sich als sicher, daß sich die β -verzweigten Säuren nicht als be-

²⁷ G. WEITZEL, A. FRETZDORFF und J. WOJAHN, Naturwiss. 37, 68 (1950).

sonders schwer verbrennbar hervorheben. 2-Methyl-decansäure erwies sich als bedeutend schwerer verbrennbar als die 2-Methylstearinsäure. Von den mehrfach verzweigten Säuren wurde die 3,7,11,15-Tetramethylpalmitinsäure (Phytansäure) gut vertragen, und die 3,7,11-Trimethyldodecansäure wird ebenfalls leichter oxydiert als die 2-Methyl-dodecansäure²⁸.

Von den höheroxydierten Säuren des Synthesefettes werden die länger-kettigen Dicarbonsäuren bei der Verfütterung zu niederen Carbonsäuren abgebaut und als Sebacinsäure, Azelainsäure, Kork-, Pimelin- und Adipinsäure im Harn ausgeschieden. Die Oxy- und Ketosäuren sind mitbeteiligt an der Erhöhung der sauren Ausscheidungsprodukte im Harn. Eine toxikologische Wirkung kommt ihnen wahrscheinlich nicht zu, zumal Glyceride aus Oxyfettsäuren seit langem als Emulgatoren in der Margarineindustrie Verwendung finden.

Bei der Untersuchung der Organe von Tieren, die über lange Zeiträume mit synthetischem Fett gefüttert worden waren, konnten keinerlei Veränderungen festgestellt werden an Magen, Darm, Leber, Nieren, Milz, Bauchspeicheldrüse, Herz, Lunge, Haut, Augen- und Mundschleimhaut. Ebenso wurde keinerlei Einfluß auf Fertilität, Morbidität und Mortalität der verschiedensten Tiere festgestellt.

²⁸ G. WEITZEL, A. FRETZDORFF, J. WOJAHN, W. SAVELSBERG und K. THOMAS, Nature 163, 406 (1949).

Veränderung von Korrosionen durch Netzmittel

Von Dr. Ing. LUIGI PIATTI

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Synthetische organische *Netzmittel* sind Verbindungen, die zur allgemeinen Gruppe der oberflächenaktiven Stoffe gehören. Oberflächenaktiv wieder sind Stoffe, wenn sie Veränderungen der Oberflächenkräfte einer Flüssigkeit bewirken, und zwar in dem Sinne, daß sie die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung gegenüber anderen Flüssigkeiten, Gasen oder festen Körpern merklich erniedrigen.

Solche oberflächenaktive Stoffe haben heute erhebliche Bedeutung. Seit zu Beginn der dreißiger Jahre in Deutschland erstmalig derartige Produkte auf kommerzieller Basis als Waschmittel hergestellt wurden, haben sich diese Erzeugnisse in damals ungeahntem Ausmaße in Industrie und Haushalt eingeführt¹. Ursprünglich beschränkte sich ihre Verwendung auf die Textilindustrie, für welche die Vermeidung der Bildung störender unlöslicher Kalksalze beim Waschen wichtig ist. Neben beträchtlichen Mengen derartiger Verbindungen, die zum Reinigen von Wäsche und Geschirr gebraucht werden,

bedient sich die Industrie ihrer als Emulgatoren, als Schaumbildner und Schaumzerstörer, als Netzmittel in Bädern der Galvanotechnik, als Zusatz zu Insektiziden und Herbiziden, als Textilhilfsmittel, als Waschmittel, als Zusatz zu kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten, um nur einige Beispiele zu nennen.

Ob ein oberflächenaktiver Stoff ein Netzmittel, ein Waschmittel oder ein Emulgator ist, hängt im wesentlichen von seiner Molekulargröße ab².

Die wirtschaftliche Bedeutung der oberflächenaktiven Stoffe geht daraus hervor, daß z. B. allein für synthetische Waschmittel die jährliche Weltzeugung gegenwärtig etwa 350 000 Tonnen Aktivmaterial beträgt, was etwa 1 Million Tonnen an Fertigprodukten entspricht³.

Diese vielfältige Anwendung solcher Verbindungen ließ nun die Frage auftauchen, wie die Anwesenheit von Netzmitteln in Flüssigkeiten die *Korrosion von Metallen* beeinflussen kann.

Daß die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit zu de-

¹ A. B. HERSBERGER und C. P. NEIDIG, Chem. Eng. News 27, 1646 (1949); *Synthetische Waschmittel* Chem. Rdsch. 3, Nr. 8 und 9 (1950)

² J. A. HILL, J. Soc. Dyers & Colourists 63, 319 (1947).

³ F. BOMMER, Chem. Ing. Techn. 22, 201 (1950).

ren korrodierenden Wirkung in Beziehung steht, ist bekannt⁴. Es wurde ferner gezeigt⁵, daß der Zusatz von Netzmitteln zu sauren Lösungen, die organische Inhibitoren enthalten, die Korrosion von Stahl vermindert.

In jüngster Zeit wurde nun über eine Arbeit berichtet⁶, aus der hervorgeht, daß bei Anwesenheit von Netzmitteln in verdünnten wässrigen sauren, bzw. alkalischen Lösungen Blei stärker und Stahl weniger stark korrodiert werden, als wenn in den Lösungen keine Netzmittel vorhanden sind.

Diese Untersuchungen beschränkten sich jedoch darauf, die *Korrosionsgeschwindigkeit* der betreffenden Metalle zu ermitteln. Eine solche Maßnahme allein gibt aber kein klares Bild des Korrosionsverlaufes. Die Bildung von Schutzschichten, das mehr oder weniger starke Festhaften von Korrosionsprodukten und die Beschaffenheit der korrodierten Oberflächen lassen sich auf rein gravimetrischem Wege nicht verfolgen.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden daher so durchgeführt, daß im wesentlichen das Verhalten der Oberflächen der der Korrosionsprüfung unterworfenen Stücke beobachtet wurde.

Um zunächst den einfachsten Fall der Wirkung von Netzmitteln zu prüfen, wurden Rührversuche mit Stahlblechen in Leitungswasser mit bzw. ohne Zusatz eines Netzmittels durchgeführt.

Das verwendete Leitungswasser hatte folgende Beschaffenheit:

Tab. I. Verwendetes Leitungswasser

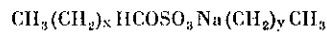
Gesamthärte	15,7	°dH
Carbonathärte	14,6	°dH
Nichtcarbonathärte	1,1	°dH
pH bei 20 °C	7,4	
Cl ⁻	5,0	mg/l
SO ₄ ²⁻	3,12	mg/l
Carbonate	156,0	mg/l
Bicarbonat	317,2	mg/l
Phosphate	0,0	
Fe	0,0	
Ca ²⁺	76,0	mg/l
Mg ²⁺	18,4	mg/l
SiO ₂	3,0	mg/l
Gebundene CO ₂	114,4	mg/l
Freie CO ₂	22,0	mg/l
Zugehörige CO ₂	39,6	mg/l
Aggressive CO ₂	0,0	mg/l
O ₂	8,8	mg/l
Abdampfrückstand (105 °C)	278,8	mg/l
Organische Substanzen (KMnO ₄)	2,0	mg/l

Für die Versuche wurden polierte Stahlplättchen verwendet, und zwar aus unberuhigtem Flußstahl mit 0,04 % C, 0,01 % Si, 0,32 % Mn, 0,28 % P und 0,06 % S.

Diese Plättchen wurden Rührversuchen bei 50 °C unterworfen (Bleche ganz eingetaucht; Rührgeschwindigkeit etwa 1,5 m/s), und zwar in

- I - Leitungswasser ohne Zusatz
- II - Leitungswasser mit Zusatz von 4‰ Netzmittel.

Als Netzmittel wurde *Teepol* verwendet. Teepole sind Sulfate sekundärer Alkohole, die durch Anlagern von Schwefelsäure an Olefine aus der Erdölcrackung hergestellt werden⁷. Sie entsprechen folgender Formel:



Die Veränderung der *Oberflächenspannung* von Wasser durch Zusatz von Teepol ist aus Abb. 1 ersichtlich. 4‰ Teepol vermindern also die Oberflächenspannung von Wasser auf etwa die Hälfte.

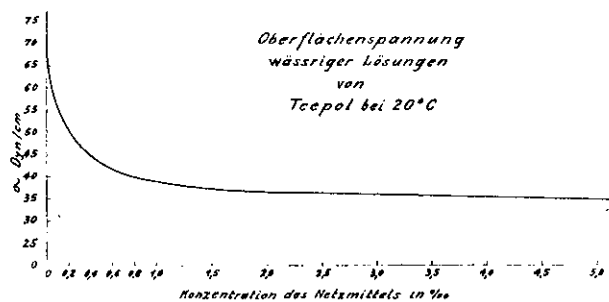


Abb. 1. Veränderung der Oberflächenspannung von Wasser durch Zusatz von Teepol

In einem durch einen Thermostaten konstant auf 50 °C gehaltenen Korrosionsprüfapparat wurde in verschiedenen Gefäßen eine Anzahl von Plättchen mit Leitungswasser bzw. mit 4‰ Teepol enthaltendem Leitungswasser behandelt. Nach je 1, 2, 4, 8, 16, 32 und 40 Tagen ununterbrochenen Rührens wurde die Gewichtsveränderung der Bleche ermittelt. Nach 8, 32 und 40 Tagen wurden einige der Plättchen fotografiert und auch weiter untersucht.

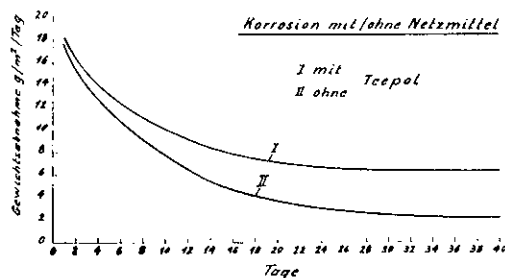


Abb. 2. Gewichtsverlust von Stahlplättchen in Leitungswasser mit bzw. ohne Netzmittel

Die Gewichtsveränderung der Plättchen in Wasser mit bzw. ohne Netzmittel zeigt das Kurvenbild Abb. 2. Daraus geht anscheinend hervor, daß der Gewichtsverlust des Stahles in Wasser mit Netzmittel größer ist als

⁷ W. KLING, Mell. Text. Ber. 29, 275 (1948).

⁴ J. J. BIKERMAN, *Surface Chemistry*, New York 1948.

⁵ CARDWELL und EILERS, *Ind. Eng. Chem.* 40, 1951 (1948).

⁶ M. G. FONTANA, *Ind. Eng. Chem.* 42, 65 A, Nr. 7 (1950); Auszug aus H. W. BOMBERGER, *Requirements for a Master's Degree in the Department of Metallurgy at the Ohio State University*.

in reinem Leitungswasser. Diese Feststellung ist aber deswegen zweifelhaft, weil es sich zeigte, daß bei Gegenwart des Netzmittels die Korrosionsprodukte vom Me-

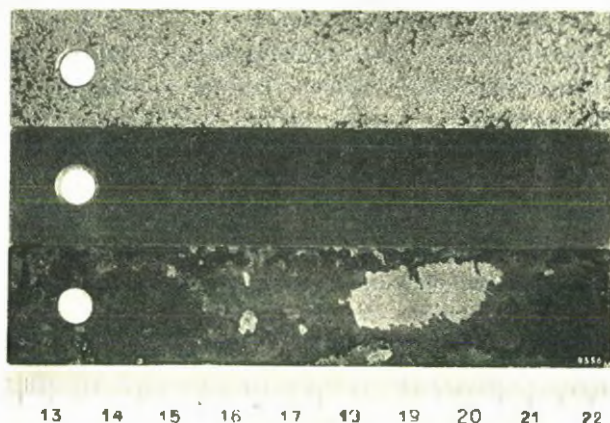


Abb. 3. Stahlplättchen nach 8 Versuchstagen. *Oben*: Probe in Wasser mit Netzmittel. *Mitte*: unbehandelte Probe. *Unten*: Probe in Wasser ohne Zusatz (Plättchen vor der Aufnahme gebürstet)

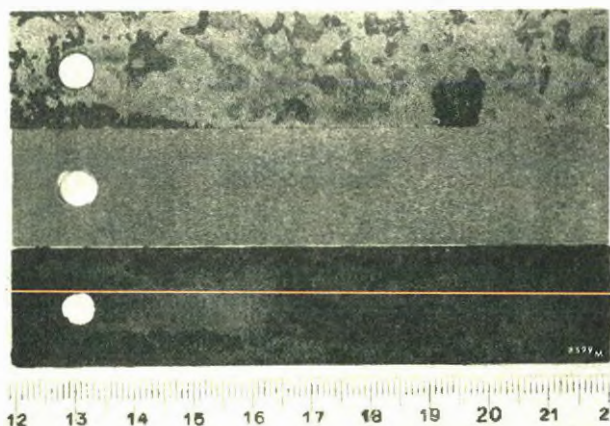


Abb. 4. Stahlplättchen nach 32 Versuchstagen. *Oben*: Probe in Wasser mit Netzmittel. *Mitte*: unbehandelte Probe. *Unten*: Probe in Wasser ohne Zusatz (Proben nicht abgebürstet)

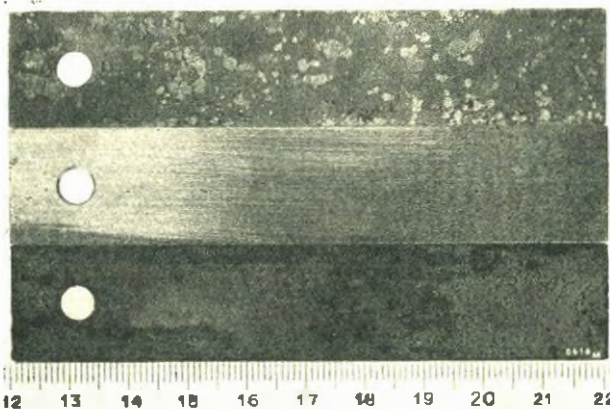


Abb. 5. Stahlplättchen nach 40 Versuchstagen. *Oben*: Probe in Wasser mit Netzmittel. *Mitte*: Unbehandelte Probe. *Unten*: Probe in Wasser ohne Zusatz (Proben gut gebürstet)

taill sehr leicht entfernbar sind und zum Teil einfach abfallen. In reinem Leitungswasser, ohne Netzmittel, bildet sich dagegen eine stellenweise sehr festhaftende Schicht, die vor dem Wägen nicht völlig entfernt werden kann. Durch das Verbleiben von Korrosionsprodukten auf den Blechen kann also ein geringerer Gewichtsverlust vorgetauscht werden, als tatsächlich nach Abzug der Korrosionsprodukte eingetreten wäre.

Bedeutend aufschlußreicher als die Ermittlung des Gewichtsverlustes sind daher die Aufnahmen, die von diesen Plättchen hergestellt wurden.

Abb. 3 zeigt in der Mitte die unbehandelte Probe und unten die mit Korrosionsprodukten bedeckte Oberfläche des Plättchens, das sich in reinem Leitungswasser befand. Das Plättchen oben läßt dagegen erkennen, daß der Zusatz von 4‰ Netzmittel zum Leitungswasser einen ziemlich gleichmäßigen Angriff auf die Oberfläche bewirkte und daß keine anhaftenden Korrosionsprodukte vorhanden sind. Die Proben wurden vor der Aufnahme gewaschen, gut gebürstet und getrocknet.

Wesentlich für die Wirkung eines korrodierenden Mediums ist es, ob gebildete Korrosionsprodukte an der Metalloberfläche anhaften oder ob sie abfallen. Es kann natürlich nicht allgemein gesagt werden, welche Erscheinung für das Metall die günstigere ist. Bilden sich Schutzschichten, so ist eine gute Haftfestigkeit an der Metalloberfläche vorteilhaft. In anderen Fällen wieder kann gerade eine anhaftende Schicht von Korrosionsprodukten mit höherem Potential als das Metall dadurch schädlich sein, daß sie Lochkorrosion verursacht.

Bei den hier beschriebenen Untersuchungen hat es sich nun gezeigt, daß die Anwesenheit des Netzmittels vorteilhaft ist, denn sie verhindert die sonst eintretende, wesentlich unangenehmere Lochkorrosion. Dies zeigt insbesondere Abb. 6.

Aus Abb. 4 ist das Aussehen der Plättchen nach 32 Tagen ersichtlich. Diese Proben sind nicht abgebürstet, um zu zeigen, wie stark der Unterschied im Anhaften der Korrosionsprodukte ist.

Die gleichen Bleche wurden hierauf nochmals 8 Tage in frischer Flüssigkeit behandelt und nach dem Reinigen wieder photographiert.

Die in reinem Wasser befindlichen Plättchen zeigten nach Beendigung dieser Versuche deutlich Lochkorrosion. Dies ist insbesondere in Abb. 5 zwischen den Zahlen 17 und 19 des Vergleichsmaßstabes gut erkennbar. Solche «pittings» ließen sich dagegen auf denjenigen Plättchen, die sich in mit Netzmittel versetztem Wasser befanden, nicht auffinden.

Um nun diesen Unterschied in der Beschaffenheit der Oberfläche deutlicher zu machen, wurden von Ausschnitten der Bleche Photos aufgenommen (Abb. 6), die gegenüber den Abbildungen 3, 4 und 5 dreifach vergrößert sind.

Wie diese Aufnahmen zeigen, bilden sich durch die Einwirkung des Leitungswassers ohne Netzmittel auf der Stahloberfläche Glocken aus Eisenhydroxyd, die

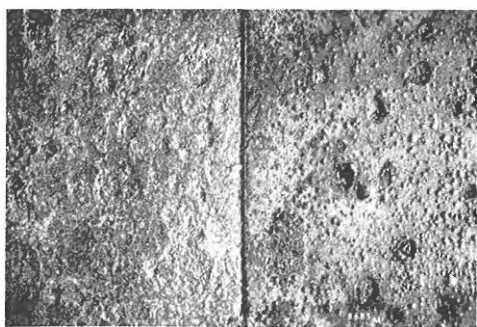


Abb. 6. Ausschnitte aus der Oberfläche der Bleche nach 40 Versuchstagen. Rechts: Probe in Wasser ohne Netzmittel. Links: Probe in Wasser mit Netzmittel

nach dem Abfallen die bekannte Grübchenkorrosion zeigen. Durch den Einfluß von Netzmittel ist der Angriff wesentlich gleichmäßiger und als Narbenkorrosion mehr abtragend.

Es wurden ferner von den Querschnitten durch die korrodierten Oberflächen der Plättchen nach Abb. 6 Mikroaufnahmen hergestellt. Die folgenden vier Abbildungen zeigen ($60\times$) diese Oberflächen der ungeätzten Proben, und zwar Abbildungen 7 und 8 das Blech nach der Einwirkung von Leitungswasser mit Netzmittel und Abbildungen 9 und 10 ohne Netzmittel. Der starke Unterschied in der Beschaffenheit der korrodierten Oberflächen ist daraus deutlich ersichtlich.

Die Kontrolle des Wassers während der Versuche ergab, daß nach 8 Tagen der Permanganatverbrauch von 218 mg/l auf 101 mg/l zurückgegangen war. Der durch Adsorption im gebildeten Eisenhydroxyd festgehaltene Anteil an Netzmittel wurde nicht bestimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Anwesenheit eines oberflächenaktiven Stoffes in einer solchen

Konzentration, die die Oberflächenspannung von Wasser auf etwa die Hälfte vermindert, die korrodierende Wirkung von Leitungswasser grundlegend verändert. Durch die Gegenwart eines solchen Netzmittels wird Lochfraß vermieden und eine mehr abtragende Narbenkorrosion hervorgerufen.

Diese Erscheinung läßt sich nutzbringend verwerten, wenn Lochkorrosion verhindert werden soll. Ein gründliches Studium des betreffenden Falles ist jedoch unerlässlich. Prüfungen der Metalloberfläche sind dabei wichtiger als Ermittlung der Korrosionsgeschwindigkeit bzw. des Gewichtsverlustes.

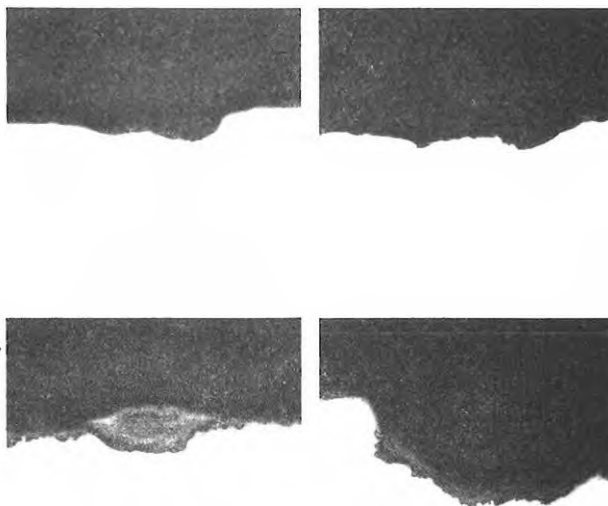


Abb. 7-10

Querschnitte durch die korrodierten Oberflächen. Ungeätzte Schlitze. $60\times$. Oben: Proben in Wasser ohne Netzmittel. Unten: Proben in Wasser mit Netzmittel

Chronique Chronik Cronaca

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Die siebenzigste ordentliche Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie fand am 4. November 1950 im physikalischen Institut der Universität Basel statt. Der Vorsitzende, Generaldirektor Dr. A. WILHELM, begrüßte die Ehrengäste, worunter drei der vier schweizerischen Nobelpreisträger; der vierte, Prof. Dr. P. KARRER, war durch Rektoratsgeschäfte abgehalten. Sodann wies der Vorsitzende auf die stürmische Entwicklung hin, welche einzelne Zweige der chemischen Forschung und der chemischen Industrie im Gefolge der beiden Weltkriege erfahren haben, insbesondere in Amerika.

Wenn die kleine Schweiz mit ihren beschränkten Mitteln die Entwicklung mitmachen und ihre führende Stellung bewahren will, so ist dazu ein gesunder Schweizer Franken und eine weltoffene, jedem Dirigismus abholde Wirtschaftspolitik erforderlich, die es der schweizerischen Industrie ermöglichen, die uns fehlenden Rohstoffe auf dem Weltmarkt zu beziehen. Dieses ist auch die Meinung der maßgebenden Bundesbehör-

den, welche bereit sind, mit den Vertretern der Wirtschaft zusammenzuarbeiten. In diesem Zusammenhang sprach Herr Dr. WILHELM von einer «Beamtenaristokratie» (von *aristoi* = die besten). Nicht einverstanden ist der Vortragende mit den protektionistischen Tendenzen der Alkoholverwaltung, welche unter Mißachtung der Bestimmung von Artikel 38, Absatz 5, des Alkoholgesetzes («Der Preis für Industriesprit richtet sich nach dem Selbstkostenpreis der von der Alkoholverwaltung eingeführten Sorten») den Preis für Industriesprit auf Fr. 146.- festgesetzt hat, obwohl diese Ware im Ausland zu etwa Fr. 60.- zu haben ist. Dadurch sind die Zweige unserer chemischen Industrie, die auf Äthylalkohol als Ausgangsmaterial oder als Lösungsmittel angewiesen sind, auf dem Weltmarkt benachteiligt.

Nach der Ansprache wurden die üblichen Vereinsgeschäfte reibungslos erledigt. Der bisherige Vorstand mit Ausnahme des eine Wiederwahl ablehnenden Dr. LEEMANN, welcher durch Dr. WEILER (Sandoz) ersetzt wurde, wurde wiedergewählt und der statutengemäß nur für ein Jahr gewählte Vorsitzende in seinem Amte bestätigt.

Sodann orientierte Herr Dr. R. C. VETTER kurz über die im Gebiete Chemie und Pharmazeutika getroffenen *Vorbereitungen für die wirtschaftliche Landesverteidigung*. Er wies vorerst darauf hin, daß eine solche nicht nur im eigentlichen Kriegs-falle notwendig werden kann, sondern auch dann, wenn unser Land durch einen kalten Krieg zwischen den Großmächten von lebenswichtigen Importen und Exporten abgeschnitten oder darin wesentlich gekürzt würde. Die Vorbereitungen beruhen auf dem Bundesgesetz vom 1. April 1938 über die Sicherstellung der Landesversorgung mit lebenswichtigen Gütern. Danach ist der Bundesrat ermächtigt, Bestandesaufnahmen und Erhebungen anzuordnen sowie in unsicheren Zeiten Vorräte anzulegen und öffentliche und private Unternehmungen zur Haltung von Vorräten zu verpflichten. Die Handhabung dieses Gesetzes liegt vorläufig beim Delegierten für wirtschaftliche Landesverteidigung, der sich von der bestehenden Schattenorganisation der Kriegswirtschaft in den einzelnen Gebieten beraten läßt.

Den besten Schutz gegen wirtschaftliche Gefahren bilden Vorräte. Die Behörden tendieren deshalb auf eine erhöhte Lagerhaltung; um diese kontrollieren und zweckentsprechend beeinflussen zu können, sind periodische Bestandesaufnahmen nicht zu umgehen. Durch die Institution der Pflichtlager, von denen 50 % auf alle Fälle dem Lagerhalter zur Verwendung im eigenen Betrieb verbleiben, hat der Bund eine wesentliche Verbesserung der Lagerhaltung erreicht. Dr. VETTER warnt die Privatindustrie davor, noch mehr, z. B. eine Baisse-Garantie, zu verlangen. Er ist der Auffassung, daß die Privatwirtschaft, wenn sie nicht allzu stark unter den Einfluß des Bundes gelangen will, auch Verpflichtungen übernehmen, d. h. gewisse Risiken selbst tragen muß. Wichtig ist auch die Erhaltung und Unterstützung der inländischen Produktion von Roh- und Hilfsstoffen. Solche Schlüsselindustrien müssen erhalten werden, und es ist nicht im Landesinteresse, das ja schließlich auch das Interesse jedes einzelnen ist, wenn sie um kleiner Preisunterschiede gegen Importware willen ihren Betrieb einstellen müssen.

Der Arbeitsmarkt im Sektor Chemie für den Mobilmachungsfall ist geregelt. Dank dem Entgegenkommen der militärischen Behörden wird die Situation für die Wirtschaft anfänglich sicher günstiger sein als im letzten Kriege. Zurzeit werden sorgfältig gewisse Rationierungen vorbereitet, so im Gebiete der Chemie diejenige von Seifen- und Waschmitteln. Es soll damit jede Versorgungsstörung von Anfang an vermieden werden. Schwierig und noch ungelöst ist das Problem der Transporte, weil voraussichtlich bei einer Kriegsmobilmachung fast das gesamte vorhandene Material von der Armee beansprucht wird. Rechtzeitige Dispositionen von Handel und Industrie, durch welche die privaten Transporte auf ein Minimum reduziert werden, dürften sich empfehlen.

Abschließend richtet Dr. Vetter einen dringenden Appell an die Privatwirtschaft, sich nicht allzu sehr auf staatliche Lenkung zu verlassen, sondern durch verantwortungsbewußtes, ja unter Umständen opferbereites Handeln rechtzeitig ihre Existenzberechtigung zu rechtfertigen und zu sichern.

Das Referat von Herrn Prof. Dr. P. KARRER über die *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* wurde von Sekretär Dr. E. GANZONI verlesen. Die Stiftung konnte fast alle an sie gestellten Stipendiengesuche berücksichtigen.

Die regionale Verteilung der Stipendiaten war folgende:

	Wintersemester 1949/50	Sommersemester 1950
Vereinigte Staaten	3	2
England	3	3
Italien	1	—
Frankreich	—	1
Schweiz	6	4

Einer der Stipendiaten verstarb kurz nachdem er sein Stipendium angetreten hatte. Die Mehrzahl der Stipendien wurde also im Ausland, hauptsächlich in den angelsächsischen Ländern, verwendet. Immer mehr ist der Vorstand der Stiftung dazu gekommen, bei der Bewilligung von Stipendien dahin zu wirken, daß der Stipendiat seine frühere Arbeitsstätte mit einem neuen Arbeitskreis vertauscht, um dadurch seine Erfahrungen und seine Kenntnisse zu erweitern.

Die finanzielle Lage der Stiftung ist gut. Stand am 31. Dezember 1949:

Stiftungskapital	Fr. 170 000.—
Stipendien- und Betriebsfonds	Fr. 393 815.75
Einnahmen 1949	Fr. 112 500.—
Ausgaben 1949	Fr. 97 800.—

In Anbetracht der Teuerung wurde beschlossen, die Stipendien für die Stipendiaten, die nach den USA gehen, für Verbeiratete auf Fr. 9600.— pro Jahr zu erhöhen; für andere Staaten und für Ledige in den USA bleibt es bei dem bisherigen Satz von Fr. 7200.—. Die Stipendiatenberichte waren durchwegs erfreulich. Einer der früheren Stipendiaten wurde 1949 in Bern zum außerordentlichen Professor befördert. Ein anderer hat sich an der ETH für Chemie habilitiert. Die Stiftung hat in der kurzen Zeit ihres Bestehens für die Ausbildung eines tüchtigen Nachwuchses viel geleistet.

Herr Prof. Dr. A. STOLL (Basel) berichtete über die Tätigkeit des die Schweiz bei der «Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée» vertretenden *Conseil de la Chimie Suisse*, dessen Vorstand neu bestellt worden ist. Er besteht aus je zwei Vertretern der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Ferner nehmen die Präsidenten der drei genannten Gesellschaften mit beratender Stimme an den Sitzungen teil und von Fall zu Fall weitere von den drei Gesellschaften bezeichnete Mitglieder.

Eine Anpassung der Statuten an die veränderten Bedingungen der «Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée» ist zurzeit in Vorbereitung. Eine französische Anfrage, wie sich die Schweiz zu einem offiziellen Aufnahmezusuch Westdeutschlands und Japans stellen würde, wurde in zustimmendem Sinne erledigt. Ferner wurde die Frage der Schiffs- und Flugzeugplatzreservierung für die schweizerischen Teilnehmer an dem nächstjährigen Kongreß besprochen. Es wird empfohlen, sich rechtzeitig Passage und Visa zu besorgen, da erfahrungsgemäß Ende August, Anfang September die Transportmittel stark in Anspruch genommen sind. Das Programm des Kongresses ist:

- 3.–7. September: Versammlung der «American Chemical Society» in New York
- 8.–9. September: Versammlung des Exekutivkomitees des «Conseil» und der Kommissionen der Union in New York
- 10.–13. September: Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie in New York
- 14.–15. und eventuell 16. September: Fortsetzung der Konferenz der Union und 50jähriges Jubiläum des «National Bureau of Standards» in Washington

Die Mitglieder der Kommissionen und die Delegierten können aus amerikanischer Quelle einen Kostenbeitrag von \$ 200.— für ihren USA-Aufenthalt erhalten, ferner können einzelne von amerikanischen Universitäten eingeladene Gelehrte von dort eine Reiseentschädigung erhalten. Die Schweiz ist, ebenso wie die großen Industriestaaten, durch sechs Delegierte vertreten, dazu kommen voraussichtlich acht Mitglieder von Kommissionen. Außerdem steht es selbstverständlich jedem frei, aus eigener Initiative an dem Kongreß teilzunehmen.

Von der Nomenklaturkommission der organischen Chemie wurde als neues Kapitel die Organo-Silicone aufgenommen.

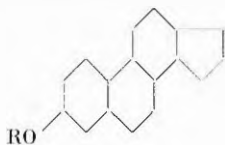
Auch auf den übrigen Gebieten der organischen Chemie sind zahlreiche Abänderungen vorgeschlagen und von der Konferenz in Amsterdam gutgeheißen worden. Die Kommission für makromolekulare Chemie berichtet, daß auf diesem Gebiete Vorschläge für eine einheitliche Nomenklatur ausgearbeitet werden. Chile ist der Internationalen Union beigetreten. Diese umfaßt damit 32 Länder. Herr Prof. Dr. E. CHERRULIEZ (Genf) ist neu zum Mitglied der Kommission für biochemische Nomenklatur ernannt worden.

Anschließend an die geschäftliche Sitzung hielt der Nobelpreisträger Prof. Dr. T. REICHSTEIN, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Basel, seinen Vortrag *«Übersicht und neuere Arbeiten über herzaktive Glycoside»*. Der Vortrag war bewußt darauf abgestellt, einem nicht durchwegs aus Chemikern bestehenden Auditorium einen Begriff vom Umfang dieses Forschungsgebietes zu geben. Auf Einzelheiten einzugehen, verbot schon die Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit.

Herzaktive Glycoside, wie diejenigen aus der Meerzwiebel und aus dem roten Fingerhut, sind schon lange als Gifte bekannt. Dazu kamen diejenigen aus den Samen verschiedener zentralafrikanischer Strophantus-Arten, die von den Eingeborenen seit undenklichen Zeiten als Pfeilgifte verwendet worden sind. Versuche zur therapeutischen Verwendung gehen bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts zurück, doch machte die richtige Dosierung der in ihrem Gehalt sehr unregelmäßigen Drogen Schwierigkeiten. Das führte zunächst dazu, die Wirkstoffe zu isolieren und rein darzustellen. Eine Schwierigkeit war dabei, daß die im Handel erhältlichen, von Eingeborenen gesammelten Samen nicht immer der richtigen Strophantus-Art entstammten.

Botanisch einwandfrei bestimmtes Material erhielt der Vortragende von einem Missionar, Pater Dr. JAKOB GERSTNER. Nach dessen Tode erhielt der Vortragende von der Industrie einen Geldbetrag, der es ermöglichte, zwei seiner Assistenten, Dr. KATZ und Dr. SCHMUTZ, auf mehrere Monate zur Klärung noch offener Fragen nach Zentralafrika zu schicken. So gelang es, praktisch alle in größeren Beständen vorkommenden Strophantus-Arten zu untersuchen. Einige weitere in der Literatur erwähnten waren nicht aufzufinden und dürften wohl nur eine engbegrenzte lokale Bedeutung haben.

Die Strophantus-Samenglycoside enthielten den Steronkern



in verschiedenen Substitutionen. R ist der Glycidrest. Die Zucker waren sonst in der Natur nicht vorkommende Desoxyzucker, welche sich von den normalen Zuckern durch den Mindergehalt von einer Oxygruppe unterscheiden.

Es folgte eine lange Reihe von Isolierungen und Konstitutionsbestimmungen (niedergelegt in mehr als sechzig Mitteilungen in der Helv. Chim. Acta). Und schließlich ein Brückenschlag herüber nach den Hormonen der Nebennierenrinde. Es besteht die Aussicht, das nur schwer und in ungenügenden Mengen erhältliche Cortison ausgehend von Strophantus-Samenglycosiden auf halbsynthetischem Wege in größeren Mengen zu gewinnen. Auf diesen Vortrag kommen wir ausführlicher zurück.

E. HERZOG

Hochschulnachrichten

Ehrung. Die Eidgenössische Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil führte am 27. Oktober 1950 eine von ehemaligen Absolventen der Versuchsanstalt, Vertretern landwirtschaftlicher Organisationen und der Behörden stark besuchte Gedenktagung zu Ehren des vor hundert Jahren geborenen Forschers und Förderers des Wein- und Obstbaues, Prof. Dr. HERMANN MÜLLER durch.

Habilitation. An der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Abteilung für Maschineningenieurwesen, hat sich als Privat-Dozent Dr. MAX BRUNNER, Sektionschef der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), Zürich, für das Gebiet der technischen Chemie habilitiert. Seine Vorlesungen an der ETH beziehen sich speziell auf die Gebiete der Treib- und Schmierstoffe.

Wahlen

Der Bundesrat hat als Vertreter des Bundes im Stiftungsrat der eidgenössischen Stiftung zur Förderung der schweizerischen Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung gewählt: Prof. Dr. P. NIGGLI, in Zürich, an Stelle des zurückgetretenen Prof. Dr. CH. ANDREAE.

Als Mitglieder der Kommission für die eidgenössische Edelmetall-Probiererprüfungen für die Amtsdauer vom 1. Januar 1951 bis 31. Dezember 1953 wurden wiedergewählt Dr. W. D. TREADWELL, Professor an der ETH in Zürich, und M. HUGUENIN, beidiger Edelmetallprobierer, Chef des Kontrollamtes für Edelmetallwaren in La Chaux-de-Fonds.

Spende der ROCKEFELLER-Stiftung an die ETH

Die ROCKEFELLER-Stiftung hat die Gewährung einer Anzahl von Spenden zu Forschungszwecken bekanntgegeben. Das Verzeichnis enthält auch eine Spende im Betrage von 4500 Dollar an die ETH. Die Spende dient der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Wasserreinigung und Gewässerschutz, deren Studien über Abwasserbehandlung interessante Ergebnisse zeitigten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Dechema-Hauptversammlung 1950

9.-16. Juli in Frankfurt

Wir referieren im folgenden über einige anlässlich der AICHEMA IX, Ausstellung für chemisches Apparatewesen (vgl. *Chimia* 4, 188, 1950), gehaltenen Vorträge und stützen uns auf von der Dechema zur Verfügung gestellte Kurzberichte.

K. FISCHBECK (Heidelberg), *Erfahrungsaustausch im In- und Ausland*

Die durch das Schrifttum vermittelten Informationen erfolgen in einer dem Zufall unterworfenen Reihenfolge. Die Zu-

fälligkeit ist solange ohne Belang, als das gesamte Stoffgebiet noch von einer Person überschauen werden kann und das Gedächtnis ausreicht, um die eingehenden Informationen zu überblicken. Sobald aber der Umfang der technischen Wissensgebiete nur noch durch Registrierorgane, wie referierende Zeitschriften und Kartothek, zu bewältigen ist und die Zahl der mit diesbezüglichen Arbeiten beauftragten Personen zunimmt, ist eine vollständige Auswertung der im Augenblick benötigten sowie der vielleicht später einmal verwertbaren Informationen ein teures und mühsames Geschäft. Welche Bedeutung aber den Informationen zukommt, geht daraus hervor, daß jede Verbesserung im Betrieb entweder auf eine Information oder auf

eine Erfindung innerhalb des Betriebes zurückgeht. Die Erfindung ihrerseits beruht aber letzten Endes auch immer auf Informationen, die zu Analogieschlüssen, zu Kombinationen oder zu Synthesen verarbeitet werden. Andererseits kann man bei der Entwicklung neuer Verfahren durch exaktes Literaturstudium rascher und billiger zum Ziele kommen als durch Experimente im Laboratorium, denn viel mehr von Teilproblemen, als man glaubt, ist nicht nur bearbeitet, sondern auch gelöst und veröffentlicht. Man muß nur zu suchen und zu finden wissen.

Ein umfassender Erfahrungsaustausch besteht zwischen der chemischen Industrie, dem chemischen Apparate- und Instrumentenbau, der sich in der Achema selbst dokumentiert und für den der stetige Erfolg dieser Ausstellungstagung eines der stärksten Argumente ist. Der Dechema-Erfahrungsaustausch stellt einen Ausschnitt dar insofern, als es sich hier um eine Zusammenfassung nur derjenigen apparativen und verfahrenstechnischen Fortschritte und Werkstoffverfahren handelt, die bereits im Schrifttum vorliegen oder bekanntgemacht worden sind, aber deswegen noch keineswegs überall griffbereit vorliegen, wo sie benötigt werden. Von Sammelreferaten und Monographien unterscheidet sich der Dechema-Erfahrungsaustausch dadurch, daß nur solche Verfahren aufgenommen werden, von denen feststeht, daß sie praktisch zur Durchführung gekommen sind und sich bewährt haben. Das Material wird in einer griffbereiten, übersichtlichen Form vorgelegt. Von den Betrieben wird also nicht Auskunft über etwas gefordert, was diese sich selbst erarbeitet haben und mit Recht als ihr Eigentum ansehen, sondern es wird ihnen das vorgelegt, was sie sich zur Erleichterung des eigenen Fortschritts andernfalls in mühevoller Arbeit laufend zusammentragen müßten.

Eingehend wurde dann auf die im Rahmen des MARSHALL-Planes getroffenen Maßnahmen zur Anregung des internationalen Erfahrungsaustausches eingegangen. Es handelt sich dabei um zwei verschiedene Verfahren. Das eine ist ein Amt in Washington, das Besichtigungsreisen in einschlägigen Industriegruppen der Vereinigten Staaten von Nordamerika organisiert. Es führt die Bezeichnung TA (Technical Assistance). Die andere Stelle ist die Arbeitsgruppe 3 der O. E. E. C. (Working Party 3), deren Leitung bei einem internationalen Gremium liegt, in dem zehn europäische Länder vertreten sind. Ihre Studiengruppen machen ebenfalls Reisen, die in gemeinsam abgefaßten und veröffentlichten Berichten ihren Niederschlag finden. Quellen der Informationen sind ferner Kongresse und Ausstellungen. Die Dechema strebt auf den verschiedenen Wegen zum gleichen Ziel; sie will vor allem auf der Achema anhand ausgestellter Apparaturen eine tiefgreifende Aussprache in Fluß bringen. Der Sinn aller Technik liegt in dem Ziel, menschliche Arbeit zu sparen. Von diesem Leitsatz kommt man durch zwingende Folgerungen zu dem Ergebnis, daß gemeinsame Anspannung ergiebiger ist als Zersplitterung in Einzelbemühungen. Aus diesem Grunde wird die Dechema nicht ablassen von ihrem Ziel, eine ergiebige, weil freiwillige Zusammenarbeit der am Apparatewesen interessierten Kreise herbeizuführen.

C. J. HECKMANN (Nerchau bei Leipzig), *Apparaturechnische Möglichkeiten und Grenzen*

Die Fülle der Konstruktionen, die auf der Achema IX für den gleichen Arbeitsvorgang gezeigt wurden, erweckte den Eindruck, als gehe die Spezialisierung unablässig weiter. Es ist daher wichtig, darauf hinzuweisen, daß auch im Chemiebetrieb durch den Austauschbau wesentliche Vereinfachungen möglich erscheinen. Der Austauschbau würde die volle Nutzbarmachung der Normung, eine verminderte Lagerhaltung von Ersatzteilen, raschere Behebung von Betriebsstörungen durch die Austauschelemente und eine schnelle Anpassung an Produktionsänderungen ermöglichen. Aber auch neue wissenschaftliche Erkenntnisse lassen sich dann leichter verwirklichen und kostspielige Apparate aus hochwertigen Werk-

stoffen werden als Normalapparate vielseitiger verwendbar und dadurch leichter zu amortisieren. Außerdem verbessern sich die Aussichten, den vorhandenen Apparatepark ständig auszunutzen zu können. Für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes sind die genannten Vorteile so grundlegend, daß es sich zweifellos lohnt, mit allen Mitteln an der Erreichung dieses Zieles zu arbeiten.

Die Anwendung gerade im Chemiebetrieb wird zugegebenermaßen dadurch erschwert, daß man es durchweg mit verwickelten chemischen und physikalischen Arbeitsvorgängen zu tun hat und mit Stoffen so unterschiedlichen Verhaltens, daß man um eine Anpassung der Apparate kaum herumkommt. Es sei nur an die These erinnert, daß man für das Mahlen oder Trocknen eigentlich für jede Substanz eine besondere Apparatur brauche. Zweifellos sind dem Austauschbau im Chemiebetrieb Grenzen gesetzt. Vor allem wurde auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich bei der Wahl von Druckstufen ergibt, oder auch bei der Festlegung bestimmter Durchmesser. Behandelt wurden hauptsächlich Vorrichtungen und Normalelemente, bei denen der Austauschbau bereits in größerem Umfang durchgeführt worden ist, und zwar bis zu den größten Abmessungen. Da bei Brechern, Sieb-, Sicht- und Zentrifugiermaschinen die Typisierung bereits weit vorgekommen ist, ebenso auch für das Spezialgebiet der Filtration, wurde darauf nicht mehr eingegangen, sondern es wurden ausschließlich die Vorrichtungen zum Lagern, Mischen, Erwärmen und Abkühlen, Verdampfen und Kondensieren, Lösen und Extrahieren und für die Reaktion von Stoffgemischen in flüssigem und gasförmigen Zustand behandelt. Es ergibt sich daraus, daß ebenso, wie sich die Verfahrenstechnik auf wenige Grundaufgaben zurückführen läßt, so auch für das Gesamtgebiet des chemischen Apparatebaus die Grundlage mit wenigen Vorgängen geschaffen werden kann. Es handelt sich um folgende Grundvorgänge: Lagern, Mischen und Verteilen, Verdichten und Entspannen, Erhitzen und Kühlen und um den Stoffaustausch im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom. Die Vorrichtungen, mit denen diese Arbeiten durchgeführt werden, lassen sich in ihren Grundtypen normalisieren.

Damit ist der Ausgangspunkt gegeben für die Entwicklung der Normalapparate und Aufbauapparaturen. Man ist bereits dazu übergegangen, Anlagen im halbertechnischen Maßstab aus Normalapparaten zusammenzubauen. Es sind aber Behälter, Vorlagen, Kessel, Rührer, Düsen, Rohrschlangen, Rohrbündel, Kolonnen und Öfen nicht nur im Laboratoriums- und halbertechnischen, sondern auch im großtechnischen Maßstab als Normalelement ausführbar. Das wurde nicht nur am Beispiel der Verdampfer und Extraktoren, sondern auch der Destillatoren in überzeugender Weise veranschaulicht. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen kommt der Verfasser zu dem Schluß, daß es nur noch daran fehlt, das gesamte, für Typisierung, Normalisierung und Austauschbau schon verfügbare Material systematisch zusammenzufassen und sich generell über die bei den wesentlichen Normalapparaten einzuhaltenden Abmessungen und Größen zu einigen. Sobald das geschehen ist, kann der Chemie-Ingenieur seine ganze Energie darauf verwenden, die Normalapparate so zu kombinieren, daß sie für den geplanten Produktionsgang in verfahrenstechnischer und wirtschaftlicher Beziehung ein Optimum ergeben. Für die Rationalisierung der Betriebe kann auf dem hier umrissenen Wege zweifellos außerordentlich viel erreicht werden.

F. KRANZ (Hamburg-Bergedorf), *Neue Prinzipien zur Herstellung von Emulsionen*

Da die eine der beiden Phasen meistens Wasser ist, unterscheidet man im wesentlichen zwei Arten von Emulsionen, nämlich die Wasser-in-Öl-Emulsion und die Öl-in-Wasser-Emulsion. Bei der ersteren Art ist also das Wasser in feinen Tröpfchen im Öl verteilt, und bei der zweiten Art ist das Öl in feiner Verteilung im Wasser enthalten. Als typische Beispiele gelten Milch bzw. Rahm als Öl-in-Wasser-Emulsion,

während die Butter eine Wasser-in-Öl-Emulsion darstellt. In beiden Emulsionen sind die gleichen Komponenten vorhanden, und es gibt auch einen 80prozentigen Rahm, so daß also in diesem Falle sogar die Konzentration der beiden Komponenten die gleiche ist. Trotzdem unterscheiden sich die beiden Emulsionen schon rein äußerlich sehr stark, und zwar:

1. Durch die Konsistenz. Sie ist nur abhängig von der Konsistenz der äußeren Phase und unabhängig von der inneren Phase. Das schließt nicht aus, daß eine Öl-in-Wasser-Emulsion praktisch fest, nämlich schnittfest sein kann.
2. Durch die Verdünnungsmöglichkeit. Diese ist bezeichnend für den Charakter der Emulsion, denn jede Emulsion läßt sich nur durch die äußere Phase verdünnen. Nehme ich also einen Tropfen der vorliegenden Emulsion auf eine Glasplatte und bringe vorsichtig einen Tropfen Wasser hinzu, so wird sich beides miteinander lösen, wenn eine Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion wird dagegen der Wassertropfen abgestoßen.

Jede Emulsion neigt nun mehr oder weniger dazu, aufzurahmen oder ganz zu verfallen. Die Haltbarkeit einer bestimmten Emulsion ist abhängig von der Teilchengröße der inneren Phase und von der Viskosität der Emulsion. Da die Viskosität auch wieder eine Funktion des Zerteilungsgrades ist, ist also der Durchmesser der Flüssigkeitströpfchen der inneren Phase ausschlaggebend für die Haltbarkeit. Die Aufgabe ist also, die innere Phase so fein wie irgend möglich zu zerteilen und dafür zu sorgen, daß die einzelnen Tröpfchen sich im Laufe der Zeit nicht wieder zusammenschließen können. Zu letzterem Zweck muß ein kapillaraktiver Stoff anwesend sein, einer der bekannten Emulgatoren.

Die in allen Ländern am weitest verbreiteten Homogenisiermaschinen arbeiten nach dem Prinzip, daß von einer Dreikolbenpumpe das Flüssigkeitsgemisch angesaugt und auf einen Druck gebracht wird, der im allgemeinen zwischen 100 und 300 atü liegt. Die Emulsion fließt sodann durch einen engen Spalt mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit von 200 m/s oder darüber, und dadurch wird die gewünschte Aufteilung der inneren Phase erreicht.

In langwierigen und eingehenden Versuchen gelang es nun nachzuweisen, daß die Zersplitterung der inneren Phase auch möglich ist durch eine sehr intensive Wirbelbildung. Die Flüssigkeit tritt z. B. als enger Strahl in einen Wirbelraum ein, aus dem die Emulsion in entgegengesetzter Richtung wieder austreten muß. Dadurch wird der Strahl gebremst, und gleichzeitig tritt die gewünschte Wirbelbildung ein. Der Durchmesser des Wirbelrohres wird nur sehr eng gehalten, und die Länge des Wirbelrohres ist so bemessen, daß der Strahl wenige Millimeter vor dem Ende des Wirbelrohres endgültig abgebremst ist. Das Wirbelrohr selbst ist leicht auszuwechseln, so daß der Durchmesser jeder Emulsionsart bequem und leicht angepaßt werden kann. Vergleichsversuche zwischen der zuerst erwähnten Hochdruckmaschine und der Maschine mit dem Wirbelkopf, die man ebensogut als Niederdruckmaschine bezeichnen kann, haben bewiesen, daß der Homogenisierungseffekt beider Maschinen absolut gleichwertig ist. Man erreicht aber durch Anwendung des niedrigeren Druckes, daß die Geschwindigkeit der Kolbenpumpe auf das Doppelte gesteigert werden kann, so daß man bei gleicher Maschinengröße und gleichem Kraftbedarf mindestens die doppelte Stundenleistung aus der Maschine herausholen kann.

Es ist nun die Frage, ob man überhaupt die Verteilung bis auf ein höchstmögliches Maß treiben soll, denn auch bei nicht ganz so guter Verteilung reicht die Haltbarkeit der meisten Emulsionen absolut aus. Aber es sind noch andere Gesichtspunkte für den Verteilungsgrad der inneren Phase maßgebend. Hier ist besonders zu erwähnen die Bekömmlichkeit, der Geschmack und die Wirksamkeit. Bei Nahrungsmittlemulsionen hat man durch eingehende Versuche festgestellt, daß die Resorption der Magen- und Darmwände mit der Verteilung der

inneren Phase ganz wesentlich ansteigt. Sowohl bei Essenz-Emulsionen als auch bei aromatisierten Emulsionen wird durch die feinere Verteilung des Geschmacksträgers das betreffende Aroma von der Zunge wesentlich besser aufgenommen, so daß man bei feiner Verteilung von vornherein darauf Rücksicht nehmen muß und in vielen Fällen an diesen Aroma- bzw. Geschmacksträgern sparen kann. Durch die große Oberfläche wird insbesondere bei pharmazeutischen und kosmetischen Emulsionen die Wirksamkeit außerordentlich gesteigert.

P. WILLEMS (Nordenau), *Die Weiterentwicklung der Dispergier-technik*

Viele Ergebnisse der chemischen Forschung wurden erst möglich auf Grund der Erreichung genügend hoher Feinverteilung (Dispersität) der verarbeiteten Rohstoffkomponenten. Es ist ebenso bekannt, daß gerade auf dem Gebiet der Hochpolymeren, besonders bei der Depolymerisation, mit steigendem Dispersionseffekt der zur Verfügung stehenden Dispergiergeräte immer neue Möglichkeiten entdeckt werden.

Die Entwicklung der heute zur Verfügung stehenden Vorrichtungen führt vom einfachen mechanisch angetriebenen Rührwerk über die Schnellrührer bis zur Anwendung der im Ultraschallgebiet liegenden Schwingungen. Die Ergebnisse der Ultraschallforschung auf dem Gebiet der Dispergierung lassen schon in naher Zukunft die Anwendung des Ultraschalles in der chemischen Technik auch für breitere Gebiete voraussagen. Eine besondere Gruppe der Hochleistungsemulgiervorrichtungen bilden die Hochdruck-Homogenisatoren. Seit Schaffung der mit hohen Drehzahlen und gleichzeitiger «harter» Prallwirkung arbeitenden Kolloidmühlen ist die Erreichung hochdisperser, sogenannter «echter» Suspensionen auf mechanischem Wege möglich geworden. Die PLAUSON-Mühle ebenso wie die Kolloidmühle nach BLOCK und die verbesserte ODERBERGER-Mühle gestatten die Erreichung von Feinverteilung bis in den submikronen Bereich. Ihre qualitative Leistung ist in zahlreichen Fällen denen der Kugelmühlen überlegen. Die Kolloidmühlen sind jedoch durch hohen Kraftaufwand infolge teilweise unproduktiver Reibung innerhalb ihrer Gehäuse und durch schnellen Verschleiß der Einzelteile gekennzeichnet. Außerdem sind sie als stationäre Aggregate und infolge ihrer komplizierten Bauart nur beschränkt verwendbar. Ihre Anschaffungskosten und ihre Wirtschaftlichkeit liegen deshalb für viele Zwecke ungünstig.

Ein neues Dispergiergerät besteht aus Rotor und Stator oder aus zwei gegenläufigen Rotoren. Das «Ultra-Turrax»-Gerät mit einem Durchmesser von nur 100 mm und 140 Schlag-schaukeln setzt bei nur 3000 Umdrehungen pro Minute das zu bearbeitende Gemisch 420 000 Prallschlägen, bei 10 000 Umdrehungen pro Minute aber schon 1 400 000 Prallschlägen und bei einem Durchmesser des Industrieapparates von 250 mm etwa 3 500 000 Prallschlägen mit über 100 m pro Sekunde aus. Dies veranschaulicht seine hohe mechanische Leistung. Beachtlich ist hier der Fortfall des hohen Verschleißes, wie derselbe von anderen schnellaufenden Dispergiergeräten bekannt ist. Dieser Umstand ist auf die Verteilung der Schlagarbeit auf eine sehr hohe Zahl von Schlägern zurückzuführen. Durch den Fortfall eines Gehäuses und von Umlaufleitungen entfallen ebenfalls die Reibungsverluste an Gehäusen und Rohrwandungen, woraus sich ein günstiges Verhältnis von Kraftaufwand zu quantitativer und qualitativer Leistung ergibt.

G. B. VON HARTMANN (Groß-Umstadt), *Prüfung, Typisierung und Überwachung von Preßmassen*

Die Technik der härtenden Kunststoffe hat zwar ein sehr sorgfältiges System der Überwachung durchgeführt und damit fraglos erhebliche Fortschritte in der Gleichmäßigkeit der Materialeigenschaften erzielt, aber eben doch im wesentlichen nur Fortschritte in der Richtung einer gewissen Gleichmäßigkeit des Vormaterials, nämlich der Preßmasse, ohne daß damit in irgendeiner Weise die Eigenschaften der aus dieser Preßmasse

hergestellten Teile sichergestellt sind. Auch diese sorgfältige Überwachung reicht nicht hin, um eine Gleichmäßigkeit der Endproduktion zu garantieren. Daß es möglich ist, daß zwei Preßmassen, die im 10-mm-Prüfstab den Typ-Vorschriften entsprechen und weitgehend gleiche Eigenschaften zeigen, bei der praktischen Verarbeitung zu dünnwandigen Teilen um 20% voneinander abweichende Werte ergeben, kann nur daraus erklärt werden, daß diese Preßmassen unterschiedliche Fließeigenschaften haben. Diese kommen beim Prüfstab, bei dem die Masse praktisch nur zusammengedrückt wird, nicht zur Auswirkung. Leider werden eben diese für den Verarbeiter so wichtigen Prüfeigenschaften der Preßmassen, also ihre Härtecharakteristik, mit dem bisherigen Prüfverfahren nicht erfaßt. Man hat versucht, durch Aufnahme einer Registrierung der Druckordnung und des Stempelweges beim Preßvorgang eine solche Härtecharakteristik zu geben, doch konnte leider dieser Weg bislang noch nicht allgemein beschritten werden.

Dies ist von schwerwiegender Bedeutung. Eben derjenige, der Preßstoff verarbeiten soll, nämlich der Konstrukteur, hat keine Zahlen in der Hand, mit denen er rechnen kann, und dies nicht nur wegen der an den Beispielen aufgezeigten Schwankungen und der damit bedingten Unsicherheit, sondern insbesondere, weil es sich bei den sogenannten Typwerten um Zerreißwerte handelt, die also selbstverständlicherweise keinesfalls die Grundlage irgendwelcher Konstruktionsberechnungen bilden können.

Prüfung, Typisierung und Überwachung der Preßstoffe bedürfen hier noch einer wichtigen Ergänzung. Dem Kunststoffverarbeiter bzw. demjenigen, der Kunststoffmaterial, also Preßstoff, einsetzen will, müssen Materialeigenschaften bekanntgegeben werden, die eine einigermaßen sichere Berechnung der Abmessungen gestatten und die auch bei unterschiedlichen Verarbeitungsweisen und unterschiedlichen Wandstärken und verschiedenen Massen gleicher Art mit Bestimmtheit erreicht werden. Nicht nur der Maschinenkonstrukteur, der Preßstoff verwenden will, rechnet nämlich in den meisten Fällen kaum, weil er keine brauchbaren Unterlagen hat, sondern auch der Preßfachmann selbst, der dem Kunden Konstruktionsänderungen vorschlägt, beschränkt sich meist darauf, auf Grund seiner Erfahrungen nach dem Gefühl zu arbeiten, und neigt daher natürlicherweise dazu, überzudimensionieren. Es werden dann verschiedene neue Prüfverfahren beschrieben.

Die Industrie der härtenden Kunststoffe geht wahrscheinlich einer sehr schweren Zeit entgegen, und es werden alle Anstrengungen gemacht werden müssen, um sich gegenüber dem Ansturm der thermoplastischen Materialien zu behaupten. Die härtenden Kunststoffe haben zwei Vorteile: Einmal sind es ihre besonderen Eigenschaften. Zum anderen ist es – vorläufig jedenfalls noch – die Tatsache, daß sie billiger sind. Diese beiden Vorteile können aber nur zur Geltung kommen, wenn das Letzte an Möglichkeiten bei der Herstellungsweise und der Anwendung herausgeholt wird, und dazu gehören eben gerade Prüfung, Überwachung und Typisierung.

II. SAECHTLING (Troisdorf), *Eigenschaften und Anwendungsgebiete polyäthylenhaltiger Kunststoffe*

Polyäthylen, im Ausland unter der Bezeichnung Alkathene oder Polythene, bei uns als Lupolen im Handel, ist seinem chemischen Aufbau nach ein hochmolekulares Paraffin. Es entspricht den niederen molekularen gradkettigen Paraffinen, wenn auch einige Verzweigungen da sein werden. Es besitzt die Vorteile der Paraffine, ihre chemische Beständigkeit und ihre guten dielektrischen Eigenschaften in hervorragendem Maße. Während aber die niedermolekularen Paraffine sprödeplastisch sind, ist Polyäthylen durch seinen langkettigen Aufbau hornartig zäh mit hoher Dehnfähigkeit.

Massen zur Herstellung von Formteilen erfordern etwas andere Verarbeitungsverfahren, jedenfalls beim Polyäthylen

selbst, als sie sonst auf dem Gebiet der thermoplastischen Kunststoffe üblich sind. Während die meisten Kunststoffe bei Erhitzung lediglich plastisch fließbar werden, wird Polyäthylen schmelzbar flüssig. Es kann daher nach dem als «Preßguß» bezeichneten Verfahren unter geringem Druck langsam in größere Formen gefördert oder nach dem aus der Metallverarbeitung bekannten «Schleudergußverfahren» verarbeitet werden. Auch bei der Verarbeitung auf den üblichen Spritzgußmaschinen für Kunststoff kommt man mit geringen Drucken aus. In allen Fällen muß der Formkörper langsam abgekühlt werden, damit sich die beständige kristalline Modifikation herausbilden kann. Andernfalls erhält man eine unterkühlte Schmelze, deren spätere Umwandlung zu Rißbildungen führen kann.

Feinfolien aus Polyäthylen werden durch Aufblasen dünnwandiger, auf der Schneckenpreßmaschine gefertigter Schläuche hergestellt. Diese Folien können also, was für das Verpackungsmaterial von Interesse ist, auch als nahtlose Schläuche geliefert werden. Die Grobfolien aus Polyäthylen und polyäthylenhaltigen Kunststoffen werden in üblicher Weise auf den Kalander gezogen; stärkere abgepreßte Platten können durch Verschweißung von Folienbahnen in der Presse hergestellt werden. Die Fertigung von Rohren, Schläuchen und Profilen mit geringeren Querschnitten auf der Stangpresse weicht grundsätzlich nicht von dem sonst bekannten Verfahren ab.

W. KRÄMER (Schwäbisch-Gmünd), *Neuere Methoden der Feinfiltration*

Bei der Fein- und Feinstfiltration handelt es sich darum, feinste Teilchen, die als Verunreinigung der Flüssigkeit angesehen werden, daraus zu entfernen. Die sogenannte Ultrafiltration, bei welcher durch äußerst feine Poren des Filtermittels großmolekulare Stoffe, wie Eiweißkörper und dergleichen, abgetrennt werden, bildet einen Sonderfall, der hier nicht behandelt werden soll.

Auch die Feinfiltration ist in erster Linie ein Siebvorgang. Entwicklungen auf dem Gebiet des Filtertuches und der ge Lochten Folien insbesondere zu Filtermitteln auf Basis der neuen Kunststoffe, wie Nylon, Saran usw., die in mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit gegenüber den bekannten Werkstoffen für Tücher und Drahtsiebe oft erhebliche Vorteile bringen. Ferner gehören hierher die Membranfilterschichten, die nun in ihrer neuesten Form erheblich verbessert sind, so daß sie auch die für die Betriebspraxis erforderliche Widerstandsfähigkeit aufweisen.

Der wesentliche Vorteil der starren Filter liegt in der Möglichkeit, die Porenweite festlegen und sie bei entsprechender Reinigung wieder verwenden zu können.

In neuester Zeit ist es gelungen, durch Behandlung mit Verfestigungsmitteln, insbesondere Kunststoffen, wie Melaminharz, naß- und kochfeste Papiere und Filterkartons zu erzeugen. Diese Filter bilden gleichsam einen Übergang zu den Starfiltern, indem durch diese Verfestigung auch die Porenweite ausreichend fixiert werden kann. Eine weitere Form der Lockerfilter stellen die Cellulose-Massekuchen dar, die im Betrieb selbst vor Beginn der Filtration in einer Presse hergestellt werden. In der Brauerei, Essigfabrik und anderen Betriebszweigen werden solche Filter angewandt. Ferner gehören hierher die Anschwemmfilter, bei welchen auf Sieben, Tüchern, Kerzen oder anderen starren Filtern Fasern oder auch pulverförmige Stoffe angeschwemmt werden.

Fabrikmäßig hergestellte Anschwemmfilter sind verständlicherweise gleichmäßiger und zuverlässiger als die im Filtergerät unter den wechselnden Bedingungen selbst erzeugten. In den letzten Jahrzehnten haben daher die sogenannten Schichtenfilter an Bedeutung gewonnen, besonders für schwierige Klärungsaufgaben, bei Entkeimungsfiltern usw. Grundsätzlich ist jede Filterart auch zur Feinfiltration verwendbar, wenn das Filtermittel entsprechend gewählt wird.

E. KEETMANN (Bendorf). *Die Verhütung von Schäden durch saure Abwässer und säurehaltige Abgase*

Gewerbliche Abwässer, die freie Säuren enthalten, können schwere Schäden in den Vorflutern hervorrufen. Neben der Zerstörung des biologischen Lebens bewirkt die freie Säure Zerstörungen an Betonbauteilen. Von allen Säuren mineralischer oder organischer Natur wird Beton aufgelöst. Die Wirkung von Schwefelsäure z. B. wird noch verstärkt durch Treiberscheinungen infolge Bildung voluminöser Kristalle aus Gips oder Calcium-Aluminium-Sulfat, dem sogenannten Zementbazillus. Er bewirkt eine Zerspaltung des Betons.

Gegen diese Angriffe muß der Betriebstechniker rechtzeitig vorbeugen. Säurehaltige Abwässer müssen an den Betriebsstellen erfaßt, gesammelt und einer Neutralisationsanlage zugeführt werden. Das Problem der Entsäuerung hat in den letzten beiden Jahrzehnten zu wirkungsvollen Konstruktionen geführt. Die Abwässer werden über einen säuregeschützten Zulaufkanal oder eine säurefeste Rohrleitung einem Einlaufbecken aufgegeben. Von dort durchfließt das Abwasser, durch Schikanen geleitet, die Kalkmilchfüllung der Neutralisationsgrube und gelangt in das Auslaufbecken. Abwässer mit starkem Schwefelsäuregehalt ergeben dabei einen erheblichen Schlammfall, denn aus 1 Tonne Restsäure entstehen etwa 11 m³ Dickschlamm. Dem wird eine periodisch arbeitende Neutralisationsanlage besser gerecht. Nach Beendigung der Neutralisation läßt man abklären und zieht das geklärte neutrale Abwasser in die Kanalisation ab. Der Schlamm wird direkt gepumpt, in Schlammwagen abgefahren oder in einer Filterpresse entwässert. Die Preßkuchen, die sich gut stapeln und verladen lassen, können gegebenenfalls zur weiteren industriellen Verwertung abgesetzt werden. Besondere Bemühungen sind im letzten Jahrzehnt der Aufarbeitung schwefelsaurer Eisenabzugaugen gewidmet worden. Das Fällungsverfahren befriedigt für diese Abzugaugen nicht. Es wurde daher ein Verfahren gesucht, das die Rückführung der Restsäure in das Beizbad und gleichzeitig die Ausscheidung eines Teiles des

Eisensulfates ermöglicht. Das wird erreicht durch Einschaltung einer Kristallisierungsanlage, die aus dem Beizbad durch Kühlung eine gewisse Menge Eisensulfat ausscheidet. Diese Kristalle werden in einer Zentrifuge von der Mutterlauge getrennt. Die Mutterlauge wird durch Zugabe von Schwefelsäure auf die gewünschte Säurekonzentration gebracht und dem Beizbad wieder zugegeben. Der Kreislauf ist damit geschlossen. Die verbrauchten Bäder werden nicht mehr der Neutralisationsanlage zugeführt. Durch diese fließen nur schwach säurehaltige Spülwässer.

Neben den sauren Abwässern machen die säurehaltigen Abgase den mit Chemikalien arbeitenden Betrieben viele Sorgen. Die Arbeitskräfte dürfen nicht durch säurehaltige Abgase belästigt werden, ganz abgesehen von den Zerstörungen, die dadurch an Bauten und Konstruktionsteilen verursacht werden können. Der beste Schutz ist eine einwandfreie Absaugung der schädlichen Dämpfe am Entstehungsort, die durch geeignete Konstruktionen ebenfalls zuverlässig erfolgen kann. Eine interessante Weiterentwicklung ist der Duolith-Verband. Damit ist eine noch bessere Ausnutzung der Kaminwandstärken für die Aufnahme der statischen Kräfte zu erreichen. Ein zweilagiger Verband ergibt eine bis 32prozentige statische Auswertbarkeit des Gesamtquerschnittes, d. h. die Kamine können noch schlanker und damit wirtschaftlicher konstruiert werden. Der Verband wird sich auch für waagrecht liegende Abgasröhren größerer Dimensionen sowie für den Bau von bandagenlosen Absorptionstürmen und Säurelagerbehältern verwenden lassen.

Die Einhaltung der behördlichen Bestimmungen auf diesen Gebieten ist eine Betriebsnotwendigkeit, genau wie die Unfallverhütungsvorrichtungen an einer Maschine. Die erforderlichen Anlagen sind als Teile der Produktionsanlagen zu betrachten, deren Abschreibungs- und Betriebskosten Teile der Produktionskosten. Die Verhütung von Schäden an Bauten und Konstruktionen, die durch saure Abwässer und säurehaltige Abgase so leicht eintreten können, ist eine kluge Maßnahme des sparsamen Betriebswirtes.

H. MOHLER

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Synthetische Methoden der Organischen Chemie (Synthetic Methods of Organic Chemistry). Repertorium 4 (with English Key Index). Par W. THEILHEIMER. 360 pages. Editeur: S. Karger, Basel et New York 1950. Prix relié fr. s. 37.--.

Le présent volume contient essentiellement des résumés de travaux parus en 1947 et 1948, ainsi que des références complémentaires concernant des travaux publiés en 1949. L'organicien sera heureux de trouver la suite des trois volumes publiés antérieurement par le même auteur qui continue d'apporter un soin méritoire dans la présentation à la fois succincte et facile à consulter des références.

E. CHERBULIEZ

Organic Syntheses. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals. Volume 30, 1950. By ARTHUR C. COPE, Editor in Chief. 115 pages. John Wiley & Sons, Inc., New York 1950. Bound \$ 2.50.

Ce nouveau volume de cette série très appréciée par tous les organiciens contient la description de la préparation de 49 produits, présentée avec le soin et la précision coutumiers.

E. CHERBULIEZ

Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. By J. TIMMERMANS, Professor of Physical Chemistry, Université libre, Brussels, Director of the International Bureau of Physico-Chemical Standards. 693 pages. Elsevier Publishing Company, Inc., New York - Amsterdam - London - Brussels 1950. Bound fl. 47.50.

M. TIMMERMANS, animateur et directeur du Bureau International des Constantes Physico-chimiques, a réuni dans le présent volume une documentation critique groupant les données sûres résultant soit des travaux personnels de l'auteur et de ses collaborateurs, soit du dépouillement de l'énorme quantité de documents accumulés depuis un siècle. C'est un ouvrage de référence basé sur tous les travaux publiés jusqu'au 1^{er} janvier 1950, et qui rendra les plus grands services à tous ceux qui sont intéressés à des données physico-chimiques certaines.

E. CHERBULIEZ

Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen. Von HANS HEINECKA, Dr. phil. nat. (Organische Chemie in Einzeldarstellungen 4, herausgegeben von HELMUT BREDERECK und EUGEN MÜLLER.) 409 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950. Geheftet DM 49.60, gebunden DM 52.60.

Il s'agit d'une monographie fort bien faite consacrée à la chimie, au sens le plus large, du groupe aussi important qu'intéressant des dérivés β -dicarbonyliques. Ce qui est particulièrement heureux, c'est que les réactions multiples de ce groupe de substances sont interprétées à l'aide des conceptions modernes de la théorie électronique et en particulier de la théorie de la mésomérie. Le lecteur de cet ouvrage a ainsi l'occasion de se familiariser avec ces conceptions modernes des réactions chimiques tout en se documentant sur les multiples réactions des dérivés β -dicarbonyliques.

E. CHERBULIEZ

Advanced Organic Chemistry. By REYNOLD C. FUSON, Professor of Organic Chemistry, University of Illinois. 669 pages. John Wiley & Sons, Inc., New York 1950. Bound \$ 8.—

Comme l'indique le titre, cet ouvrage est destiné aux étudiants possédant déjà des notions générales de chimie organique. L'auteur s'est proposé, comme il le dit lui-même, d'y grouper non pas ce que l'étudiant est sensé «apprendre», mais plutôt ce qui doit constituer le bagage de connaissances qui devront être ancrées définitivement dans son esprit. Le professeur FUSON expose donc, dans 25 chapitres, l'essentiel de nos connaissances actuelles sur les principaux types de phénomènes chimiques intervenant en chimie organique. Inspiré d'une connaissance profonde de ce très vaste sujet, l'ouvrage se distingue par ses qualités didactiques. Il va de soi que chaque organicien trouvera dans certains chapitres ce qui lui apparaîtra comme des lacunes — c'est ainsi que le rapporteur regrette dans le chapitre sur le caractère aromatique l'absence de toute allusion aux azulènes dont l'étude a certainement étendu nos notions concernant le caractère «aromatique». Cette remarque ne diminue d'ailleurs en rien l'opinion très favorable du soussigné sur cet ouvrage. E. CHERBULIEZ

High Polymers. Vol. II: Physical Chemistry of High Polymeric Systems. Von H. MARK und A. V. TOBOLSKY. 2. Auflage. 506 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York und London 1950. Gebunden \$ 6.50.

Gegenüber der ersten Ausgabe (1940) wurde diese zweite Auflage beträchtlich erweitert, entsprechend den inzwischen erzielten beträchtlichen Fortschritten auf dem Gebiet der Wissenschaft der Polymeren. Es werden die molekularen Strukturen, die Begriffe der intra- und intermolekularen Kräfte (welche eine klare Unterscheidung zwischen langen Kettenmolekülen und makromolekularen Netzwerken gestatten), das thermodynamische und kinetische Verhalten polymerer Lösungen, die mechanischen Eigenschaften der Polymeren sowie die Mechanik und die Kinetik der Bildung und des Abbaus der Makromoleküle behandelt. Zahlreiche Fußnoten verweisen auf Originalarbeiten und zusammenfassende Artikel.

CH. SCHWEIZER

Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band IVb. Herausgegeben von W. FRESSENIUS und G. JANDER. 524 Seiten, 25 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950. Broschiert DM 78.—

Der kürzlich erschienene Band behandelt die quantitativen Bestimmungs- und Trennungsmethoden der Elemente der vierten Nebengruppe. Die Kapitel über Titan, Zirkon und Hafnium wurden von Dr. A. CLAASSEN, Eindhoven, verfaßt. Dasjenige über das Thorium wurde von Dr. B. JÜSTEL und Prof. Dr. H. BODE, Hamburg, bearbeitet. Die ganze einschlägige Literatur ist hier zusammengefaßt und kritisch gewertet. Neben den chemischen sind auch physikalisch-chemische Methoden wie Kolorimetrie, Polarographie, Absorptions-, Emissions- und Röntgenspektalanalyse u. a. berücksichtigt. Beim Thorium kommen die radioaktiven Methoden hinzu. Bei der Besprechung der Trennungsmethoden für Zr und Hf hätte man vielleicht auch einen Hinweis auf die erfolgreichen Trennversuche mit Ionenaustauschern anbringen können.

Das Handbuch ist für jeden, der analytische Probleme zu bearbeiten hat, ein unentbehrliches Nachschlagewerk. Man ist den Autoren wie auch den Herausgebern für ihre wertvolle Arbeit zu großem Dank verpflichtet. W. BUSER

Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band VII a. Herausgegeben von W. FRESSENIUS und G. JANDER. 245 Seiten, 86 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950. Broschiert DM 38.—

Mit diesem Band, der die Elemente Wasserstoff und Fluor behandelt, beginnt die Zusammenfassung der quantitativen Bestimmungs- und Trennungsmethoden in der siebenten

Hauptgruppe des periodischen Systems. Der Wasserstoff, der im Teil II des Handbuchs (Qualitative Nachweisverfahren) mit den Elementen der ersten Hauptgruppe besprochen wurde, wird hier zusammen mit dem Wasser der siebenten Gruppe zugeordnet.

Für das Kapitel über die Bestimmung von freiem, gebundenem und aktivem Wasserstoff einschließlich Deuterium sowie für dasjenige über die Bestimmung von Wasser und Deuteriumoxyd zeichnen F. HEIN und G. BÄR (Jena). Die Bestimmung des Fluors wird von R. KLEMENT (München) dargestellt. Damit ist wiederum Gewähr geboten für eine gute und sorgfältige Zusammenstellung der brauchbaren Analysemethoden.

Druck und Ausstattung des Buches sind ausgezeichnet, wie auch bei den früher erschienenen Bänden. W. BUSER

The Properties of Asphaltic Bitumen. Herausgegeben von J. PH. PFEIFFER. 285 Seiten. Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London und Brüssel 1950. Gebunden f 22.75.

In diesem Buche versteht man unter bituminösem Asphalt das Produkt, welches nach Entfernung der flüchtigeren Bestandteile des Petroleums in der Natur oder bei der künstlichen Erdölraffinerie zurückbleibt. Trotzdem er nicht in jeder Beziehung den üblichen Beschreibungen und Definitionen der Hochpolymeren entspricht, kann der bituminöse Asphalt in bezug auf seine physikalischen Eigenschaften zu den makromolekularen Produkten gezählt werden. Dieses Buch wurde deshalb in die «Elsevier's Polymer»-Reihe aufgenommen. Verschiedene Autoren behandeln Konstitution, physikalische Eigenschaften, chemische Reaktionsfähigkeit, Untersuchungsmethoden, mit bituminösem Asphalt hergestellte Lösungen und Emulsionen sowie die Beziehungen der Eigenschaften zu den technischen Anwendungen des bituminösen Asphalts. Wenn wir bei einem vor Jahresfrist erschienenen Band der gleichen Reihe bedauerten, daß das Papier etwas stark durchscheinend war, so kann man beim jetzt vorliegenden wohl sagen, daß sowohl Papier als auch die übrige Ausstattung kaum mehr zu übertreffen sind. Der Referent hätte sich nur noch gewünscht, daß die verschiedenen Bände dieser Sammlung das gleiche Format hätten, doch kann man hierüber vielleicht verschiedener Ansicht sein. CH. SCHWEIZER

Introduction to Textile Chemistry. Von B. E. HARTSUCH. 413 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, London, 1950. Gebunden \$ 4.75.

Sehr sorgfältig, auf leicht braun getöntem Papier gedruckt, liegt hier eine möglichst einfach gehaltene Einführung in die Chemie der wichtigsten Textilfasern und ihr physikalisches Verhalten vor. Einleitend werden die nötigen chemischen Berechnungsarten aufgefrischt und die erforderlichen Kenntnisse über organische Chemie kurz zusammengestellt. Daran schließt sich eine Besprechung von Seife, synthetischen Waschmitteln und Wasser, sowie ihre Beziehungen zu den Textilfasern. An ein Kapitel über Einteilung und physikalische Eigenschaften der Textilfasern schließt sich ein solches über die Chemie der Cellulose. Anschließend an Baumwolle, Kunstseide, Wolle und Seide werden die vollsynthetischen Kunstfasern Nylon, Vinyon, Saran und Orlon besprochen. Es wäre wünschenswert gewesen, daß gerade auch bei dem vielseitig verwertbaren Nylon seine Nachteile angeführt worden wären, um einen kritischen Überblick zu erhalten. Terylen und PeCe-Faser werden nicht erwähnt. Von den Eiweißkunstfasern werden die aus dem Eiweiß des Mais (Vicara) und der Sojabohne gewonnenen behandelt. Bei einzelnen Fasern wird näher auf die Vorgänge des Verfilzens, des Schrumpfens, der Kreppeffekte, der Vernetzung, der Kunstharzappretur usw. eingegangen. Sehr wertvoll ist eine dem alphabetischen Sachverzeichnis vorangehende Zusammenstellung von Fachausdrücken, die ja gerade in der Textilindustrie besonders zahlreich sind. CH. SCHWEIZER

Chemie und Technik der Vitamine. 1. Band: Die fettlöslichen Vitamine. Von H. VOGEL. 3. Auflage, bearbeitet von H. KNOBLAUCH. 485 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1950. Geheftet DM 45.60, gebunden DM 48.60.

Sowohl in bezug auf Inhalt als auch auf Ausstattung liegt hier eine höchst erfreuliche Zusammenstellung der Zeitschriften- und Patentliteratur über die Vitamine A, D, E und K sowie über essentielle Fettsäuren, den Antistiffness-Faktor und sonstige fettlösliche Faktoren vor. Das Literaturverzeichnis umfaßt 2270 Zeitschriftenzitate. In Erweiterung des Patentverzeichnisses der 2. Auflage wurden alle Patente über fettlösliche Vitamine zusammengestellt, soweit sie in wichtigsten Referierorganen erfaßt sind. Einige während der Drucklegung des Buches erschienene, namentlich aus den Jahren 1949 und 1950 stammende Arbeiten, die aus technischen Gründen im Text nicht mehr berücksichtigt werden konnten, sind in einem Nachtrag zusammengestellt. Ein alphabetisches Sachverzeichnis bildet den Schluß. Das Buch dürfte dem in der Industrie oder Forschung tätigen Vitaminchemiker das Suchen der Originalarbeiten wesentlich erleichtern. (Die Ausgabe des 2. Bandes, der die wasserlöslichen Vitamine behandelt wird, ist auf Herbst 1951 vorgesehen.)
CH. SCHWEIZER

Getreidekeime und Keimöle. Von H. VOGEL. 124 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1948. Geheftet Fr. 12.50.

Das sehr schön gedruckte Bändchen soll eine Zusammenfassung aller Arbeiten, Forschungen und Erfolge auf dem Gebiete der Chemie und Biologie der Getreidekeime und Keimöle sowie deren Verwertung sein. Besonderes Augenmerk ist auf eine möglichst vollständige Erfassung der einschlägigen Patentliteratur gelegt. Das bereits 1948 erschienene und schon 1947 abgeschlossene Büchlein berücksichtigt nur die Forschung bis Ende 1946.
CH. SCHWEIZER

Kallikrein (Padutin). Von E. K. FREY, H. KRAUT und E. WERLE. 209 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1950. Geheftet DM 17.80, gebunden DM 20.-.

Die bei Harninjektionen beobachtete blutdrucksenkende Wirkung scheint auf Kallikrein zurückzuführen zu sein, eine Substanz von noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung. Sie wird wahrscheinlich in der Bauchspeicheldrüse gebildet und wurde auch in der Ausscheidung der Mundspeicheldrüse beobachtet. Außer im Harn kommt sie auch im Blut vor. Die Arbeiten der Verfasser auf dem Gebiete des Kallikreins wurden durch die Ereignisse der letzten zehn Jahre fast völlig unterbrochen. Bei der Wiederaufnahme der Untersuchungen war es deshalb notwendig, vorerst das bisherige, in der Literatur weit verstreute Material zu sichten und zu ordnen. Das Resultat fand seinen Niederschlag im vorliegenden Buch, das einen Überblick über den derzeitigen Stand unseres Wissens über das Kallikrein geben und zu weiteren Forschungen anregen soll. Die Ausstattung ist sehr gut.
CH. SCHWEIZER

*Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Ergänzungs-
werk. 10. Band: Die Pharmakologie anorganischer Anionen.* Von O. EICHLER. 1206 Seiten. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950. Broschiert DM 186.-.

Dieses in erster Linie für den aktiv tätigen Forscher bestimmte Buch umfaßt 5666 Literaturzitate. Dementsprechend

umfangreich sind auch das Autoren- und das Sachverzeichnis. Anhand der HOFMEISTERSchen Reihe werden die Halogene (davon Jod nur, soweit es den HOFMEISTER-Effekt zeigt) und die Halogensauerstoffsäuren, dazu Rhodanid, Cyanat, Nitrat, die Schwefelsauerstoffsäuren, die Phosphorsauerstoffsäuren und Ferrocyanid behandelt. Das Werk ist eingeteilt in die Abschnitte über Vorkommen (der Anionen), Chemie, Komplexverbindungen, Physikalische Chemie, Katalyse (Fermente und Fermentsysteme), Wirkung bei Einzellern, Beeinflussung von Pflanzen und pflanzlichen Geweben, Vergiftungsverlauf und Dosierungen, Aufnahme der Anionen in den Organismus, Ausscheidung, Beeinflussung spezieller Organe und Organismen durch Anionen, mangelhafte und übermäßige Anwesenheit von Chlorid in Nahrung und Organismus, Mangel und Überschuß an Phosphat, chronische Vergiftung mit Fluoriden und Gegengiftwirkungen.
CH. SCHWEIZER

Handbuch der Drogenkunde. Erkennung, Wertbestimmung und Anwendung. Band 2: Folia. Von FRANZ BERGER, Wien. 457 Seiten, 222 Abbildungen und 2 Tafeln. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien 1950. Gebunden Fr. 35.-.

Dem in *Chimia* 3, 196 (1950) beschriebenen ersten Band des Handbuches, der die Untersuchungsmethoden, die Cortices und Flores eingehend dargestellt enthielt, ist nun ein weiterer wichtiger Band zugereicht worden. Das beinahe 500seitige Werk wird eingeleitet mit einem sehr wertvollen 20seitigen Überblick über den Aufbau und die Formgebung in der Blätterwelt (Morphologie und Anatomie). Über 130 Folia-Arten werden in alphabetischer Reihenfolge beschrieben. Neben Angaben über Herkunft, Gewinnung, Identifizierungsmerkmalen, Produktionsmengen ist besonders großer Wert auf die Zusammensetzung der Wirkstoffe und deren Darstellung gelegt worden, was dem Werk einen noch größeren Leserkreis zuführen wird.

Als sehr wertvoll ist das über 860 Nummern umfassende Literaturverzeichnis anzusehen. Ein weiteres Verzeichnis von medizinischen Fachausdrücken ergänzt dasjenige des ersten Bandes.
E. MÄRKI

Praktische Mikroskopie. 1. Allgemein-botanische Grundlagen. Von ERNST LAUTENSCHLAGER. 104 Seiten, 11 Tafeln. Verlag für Wissenschaft, Technik und Industrie, Basel 1950. Geheftet Fr. 10.80.

In einem ersten Abschnitt werden in kurzen Hinweisen die Lupe, das Mikroskop, das UV-Mikroskop, das Ultramikroskop, das Phasenkontrastmikroskop und schließlich das Elektronenmikroskop beschrieben. Ein zweiter Abschnitt gibt genau Aufschluß über den Bau und die Bestandteile des Mikroskopes. Über 80 Seiten des Taschenbuches sind der Mikroskopie der Zelle, dem Bau und dem Stoffwechsel der Pflanzen, der Vererbungslehre und der Pflanzensystematik gewidmet. In kurzen klaren Definitionen wird das Wesentliche hervorgehoben. Sehr wertvoll sind die zahlreichen Hinweise auf die Herstellung von Mikropräparaten. Das Ganze wird durch ein 10seitiges botanisches Lexikon und Sachregister abgerundet.

Das Werklein stellt sowohl dem Wissenschaftler als auch denjenigen, die sich aus Liebhaberei mit Mikroskopie beschäftigen, eine wertvolle Bereicherung ihrer Handbibliothek dar.
E. MÄRKI

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine chemische Technik / Technique chimique générale

66.0... *Grundprozesse der chemischen Industrie.* Ind. Eng. Chem., 42, 1639-768 (1950). — Fortsetzung der Fortschritts-

berichte (*Chimia* 3, 299, 1949), wobei Wasserstoffanlagerung und Hydrogenolyse erstmals in einem besonderen Bericht behandelt werden.
C. S.

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.717... *Hydrazin in der organischen Chemie*. G. D. BYRRIT und G. A. MICHALEK, *Ind. Eng. Chem.* 42, 1862-75 (1950). – Das seit langem als wertvolles Reagens bekannte Hydrazin $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ wird jetzt in technischem Maßstab hergestellt. Das wasserfreie Produkt bildet zusammen mit Hydrazinhydrat, Hydrazinsalzen und anderen Derivaten den Ausgangspunkt für die Synthese zahlreicher organischer Produkte. Zu diesen gehören substituierte Hydrazine (in denen nur einzelne oder alle Wasserstoffatome ersetzt sind), heterozyklische Hydrazine, Hydrazinsäuren und -ester, Hydrazone, Azine, Semicarbazide und Thiosemicarbazide, Semicarbazone und Thiosemicarbazone, Aminoguanidin und heterozyklische, durch Hydrazinsynthese gebildete Ringe. Verwendung finden diese Produkte namentlich auf den Gebieten der organischen Zwischenprodukte, Pharmazeutika, Farbstoffe, Harze, Insektizide, photographischen Entwickler und Sprengstoffe. C. S.

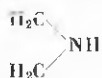
Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

668.8... *Entstehung und Ausbau der indigoideen Farbstoffe*. E. KAMBLI, *Gibb-Rdsch.* Nr. 93, 3443-5 (1950). – Die im Hinblick auf den Ausbau der Anwendungsmethoden für indigoide Farbstoffe geleistete Forschungsarbeit läßt zwei wichtige Richtungen erkennen: Einerseits wurde das ganze Gebiet der Chemie nach Verbindungen durchsucht, deren Gegenwart sich beim Aufbringen des Farbstoffes auf das Färbegut günstig auswirkt, d. h. die in irgendeiner Weise, sei es die Reduktion oder Oxydation des Farbstoffes, sei es die Löslichkeit oder die Absorption der Leukoverbindung, vorteilhaft beeinflussen. Andererseits zeichnete sich bald eine prinzipiell andere Arbeitsrichtung ab, nachdem man gefunden hatte, daß auch die mechanische Beschaffenheit des Farbstoffes für den Erfolg bei den einzelnen Applikationsarten (Färben, Drucken, Foularisieren) maßgebend verantwortlich ist. So wurde z. B. der Einfluß der Partikelgröße im Farbstoffpulver erforscht, und bald strebte man einen eher amorphen, bald wieder einen eher kristallinen Zustand an. Schon früh haben auch die Farbstofffabriken angefangen, den Verbrauchern den Verküpfungsvorgang abzunehmen, indem sie versuchten, den Farbstoff in der Leukoform zu stabilisieren und in dieser verküpten Form in den Handel zu bringen. Eine besonders gute Lösung dieses Problems ist mit dem Auffinden der schwefel-sauer Ester-salze der in die Leukoform übergeführten Farbstoffe geglückt.



Zu diesem jüngsten Sproß der indigoideen Farbstofffamilie gehören beispielsweise die Cibantinfarbstoffe. C. S.

676.2... *Die Herstellung «naßfester» Papiere durch Zusatz von Kunstharzen zur Papiermasse*. H. WILFINGER, *Angew. Chem.* 62, 405-9 (1950). – Für die Herstellung naßfester Papiere werden der Papiermasse Kunstharze zugesetzt, von denen gegenwärtig das Polymerisationsprodukt aus Äthylenimin



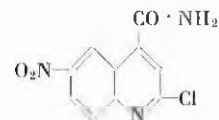
und die Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd sowie aus Melamin und Formaldehyd bekannt sind. Es lassen sich sowohl ungeleimte (saugfähige) als auch geleimte

Papiere auf diese Weise naßfest machen. Zu jenen gehören z. B. naßfeste Filtrierpapiere, Putzkrepps («Resart-Putzkrepp»), Papierhandtücher usw., während diese namentlich als Verpackungsmaterial, Landkartenpapier, Wertschriftenpapiere und Papiergarn Verwendung finden. C. S.

677.47... *Über ungelöste Probleme der Nylonhemden*. *Consumer Reports* 15, 100 (1950); nach *Textil-Rdsch.* 5, 430-1 (1950). – Ein Nachteil der Nylontextilwaren ist, daß sie infolge ihrer wasserabstoßenden Fähigkeiten auch die Ausdünstung beeinträchtigen. So ergab sich z. B. beim Tragen von Nylonhemden ein feuchtkaltes Gefühl. Aber auch das Aussehen solcher Hemden befriedigte nicht. C. S.

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

615.31... *Die tuberkulostatische Wirkung von heterozyklischen Nitro-Verbindungen*. J. BÜCHI et al., *Helv. Chim. Acta* 33, 858-63 (1950). – Die bisher untersuchten Nitrokörper zeigten zwar gute chemotherapeutische Wirkung, aber auch schlechte Verträglichkeit, was ihrer Einführung in die Therapie hindernd im Wege stand. Mit der Entdeckung des natürlichen Nitrokörpers Chloromycetin (DK 615.37) mit seiner relativ geringen Toxizität und seiner guten Verträglichkeit wurde nun die Aufmerksamkeit wieder vermehrt auf diese Stoffklasse gelenkt. In Anlehnung an die chemische Konstitution des Chloromycetins wurde nun eine Reihe von Nitrochinolin-Verbindungen hergestellt, die in 2-Stellung ein Chloratom und in 4-Stellung eine Säureamidgruppe besitzen. Dabei zeigte das 2-Chlor-6-nitro-quinolin-4-carbonsäure-amid



ebenso starke Hemmwirkung auf das Wachstum der Tuberkelbakterien *in vitro* wie das Chloromycetin. Sowohl die Einführung von Alkylresten in die Säureamidgruppe als auch der Ersatz der Chlorgruppe durch alkylierte Amine erniedrigt dagegen die tuberkulostatische Wirksamkeit der genannten Chinolin-Verbindung erheblich. C. S.

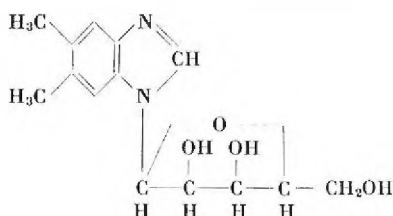
615.31... *Nouvel antirheumatismal*. CAMPBELL, *Lancet* 204, 258 (1950); d'après *Schweiz. Apotheker-Ztg.* 88, 654 (1950). – L'auteur injecta le bromure de tétraéthylammonium $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, dont l'usage est déjà connu à d'autres propos. Dans 55 cas d'arthrite rhumatoïde il obtint une heure après l'injection 45 résultats satisfaisants, durant de 5 à 210 jours. Les 10 cas qui n'ont pas présenté de diminution ou d'abolition de l'élément douleur étaient presque toujours compliqués de lésions des tissus autour des articulations. C. S.

615.32... *Die Synthese des natürlichen Alliins*. A. STOLL und E. SEEBECK, *Experientia* 6, 330 (1950). – Synthetisch konnte das Alliin dadurch erhalten werden, daß man das natürliche L-Cystein mit Allylbromid umsetzt, wobei ein Desoxyalliin entsteht, das nach der Oxydation mit Hydrogenperoxyd ein S-Allyl-L-cystein-sulfoxyd liefert. Die so gewonnene Substanz unterscheidet sich vom natürlichen Alliin des Knoblauchs dadurch, daß ihr Schwefelatom in racemischer Form vorliegt. Das natürliche Alliin und das synthetische Produkt besitzen sowohl verschiedene Schmelzpunkte als auch verschiedene Drehwerte. Es werden indessen beide von der Allinase zum antibakteriell wirksamen Allicin, Brenztraubensäure und Ammoniak abgebaut, das synthetische Produkt in der zweiten Hälfte der Spaltung allerdings bedeutend langsamer. Durch fraktionierte Kristallisation konnte das synthetische, am Schwefelatom racemische Alliin in die beiden optischen Isomeren

zerlegt werden, wovon das rechtsdrehende (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxyd sich als identisch mit dem natürlichen Alliin erwies. C. S.

615.32... *Vitamin A gegen Taubheit und Ohrgeräusche*. Drug Cosmet. Ind. 66, 457 (1950); nach Schweiz. Apotheker-Ztg. 88, 654 (1950). – Die Funktion des Vitamins A im Organismus ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. Bekanntlich behebt es gewisse Arten von Nachtblindheit. Man weiß auch, daß bei Mangel an Vitamin A die Verabreichung dieses Vitamins das Wachstum anregt, sowie die normale Struktur und Gesundheit der Zähne, der Schleimhäute, der Bindehaut (des Auges) und aller anderen Epithelialgewebe bedingt; bei gesunden Individuen und bei normaler Vitaminaufnahme scheint aber eine zusätzliche Verabreichung von Vitamin A keine Beschleunigung des Wachstums, keine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Infektionen usw. zu erzeugen. Noch nicht eindeutig abgeklärt ist die Meinung, daß Vitamin A, in genügenden Mengen verabreicht, die Bildung von Nierensteinen verhindert (JENKINS und HARTUNG, *The Chemistry of Organic Medicinal Products*, S. 88–9, New York und London 1949). Es konnte nun gezeigt werden, daß Vitamin A, in massiven Dosen parenteral angewandt, auch ein wertvolles Mittel für die Behandlung von nicht auf Ohren-, Nasen- und Halsbehandlung ansprechende Taubheit und Ohrgeräusche ist. C. S.

615.32... *α -Ribazol als Abbauprodukt von Vitamin B₁₂*. FOLKERS et al., J. Amer. Chem. Soc. 72, 1866 (1950); nach Angew. Chem. 62, 439 (1950). – Neben dem schon bekannten Dimethylbenzimidazol wurde beim Abbau von Vitamin B₁₂ auch α -Ribazol erhalten:



Die Verwandtschaft des neuen B₁₂-Bruchstückes zum Vitamin B₂ (Riboflavin) ist noch auffälliger als die des zuerst erhaltenen Abbauproduktes. C. S.

615.36... *Behandlung rheumatischer Arthritis mit Cortison und Insulin*. Chem. Eng. News 28, 3226 (1950). – Das viel teurere und seltenere Cortison kann zur Behandlung rheumatischer Arthritis in viel kleineren Mengen verwendet werden, wenn gleichzeitig das aus der Diabetestherapie bekannte Insulin verabreicht wird. C. S.

615.37... *Bacitracin*. MELENEY und JOHNSON, Amer. J. Med. 7, 794 (1949); nach Schweiz. med. Wschr. 80, 948 (1950). – Bacitracin wurde aus einem Stamm von Bacillus subtilis aus dem zeretzten Gewebe und Straßenschmutz einer offenen Fraktur eines Kindes isoliert. Dieses hieß TRACEY, weshalb das Antibiotikum Bacitracin genannt wurde. Es wurde mit Erfolg namentlich bei penicillinresistenten Erregern angewendet. C. S.

615.37... *Behandlung der Amöbendysenterie mit Bacitracin*. L. A. SWEET, Chem. Eng. News 28, 32 (1950). – Bacitracin, ebenso wie Aureomycin, scheint auch einen gewissen Wert für die Bekämpfung der Amöbendysenterie zu haben, sowohl wegen seiner bakteriziden als auch wegen seiner hemmenden Wirkung für Amöben. C. S.

615.77... + 632... *Übersicht über die neueren organischen Pflanzenschutzmittel unter besonderer Berücksichtigung ihres Verhaltens gegenüber Lebensmitteln*. C. ZÄCKE, Mitt. Lebensm. Hyg. 41, 76–89 (1950). – Wenn man sich die Frage stellt, wie groß die Gefahr ist, daß durch die Anwendung organischer Pflanzen-

schutzmittel Früchte, Gemüse und andere eßbare Pflanzenteile sowie tierische Produkte wie Fleisch, Milch usw. gesundheitsschädliche Mengen von diesen Fremdstoffen enthalten können, so kann man darauf antworten, daß für akute Vergiftungen, wie wir sie von den Arsen-spritzbrühen kennen, keine Gefahr besteht. Dagegen besteht die Möglichkeit von chronischen Schäden, welche durch fortgesetzte Zufuhr von kleinen Dosen in den Organismus entstehen könnten. Bei DDT wurde festgestellt, daß kleine Mengen davon ins Blut und in die Milch übergehen und im Fettgewebe gespeichert werden; bei stärkerer und fortgesetzter DDT-Zufuhr können schließlich Leberschädigungen entstehen. Es hat dies dazu geführt, daß in Amerika die Verwendung von DDT in Ställen mit Milchvieh verboten wurde, um zu verhindern, daß Spuren DDT enthaltende Milch auf den Markt gelangt. Ähnlich wie DDT scheinen sich auch Hexachlorcyclohexan und Chlordan zu verhalten. Bei sachgemäßer und vernünftiger Anwendung dieser Hilfsstoffe sollten aber die möglichen Gefahren der Verunreinigung von Lebensmitteln auf ein Minimum beschränkt werden können. C. S.

615.77... *Schädlingsbekämpfung in Wohn- und Vorratsräumen*. B.-D., Neue Zürcher Ztg. Nr. 2259, 25. 10. 1950. – Das Hexachlorcyclohexan wird jetzt unter dem Namen «Hexavap» in Form von Tabletten in den Handel gebracht, welche man auf einem kleinen Rechaud zum Verdampfen bringt. Der sich im Raum verteilende Dampf vernichtet vorhandenes Ungeziefer, wie Fliegen, Mücken, Schwabenkäfer, Kleidermotten, Pelzkäfer, Wanzen innerhalb sehr kurzer Zeit. Wird nach einigen Stunden der Raum gelüftet, hat sich der für Mensch und Tier unschädliche Dampf praktisch vollständig als kaum sichtbare Schicht feiner Kristalle auf der ganzen Oberfläche des Zimmers niedergeschlagen. Durch diesen feinen Belagsrückstand findet eine weitere, nachhaltige Wirkung auf eventuell eindringendes Ungeziefer statt. So werden z. B. frisch zuffliegende Fliegen und Mücken noch zwei bis drei Wochen nach der Behandlung vernichtet. C. S.

668.52... *Recherches sur les variétés physiologiques des myrtacées, III^e partie. Observations préliminaires sur la nature et la présence du Leptospermum Citratum...* CHALLINOR, CHEEL et PENFOLD, Variété «B». A. R. PENFOLD et al., Technol. Museum, Sydney, Techn. Education Branch Bull. 2, 5 (1950). – Les huiles essentielles (h. c.) de *Leptospermum citratum* peuvent être classées d'après leur composition en quatre groupes distincts. Deux de ceux-ci identifient les variétés physiologiques «A» et «B». Les autres groupes correspondent à des complexes de la variété «B». La nature exacte de ces complexes pourra être élucidée par l'étude de la descendance des *L. citratum* types. La localisation des différentes variétés physiologiques dans la région nord des Nouvelles Galles du Sud est donnée. P. ARDIZIO

668.52... *Recherche sur les variétés physiologiques des myrtacées, IV^e partie. Présence de variétés physiologiques chez Melaleuca bracteata* F. MUELL. A. R. PENFOLD et al., Technol. Museum, Sydney, Techn. Education Branch Bull. 2, 8 (1950). – L'existence de variétés physiologiques est déduite de la composition des h. c. qui contiennent du méthyl-eugénol ou du méthyl-isoéugénol, ou de l'élémicine. P. ARDIZIO

668.52... *Recherches sur les variétés physiologiques des myrtacées, V^e partie. Eucalyptus citriodora Hook. et répartition de ses variétés physiologiques*. A. R. PENFOLD et al., Technol. Museum, Sydney, Techn. Education Branch Bull. 2, 12 (1950). – Outre la variété physiologique déjà connue dont l'h. c. contient 5–15% d'aldéhydes (contre 65–85% pour la variété normale) une variété physiologique «intermédiaire», à 20–50% d'aldéhydes, est décrite. La répartition de ces variétés dans la région de Maryborough (Queensland) est étudiée. Le 90% des arbres appartiennent à la variété physiologique normale (65–85% d'aldéhydes). P. ARDIZIO

668.52 . . . Note sur la présence de gâiol dans quelques huiles essentielles d'*Eucalyptus citriodora* HOOK. C.-M. HARRIS et H. H. G. MCKERN, Technol. Museum, Sydney, Techn. Education Branch Bull. 2, 15 (1950). – L'h. e. de l'*Eucalyptus citriodora* de la variété physiologique «intermédiaire» (20–50 % d'aldéhydes) renferme du gâiol (5,6 et 0,3 %). P. ARDIZIO

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

664.1 . . . Le désucrage des mélasses par l'emploi des échangeurs d'ions. J. J. VAN DOORMAAL, Ind. Agric. Aliment. 67, 143–4 (1950). – On a réussi d'obtenir un désucrage satisfaisant des mélasses de betteraves en passant, à froid, la mélasse diluée sur un échangeur de cations (Dusarit) chargé d'ions hydrogènes, puis en neutralisant par la chaux le percolat que l'on concentrait finalement comme on aurait traité un sirop ordinaire. On obtient ainsi une quantité plus importante de sucre avec une même quantité de betteraves. D'autre part, le résidu

présente un meilleur aliment de bétail par suite de la substitution de la potasse par la chaux. C. S.

664.92 . . . Une nouvelle méthode pour le fumage des denrées alimentaires. H. GUINOT, Ind. Agric. Aliment. 67, 125–8 (1950). – La pratique du fumage est délicate en raison de la difficulté qu'on éprouve à obtenir une intensité de fumée à peu près constante, de même qu'une qualité odorante toujours comparable à elle-même. De plus, de tous les produits contenus aussi bien dans les fumées que dans les pyroligneux, la majeure partie est ou bien inutile ou bien franchement indésirable quand on a le fumage pour objectif. L'auteur propose donc de remplacer le fumage par le traitement des viandes avec des «huiles de fumée» qu'on extrait des liqueurs pyroligneuses à l'aide de solvants sélectifs. Le traitement avec ces huiles phénoliques peut très bien se combiner au salage, comme cela se faisait habituellement dans le saurissage ancien; l'addition de sel produit un renforcement de l'action conservatrice de ces huiles de fumée. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

In den Monaten Oktober und November 1950 zeigte der Export chemischer Produkte folgendes Bild:

Warengruppe	Oktober 1950	November 1950
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	22 364	24 291
b) Chemikalien*	8 480	10 001
c) Farbwaren	22 845	25 086
d) Technische Fette, Öle usw.	1 742	1 587
Total	55 431	60 965
Zum Vergleich 1949	43 333	43 431

* ohne Zollpositionen 1084–7

Die Entwicklung auf dem Gebiete der Außenwirtschaft weist zurzeit Merkmale auf, die recht gegensätzlicher Natur sind. Auf der einen Seite ist durch die Schaffung der europäischen Zahlungsunion die teilweise Aufhebung der Einfuhrkontingentierung unter den westeuropäischen Ländern möglich geworden. Es wird auch bereits eine weitere Etappe der Liberalisierung, die bis jetzt 60 % der Importe der einzelnen Länder umfaßt und die auf 75 % erhöht werden soll, vorbereitet.

Auf der andern Seite macht die durch die gegenwärtige unsichere politische Weltlage bedingte Verknappung Maßnahmen notwendig, die den freien Handel teilweise wieder einschränken. So mußte für unser Land mit einem Bundesratsbeschluß, der am 15. Dezember 1950 in Kraft getreten ist, für eine Anzahl lebenswichtiger Rohstoffe und Halbfabrikate die Ein- und Ausfuhrüberwachung wieder eingeführt werden. Mit der Einfuhrbewilligungspflicht soll erreicht werden, daß für die Schweiz bestimmte lebenswichtige Waren auch wirklich in unser Land eingeführt werden, während die Ausfuhrüberwachung den Sinn hat, die Abwanderung von Gütern, die für unsere Versorgung und die Aufrechterhaltung unserer Produktion lebensnotwendig sind, unter Kontrolle zu halten oder zu unterbinden.

Es bleibt nur zu hoffen, daß nicht noch weitere Industrie und Handel hemmende Maßnahmen notwendig werden und daß auf dem Wege zu einer wirklichen Liberalisierung des Warenverkehrs keine neuen Hindernisse auftauchen. Der Be-

hinderungen sind ja ohnehin schon genug. Es sei vor allem an die vielfach prohibitiven Zölle ausländischer Staaten erinnert, von denen die schweizerische chemische Industrie in besonderem Maße betroffen wird.

Was nun die praktischen Auswirkungen des auf den 1. November 1950 erfolgten Beitrittes der Schweiz zur Europäischen Zahlungsunion anbetrifft, so wäre es wohl verfrüht, darüber heute schon ein Urteil abzugeben. Wohl konnte in den letzten Wochen – wie die Exportstatistik zeigt – auch bei gewissen chemischen Positionen die Ausfuhr wieder gesteigert werden. Dies dürfte aber nur zum Teil auf die Beseitigung der Einfuhrbeschränkungen zurückzuführen sein; zum großen Teil ist diese Steigerung wohl eine Folge des durch die ungewisse internationale Lage verursachten Bedürfnisses nach Anlegung vermehrter Vorräte, das sich auch bei den ausländischen Kunden bemerkbar macht.

Daß trotz des Beitrittes der Schweiz zur Europäischen Zahlungsunion unsere Exportindustrien weiterhin mit Schwierigkeiten zu kämpfen haben, deren Ursache in der immer noch unausgeglichene Wirtschaftslage verschiedener ihrer Handelspartner liegt, zeigt sich besonders deutlich im Verkehr mit Westdeutschland. Das am 27. September 1950 mit der Bundesrepublik Deutschland paraphierte Abkommen, das befriedigende Grundlagen für den gegenseitigen Warenverkehr schaffen will, ist von Westdeutschland noch nicht genehmigt worden. Da aber die Inkraftsetzung der deutschen Freiliste auch der Schweiz gegenüber eine Anpassung der geltenden Bestimmungen an die neuen Verhältnisse dringend notwendig machte, haben im Monat November in Bern mit einer deutschen Delegation erneut Besprechungen stattgefunden. Dabei wurde vereinbart, daß der für die Abwicklung der schon im September 1950 erfolgten deutschen Ausschreibung vorgesehene Betrag von 9,6 Millionen Dollar – wovon 1,2 Millionen Dollar für chemische Produkte – voll zur Verfügung gestellt wird, trotzdem ein Teil der Waren, auf den sich die Ausschreibung bezog, inzwischen von den Einfuhrbeschränkungen befreit worden ist. Diese Regelung wurde deshalb getroffen, weil wegen der durch die deutschen Zahlungsschwierigkeiten verursachten Verzögerung in der Abwicklung der September-Ausschreibung vor Januar 1951 keine neue Ausschreibung und damit auch keine weitere Devisenzuteilung erfolgen wird. Hätte der im Rahmen der letzten Ausschreibung für die in der Zwischenzeit liberalisierten Waren vorgesehene Betrag nicht den Positionen zugeteilt werden können, die nicht auf der deutschen Freiliste figurieren, so wären diese durch den Ausfall der Ausschreibung

im letzten Quartal 1950 noch mehr benachteiligt worden. Die Verhältnisse sind auch so noch recht unbefriedigend, da den einzelnen Exporteuren, besonders auch auf dem chemischen Sektor, wegen der großen Zahl der Begehren nur ein geringer Bruchteil der zur Verfügung stehenden 1,2 Millionen Dollar zugeteilt werden konnten. Was die liberalisierten Positionen anbetrifft, so wird in der nächsten Zukunft auch hier vielleicht mit gewissen Schwierigkeiten gerechnet werden müssen. Deutschland ist vom Europäischen Wirtschaftsrat gestattet worden, zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes im Zahlungsverkehr auch bei den liberalisierten Positionen vorübergehend gewisse einschränkende Maßnahmen zu treffen. Diese dürften sich praktisch vor allem in der Weise auswirken, daß in der Erteilung von Einfuhrbewilligungen und in den Zahlungsüberweisungen Verzögerungen eintreten.

Der Beitritt der Schweiz zur Europäischen Zahlungsunion machte auch eine Abänderung der mit dem Sterlinggebiet bestehenden Vereinbarungen notwendig. Entsprechende Verhandlungen haben ebenfalls im November in Bern stattgefunden. Das Ergebnis dieser Besprechungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß die für das «Vereinigte Königreich» im Frühjahr 1950 vereinbarten Kontingente bei den liberalisierten Waren dahinfallen, während bei den nichtliberalisierten Positionen, wenigstens teilweise, gewisse Kontingenterhöhungen erreicht werden konnten. Was die übrigen Sterlingländer anbetrifft, so erklärte die britische Delegation, daß sie die Mitglieder der Sterling-Area ersucht habe, Importe aus der Schweiz aus Währungsgründen nicht mehr länger zu beschränken. Diesem Ersuchen ist von verschiedenen Ländern bereits

nachgelebt worden. So haben Australien und Südrhodesien gegenüber der Schweiz auf allen Gebieten die Einfuhrbeschränkungen aufgehoben. Indien erklärte seine Freiliste gegenüber der Schweiz ebenfalls für anwendbar, vorläufig allerdings nur bis Ende Juni 1951. Die britischen Kolonien sind von der Regierung in London ihrerseits aufgefordert worden, Freilisten für die Importe aus den Ländern der Europäischen Zahlungsunion, die Schweiz eingeschlossen, aufzustellen. Solche Listen sind inzwischen unter anderem von Kenia und Uganda veröffentlicht worden.

Zwischen dem 15. und 30. November 1950 fanden in Madrid Besprechungen im Rahmen der spanisch-schweizerischen «Commission mixte» statt. Seit Inkrafttreten des Vertrages vom 7. Mai 1949 waren nur 25 % der darin vorgesehenen 100 Millionen Schweizerfranken für schweizerische Waren zur Ausnützung freigegeben worden. Spanien hat aber dabei eine beträchtliche Anzahl von Kontingenten nicht genügend berücksichtigt. Die spanische Delegation hat sich nun anlässlich der Besprechungen in Madrid bereit erklärt, auch bei den ungenügend ausgenützten Positionen sofort bis zu 25 % der Kontingentsbeträge Importlizenzen zu erteilen. Ferner wurde vereinbart, ab 1. Januar 1951 eine neue Tranche von 30 % der Kontingente zur Ausnützung freizugeben. Damit dürfte es aber wahrscheinlich wegen der nach wie vor unbefriedigenden Clearingalimentierung bis zum Herbst 1951 sein Bewenden haben.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Leider kann bis auf weiteres für die Referate nur noch ein Teil des bisher benötigten Raumes zur Verfügung gestellt werden. Dies hat zur Folge, daß gewisse Sachgebiete, nämlich «Anstrich- und Bindemittel», «Klebstoffe», «Zement und Beton», «Düngemittel», «Nahrungs-, Genieß- und Futtermittel» und «Photographie» nicht mehr besprochen werden können. Ferner muß in den übrigen Gebieten eine Einschränkung erfolgen, und zwar derart, daß in der Regel nur noch über solche Patente referiert werden wird, welche eigentliche Synthesen betreffen; außerdem werden die Referate nur noch Hauptpatente behandeln. Wir hoffen, daß zu einem späteren Zeitpunkt wieder eine Erweiterung der Patentrubrik möglich sein wird.

Redaktion

Organische Zwischenprodukte

1. Zwischenprodukte für die Synthese von Vitaminen und verwandten Verbindungen

a) Vitamin A

Distillation Products Inc., Wilmington (USA):

HP 262796 und **264294** (P* 46). C₁₈-Keton. Einwirkung von Dimethyl-zink, -kadmium oder -quecksilber auf β-Jonyliden-crotonsäure oder Umsetzung von β-Jonyliden-äthanol mit Aceton in Gegenwart eines Aluminium- oder Magnesiumalkoholats.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 266093 (P 44). C₁₈-Keton. Umsetzung von β-Jonyliden-crotonsäure mit Methylthium.

HP 267952/3 (P 44). Umsetzungsprodukte des C₁₈-Ketons mit einem Acetylenmagnesiumhalogenid bzw. mit einem Alkali-acetylid und mit einem Äthylmagnesiumhalogenid bzw. mit Äthylthium.

b) Folsäure

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

HP 263281 (48). Formylfolsäure. Kondensation von 2-Amino-

6-oxy-8-pteridylaldehyd mit p-Amino-benzoylglutaminsäure in Gegenwart von Ameisensäure.

American Cyanamid Company, New York:

HP 266369 (P 46). 2-Amino-6-oxy-8-methyl-pteridin. Reduktion einer entsprechenden 8-tert.-Aminomethyl-Verbindung bzw. eines quaternären Salzes, wobei gleichzeitig der Pyrazinring hydriert wird, und nachträgliche Dehydrierung.

Paul Ballmer, Liestal:

HP 268531 (48). 2-Amino-6-oxy-8-polyoxyalkyl-pteridine. Kondensation von Osonen mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin.

c) Biotin

Haco-Gesellschaft AG., Gümligen:

HP 256842 (46). 2-Alkyl-3-nitro-4-oxy-thiophane (Alkylrest gegebenenfalls substituiert). Durch Ringschluß aus 1-Alkyl-2-nitro-2'-oxo-diäthylsulfiden.

2. Steroide

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 266363 (46). Cholesterin. Wasserabspaltung aus 3β,6β-Dioxy-cholestan.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 266364 (47). Steroid-17-carbonsäuren (Ätio-Säuren). Durch oxydativen Abbau der Seitenkette von A^{20,23}-21-Oxy-choladienen.

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

HP 266365 (P 45). A^{17,20}-3α-Oxy-11-keto-21-hemisuccinoyl-pregnen; Zwischenprodukt für Cortison. Umsetzung der entsprechenden 3-Acyloxy-21-halogen-Verbindung mit einem Metallsalz einer niederen aliphatischen Carbonsäure, Verseifung des erhaltenen 3,21-Diacyloxy-11-keto-pregnen zur Dioxy-Verbindung und Behandlung derselben mit Bernsteinsäure oder -anhydrid.

Research Corporation, New York:

HP 266890 (P 46). 3-Oxy-11-keto-cholansäure; Zwischenprodukt für Dehydro-corticosteron. Aus 3,12-Dioxy-11-keto-cholansäure durch Einwirkung eines Halogenierungsmittels und Reduktion der 12-Halogen-Verbindung; Schutz der 3-Oxygruppe durch Veresterung.

* P = Priorität; bei Patenten mit ausländischer Priorität wird inskünftig das Prioritätsjahr angegeben.

3. Zwischenprodukte für die Synthese von antibiotischen Stoffen

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 263282 (P 45). Penicillaminester. Einwirkung von Alkoholen auf Formylpenicillamin in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren.

Théodore Posternak, Lausanne:

HP 264906/7 (47). Amino-pentaoxy-cyclohexan. Spaltung des Phenylhydrazons oder Oxims der Inosose durch Reduktion.

American Cyanamid Company, New York:

HP 265841 (P 45). α -[2-(4'-Carboxy)-thiazolidinyl]-phenacetursäureäthylester. Zwischenprodukt für die Herstellung penicillin-ähnlicher Verbindungen. Durch Einwirkung von Cystein auf den α -Formyl-phenacetursäureäthylester.

4. Farbstoffzwischenprodukte

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 263283 (46). Diamino-diphenyl-harnstoffe. Kondensation von Diaminobenzolen mit Harnstoff in wässrigem Medium bei erhöhter Temperatur.

HP 263979 (48). Monobenzoyl-1,4-diamino-anthracinon. Oxydation von Leuko-1,4-diamino-anthracinon und Behandlung des gebildeten 1,4-Diamino-anthracinons ohne Isolierung mit Benzoylchlorid.

HP 264292 (46). β -Keto-carbonsäure-arylamide. Hydrolyse der entsprechenden, leichter zugänglichen β -Keto- α -acetyl-carbonsäure-arylamide.

HP 265838 (47). 4- oder 6- oder 8-Nitro-2-alkoxy-1-halogennaphthaline. Durch Nitrierung.

HP 266368 (46). 5-Pyrazolone, welche in 3-Stellung durch einen mehr als ein C-Atom aufweisenden Rest substituiert sind. Einwirkung von Hydrazinen auf Acylessigsäurearylamide, deren Acylrest mehr als 2 C-Atome aufweist.

HP 266371 (47). 7-Oxy-1,9-benzoxanthen. Kondensation von diazotiertem 1-Halogen-8-amino-naphthalin mit p-Benzochinon, Reduktion, Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 267390 (P 46). Bis-(chloromethyl)-dibenzanthron. Einwirkung z. B. von Dichlordimethyläther auf Dibenzanthron.

5. Heterozyklische Verbindungen

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

HP 263280 (P 47). 9-Phenyl-tetrahydro-1-pyridindene. Aus Di-(β -benzoyl-äthyl)-aminen durch Dehydratation unter Ringschluß.

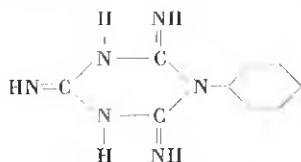
Dénes Beke, Budapest:

HP 264599 (P 45). 4-Oxy-cumarin-3-carbonsäureäthylester. Umsetzung eines Acylsalicylsäureehlogenis mit einem Alkoxymagnesiummalonsäureäthylester.

American Cyanamid Company, New York:

HP 266367 (P 43). Melamin. Erhitzen von Harnstoff auf über 270°.

HP 267112 (P 44). Melaminderivat der Formel



Umsetzung von Dicyanguanidin mit Anilin in Gegenwart einer starken Säure.

Harold R. Snyder und Robert E. Jones, Urbana (USA):

HP 267110 (P 45). 2-Carbäthoxy-3-(m-chlor-anilino)-acrylsäure-m-chlor-anilid; Zwischenprodukt für 4-Oxy-7-chlorochinolin. Erhitzen eines Gemisches von m-Chlor-anilin, Orthoamincisensäurealkylester und Malonsäureäthylester.

Charles C. Price und Robert W. Reitsema, Urbana (USA):

HP 267113 (46). Substituierte 4-Oxy-chinoline. Zyklisierung von ringsubstituierten β -Phenylamino-acrylsäureestern oder der isomeren Anile.

Produits Chimiques de Ribécourt, Paris:

HP 267687 (P 46). 2-Methyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin. Erhitzen von Guanidinacetat mit Dicyandiamid.

6. Aminosäuren

American Cyanamid Company, New York:

HP 266097 (P 44). β -Mercapto-valin. Abspaltung des Benzylrests aus β -Benzylmercapto-valin durch Reduktion.

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

HP 268533 (P 44). Aminosäuren der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ ($R = H$ oder ein einwertiges org. Radiknl). Kondensation von Acetamidomalonsäureestern mit $R \cdot CH_2 \cdot Hal$ in Gegenwart von Natriumalkoholat, Verseifung und Decarboxylierung.

7. Verschiedenes

The Distillers Company Limited, Edinburgh:

HP 263973 (P 43). β -Keto-carbonsäureester. Überleiten der entsprechenden β -Oxy-carbonsäureester über Dehydrierungskatalysatoren bei 200–400°.

Svit, národní podnik, Gottwaldov:

HP 263977 (46). o-Butyl-phenol. Überführung von Divinylacetylen mit Chlorwasserstoff in 1,3-Dichlor-buten-2, Behandlung desselben in Abwesenheit von Wasser mit einem Phenolat, Hydrierung des Kondensationsproduktes.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 264297 (46). Bis-(β , γ -dioxy-propyl)-amin; Zwischenprodukt für Textilhilfsmittel. Hydrolyse von zyklischen Äthern diesesamins.

Dr. Gustav Bischoff, Basel:

HP 264598 (47). α -Brom-butyrolacton. Bromierung von Butyrolacton bei über 100°.

American Cyanamid Company, New York:

HP 265193 (P 46). β -Dimethylamino-propionitril. Kondensation von Äthylencyanhydrin mit Dimethylamin in Gegenwart eines waserabspaltenden Katalysators.

Eli Lilly and Company, Indianapolis (USA):

HP 265514 (P 46). Diphenylacetoneitril. Einwirkung von Benzol auf Benzaldehydcyanhydrin in Gegenwart von Bortrifluorid.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

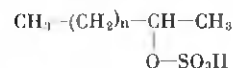
HP 266891 (P 47). Stereoisomere 3-Methyl-citrale; Zwischenprodukte für Riechstoffe. Aus einem 8-Monoäther von 2,3,6-Trimethyl-octadien-2,7-diol-6,8 durch Hydrolyse, Wasserabspaltung und Umlagerung.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Campel), Basel:

HP 268530 (48). Dimethylglykolyldimethylglykolsäure. Behandlung von 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol mit Ozon. W. HEMMEIER

Korrigenda

Wir werden darauf aufmerksam gemacht, daß die in der Chimia 4, 257 (1950), wiedergegebenen Angaben folgendermaßen zu berichtigen sind: Bei der Anlagerung von Schwefelsäure an ein α -Olefin entstehen Alkylsulfate und nicht Alkylsulfonate. Dabei tritt die Sulfatgruppe an das zweite und nicht an das erste Kohlenstoffatom, so daß die Strukturformel folgende ist:



Nach der Erwähnung der Teepol-Produkte in der zweiten Spalte oben ist das Wort «ebenfalls» zu streichen.

Bei Zitat 48 auf der gleichen Seite ist an Stelle von l.c. zu setzen: Abriß der chemischen Technologie der Textilfasern, Basel 1948.

Die unter Zitat 51 erwähnte Zeitschrift heißt «Teintex» und nicht «Tintex».

CULSCHWEIZER und E. JAAC

Lithiumaluminiumhydrid in der organischen Chemie¹

Von ULRICH SOLMS

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

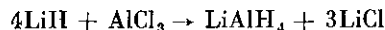
In den letzten Jahren hat ein neues Reduktionsmittel in die präparative und quantitativ-analytische organische Chemie Eingang gefunden: Lithiumaluminiumhydrid. Dieses zur Gruppe der Reduktionsmittel mit naszierendem Wasserstoff gehörende Reagens hat das methodische Rüstzeug des Organikers in verschiedener Hinsicht bereichert. Es soll im folgenden versucht werden, in aller Kürze über die bisher beschrittenen Wege zu berichten.

Die Einführung des Lithiumaluminiumhydrids in die organische Chemie ist das Verdienst von H. I. SCHLESINGER, Universität Chicago, der seit den dreißiger Jahren theoretisch interessante Hydride und komplexe Hydride des Bors hergestellt und untersucht hat, unter Ausdehnung dieser Arbeiten auf analoge Aluminium- und Galliumverbindungen². Er hat u. a. die komplexen Borhydride von Aluminium³, Beryllium⁴, Lithium⁵, Gallium⁶, Magnesium⁷, Natrium⁸ und Kalium^{9b} hergestellt und mit diesen auch Reduktionen, vornehmlich anorganischer Verbindungen, durchgeführt. Die Bereitung entsprechender komplexer Aluminium- und Galliumhydride leitete eine neue Entwicklung ein⁹: Das in Äther lösliche *Lithiumaluminiumhydrid* LiAlH₄ erwies sich als ein «Universalreduktionsmittel» für organische Verbindungen; daneben konnten erfolgreiche Reaktionen mit anorganischen und metall-

organischen Körpern vorgenommen werden. In der Folge stieg das Interesse an der weiteren Erforschung derartiger komplexer Hydride; es entstanden die Aluminiumhydride von Natrium, Calcium^{9a} und Magnesium^{10b}, die Borhydride von Uran, Titan (III), Zirkon, Hafnium und Thorium^{10a}, ferner weitere metallorganische Komplexverbindungen, abgeleitet von LiAlH₄, LiBH₄, LiBeH₃ und NaBH₄^{11, 12, 13}, wozu auch G. WITTIG wichtige Beiträge lieferte. Es interessierten hier besonders theoretische Probleme, aber auch bemerkenswerte präparative Möglichkeiten wurden erschlossen. Als Reduktionsmittel für organische Verbindungen konnten sich neben Lithiumaluminiumhydrid und (für Spezialuntersuchungen) *Lithiumaluminiumdeuterid* LiAlD₄ zwei Borhydride einen Platz erobern: *Natriumborhydrid* NaBH₄¹⁴ und *Lithiumborhydrid* LiBH₄¹⁵ (siehe weiter unten).

Herstellung und Eigenschaften des Lithiumaluminiumhydrids

Lithiumaluminiumhydrid läßt sich sehr glatt und in guter Ausbeute aus Lithiumhydrid und Aluminiumchlorid herstellen^{9a, 16}:



Die Komponenten werden in Äther unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit vereinigt; wenn man das Lithiumchlorid abfiltriert hat, ist die ätherische LiAlH₄-Lösung bereits für Reduktionsreaktionen gebrauchsfertig. Durch Abdestillieren des Äthers erhält man Lithiumaluminiumhydrid als farbloses Pulver. Bei dieser letzten Operation sind gelegentlich (besonders bei Anwendung von verunreinigtem Dimethyläther) Explosionen beobachtet worden¹⁷. Heute ist jedoch LiAlH₄-

¹ Erweiterte Form eines Vortrages, gehalten im organisch-chemischen Kolloquium der Universität Basel am 15. Dezember 1949. Die Literatur wurde bis September 1950 berücksichtigt.

² Einen Überblick über die Entwicklung, die zur Erfindung des LiAlH₄ geführt hat, findet man bei R. P. BELL und H. J. EMELÉUS, *Quarterly Rev.* 2, 132 (1948).

³ H. I. SCHLESINGER, R. T. SANDERSON und A. B. BURG, *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 536 (1939), 62, 3421 (1940).

⁴ A. B. BURG und H. I. SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 3425 (1940).

⁵ H. I. SCHLESINGER und H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 3429 (1940).

⁶ H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN und G. W. SCHAEFFER, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 1786 (1943).

⁷ H. I. SCHLESINGER et al., U.S. Navy Report, 1945, Contract No's N 173 s-9058, s-9820, siehe H. R. HOEKSTRA und J. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 2488 (1949).

^{8a} A. E. FINHOLT, Diss. Chicago 1946; H. I. SCHLESINGER, *Final Report on Contract W.3434-SC-174*, Official Publications Board, PB 6331, Department of Commerce, Washington 1946, siehe S. W. CHAIKIN und W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 122 (1949). - b) H. R. HOEKSTRA, Diss. Chicago 1947, siehe H. R. HOEKSTRA und J. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 2488 (1949). - c) A. C. STEWART, Diss. Chicago 1948, siehe S. W. CHAIKIN und W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 122 (1949). - d) G. W. SCHAEFFER und FRANK, unveröffentlichte Versuche, siehe S. W. CHAIKIN und W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 122 (1949).

^{9a} A. E. FINHOLT, A. C. BOND jun. und H. I. SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 1199 (1947). - b) A. E. FINHOLT, H. I. SCHLESINGER und K. E. WILZBACH, unveröffentlichte Versuche, siehe R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 1197 (1947).

^{10a} H. R. HOEKSTRA und I. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 2488 (1949). - b) E. WIDBERG et al., siehe *Angew. Chem.* 62, 448 (1950).

¹¹ D. T. HURD, *J. Org. Chem.* 13, 711 (1948).

^{12a} G. WITTIG, G. KEICHER, A. RÜCKERT und P. RAFF, *Liebigs Ann. Chem.* 563, 110 (1949). - b) F. J. MEYER, Diplomarbeit, Tübingen 1949, siehe G. WITTIG, *Angew. Chem.* 62, 235 (1950). - c) G. WITTIG und A. RÜCKERT, *Liebigs Ann. Chem.* 566, 101 (1950). - d) G. WITTIG und O. BUB, *Liebigs Ann. Chem.* 566, 113 (1950). - e) P. RAFF, Diss. Tübingen, noch unveröffentlicht, siehe G. WITTIG, *Angew. Chem.* 62, 233 (1950).

¹³ H. I. SCHLESINGER und H. C. BROWN, U.S. Pat. 2494968.

¹⁴ S. W. CHAIKIN und W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 122 (1949).

¹⁵ R. F. NYSTROM, S. W. CHAIKIN und W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 3245 (1949).

¹⁶ J. MAHÉ, J. ROLLET und A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim. France* [5], 16, 481 (1949).

¹⁷ G. BARBARAS, G. D. BARBARAS, A. E. FINHOLT und H. I. SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 877 (1948).

Tab. 1

	LiAlH_4^9	$\text{LiBH}_4^6, 9^a, 16$	$\text{NaBH}_4^{14, 20}$
Darstellung	Lithiumhydrid + Aluminiumchlorid	Äthyllithium + Diboran ⁶ oder analog NaBH_4^{20}	Natriummethylat oder Natrium-trimethoxyborhydrid oder Tetramethoxybor-natrium } + Di- boran ^{9a, 20}
Formel	(fiktive) Grenzformeln: $\begin{array}{c} \times \text{H} \times \quad \text{H} \\ \text{Li} \quad \text{Al} \\ \times \text{H} \times \quad \text{H} \end{array} \quad \text{Li}^\oplus [\text{AlH}_4]^\ominus$ kovalente Struktur (Schreibweise der H-Anionbrücken nach A. F. CORE) Komplexsalzstruktur	$\text{Li}^\oplus [\text{BH}_4]^\ominus$ Komplexsalz stromleitend	$\text{Na}^\oplus [\text{BH}_4]^\ominus$ Komplexsalz stromleitend
Optische und energetische Befunde (Lit.)	21	21, 22	21, 23
Stabilität bei 20° (trocken!)	stabil	stabil	sehr stabil
Zersetzungstemperatur	125–150° (Beginn bei etwa 100°?)	250–275°	oberhalb 400°
Verhalten gegenüber Lösungsmitteln	Löslichkeit in Äther: 25–30 mit Alkoholen H_2 -Entwicklung mit Wasser sehr heftige Reaktion	Löslichkeit in Äther: 3–4 mit Alkoholen H_2 -Entwicklung, mit Wasser heftige Reaktion	unlöslich in Äther löslich in Methanol löslich in Eiswasser (bleibt mehrere Stunden stabil)
Reduktionen (organische Verbindungen)	alle C-Heteroatom-Doppelbindungen	Carbonylgruppe leicht, Estergruppe schwerer	nur Carbonyl- und Säurechloridgruppe
(anorganische Verbindungen)	\leftarrow ————— Abnahme der Reaktionsfähigkeit ————— \rightarrow		

Pulver im Handel erhältlich; ein technisches Verfahren läßt Lithiumoxyd bei hoher Temperatur mit Magnesium und Wasserstoff reagieren und setzt die entstandene Lithiumhydrid-Magnesiumoxyd-Mischung direkt mit Aluminiumchlorid um¹⁸. Die Bildung von Lithiumaluminiumhydrid aus Lithiumhydrid und Aluminiumhydrid¹⁹ besitzt keine präparative Bedeutung, da Aluminiumhydrid schwer zugänglich ist.

Lithiumaluminiumhydrid ist ein farbloses Pulver von mikrokristalliner Struktur. Die technischen Präparate sind meist hellgrau gefärbt. Die Verbindung zersetzt sich bei 125–150°; da diese Zersetzung möglicherweise auch schon unterhalb 125° einsetzt, pflegt man für Reaktionen mit LiAlH_4 die Temperatur nicht über 100°

¹⁸ T. R. P. GIBB jun., Metal Hydrides, Inc., U.S. Pat. 2468 260.

¹⁹ H. I. SCHLESINGER, unveröffentlichter Bericht an das Naval Research Laboratory, siehe J. E. JOHNSON, R. H. BLIZZARD und H. W. CARRIART, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3664 (1948).

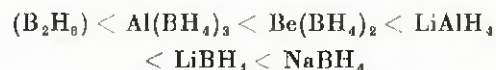
²⁰ H. I. SCHLESINGER und H. C. BROWN, U.S. Pat. 2461 661–663.

²¹ W. D. DAVIS, L. S. MASON und G. STEGEMAN, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2775 (1949).

²² P. M. HARRIS und E. P. MEIBOHM, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1231 (1947); W. C. PRICE, H. C. LONGUET-HIGGINS, B. RICE und T. F. YOUNG, J. Chem. Phys. 17, 217 (1949).

²³ A. M. SOLDATE, J. Amer. Chem. Soc. 69, 987 (1947); J. S. KASPER, L. V. McCARTY und A. E. NEWKIRK, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2583 (1949).

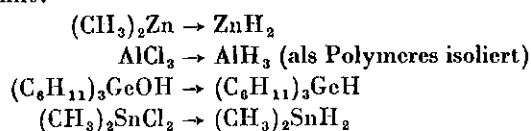
zu wählen. Lithiumaluminiumhydrid löst sich in Äther und verwandten Lösungsmitteln (siehe unten); Wasser, hydroxylhaltige Lösungsmittel und alle anderen Arten von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff wirken zersetzend auf LiAlH_4 ein; in Chloroform, Benzol, Petroläther usw. ist die Verbindung unlöslich. – Zum Vergleich seien einige verwandte komplexe Hydride des Bors angeführt⁶. Ordnet man diese nach zunehmend polarem Charakter, so nimmt LiAlH_4 eine mittlere Stellung ein:



Je stärker polar die Verbindung, um so stabiler ist sie, um so schwerer löslich in Äther, um so reaktionsträger (vgl. Tab. 1). Man kann daher die rechts von LiAlH_4 stehenden Hydride zu selektiven Hydrierungen benutzen; Natriumborhydrid ist sogar gegen Wasser relativ beständig. Über die Anwendung dieser verwandten Hydride wird im letzten Abschnitt berichtet.

Im Anschluß an die Herstellung des Lithiumaluminiumhydrids wurde sein Verhalten gegenüber verschiedenen anorganischen und metallorganischen Verbindungen untersucht; dabei konnten eine Reihe bisher unbekannter oder schwer zugänglicher einfacher oder ge-

mischter Hydride gewonnen werden; als Beispiele seien erwähnt:



Auch andere Elemente der 1. bis 5. Gruppe des periodischen Systems wurden herangezogen^{24, 25}. Diese Reduktionen wurden in Äther, nötigenfalls bei tiefen Temperaturen, ausgeführt. Die Reduktion des Kupfer(I)-jodids zum Kupferhydrid wurde ebenfalls untersucht²⁶. – Stickstoffmonoxyd konnte zu untersalpetriger Säure reduziert werden²⁷; auch die Reduktion von Kohlendioxyd gelang gut (siehe weiter unten).

Reaktionen mit organischen Verbindungen

Die Bedeutung des Lithiumaluminiumhydrids liegt vor allem in der Fähigkeit, organische Verbindungen zu reduzieren²⁸; diese Anwendung wird dadurch möglich, daß sich das Reagens in Äther und ähnlichen Medien löst. Seine besondere Bedeutung liegt aber darin, daß es selektiv praktisch alle *Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindungen* (C=O, C=N usw.) *reduziert*, dagegen *Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen* bis auf wenige Ausnahmen (siehe unten) *schont*. Die Reduktionen sind einfach ausführbar, verlaufen häufig in kurzer Zeit und unter milden Bedingungen und liefern meist einheitliche Produkte in guten Ausbeuten.

In nahezu sämtlichen Reaktionen ähnelt Lithiumaluminiumhydrid den GRIGNARDSchen Verbindungen, welche ja auch die unpolaren C-C-Doppelbindungen normalerweise nicht angreifen^{29, 30}. Das Hydrid zeichnet sich durch größere Aktivität aus, *sterische Hinderung* spielt eine viel geringere Rolle als bei GRIGNARDSchen Reaktionen³¹. Die Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf das Verhalten gegen Substanzen mit aktiven Wasserstoffatomen (*Zersetzung*); daher kann man bei der Bestimmung der aktiven H-Atome statt Methylmagnesiumjodid (ZEREWITINOFF) mit Erfolg Lithiumaluminiumhydrid verwenden. In der folgenden Übersicht über die Anwendung von Lithiumaluminiumhydrid in der orga-

nischen Chemie wird zuerst die Arbeitsmethodik, dann das Verhalten gegen aktive H-Atome und schließlich die Reduktion einzelner Verbindungsklassen besprochen.

Arbeitsmethodik

Die Arbeitsmethodik erinnert an diejenige von GRIGNARDSchen Reaktionen. Die Standardapparatur weist Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter auf (die beiden letzteren sind nicht in allen Fällen nötig). Meist wird unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit zunächst Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder einem anderen Lösungsmittel gelöst, dann die gelöste Substanz derart zutropfen gelassen, daß die Mischung gleichmäßig siedet; schließlich rührt man oder kocht unter Rückfluß, in den meisten Fällen einige Minuten, häufig bis zu einer Stunde. Ein Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid, im allgemeinen 5–15%, ist vorteilhaft; häufig wird auch ein zweifacher oder noch größerer Überschuß angewendet (die stöchiometrischen Gleichungen werden weiter unten erwähnt). Als hydroxyloffreies *Lösungsmittel* ist in erster Linie Äther zu nennen. Ist die Substanz in Äther schwer löslich oder benötigt die Reaktion höhere Temperaturen (z. B. bei Halogeniden oder einigen Amiden), so kann man andere Lösungsmittel wählen; es werden folgende Äther benutzt (die Zahlen bedeuten Löslichkeit des LiAlH₄ in Prozent³²):

Tetrahydrofuran ³²	13
Dibutyläther	2
Dioxan	0,1

Ferner werden als Lösungsmittel angegeben: N-Äthylmorpholin, Diäthylenglykol-diäthyläther («Diäthylcarbitol») und Diäthylenglykol-dibutyläther («Dibutylcarbitol»), während N-Methylmorpholin, Diisopropyläther und Anethol sich als ungünstig erwiesen^{33, 34, 35}. Ferner wurden in Äther schwer lösliche Ausgangssubstanzen vielfach mit Hilfe eines SOXHLET- oder eines Durchflußextraktors in den Reaktionskolben gebracht, oder es wurde in Lösungsmittelgemischen (z. B. Äther + Benzol) gearbeitet; manchmal wurde die Substanz auch nur in Äther suspendiert. Die Temperatur soll, wie bereits erwähnt, 100° nicht überschreiten. In gewissen Fällen, z. B. bei stark ungesättigten Verbindungen, ist es sogar nützlich, die Reduktion bei tiefen Temperaturen auszuführen. Auch die Löslichkeit der bei der Reaktion zunächst entstehenden Komplexverbindungen kann die Ausbeute beeinflussen²⁹; so verursachte in einigen, jedoch nicht in allen Fällen z. B. eine vorhandene

²⁴ A. E. FINHOLT, A. C. BOND jun., K. E. WILZBACH und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2692 (1947); O. H. JOHNSON und W. H. NEBERGALL, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1720, 4022 (1949); H. I. SCHLESINGER und T. WARTIK, Abstr. 115. Meeting Amer. Chem. Soc., San Francisco 1949.

²⁵ T. R. P. GIBB jun., J. Chem. Educat. 25, 577 (1948); vgl. die Zusammenstellung aller bekannten einfachen Hydride.

²⁶ J. C. WARE und W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta 33, 613 (1950).

²⁷ P. KARRER und R. SCHWYZER, Recu. Trav. Chim. Pays-Pas 69, 474 (1950).

²⁸ Vgl. die kurzen Überblicke von A. W. JOHNSON, Sci. Progr. 37, 512 (1949) (Stand: Anfang 1949); F. BOHLMANN, Die Pharmazie 5, 306 (1950) (Stand: Herbst 1949), und A. W. JOHNSON, Annu. Rep. Chem. Soc. 46, 140 (1949) (Stand: Dezember/Januar 1949/1950).

²⁹ R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3738 (1948).

³⁰ Vgl. P. KARRER, Untersuchungen auf dem Gebiete der Oxydations- und Reduktionsvorgänge, Angew. Chem. (im Druck), siehe Angew. Chem. 62, 334 (1950).

³¹ H. E. ZAUGG und B. W. HORRUM, Anal. Chem. 20, 1026 (1948).

³² In der Schweiz erhältlich bei Dr. Bender & Dr. Hobein AG., Zürich, und Fluka AG., St. Gallen.

³³ J. E. JOHNSON, R. H. BLIZZARD und H. W. CARHART, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3664 (1948).

³⁴ F. A. HOCHSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 71, 305 (1949).

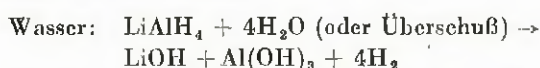
³⁵ L. W. TREVOY und W. G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1675 (1949).

OH-Gruppe Störungen^{36, 37, 38, 39, 40, 41, 42}, die aber durch weitere Zugabe von Lösungsmittel, schärfere Reaktionsbedingungen oder aber durch Schützen der OH-Gruppe behoben werden können.

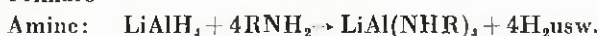
Nach Beendigung der Reduktion soll nicht eingedampft, sondern zuerst die entstandene Komplexverbindung sowie das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig mit Wasser zersetzt werden, wobei Kühlung von Vorteil ist. Die weitere Aufarbeitung ist auf verschiedenen Wegen möglich, je nach der Natur und Empfindlichkeit der abzutrennenden Bestandteile. Kann man das ausgefallene Aluminiumhydroxyd durch verdünnte Schwefelsäure in Lösung bringen, so bereitet die Isolierung des im Äther vorhandenen Endproduktes meist keine Schwierigkeiten. Wird ohne Säurezugabe (nur mit Wasser oder dergleichen) zersetzt, so wirkt von Anfang an der entstehende Aluminiumhydroxyd-Niederschlag störend; dieser kann entweder durch Zugabe von SEIGNETTE-Salz in Lösung gebracht oder aber (vorteilhaft mit Hilfe von Kieselgur) abfiltriert werden; dabei soll der Niederschlag mit geeigneten Lösungsmitteln ausgekocht werden. Ebenso muß man vorgehen, wenn man nach Zersetzung mit Schwefelsäure basische Reaktionsprodukte abtrennen will. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, mit einer gerade ausreichenden Wassermenge zu zersetzen, dann die ätherische Lösung abzugießen und den festen Aluminiumhydroxyd-Rückstand auszukochen.

Verbindungen mit aktivem Wasserstoff

Wie bereits erwähnt, wird Lithiumaluminiumhydrid durch Verbindungen mit aktivem Wasserstoff zerstört. Es gelten die Gleichungen:



Primäre



Diese Gleichungen geben zwar ein stöchiometrisch richtiges Bild, doch soll über die Konstitution der entstehenden Komplexverbindungen, welche noch wenig untersucht sind, nichts ausgesagt werden; dies gilt übrigens auch für alle folgenden Reaktionsgleichungen.

³⁶ W. E. BACHMANN und A. S. DREIDING, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1323 (1950).

³⁷ H. HEUSSER, P. TH. HERZIG, A. FÜRST und PL. A. PLATTNER, Helv. Chim. Acta 33, 1093 (1950).

³⁸ H. C. NEUMANN, Diss., ETH Zürich 1950, siehe H. HEUSSER, P. TH. HERZIG, A. FÜRST und PL. A. PLATTNER, Helv. Chim. Acta 33, 1097 (1950).

^{39a} L. H. CONOVER und D. S. TARBELL, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3586 (1950). – b) M. F. CLARKE und L. N. OWEN, J. Chem. Soc. 1950, 2108.

⁴⁰ C. A. GROB und H. U. SCHMID, Helv. Chim. Acta 33, 1955 (1950).

⁴¹ R. ADAMS, M. HARFENIST und S. LOEWE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1624 (1949).

⁴² A. DORNOW, G. MESSWARD und H. H. FREY, Chem. Ber. 83, 445 (1950); siehe auch G. MESSWARD, Diplomarbeit, Hannover 1949, und H. H. FREY, Diplomarbeit, Hannover 1949.

Für jedes aktive H-Atom wird eine Molekel Wasserstoff freigesetzt. Bei mehreren aktiven H-Atomen reagiert das erste augenblicklich, während das zweite erst nach einiger Zeit in Reaktion tritt.

Die erwähnten Gleichungen erinnern an die ZEREWITINOFFsche Reaktion. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Reaktionen des Lithiumaluminiumhydrids mit aktiven H-Atomen – neben einer präparativen Anwendung, nämlich der brauchbaren Herstellung von sehr reinem Wasserstoff-deuterid (HD) aus D₂O und Lithiumaluminiumhydrid⁴³ – vor allem quantitativ-analytisch ausgewertet wurden (J. A. KRYNITSKY; F. A. HOCHSTEIN; H. E. ZAUGG; T. HIGUCHI u. a.), unter Ausdehnung auf die Messung reduzierbarer Gruppen; solche Untersuchungen werden jeweils in besonders konstruierten oder modifizierten Apparaten durchgeführt.

1. Zur Messung der aktiven H-Atome einer organischen Verbindung wird eine ätherische LiAlH₄-Lösung (Überschuß) bei 0° mit einer Lösung oder Suspension der Substanz gemischt und der entwickelte Wasserstoff gemessen; die Resultate sind meist sehr exakt⁴⁴; enolisierbare Verbindungen^{41, 34, 31} zeigen eine gewisse Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Enolform, doch ist diese nicht so weitgehend, wie sie bei den entsprechenden GRIGNARDSchen Reaktionen anzutreffen ist, da die Reduktion der reduzierbaren Gruppe in Konkurrenz tritt; natürlich sind die Resultate auch vom Lösungsmittel abhängig. Das Hydrid gewährt somit einen besseren Einblick in den vorliegenden Zustand als das GRIGNARDSche Reagens; in gewissen Fällen wird es nützlich sein, beide Methoden nebeneinander anzuwenden.

2. Die gleiche Reaktion kann auch dazu dienen, den Gehalt einer ätherischen Lithiumaluminiumhydrid-Lösung zu messen, indem man ein bestimmtes Volumen dieser Lösung in einen Überschuß einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Äther bei 0° einlaufen läßt und die entwickelte Wasserstoffmenge mißt⁴⁵. Die Gleichung für Reaktionen mit überschüssigem Wasser ist oben angegeben worden.

3. Durch Kombination dieser beiden Messungen können aktiver Wasserstoff und reduzierbare Gruppen nebeneinander bestimmt werden, indem zunächst die aktiven H-Atome aus ihrer Wasserstoff-Entwicklung und dann das unverbrauchte LiAlH₄ durch Zersetzung mit Alkoholen ermittelt werden³⁴. Eine allfällige Differenz wird dem Verbrauch durch reduzierbare Gruppen zugeschrieben. Da jedoch die Reduktionen träger verlaufen als der Ersatz von aktiven H-Atomen, muß man hier erhitzen, um die reduzierbaren Gruppen quantitativ zu erfassen. Als Lösungsmittel mit geringem Dampfdruck

⁴³ I. WENDER, R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1140 (1949).

⁴⁴ J. A. KRYNITSKY, J. E. JOHNSON und H. W. CARHART, J. Amer. Chem. Soc. 70, 486 (1948).

⁴⁵ J. A. KRYNITSKY, J. E. JOHNSON und H. W. CARHART, Anal. Chem. 20, 311 (1948).

werden vor allem N-Äthylmorpholin und Dibutyläther empfohlen. Die Apparatur lehnt sich an die klassische «GRIGNARD-Maschine» von SOLTYS (1936) an; es sind auch Kombinationsapparaturen vorgeschlagen worden, welche zugleich, nötigenfalls nach geringen Veränderungen, als «GRIGNARD-Maschine» und Hydrierapparatur⁴⁶ oder als ZEREWITINOFF-, Hydrier- und Dehydrierungsapparatur⁴⁷ verwendet werden können. – Neben den erwähnten gasvolumetrischen Verfahren ist für die Bestimmung schnell reagierender funktioneller Gruppen auch eine potentiometrische Methode ausgearbeitet worden⁴⁸ (Endpunkt der «Rücktitration» zeigt Potentialabfall). Ein chemisches Indikatorsystem (mit p-Aminoazobenzol) für dieses Verfahren ist ebenfalls gemeldet worden⁴⁸.

4. Die quantitative Wasserbestimmung in organischen Flüssigkeiten (z. B. Äthern, Kohlenwasserstoffen) ist sehr empfindlich und benötigt wenig Zeit. Sie beruht ebenfalls auf der Messung des entwickelten Wasserstoffs, liefert jedoch nur angenäherte Endwerte; Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid zeigte (statt 2²⁵) in N-Äthylmorpholin 1,7–1,9³¹, in «Diäthylcarbitol» 1,5–1,6 aktive H-Atome an⁴⁹. Das vorgeschlagene Bestimmungsverfahren stützt sich auf die Werte 1,5–1,6 (LiAlH₄ in «Diäthylcarbitol»-Lösung); auch Vorschläge zur Formulierung der Reaktion liegen vor⁴⁰.

Reduktion organischer Verbindungen

Nachdem die stark reduzierenden Eigenschaften des Lithiumaluminiumhydrids beobachtet worden waren⁹, haben R. F. NYSTROM und W. G. BROWN in grundlegenden Versuchen die Reduktion verschiedener funktioneller Gruppen beschrieben^{50, 61, 29}.

Die für selektive Hydrierungen interessante relative Reaktionsfähigkeit der wichtigsten funktionellen Gruppen nimmt ungefähr in folgender Reihenfolge ab: Carbonylverbindungen, Säurechloride, Säureanhydride, Ester und Lactone, Säuren, N-haltige Verbindungen wie Amide, Oxime, aromatische Nitrokörper; Nitrile gehören etwa in die Mitte dieser Reihe, Halogene an das Ende. Wie bereits erwähnt, werden C-C-Doppelbindungen, von einigen Ausnahmen abgesehen, nicht angegriffen.

Der bekannte GILMAN-Test auf GRIGNARDSche Verbindungen kann als Test auf unverbrauchtes Hydrid (Purpur- oder Blaufärbung) angewandt werden²⁹; es handelt sich u. a. um die Reduktion von MICHLERS Ketone.

⁴⁶ H. E. ZAUGG und W. M. LAUER, Anal. Chem. 20, 1022 (1948).

⁴⁷ M. ORCHIN und J. WENDER, Anal. Chem. 21, 875 (1949).

⁴⁸ C. J. LINTNER, R. H. SCHLEIF und T. HIGUCHI, Anal. Chem. 22, 534 (1950).

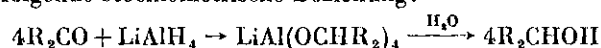
⁴⁹ B. B. BAKER jun. und W. M. MacNEVIN, Anal. Chem. 22, 364 (1950).

⁵⁰ R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1197 (1947).

⁵¹ R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2548 (1947).

Carbonylverbindungen

Für die Reduktion von Carbonylverbindungen gilt folgende stöchiometrische Beziehung:



Aus dieser Gleichung ersieht man, daß ein Mol Lithiumaluminiumhydrid acht Atome Wasserstoff liefert, von denen formal 4 vom Hydrid direkt und 4 weitere aus der Hydrolyse des Komplexes stammen. Diese Relation gilt für alle Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid.

Die Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen verläuft im allgemeinen schon bei Zimmertemperatur rasch^{50, 34, 41, 52}. Die Überführung von trans-Crotonaldehyd in trans-Crotylalkohol⁵³ illustriert z. B. die Schonung von Doppelbindungen (auch konjugierten), eine Eigenschaft des Lithiumaluminiumhydrids, der man immer wieder begegnet⁵⁴. Im Methyl-cyclopropylketon findet während der Reduktion keine Öffnung des Cyclopropanringes statt⁵⁵. Aliphatische und aromatische Ketone und Aldehyde werden, auch in Fällen von sterischer Hinderung, glatt reduziert^{56, 57, 58}. Auch Aldehyde⁵⁹ und Ketone⁶⁰ kondensierter Ringsysteme (z. B. Perinaphtanone) werden im allgemeinen in guten Ausbeuten zu den entsprechenden primären und sekundären Alkoholen reduziert. Auf dem Gebiete der Terpene^{61, 62} und bei stark ungesättigten Verbindungen hat sich Lithiumaluminiumhydrid ebenfalls bewährt; die letzte Stufe der holländischen Vitamin-A-Synthese, die Reduktion des Vitamin-A-Aldehyds, konnte durch Anwendung von Lithiumaluminiumhydrid verbessert werden⁶³; früher schwer zugängliche Carotinoidalkohole wurden aus den Carbonylverbindungen erhalten, ohne daß eine der zahlreichen Doppelbindungen angegriffen wurde⁶⁴. Von den

⁵² J. D. ROBERTS und CH. W. SAUER, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3925 (1949).

⁵³ L. F. HATCH und S. S. NESBITT, J. Amer. Chem. Soc. 72, 727 (1950).

⁵⁴ W. S. JOHNSON, J. SZMUSZKOWICZ und M. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3726 (1950).

⁵⁵ R. v. VOLKENBURGH, K. W. GREENLEE, J. M. DERFER und C. E. BOORD, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3595 (1949); V. A. SLABY und P. H. WISE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3252 (1949).

^{56 a)} E. L. MAY und E. MOSETTIG, J. Org. Chem. 13, 663 (1948). – b) CH. C. PRICE und G. H. SCHILLING, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4265 (1948). – c) P. L. JULIAN, W. COLE, G. DIEMER und J. G. SCHAEFER, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2058 (1949). – d) N. C. COOK und W. C. PERCIVAL, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4141 (1949).

⁵⁷ K. HAYES und G. DRAKE, J. Org. Chem. 15, 873 (1950).

⁵⁸ M. E. SPEETER, W. M. BYRD, L. C. CHENEY und S. B. BINKLEY, J. Amer. Chem. Soc. 71, 57 (1949).

⁵⁹ M. S. NEWMAN und H. S. WHITEHOUSE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3664 (1949); G. M. BADGER et al., J. Chem. Soc. 1950, 2326.

^{60 a)} V. BOEKELHEIDE und C. E. LARRABEE, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1240 (1950). – b) V. BOEKELHEIDE und C. E. LARRABEE, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1245 (1950).

⁶¹ F. ŠORM et al., Collection Czech. Chem. Commun. 14, 98, 723 (1949); G. S. DAVY, E. R. H. JONES und T. G. HALSALL, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 69, 368 (1950).

⁶² C. COLLIN-ASSELINEAU, E. LEDERER, D. MERCIER und J. POLONSKY, Bull. Soc. Chim. France [5], 17, 720 (1950).

⁶³ J. F. ARENS und D. A. v. DORP, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 68, 604 (1949).

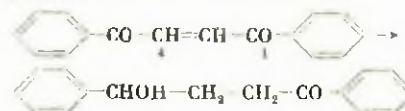
⁶⁴ H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN und M. BOHLMANN, Liebigs Ann. Chem. 565, 35 (1949).

Steroiden^{65, 66} wurden vor allem 17-Ketosteroiden^{67a, 68, 69, 70a, 80} reduziert, z. B. Östron zum (natürlichen) Östradiol (17 β). Auch 3-^{71, 72, 70b}, 6-⁷³, 7-^{74a}, 11-⁷⁵ und 20-Ketosteroiden^{66, 67b, 84a, 71b} sind in die entsprechenden Alkohole übergeführt worden, wobei meist bessere Ausbeuten und teilweise einheitlichere Resultate als früher erhalten wurden, z. B. Cholesten-(5)-on in Cholesterin; Pregnenolon in Pregnen-(5)-diol-(3 β , 20 β).

Gesetzmäßigkeiten des sterischen Verlaufs von Steroidreaktionen an C-17⁷⁶ und anderen Positionen⁷⁷ werden besonders von L. F. FIESER, von C. W. SHOPPEE, von T. F. GALLAGHER und von D. H. R. BARTON diskutiert. Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von 17- und 11-Ketosteroiden ergab in guten Ausbeuten die β -Oxyverbindungen; der Eintritt des komplexen Aluminiumhydrid-Anions (zur Oktettlücke am C-Atom der polarisierten Ketogruppe) erfolgt also in diesen Fällen an der «Rückseite» des Moleküls («rear-bond attack»), da diese Seite sterisch günstiger ist für einen Angriff am betreffenden C-Atom des Steroidkernes («intraradialer Effekt»).

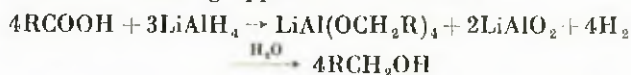
Bei heterozyklischen Verbindungen^{78, 79, 80, 81} wurden den Indolkern tragende Carbonylverbindungen unter Erhaltung dieses Kernes reduziert^{82, 83}. Um Ketogruppen während einer LiAlH₄-Reduktion zu schützen, wurde bei Steroiden die vorübergehende Überführung in zyklische Ketale an C-20 (P. L. JULIAN und Mitarbeiter⁸⁴; vgl. Formeln XIV–XV) und in Enoläther an C-3 (CH. MEY-

STRE und K. MIESCHER^{85, 70a}) durchgeführt; diese Gruppen sowie auch Thienoläther an C-3⁸⁹ wurden nicht angegriffen. Bei anderen Enoläthern sind vereinzelt Spaltungen beobachtet worden^{86, 87}. Enolester wurden, auch an der Enolgruppe, zu Alkoholen reduziert⁸⁸. 1,2-Diketone^{85, 84} ergaben die entsprechenden Diolen, Cyclohexan-1,2-dion führte jedoch lediglich zum Cyclohexanolon⁸⁵. 1,3-Diketone wurden bereits bei den Verbindungen mit aktivem Wasserstoff (1. Anwendung) erwähnt. Weitere Diketone, z. B. das sogenannte KARRERsche Diketon der Carotinoid-Synthesen, konnten zu den Diolen reduziert werden^{89, 84}. Ungesättigte 1,4-Diketone vom Typus des Dibenzoyläthylens zeigen in der Hauptsache folgende Reaktion⁹⁰:



Während bei der einen Ketogruppe die normale Reduktion erfolgt, wird die zweite infolge 1,4-Reduktion in Form des Enolats geschützt; auch ein α,β -ungesättigtes Keton mit erheblicher sterischer Hinderung zeigte 1,4-Reduktion⁹¹ (R. E. LUTZ und Mitarbeiter). Mit Lithiumaluminiumhydrid sind derartige Reduktionen sonst bisher nicht beobachtet worden, doch mit GRIGNARDschen Verbindungen sind solche «Ausweichreaktionen» bekannt. Chinone^{29, 34, 35, 92} wurden zu Hydrochinonen oder zu Diolen reduziert.

Carbonylgruppen sind auch selektiv hydriert worden. Allgemein können selektive und partielle Reduktionen einerseits mit mildereren Reduktionsmitteln (z. B. mit komplexen Borhydriden, siehe weiter unten) oder mit Lithiumaluminiumhydrid unter mildereren Reaktionsbedingungen durchgeführt werden: Zugabe des Hydrids zur organischen Verbindung (statt umgekehrt) in berechneter Menge, Gebrauch mäßiger Lösungsmittel, niedere Temperatur oder kurze Reaktionszeit u. ä. So wurde die Estergruppe eines 17-Ketosteroids⁹³, bzw. dessen D-Form⁹⁷, mit beiden Methoden geschont, während die Ketogruppe reduziert wurde.



Carbonsäuren

Freie Carbonsäuren können unter milden Bedingungen mit guten Ausbeuten zu primären Alkoholen reduziert werden^{51, 34, 41, 42, 53, 93, 94, 95, 96, 97}:

⁶⁵ CH. MEYSTRE und K. MIESCHER, *Helv. Chim. Acta* 32, 1758 (1949). [1645 (1950).]

⁶⁶ R. L. FRANK und H. K. HALL jun., *J. Amer. Chem. Soc.* 72,

⁶⁷ A. SPATERJEE und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 33, 802 (1950).

⁶⁸ W. G. DAUBEN und J. F. EASTHAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 2305 (1950).

⁶⁹ P. KARRER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 32, 1934 (1949);

M. S. NEWMAN und R. GAERTNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 264 (1950).

⁷⁰ R. E. LUTZ und J. S. GILLESPIE jun., *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 2002 (1950).

⁷¹ R. E. LUTZ und D. F. HINKLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4091 (1950). [1188.]

⁷² J. BOOTH, E. BOYLAND und E. F. TURNER, *J. Chem. Soc.* 1950,

⁶⁵ R. H. LEVIN, G. B. SPERO, A. V. MCINTOSH jun. und D. E. RAYMON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2958 (1948). [31, 2210 (1948).]

⁶⁶ PL. A. PLATTNER, H. HEUSSER und M. FEURER, *Helv. Chim. Acta*

^{67a)} A. C. OTT und M. F. MURRAY, *Abstr.* 113, Meeting Amer. Chem. Soc., Chicago 1948, siehe L. F. FIESER und M. FIESER, *Natural Products Related to Phenanthrene*, 3. Auflage, Reinhold Publishing Corp., New York 1949, p. 327; E. B. HENSHBERG, siehe L. F. FIESER und M. FIESER, *l. c.* – b) A. C. OTT und M. F. MURRAY, *l. c.*, siehe W. KLYNE und E. MILLER, *J. Chem. Soc.* 1950, 1972.

⁶⁸ G. PAPINEAU-COUTURE, E. M. RICHARDSON und G. A. GRANT, *Canada. J. Res.* 27B, 902 (1949). [Soc. 71, 3689 (1949).]

⁶⁹ G. ROSENKRANZ, ST. KAUFMANN und J. BOMO, *J. Amer. Chem.*

^{70a)} CH. MEYSTRE und A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 32, 1978 (1949). – b) A. J. BIRCH, *J. Chem. Soc.* 1950, 2325.

^{71a)} H. MCKENNIS jun. und G. W. GAFFNEY, *J. Biol. Chem.* 175, 217 (1948). – b) PL. A. PLATTNER, H. HEUSSER und A. B. KULKARNI, *Helv. Chim. Acta* 32, 265 (1949).

⁷² C. W. SHOPPEE und C. H. R. SUMMERS, *J. Chem. Soc.* 1950, 687.

⁷³ A. F. WAGNER und E. S. WALLIS, *J. Amer. Soc.* 72, 1047 (1950).

^{74a)} L. F. FIESER, M. FIESER und R. N. CHAKRAVARTI, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 2226 (1949). – b) W. KLYNE und E. MILLER, *J. Chem. Soc.* 1950, 1972. [*ducts Related to Phenanthrene*, p. 410.]

⁷⁵ L. H. SARETT, siehe L. F. FIESER und M. FIESER, *Natural Pro-*

⁷⁶ L. F. FIESER und M. FIESER, *Natural Products Related to Phenanthrene*, p. 326 und 410; C. W. SHOPPEE, *Nature* 166, 107 (1950); T. F. GALLAGHER und T. H. KRITCHERVKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 882 (1950). [*perientia* 6, 316 (1950).]

⁷⁷ L. F. FIESER, *Experientia* 6, 312 (1950); D. H. R. BARTON, *Ex-*

⁷⁸ B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 3712 (1948).

⁷⁹ R. B. MOFFELT, *J. Org. Chem.* 14, 862 (1949).

⁸⁰ B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 614 (1950).

⁸¹ T. L. CAIRNS und B. C. MCKUSICK, *J. Org. Chem.* 15, 790 (1950).

⁸² F. C. UHLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 761 (1949).

⁸³ R. GOUTAREL, M.-M. JANOT, V. PRELOG und W. I. TAYLOR, *Helv. Chim. Acta* 33, 150 (1950).

^{84a)} P. L. JULIAN, E. W. MEYER, I. RYDEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 756 (1949). – b) P. L. JULIAN, E. W. MEYER und I. RYDEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 367 (1950).

Der freiwerdende Wasserstoff rührt vom aktiven H-Atom her. Diese Reaktion stellt einen wichtigen metho- dischen Fortschritt dar, denn früher konnte diese Reduktion nur unter drastischen Bedingungen (Kupferchromit-Katalysator), ohne Erhaltung allfälliger Doppelbindungen, durchgeführt werden.

*Dicarbonsäuren*⁵¹ liefern Diole (Ausnahme: 2-Desoxy- chinovasäure⁹⁸ ergab nur die Oxysäure); ebenfalls Diole, bzw. mehrwertige Alkohole, entstehen z. B. aus *Keto*-⁵¹ und *Oxysäuren*^{51, 88, 95b, 99}, während *Aminosäuren*^{51, 42, 58, 100} glatt zu Aminoalkoholen reduziert werden. Sterisch gehinderte Säuren^{58, 101, 102, 103}, z. B. Triphenylessig- säure^{51, 34, 102b}, erleiden gleichfalls Reduktion, wenn auch erst bei höherer Temperatur oder langer Reaktionszeit. Eine sehr schöne Anwendung des Lithiumaluminium- hydrids haben H. M. WÜEST und Mitarbeiter gezeigt¹⁰⁴: die Reduktion der Vitamin-A-Säure als freie Säure oder als Ester zum Vitamin A; schon N. A. MILAS und T. M. HARRINGTON hatten diese Reaktion ins Auge ge- faßt¹⁰⁵. Es wurde bei niedriger Temperatur gearbeitet und der Alkohol nahezu quantitativ ohne merkliche Hydrierung der Doppelbindungen erhalten. Diese prak- tisch wertvolle Reduktion, die auch bei der Vitamin-A- Synthese der «Rochestergruppe» angewendet wurde¹⁰⁶, ist von verschiedenen Seiten bestätigt worden^{68, 107}. Auch eine Carboxy-Vitamin-A-Säure wurde mit Lithium- aluminiumhydrid reduziert¹⁰⁸.

Ester

Ester können im allgemeinen noch leichter als die freien Säuren zum primären Alkohol reduziert wer- den^{50, 34}:

⁹⁵ ST. STÄLBERG-STENHAGEN und E. STENHAGEN, J. Biol. Chem. 173, 223 (1950); L. CROMBIE und ST. H. HARPER, J. Chem. Soc. 1950, 873; ST. GOLDSCHMIDT und W. L. C. VEER, Recu. Trav. Chim. Pays- Bas 67, 489 (1948).

⁹¹ R. T. ARNOLD, R. W. AMIDON und R. M. DODSON, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2871 (1950).

^{95 a)} M. STOLL und M. HINDER, Helv. Chim. Acta 33, 1251 (1950). – b) M. HINDER und M. STOLL, Helv. Chim. Acta 33, 1300 (1950).

⁹⁶ F. F. BLICKE und D. G. SHEETS, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2856 (1949); E. SHERMAN und E. D. AMSTUTZ, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2195 (1950).

⁸⁷ C. O. CUSS und L. H. JULES, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3878 (1950).

⁹⁸ H. DIENER, O. JEGGER und L. RUZICKA, Helv. Chim. Acta 33, 896 (1950).

⁹⁹ J. POLONSKY, C. R. Acad. Sci. 230, 485 (1950).

¹⁰⁰ H. R. SNYDER und F. J. PILGRIM, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3770 (1948).

¹⁰¹ H. H. ZEISS, CH. E. SLIMOWICZ und V. Z. PASTERNAK, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1981 (1948).

^{102 a)} R. H. BAKER, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3857 (1948). – b) R. H. BAKER, l. c., siehe Anmerkung 7.

¹⁰³ K. E. HAMLIN, A. W. WESTON, F. E. FISCHER und R. J. MICHAELS jun., J. Amer. Chem. Soc. 71, 2734 (1949).

¹⁰⁴ O. SCHWARZKOPF, H. J. CAHNMANN, A. D. LEWIS, J. SWIDINSKY und H. M. WÜEST, Helv. Chim. Acta 32, 443 (1949).

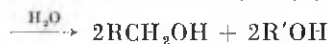
¹⁰⁵ N. A. MILAS und T. M. HARRINGTON, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2247 (1947).

¹⁰⁶ Distillation Products, Inc., Brit. Pat. 633 711.

^{107 a)} N. L. WENDLER, H. L. SLATES und M. TISHLER, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3267 (1949). – b) H. O. HUISMAN, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 69, 851 (1950). – c) Vgl. auch O. ISLER, Chimia 4, 103 (1950).

– d) S. H. HARPER und J. F. OUGHTON, Chem. & Ind. 1950, 574.

¹⁰⁸ V. PETROW und O. STEPHENSON, J. Chem. Soc. 1950, 1310.



Diese Methode wird sehr häufig angewendet und hat vielfach bei Reduktionen in kleinerem Maßstabe die früheren Verfahren verdrängt; sie zeichnet sich beson- ders durch gute Ausbeuten (keine Verseifungen) und – bei optisch aktiven Verbindungen – durch *Ausbleiben von sterischen Umlagerungen* (keine Razemisierung) aus. Dadurch konnten optisch reine Verbindungen erhalten und sterische Zuordnungen getroffen werden: P. KARRER und Mitarbeiter haben optisch aktive α -Aminocarbon- säureester zu optisch reinen 1,2-Aminoalkoholen redu- ziert^{100, 110, 111, 112, 113}; A. STOLL und Mitarbeiter konnten die Dihydro-lysergole (Reduktionsprodukte der Lyserg- säuren) den sterisch bekannten Dihydro-lysergsäuren zuordnen, da deren Ester bei der Reduktion mit Lithium- aluminiumhydrid sterisch einheitliche Reduktionspro- dukte lieferten¹¹⁴; A. LARDON und T. REICHSTEIN haben im Verlauf von Arbeiten über den sterischen Anschluß der Steroide an das FISCHER-FREUDENBERGSche System L-Methoxy-bernsteinsäureester zum entsprechenden L- Diol reduziert¹¹⁵; weitere derartige Beispiele wurden untersucht¹¹⁶. Auch bei den Esterreduktionen zeigt sich die Überlegenheit des Lithiumaluminiumhydrids, wenn es gilt, konjugierte Doppelbindungen oder den Cyclo- propanring zu erhalten^{110, 114, 117, 118, 119}. Spezielle Deri- vate kondensierter Ringsysteme⁵⁹ sind mit Lithiumalu- miniumhydrid gut zugänglich geworden, z. B. Phenanth- ren-9-¹⁴C¹²⁰ (über den mit ¹⁴C indizierten Fluoren- carbonsäureester) oder 9,10-Dihydrophenanthren¹²¹ (über ein Diphenat). Die Reduktion des Vitamin-A-Esters (Methyl- oder Äthyl-) wurde bereits bei den Säuren er- wähnt; ein isomerer Ester wurde mit Lithiumaluminium- hydrid in Vitamin A₃ übergeführt^{122a}; zum gleichen Typus gehören die ebenfalls erfolgreich reduzierten, so- genannten α -C₁₅-^{122b}, β -C₁₆-^{105, 100, 107a, d} und β -C₁₇-Ester⁶⁴

¹⁰⁸ P. KARRER und A. R. NAIK, Helv. Chim. Acta 31, 1617 (1948); P. KARRER, P. PORTMANN und M. SUTER, Helv. Chim. Acta 32, 1156 (1949).

¹¹⁰ P. KARRER und P. PORTMANN, Helv. Chim. Acta 31, 2088 (1948).

¹¹¹ P. KARRER und P. PORTMANN, Helv. Chim. Acta 32, 1034 (1949).

¹¹² P. KARRER, M. SUTER und P. WASER, Helv. Chim. Acta 32, 1936 (1949).

¹¹³ P. KARRER und G. AMAN, Helv. Chim. Acta 33, 302 (1950).

¹¹⁴ A. STOLL, A. HOFMANN und W. SCHLIENTZ, Helv. Chim. Acta 32, 1947 (1949).

¹¹⁵ A. LARDON und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 32, 2003 (1949).

¹¹⁶ W. v. E. DOERING und H. H. ZEISS, J. Amer. Chem. Soc. 72, 147 (1950).

¹¹⁷ C. J. MARTIN, A. I. SCHEPARTZ und B. F. DAUBERT, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2601 (1948).

^{118 a)} R. B. WAGNER und J. A. MOORE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4160 (1949). – b) Vgl. auch D. MACRATH et al., J. Chem. Soc. 1950, 2393.

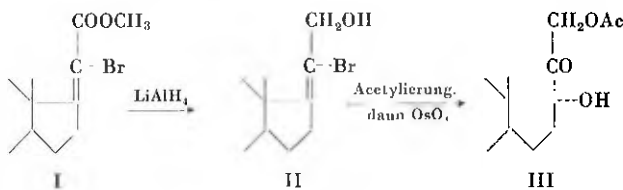
¹¹⁹ L. I. SMITH und S. MCKENZIE jun., J. Org. Chem. 15, 74 (1950); S. SIEGEL und C. G. BERGSTROM, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3815 (1950).

¹²⁰ C. J. COLLINS, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2418 (1948).

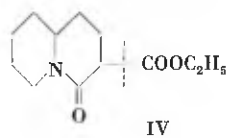
¹²¹ D. M. HALL, M. S. LESSLIE und E. E. TURNER, J. Chem. Soc. 1950, 711.

^{122 a)} Siehe A. W. JOHNSON, Annu. Rep. Chem. Soc. 46, 173 (1949). – b) P. KARRER, K. P. KARANTH und J. BENZ, Helv. Chim. Acta 32, 436 (1949).

der Vitamin-A-Synthesen. Wir finden zahlreiche weitere Esterreduktionen^{42, 39, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 120, 130, 131, 132}, u. a. bei einem Phenylserinester¹¹⁸ (im Rahmen einer Chloromycetin-Synthese), bei Terpenen^{99, 101, 133, 134, 135}, Steroiden^{95, 136} (z. B. beim Aufbau der Dioxyaceton-Seitenkette am Pregnangerüst¹¹⁸; vgl. Formeln I bis III) oder davon abgeleiteten Abbauprodukten¹³⁷.



Verbindungen, die den Pyridin-^{124, 138}, den Imidazol-^{112, 139}, den Pyrazol-¹⁴⁰ oder den (an N unsubstituierten) Indolkern^{89, 111, 114, 141, 142} enthalten, wurden ohne Kernhydrierung reduziert; andere Beispiele heterozyklischer Verbindungen sind anzutreffen^{58, 79, 143}. Im Keto-chinolidin-Derivat IV wurde die Abspaltung der Carbäthoxygruppe beobachtet¹²⁴ (während die Amidgruppe bei den milden Reaktionsbedingungen geschont wurde); diese Eliminierung trat auch mit Kupferchromit-Katalysator und Wasserstoff ein, welche bekanntlich bei substituierten Malonestern – eine ähnliche Kon-



¹²³ L. H. GOERING, ST. J. CRISTOL und K. DITTMER, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3314 (1948).

¹²⁴ V. BOEKELHEIDE und S. ROTHCHILD, J. Amer. Chem. Soc. 71, 879 (1949).

¹²⁵ R. H. WILEY, O. H. BORUM und L. L. BENNETT jun., J. Amer. Chem. Soc. 71, 2899 (1949).

¹²⁶ D. J. CRAM, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3863 (1949).

¹²⁷ C. F. H. ALLEN und J. R. BYERS jun., J. Amer. Chem. Soc. 71, 2683 (1949).

¹²⁸ C. O. GUSS, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3460 (1949).

¹²⁹ P. KARRER und P. BANERJEA, Helv. Chim. Acta 32, 1692 (1949).

¹³⁰ E. L. ANDERSON und F. G. HOLLIMAN, J. Chem. Soc. 1950, 1037.

¹³¹ W. L. GARBRECHT, J. H. HUNTER und J. B. WRIGHT, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1359 (1950).

¹³² C. G. OVERBERGER und C. W. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3618 (1949); S. R. FINN und J. W. G. MUSTY, Chem. & Ind. 1950, 677.

¹³³ O. DORST, O. JEGGER und L. RUZICKA, Helv. Chim. Acta 32, 46 (1949); A. CALIEZI und H. SCHINZ, Helv. Chim. Acta 32, 2556 (1949), 33, 1129 (1950).

¹³⁴ D. H. R. BARTON und C. J. W. BROOKS, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3314 (1950).

¹³⁵ M. M. BAIZER, M. KARNOWSKY und W. G. BYWATER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3800 (1950).

¹³⁶ R. CASANOVA und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 32, 647 (1949); H. HEUSSER, K. EICHENBERGER und PL. A. PLATTNER, Helv. Chim. Acta 33, 1088 (1950).

¹³⁷ P. WIELAND und K. MIESCHER, Helv. Chim. Acta 31, 1844 (1948).

¹³⁸ G. R. CLEMO, R. RAPER und W. S. SHORT, J. Chem. Soc. 1949, 663.

¹³⁹ R. G. JONES und K. McLAUGHLIN, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2444 (1949).

¹⁴⁰ R. G. JONES, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3994 (1949).

¹⁴¹ G. A. SWAN, J. Chem. Soc. 1949, 1720.

¹⁴² W. J. BREHM, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3541 (1949); W. I. TAYLOR, Helv. Chim. Acta 33, 164 (1950); V. BOEKELHEIDE und C. AINSWORTH, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2134 (1950).

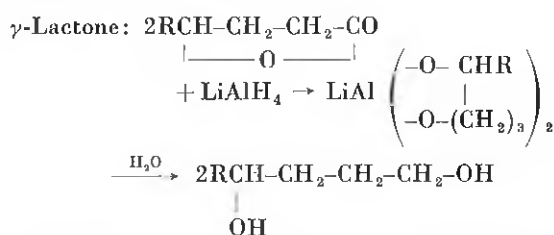
¹⁴³ A. J. EUSEBI, E. V. BROWN und L. R. CERECEDO, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2931 (1949).

figuration liegt hier vor – die gleiche Reaktion bewirken¹⁴⁴; die LiAlH_4 -Reduktion substituierter Malonester verläuft dagegen normal^{124, 145}. Bei Kohlenhydraten wurden z. B. methylierte Uronsäuren-Derivate in Aldosen verwandelt^{146b}.

Für selektive Hydrierungen von Estern gilt ebenfalls das bei den Carbonylverbindungen Gesagte. Mit Lithiumaluminiumhydrid gelang (nach anfänglichem Mißerfolg⁶¹) die selektive Reduktion im Falle eines primärtertären Diesters zum Oxyester¹⁴⁶ⁿ; ferner konnte vor allem H. FELKIN verschiedene N-haltige Gruppen (Amid-, Oxim-, aromatische Nitrogruppen) schonen, allerdings bei zum Teil mäßigen Ausbeuten^{147, 141, 148n}.

Lactone

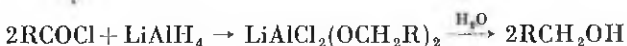
β -, γ - und δ -Lactone sind zu Diolen reduziert worden^{20, 34, 62, 95b, 99, 140, 150}:



Die Reduktion von Cumarin unter normalen Bedingungen ergab o-Oxyzimtalkohol¹²⁹; das infolge der vorhandenen Konjugationsart (vgl. unter «C-C-Doppelbindungen») erwartete o-Oxy-phenyl-propanol trat hier erst bei stundenlangem Kochen oder Anwendung höher siedender Lösungsmittel auf⁹⁴. Es konnten auch stereochemische Konfigurationen ermittelt werden^{151, 152b}.

Säurechloride

Die Chloride werden von allen Säurederivaten am leichtesten zu primären Alkoholen reduziert^{50, 161, 152a, 153, 154, 155}:



¹⁴⁴ Vgl. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Berlin 1944, p. 132.

¹⁴⁵ H. L. YALE, E. J. PRIDYL, W. BRAKER, J. BERNSTEIN und W. A. LOTT, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3716 (1950).

^{146a}) W. E. BACHMANN und A. S. DREIDING, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3222 (1949). – b) B. LYTHGOE und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. 1950, 1983.

¹⁴⁷ H. FELKIN, C. R. Acad. Sci. 230, 304 (1950).

^{148a}) G. CARRARA und G. WEITNAUER, Gazz. Chim. Ital. 79, 856 (1949). – b) Vgl. auch D. W. WOOLLEY, J. Biol. Chem. 185, 293 (1950).

¹⁴⁹ F. WEYGAND, K. G. KINKEL und D. TIETJEN, Chem. Ber. 83, 394 (1950).

¹⁵⁰ H. E. ZAUGG, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2998 (1950).

¹⁵¹ R. D. HAWORTH und L. WILSON, J. Chem. Soc. 1950, 71.

^{152a}) A. L. HENNE, R. M. ALM und M. SMOOK, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1968 (1948). – b) H. RAPOPORT und G. B. PAYNE, J. Org. Chem. 15, 1093 (1950).

¹⁵³ C. E. SROOG, C. M. CHIH, F. A. SHORT und H. M. WOODBURN, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1710 (1949).

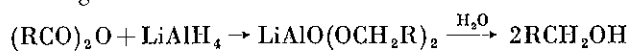
¹⁵⁴ A. L. HENNE, R. L. PELLEY und R. M. ALM, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3370 (1950).

¹⁵⁵ E. I. BENNETT und C. NIEMANN, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1806 (1950).

Triphenylacetylchlorid wird z. B. unter milden Bedingungen hydriert⁵¹. Das *Dichlorid* der oben erwähnten 2-Desoxychinovasäure wurde (in Dioxan) in das Diol übergeführt⁹⁸.

Säureanhydride

Anhydride ergeben ebenfalls primäre Alkohole in meist guten Ausbeuten^{50, 94, 130}:

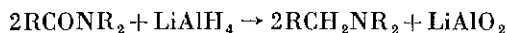


Durch Zugabe des Hydrids in berechneter Menge gelingt auch die partielle Reduktion von Säureanhydriden zu Lactonen mit Lithiumaluminiumhydrid⁹⁸; das gleiche tritt bei sterischer Hinderung unter gewöhnlichen Bedingungen ein¹⁴⁹.

Kohlendioxyd wurde (in «Diäthylcarbitol» oder besser Tetrahydrofurfuroxy-tetrahydropyran) mit Lithiumaluminiumhydrid im Überschuß zu Methanol reduziert (90% Ausbeute), andererseits gelang es auch, den intermediär gebildeten Formaldehyd zu fassen^{94, 156, 157}; die gleiche Reaktion wurde mit radioaktivem Kohlendioxyd (¹⁴C) durchgeführt¹⁵⁷.

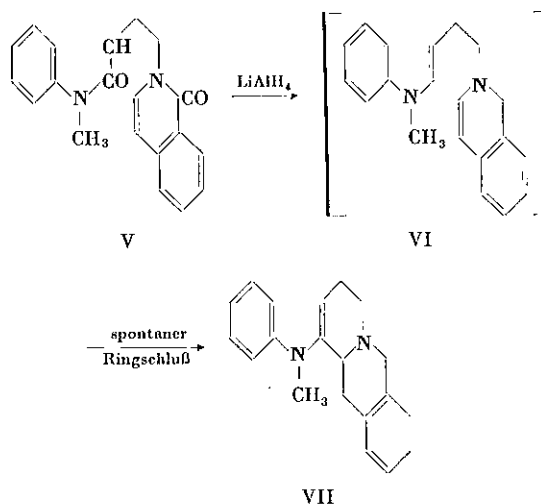
Säureamide (inkl. zyklische Amide)

Säureamide können glatt zu den entsprechenden Aminen reduziert werden, wie besonders von A. UFFER und E. SCHLITTLER^{158, 159} gezeigt worden ist:

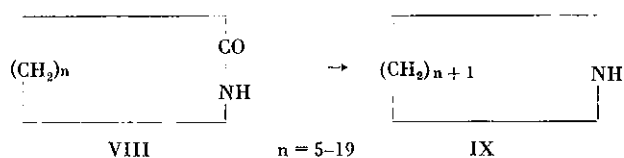


Bei dieser Reaktion^{29, 34, 37, 160} muß teilweise länger oder höher erhitzt werden. Auch sterisch gehinderte Amide wurden reduziert^{31, 161, 162}. Früher konnte diese Amid-Reduktion nur unter drastischen Bedingungen (Kupferchromit-Katalysator) oder in anderen unbefriedigenden Verfahren durchgeführt werden. N-Acylierung und nachfolgende LiAlH₄-Reduktion stellt eine neue N-Alkylierungsmethode dar^{37, 125, 158, 162}, so kann z. B. auf dem Wege über die *N-Formylverbindung* «methylert» werden^{163, 34, 42, 162, 164a}. *Imide* werden in gleicher Weise reduziert^{158, 34, 79, 125, 131}. Ferner hat diese Methode naturgemäß bei der Reduktion *lactamartiger Gruppen*^{110, 79, 164b} verschiedenlich, vor allem in der Alkaloidchemie, Anwendung gefunden^{165, 166}, z. B. bei der Synthese des L-

Sparteins¹³⁸; die Oxindolverbindung V (vgl. Formeln V bis VII) erfährt nach der Reduktion zu VI (in Äther + Dioxan bei Zimmertemperatur) einen spontanen Ringschluß (zu VII), welcher Bedeutung besitzt für den Aufbau des Yohimbin-Ringsystems (P. L. JULIAN und Mitarbeiter¹⁶⁷).



*Oxindolverbindungen*¹⁶⁷ konnten nur dann reduziert werden, wenn Substitution an N vorlag; als Endprodukt wurden (wie mit den bisher bekannten H-nascens-Reagenzien) vor allem die bevorzugten Indolverbindungen erhalten. Etwas andere Verhältnisse liegen bei an C-3 disubstituierten Oxindolen¹⁶⁸ und bei Dioxindolen^{167a} vor. – N-substituierte *Isochinolon*-^{141, 167b, 169a} und *Phenanthridonkerne*¹⁷⁰ wurden erwartungsgemäß in o-Dihydro-isochinoline (vgl. Formeln V–VI) bzw. in o-Dihydrophenanthridine übergeführt, N-unsubstituierte *Dihydrocarbostyryl*- und *Naphtostyryl*-⁴⁰ in Tetrahydrochinolin- bzw. Benz(cd)indolin-Verbindungen. Hauptsächlich L. RUZICKA und Mitarbeiter konnten, unter Verbesserung früherer Methoden, Polymethylen-imine (IX) aus *Cyclanon-isoximen* (VIII) mit Lithiumaluminiumhydrid herstellen^{171, 172a}.



Unter schonenden Bedingungen können z. B. *Hydantoine*

¹⁵⁶ R. F. NYSTROM, W. H. YANKO und W. G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 70, 441 (1948).

¹⁵⁷ J. D. COX und R. J. WARNE, Nature 165, 563 (1950).

¹⁵⁸ A. UFFER und E. SCHLITTLER, Helv. Chim. Acta 31, 1397 (1948).

¹⁵⁹ A. LINDENMANN, Helv. Chim. Acta 32, 69 (1949).

¹⁶⁰ D. E. WOLF, W. H. JONES, J. VALIANT und K. FOLKERS, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2820 (1950).

¹⁶¹ D. S. TARBELL und P. NOBLE jun., J. Amer. Chem. Soc. 72, 2657 (1950).

¹⁶² H. DAHN und U. SOLMS, unveröffentlichte Versuche.

¹⁶³ J. EHRLICH, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2286 (1948).

¹⁶⁴ a) K. E. HAMLIN und A. W. WESTON, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2210 (1949). – b) D. GINSBURG, J. Org. Chem. 15, 1003 (1950).

¹⁶⁵ P. KARRER, C. H. EUGSTER und P. WASER, Helv. Chim. Acta 32, 2381 (1949); M. GATES, R. B. WOODWARD, W. F. NEWHALL und R. KÜNZLI, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1141 (1950).

¹⁶⁶ C. W. KENNER und M. A. MURRAY, J. Chem. Soc. 1950, 406.

¹⁶⁷ a) P. L. JULIAN und H. C. PRINTY, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3206 (1949). – b) P. L. JULIAN und A. MAGNANI, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3207 (1949).

¹⁶⁸ M. KATES und L. MARION, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2308 (1950).

¹⁶⁹ a) O. E. EDWARDS und L. MARION, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1694 (1949). – b) L. H. SCHWARTZMAN, J. Org. Chem. 15, 517 (1950).

¹⁷⁰ P. KARRER, L. SZABO, H. KRISHNA und R. SCHWYZER, Helv. Chim. Acta 33, 294 (1950).

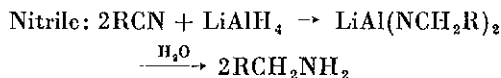
¹⁷¹ L. RUZICKA, M. KOBELT, O. HÄFLIGER und V. PRELOG, Helv. Chim. Acta 32, 544 (1949).

¹⁷² a) G. R. CLEMO, R. RAPER und H. J. VIPOND, J. Chem. Soc. 1949, 2095. – b) I. J. WILK und W. J. CLOSE, J. Org. Chem. 15, 1020 (1950).

in Imidazolone^{172b}, ferner (vor allem tertiäre) Amide in Aldehyde übergeführt werden (L. FRIEDMAN^{173a}).

Nitrile

Nitrile werden im allgemeinen bei Zimmertemperatur zu den primären Aminen, Dinitrile zu den Diaminen und Cyanhydrine zu den 1,2-Oxyaminen reduziert^{29, 42, 174, 175}:



Dieses Verfahren liefert gute Ausbeuten und vor allem einheitlich primäre Amine; sekundäre und tertiäre Amine, die bei der katalytischen Hydrierung vorkommen, treten nicht als Nebenprodukte auf. So erhält diese Methode praktische Brauchbarkeit für die Herstellung z. B. von pharmakologisch interessanten Aminen^{140, 176}. Triphenylacetonitril wird erst bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit angegriffen^{29, 34}, jedoch ist die sterische Hinderung viel weniger störend als bei entsprechenden GRIGNARDSchen Reaktionen³¹. Doppelbindungen in Konjugation zur Nitrilgruppe werden erwartungsgemäß nicht hydriert¹⁷⁷. *Dinitrile* und *Cyanhydrine* lieferten keine guten Ausbeuten, da die häufig sehr unlöslichen Komplexverbindungen den Fortgang der Reaktion hemmen. Es empfiehlt sich dann, einen Überschuss an Hydrid oder höher siedende Lösungsmittel zu verwenden; bei Cyanhydrinen sind auch gute Resultate erzielt worden, wenn die Hydroxylgruppe durch Acetylierung geschützt wurde^{37, 38}.

Unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln gelingt mit Lithiumaluminiumhydrid die Überführung von Nitrilen in Aldehyde^{154, 173b} (partielle Reduktion und anschließende Verseifung); diese Reaktion erinnert an die STEPHEN-Methode und ist u. a. von L. FRIEDMAN durchgeführt worden.

Oxime

Die Reduktion von Oximen erfordert etwas längere Reaktionszeit oder höhere Temperatur und führt zu den primären Aminen, ebenfalls ohne Nebenprodukte^{34, 178, 147}.

Quartäre Ammoniumsalze

Quartäre zyklische Ammoniumsalze werden mit Lithiumaluminiumhydrid, in den meisten Fällen bei Zimmertemperatur, zu den o-Dihydrobasen reduziert, wie von P. KARRER und Mitarbeitern gezeigt worden ist^{173, 180, 170};

^{173a}) L. FRIEDMAN, Abstr. 116. Meeting Amer. Chem. Soc., Atlantic City (N. Y.) 1949, p. 5M, siehe A. W. JOHNSON, Annu. Rep. Chem. Soc. 46, 140 (1949). – b) L. FRIEDMAN, l. c., siehe A. L. HENNE, R. L. PELLEY und R. M. ALM, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3370 (1950).

¹⁷⁴) B. F. CROWE und F. F. NORD, J. Org. Chem. 15, 81 (1950).

¹⁷⁵) L. H. AMUNDSEN und L. S. NELSON, Abstr. 118. Meeting Amer. Chem. Soc., Chicago 1950.

¹⁷⁶) R. G. JONES, J. Amer. Chem. Soc. 71, 383 (1949).

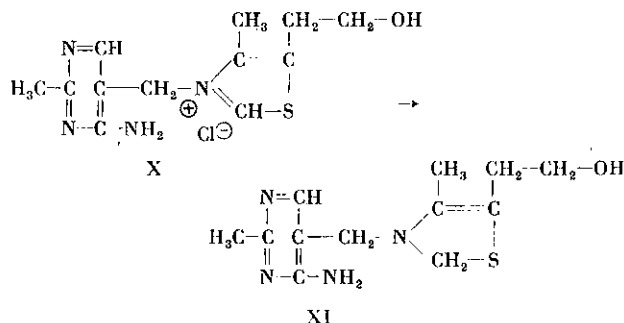
¹⁷⁷) R. C. ELDERFIELD, B. M. PITT und I. WEMPEN, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1334 (1950).

¹⁷⁸) E. LARSSON, Svensk Kem. Tidskr. 61, 242 (1949).

¹⁷⁹) H. SCHMID und P. KARRER, Helv. Chim. Acta 32, 960 (1949).

¹⁸⁰) P. KARRER und O. RÜTTNER, Helv. Chim. Acta 33, 291 (1950); P. KARRER und H. KRISHNA, Helv. Chim. Acta 33, 555 (1950).

mit GRIGNARDSchen Verbindungen sind ähnliche Reaktionen bekannt. Das neue Verfahren ist u. a. bei einigen schwer reduzierbaren Salzen und bei der Herstellung einiger sehr empfindlicher Dihydrobasen den früheren Reduktionsmethoden überlegen. So wurde z. B. Vitamin B₁ (Thiamin) in Tetrahydrofuran in das (biologisch kaum wirksame) o-Dihydro-thiamin übergeführt (vgl. Formeln X–XI).



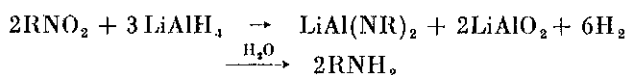
Es sind zumeist Halogenide oder Sulfate reduziert worden. Die Aufarbeitung der oft empfindlichen Reduktionsprodukte erfolgt unter Ausschluß von Säuren.

Erwähnt sei auch die im Prinzip ähnlich verlaufende Reduktion des Strychninmethosulfats mit Lithiumaluminiumhydrid zum Strychnidin¹⁶⁶ unter Methanahspaltung (und gleichzeitiger Lactam-Hydrierung).

Die Reaktion mit quartären Ammoniumsalzen dürfte so verlaufen, daß das Hydridanion zunächst an die Stelle des Halogenids tritt; durch Umlagerung der (mit dem entstandenen unbeständigen Ammoniumhydrid mesomeren) «Ylid»-Form gelangt der Wasserstoff (als Proton) zum benachbarten nukleophilen C-Atom¹⁷⁹.

Nitroverbindungen

Aliphatische Nitroverbindungen geben bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid primäre Amine^{29, 34}:



Die niederen aliphatischen Nitroverbindungen können heftig reagieren, Nitromethan sogar, bei nicht genügender Verdünnung, explosiv. Die LiAlH₄-Methode eignet sich gut zur Reduktion von β-Nitrostyrolen oder deren Thiophen-Analogen zu den entsprechenden β-Phenyläthylaminen bzw. β-(2-Thienyl)-äthylaminen, z. B. bei der Synthese von Mezcalin oder ähnlichen Verbindungen^{181, 20, 184, 182} (der hier vorliegende Konjugationstypus bewirkt unter gewöhnlichen Bedingungen Hydrierung der C–C-Doppelbindung).

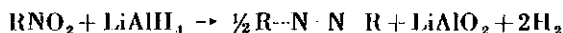
Wenn man dagegen z. B. β-Nitrostyrol unter schonenden Bedingungen selektiv reduziert, so kann man

^{181a}) M. ERNE und F. RAMIREZ, Helv. Chim. Acta 33, 912 (1950). – b) F. A. RAMIREZ und A. BURGER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2781 (1950).

¹⁸²) R. T. GILSDORF und F. F. NORD, J. Org. Chem. 15, 807 (1950).

(über β -Aminostyrol bzw. Phenylacetaldehyd) bei saurer Hydrolyse zum Phenyl-acetaldehyd gelangen; da die Nitroolefine gut zugänglich sind, wird diese Methode für die Herstellung höherer Carbonylverbindungen empfohlen (R. T. GILSDORF und F. F. NORD¹⁸³).

Aromatische Nitrokörper werden zu den Azoverbindungen reduziert; letztere konnten (unter normalen Bedingungen) nicht weiter hydriert werden^{20, 34}:



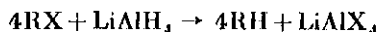
Die Reduktionen wurden meist bei Zimmertemperatur ausgeführt, verlaufen jedoch relativ träge. Aromatische Nitroverbindungen zeigen mit $LiAlH_4$ -Lösung spontan eine Färbung, was als Test auf derartige Nitrogruppen angewandt werden kann²⁰.

Azoxyverbindungen und Azomethine

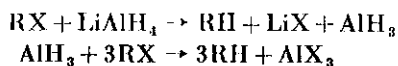
Azoxyverbindungen werden ebenfalls zu Azoverbindungen^{20, 34}, SCHIFFSche Basen zu sekundären Aminen reduziert²⁰.

Halogenverbindungen

Die reduktive Eliminierung von organisch gebundenem Halogen kann mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt werden^{20, 33, 35} (vgl. die analoge Umsetzung mit GRIGNARDSchen Verbindungen):

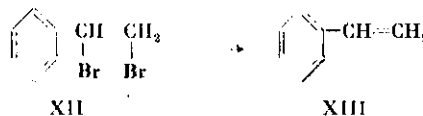


Da es sich um eine träge Reaktion handelt, muß teilweise höhere Temperatur oder längere Reaktionszeit angewandt werden. Man nimmt an, daß diese Reduktion in mindestens zwei Stufen vor sich geht, wovon die erste viel rascher verläuft:



Bekanntlich bildet AlH_3 in Äther mit LiH glatt $LiAlH_4$; das macht man sich zunutze, indem man mit Lithiumhydrid reduziert und nur wenig Lithiumaluminiumhydrid als H-Überträger bzw. Katalysator zugebt; die Reaktion geht dann rascher und vollständiger³³. Die Halogenentfernung verläuft zunehmend schwieriger in der Reihenfolge: $J-Br-Cl-F$. Cl und F werden unter milden Bedingungen überhaupt nicht angegriffen^{152a, 153, 154, 155, 184}; darauf beruht eine Methode zur Herstellung chlorierter Alkohole durch $LiAlH_4$ -Reduktion chlorierter Säurederivate¹⁵³. Primäre Halide werden leichter als sekundäre, diese wiederum besser als tertiäre reduziert; letztere zeigen unter verschärften Bedingungen teilweise Olefinbildung. Alizyklische^{33, 185} und aromatische Halide^{33, 35, 181a} zeichnen sich durch träge Reaktionen aus,

ebenfalls Halogene an einer Doppelbindung^{35, 118a, 186} (vgl. Formeln I–II); die Allylstellung ist dagegen aktiviert^{20, 33, 35, 186}. Die an der Methylengruppe bromierten Diphenylmethan und Fluoren ergaben in erheblicher Menge die entsprechenden Tetraaryläthane als Nebenprodukte³⁵. 1,2-Dihalogenide liefern teilweise Olefine^{33, 35}; 1,2-Dijodide führen in der Hauptsache zu Olefinen, 1,2-Dibromide ebenfalls in solchen Fällen, in denen ein konjugiertes Olefin entstehen kann (vgl. Formeln XII bis XIII).

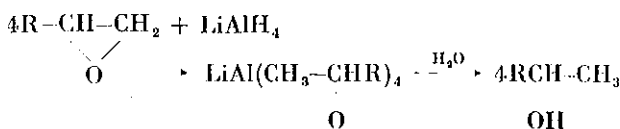


Höher halogenierte Methane z. B. sind zu Methan reduziert worden¹⁸⁷. Mit zunehmender Halogenierung des Ausgangsproduktes sank die Ausbeute an Methan.

Es dürfte sich bei der Reduktion der Halogenide um eine nukleophile «Verdrängungsreaktion» handeln; solche Substitutionen sind Reaktionen zweiter Ordnung mit Konfigurationsumkehr (S_N2)³⁵. Es ist aus praktischen Gründen nicht einfach, diese Umkehr zu demonstrieren; bisher konnte lediglich gezeigt werden, daß die Reduktion eines optisch aktiven sekundären Halids mit Lithiumaluminiumdeuterid + Lithiumdeuterid zu einem optisch aktiven Produkt führt¹⁸⁸ (dessen Konfiguration nicht bekannt ist).

Epoxyde

Die reduktive Aufspaltung von Epoxyden kann leicht durchgeführt werden^{20, 35}:



Primär-sekundäre Epoxyde ergeben (in Abweichung von den Resultaten mit katalytisch erregtem Wasserstoff) nahezu einheitlich sekundäre Alkohole^{20, 35, 189, 190}.

Die Anwendung von Lithiumaluminiumhydrid bei Zucker-Epoxyden (D. A. PRINS) erwies sich in bestimmten Fällen als interessant. So konnten 2,3-Epoxyde von D-Allose-¹⁹¹ und D-Gulose-Derivaten¹⁹² direkt in die 2-Desoxyzucker übergeführt werden; der frühere Weg verlief über das Methylthioderivat. Der Benzalrest bleibt bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten.

¹⁸⁶ L. F. HATCH und R. H. PERRY jun., J. Amer. Chem. Soc. 71, 3262 (1949).

¹⁸⁷ V. H. DIBELER, J. Res. Nat. Bur. Stand. 44, 363 (1950).

¹⁸⁸ E. L. ELIEL, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3970 (1949).

¹⁸⁹ M. S. NEWMAN, G. UNDERWOOD und M. RENOLL, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3362 (1949).

¹⁹⁰ I. SALAMON, Helv. Chim. Acta 32, 1306 (1949).

¹⁹¹ D. A. PRINS, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3955 (1948).

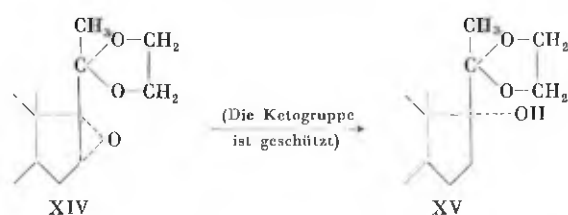
¹⁹² H. HAUENSTEIN und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 32, 22 (1949).

¹⁸³ R. T. GILSDORF und F. F. NORD, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4327 (1950).

¹⁸⁴ M. S. NEWMAN, M. W. RENOLL und I. AUERBACH, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1023 (1948).

¹⁸⁵ E. R. ALEXANDER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3796 (1950).

Auf dem Gebiete der *Steroidepoxyde* ergab Lithiumaluminiumhydrid ebenfalls neue Möglichkeiten (PL. A. PLATTNER, H. HEUSSER und Mitarbeiter; P. L. JULIAN und Mitarbeiter u. a.). Früher nicht oder schwer aufspaltbare Epoxyde konnten meist geöffnet werden (nicht angegriffen wurde das Epoxyd des 3-Methyl-A-nor-cholesten-(3:5)^{103d}); man erhielt in den meisten Fällen einheitliche Endprodukte und bessere Ausbeuten. Die Art der Ringöffnung war in einigen Fällen anders als mit katalytisch erregtem Wasserstoff. Die Tendenz des Lithiumaluminiumhydrids geht dahin, bei sekundär-tertiären Epoxyden am sekundären C-Atom zu öffnen und somit tertiäre Carbinole zu liefern^{66, 71b, 84, 193a, c} (bei katalytischer Hydrierung erfolgt häufig Spaltung am tertiären C-Atom oder aber uneinheitliche Ringöffnung). So konnten z. B., ausgehend von 16 α , 17 α -Oxido-Verbindungen, 17 α -Oxy-(Cortico-)Steroide auf neuem Wege gewonnen werden: REICHSTEINS Substanzen O und J^{66, 84a}; 17-Oxy-progesteron^{84b}, vgl. Formeln XIV–XV.



Disekundäre Steroidepoxyde, welche seltener anzutreffen sind, zeigen bei der Hydrierung mit LiAlH_4 im allgemeinen gleiche Resultate wie bei der katalytischen Reduktion^{103b}. Die gelegentlich bei energischer katalytischer Hydrierung vorkommende vollständige Eliminierung des Oxido-Sauerstoffs wurde bei LiAlH_4 -Reduktionen nicht beobachtet.

Daß der Mechanismus der Epoxydaufspaltung eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit Konfigurationsumkehr am angegriffenen C-Atom darstellt, konnte an verschiedenen Tatsachen gezeigt werden³⁵; so wurde die Umkehr nachgewiesen bei der Hydrierung eines ditertiären bicyklischen Epoxyds zum sterisch bekannten tertiären Alkohol.

Äther, Ozonide, Alkohole

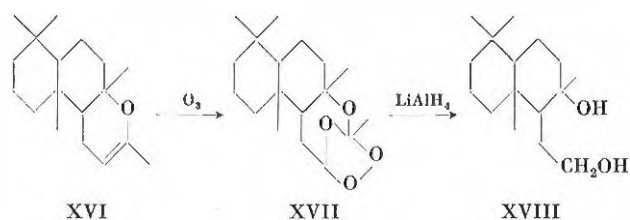
Ätherspaltungen finden mit dem (naszierenden Wasserstoff liefernden) Lithiumaluminiumhydrid im allgemeinen nicht statt. Es wurde gezeigt, daß Benzal-^{101, 102}, Benzyl-^{97, 128, 194}, Trityl-¹⁹⁴ und Allyläther^{194, 177} geschont werden; doch haben P. KARRER und O. RÜTTNER durch Zusatz von Kobalt(II)-chlorid bei Benzyl- und Allyl-

^{103a} PL. A. PLATTNER, H. HEUSSER und A. B. KULKARNI, Helv. Chim. Acta 31, 1885 (1948). – b) A. FÜRST und PL. A. PLATTNER, Helv. Chim. Acta 32, 275 (1949). – c) PL. A. PLATTNER, H. HEUSSER und M. FEURER, Helv. Chim. Acta 32, 587 (1949); PL. A. PLATTNER, H. HEUSSER und A. B. KULKARNI, Helv. Chim. Acta 32, 1070 (1949). – d) H. SCHMID und K. KÄGI, Helv. Chim. Acta 33, 1582 (1950).

¹⁰¹ P. KARRER und D. K. PATEL, Helv. Chim. Acta 33, 802 (1950), siehe Anmerkung 2.

phenyläthern nach stundenlangem Sieden in geringem Maße Spaltungen herbeiführen können¹⁰⁵. Wie bereits erwähnt, werden auch Enoläther (und Thienoläther) nicht angegriffen^{85, 70a, 196, 69}; doch sind in vereinzelt Fällen⁸⁷, z. B. bei Enoläthern zyklischer 1,3-Diketone⁸⁸, unvollständige Spaltungen beobachtet worden. Ebenfalls zeigten einige O-haltige Heteroringe Ringöffnungen in Fällen von Allylkonfiguration oder Belastung eines der Bindeatome mit Stickstoff^{196, 37, 197}; GRIGNARDSche Verbindungen lieferten z. T. ähnliche Resultate.

In der Terpenechemie ist von M. HINDER und M. STOLL das *Ozonid* einer Oxidoverbindung hauptsächlich zum Diol reduziert worden^{95b} (vgl. Formeln XVI–XVIII).



Katalytisch erregter (und auch naszierender) Wasserstoff reduzieren bekanntlich aktivierte *Hydroxylgruppen*; auch durch Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid (B. WITKOP und J. B. PATRICK; L. H. CONOVER und D. S. TARBELL u. a.) können solche Gruppen, z. B. im Typus des Benzylalkohols, unter schärferen Bedingungen (Hydrid im Überschuß, eventuell höhere Temperaturen, teilweise sehr lange Reaktionszeiten) mit mäßigen Ausbeuten entfernt werden^{167a, 108, 80, 60b}; es scheint, daß dabei der Kern in *o*- oder *p*-Stellung substituiert sein muß^{39a} (Amino-, Methoxylgruppe oder dergleichen); demgemäß ist ein Mechanismus vorgeschlagen worden, welcher über die chinoide Form verläuft, wobei der Substituent als Elektronendonator wirkt. (Bei katalytischer Hydrierung, welche anderer Natur ist, bewirkt die Kernsubstitution bei derartigen Verbindungen eine Stabilisierung gegenüber Spaltungen).

Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß eine Abspaltung des Benzyl-^{130, 140, 162, 164a, 176}, Benzhydryl-¹⁰², α - oder β -Menaphthylrestes¹⁰² bei *tertiären Aminen* nicht beobachtet worden ist.

Organische Schwefelverbindungen

Die Reaktionen verschiedener organischer Schwefelverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid (H. SCHMID und P. KARRER; J. STRATING und H. J. BACKER u. a.) verlaufen in vielen Fällen ebenso wie mit den früheren H-nascens-Methoden. *Mercaptane* und *Thiophenole* werden offenbar nicht «entschwefelt». *Thioäther* (Sulfide)

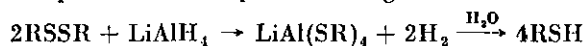
¹⁰⁵ P. KARRER und O. RÜTTNER, Helv. Chim. Acta 33, 812 (1950).

¹⁰⁶ H. SCHMID und P. KARRER, Helv. Chim. Acta 33, 863 (1950).

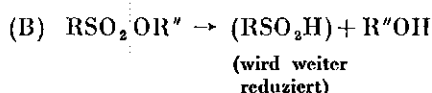
¹⁰⁷ B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2311 (1950); siehe auch C. C. J. CULVENOR, L. J. GOLDSWORTHY, K. S. KIRBY und R. ROBINSON, J. Chem. Soc. 1950, 1485.

¹⁰⁸ B. WITKOP und J. B. PATRICK, Experientia 6, 183 (1950).

sind ebenfalls nicht reduziert worden^{69, 113, 145, 199}. Aliphatische und aromatische *Disulfide* werden glatt in Mercaptane bzw. Thiophenole zerlegt^{199, 200, 201}:



Diese Reaktion verläuft in einigen Minuten quantitativ. Nur bei sterisch gehinderten oder höheren Disulfiden muß länger gekocht oder ein höher siedendes Lösungsmittel (z. B. Tetrahydrofuran) benutzt werden. Da diese Reaktion meist quantitativ geleitet werden kann, ist sie zur quantitativen Bestimmung von Disulfiden vorgeschlagen worden²⁰⁰ (Messung des entwickelten Wasserstoffs). Der Mechanismus ist nicht untersucht worden, es kann sich gemäß dem Verlauf der Spaltung nicht um eine nukleophile Substitution handeln. Daß die S-S-Bindung von Lithiumaluminiumhydrid nicht spontan gespalten wird, sondern eine gewisse Stabilität besitzt, ersieht man daraus, daß bei kurzer Reaktionszeit als Endprodukt der Reduktion verschiedener Schwefelverbindungen Disulfide gefaßt wurden (siehe weiter unten). *Trisulfide* (RSSSR) geben ebenfalls Mercaptane (und Schwefelwasserstoff)²⁰⁰, *Sulfoxyde* (RSOR) reagieren in Äther nicht¹⁹⁹. Von *Sulfonen* (RSO₂R)^{199, 202, 203} konnten bisher nur 5gliedrige Ringsulfone unter milden Bedingungen und deren offenkettige und 6gliedrige Ring-Analogen bei höherer Temperatur zu Sulfiden reduziert werden²⁰³. *α-Disulfone* (RSO₂SO₂R) ergaben Disulfide¹⁹⁹. Im Gegensatz zu den freien *Sulfonsäuren* werden deren *Ester* im allgemeinen glatt reduziert, wobei zwei Spaltungen auftreten können^{204, 199, 185}:



R = aliphatischer oder aromatischer Rest

R' = aliphatischer oder alizyklischer Rest

R'' = aromatischer Rest

Sulfoester von Alkoholen werden also zu Sulfosäure und Kohlenwasserstoff, diejenigen von Phenolen zu Sulfinsäure und Phenol gespalten. Ester sekundärer Alkohole und Arylester benötigen bei dieser Spaltung etwas längeres Sieden. Es gelang z. B., gemäß Gleichung (A) l-Menthol in p-Menthan überzuführen, Cholesterin in Cholesten (neben i-Cholesten, infolge Mesomerie des Cholesteryl-Kations¹⁹⁶); bei der Bereitung von Desoxyzuckern auf diesem Wege²⁰⁴ sind bisher zwei Ausnahmen

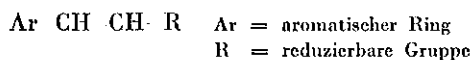
beobachtet worden: Diaceton-3-p-tosyl-D-glucose-(1,4) und β-Diaceton-1-p-tosyl-D-fructose-(2,6) wurden nach (B) gespalten, wobei auch sterische Momente eine Rolle spielen dürften¹⁶⁶.

Diese Esterspaltungen verlaufen analog den bekannten Reaktionen von Tosylestern mit GRIGNARDSchen Verbindungen, ja mit den meisten nukleophilen Reagenzien überhaupt; es handelt sich offensichtlich um eine nukleophile Substitution durch komplexe Hydrid-Anionen (G. W. KENNER und M. A. MURRAY¹⁶⁶); letztere Autoren haben auch gezeigt, daß bei RANEY-Nickel-Hydrogenolyse die umgekehrte Spaltung erfolgt²⁰⁵, so daß sich Lithiumaluminiumhydrid und RANEY-Nickel ergänzen.

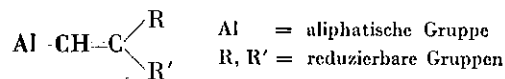
Sulfonsäurechloride werden, im allgemeinen etwas leichter als die Ester, zu Mercaptanen bzw. Thiophenolen reduziert^{199, 202}. *Sulfonamide* zeigten keine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid^{199, 202}. Aus *Thiosulfonsäureestern* (RSO₂SR), *Sulfinsäuren* (RSO₂H), *Sulfinsäurechloriden* (RSOCl) und *Sulfensäurechloriden* (RSCl) wurden vor allem Disulfide erhalten¹⁹⁹, welche in einer Sekundärreaktion entstanden sein mußten. *Rhodanide* (RSCN) führten hingegen zu Mercaptanen bzw. Thiophenolen¹⁹⁹; so konnte das S-Analogon des Provitamins D₃ über das 7-Dehydro-cholesteryl-rhodanid hergestellt werden²⁰¹. *Thioester* (RCOSR) werden zu Alkoholen reduziert¹⁸⁴.

C-C-Doppel- und Dreifachbindungen

Wie bereits mehrfach betont, wird die normale olefinische (oder aromatische) *Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung* (auch in Konjugation) durch Lithiumaluminiumhydrid nicht angegriffen. Eine Ausnahme macht der folgende Konjugationstypus (besonders von F. A. HOCHSTEIN und W. G. BROWN untersucht²⁰⁶), der bereits unter gewöhnlichen Bedingungen auch an der Doppelbindung hydriert wird^{50, 51, 206, 182}:



Noch wenig untersucht ist ein weiterer Konjugationstypus (A. DORNOW und Mitarbeiter⁴²), dessen Doppelbindung ebenfalls reduziert wird:



So werden Zimtaldehyd²⁹, Zimtsäure^{51, 34} und Cumarensäureester¹²⁹ zu Hydrozimtalkohol bzw. o-Oxy-hydrozimtalkohol reduziert, β-Nitrostyrol^{181, 29, 101} und ω-Nitro-2-vinyl-thiophen¹⁸² zu β-Phenyl- bzw. β-(2-Thienyl)-äthylamin, Isoamyliden-α-cyanessigsäure⁴² zu 3-Amino-2-isoamyl-propanol usw. Es ist dies meist keine heftig verlaufende Reaktion³⁴; besonders beim Cumarin

²⁰⁵ G. W. KENNER und M. A. MURRAY, J. Chem. Soc. 1949, S 178.

²⁰⁶ F. A. HOCHSTEIN und W. G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3484 (1948).

¹⁹⁹ J. STRATING und H. J. BACKER, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 69, 638 (1950).

²⁰⁰ R. C. ARNOLD, A. P. LIEN und R. M. ALM, J. Amer. Chem. Soc. 72, 731 (1950).

²⁰¹ J. STRATING und H. J. BACKER, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 69, 909 (1950).

²⁰² C. S. MARVEL und P. D. CAESAR, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1033 (1950).

²⁰³ F. G. BORDWELL und W. H. MCKELLIN, Abstr. 118, Meeting Amer. Chem. Soc., Chicago 1950, siehe Chem. Eng. News 28, 3328 (1950).

²⁰⁴ H. SCHMID und P. KARRER, Helv. Chim. Acta 32, 1371 (1949).

wird die Doppelbindung erst unter verschärften Bedingungen hydriert^{120, 34}. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen, wobei die zunächst erfolgende Hydrierung der reduzierbaren Gruppe die raschere ist. Bei Vereinigung der Komponenten in umgekehrter Reihenfolge, tiefer Temperatur, kurzer Reaktionszeit und berechneten Hydridzusatz kann praktisch in jedem Falle die Doppelbindung geschont werden^{206, 127, 163}; (Verbindungen vom

Typus $\text{Ar}-\text{CH}=\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}$ wurden auch bei 0° an der Dop-

pelbindung hydriert¹², doch ist die Schonung dieser Doppelbindung bisher nicht näher untersucht worden). Auch stark ungesättigte Verbindungen (Vitamin-A-Verbindungen, Carotinoid-Abkömmlinge) werden bei Beachtung der Vorsichtsmaßregeln ohne Angriff von Doppelbindungen reduziert. Andererseits sind, oft in geringem Maße oder bei verschärften Bedingungen, Doppelbindungen hydriert worden, welche nicht den erwähnten Typen angehören: Zimtalkohol²⁰⁶ wird noch bei gewöhnlichen Bedingungen reduziert (Styrol^{206, 126, 35}, Anethol³⁴ und Stilben³⁵ dagegen nicht), Allylalkohol^{206, 31} bei erhöhter Temperatur in schlechter Ausbeute. Ein Derivat der Crotonsäure wurde bei stundenlangem Kochen an der C-C-Doppelbindung hydriert¹⁵⁸; mit Borhydriden wurden analoge Vorgänge festgestellt, bei höherer Reaktionstemperatur¹¹ oder in geringem Ausmaße¹⁵.

Wie auch aus dem oben Gesagten hervorgeht, kann es sich hier nicht um eine 1,4-Addition handeln; Genaues läßt sich noch nicht sagen. Die Komplexverbindung, welche Lithiumaluminiumhydrid mit Zimtalkohol bildet, ist untersucht und ein metallorganischer Komplex zyklischer Struktur (mit C-Al-Bindungen) vorgeschlagen worden²⁰⁶.

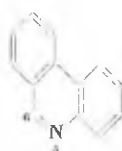
Im Cyclohexenylbutinol wurde die (zur Doppelbindung konjugierte) Acetylenbindung (in Äther) partiell zur Doppelbindung hydriert²⁰⁷.

Aromaten

Aromatische Systeme werden im allgemeinen von Lithiumaluminiumhydrid nicht angegriffen. So ist z. B. auf normalem Wege keine Reduktion des Naphthalin-^{10, 56b, 97, 131, 137, 149, 162, 109, 208}, des Anthracen-^{56c, 208} oder des Phenanthrenringsystems⁵⁹ beobachtet worden. Hingegen konnten Anthracen und Phenanthren in der Schmelze mit LiAlH₄-Pulver, ungeachtet der Zersetzungstemperatur des Hydrids, zu Tetrahydroanthracen in befriedigender bzw. zu Dihydrophenanthren in schlechter Ausbeute reduziert werden²⁰⁸. Bei 2- und 3-substituierten Pyridin-Verbindungen^{124, 138, 158} ist keine Hydrierung des Kernes festgestellt worden, jedoch scheint

²⁰⁷ J. D. CHANLEY und H. SOBOTKA, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4140 (1949).

²⁰⁸ J. R. SAMPEY und J. M. COX, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1507 (1949).

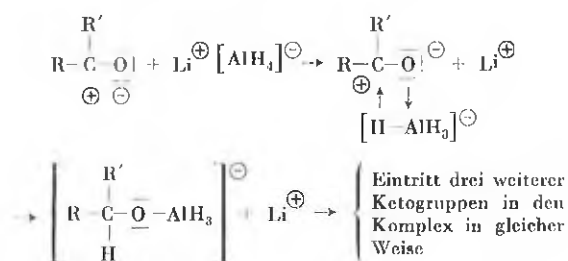


XIX

Pyridin selber, wenn auch langsam, hydriert zu werden^{34, 18}. Phenanthridin (XIX) wurde (in Äther) glatt in 5,6-Dihydrophenanthridin übergeführt²⁰⁹. Im Falle von Imidazol-^{112, 139, 176} und Pyrazol-ringen¹⁴⁰ ist kein Angriff vorgekommen. Während N-unsubstituierte Indolverbindungen^{82, 83, 100, 111, 114, 111, 112, 167a} Lithiumaluminiumhydrid gegenüber stabil sind, wurden N-substituierte Indole in Äther mit schlechter Ausbeute zum Indolinkern reduziert^{167a}.

Mechanismus

Über den Mechanismus der Wirkung von Lithiumaluminiumhydrid sind bereits Andeutungen gemacht worden (siehe oben); im allgemeinen ist noch wenig sicher nachgewiesen worden. In den meisten Fällen dürfte es sich um eine nukleophile Substitution (bzw. Addition) handeln (L. W. TREVOY und W. G. BROWN³⁶; G. W. KENNER und M. A. MURRAY¹⁶⁶). Als nukleophile Komponente wird eine Serie von (während der Reaktion fortlaufend H⁻-ärmeren) komplexen Aluminiumhydrid-Anionen angenommen³⁶. So kann die Reduktion, z. B. einer Ketogruppe, in groben Zügen folgendermaßen formuliert werden:



Verwandte Reduktionsmittel

Neben Lithiumaluminiumhydrid haben die eingangs erwähnten und teilweise in ihren Eigenschaften beschriebenen Reduktionsmittel LiAlD₄, LiBH₄ und NaBH₄, welche auch technisch hergestellt werden, eine gewisse Bedeutung erlangt. Reaktionen mit Lithiumaluminiumdeuterid können u. a. dazu dienen, in den Reduktionsmechanismus Einblick zu gewinnen^{187, 188}, oder andere theoretisch interessante Fragen aufzuklären^{188, 189}. Die weniger reaktionsfähigen Borhydride²¹⁴ eignen sich naturgemäß gut für selektive oder partielle Reduktionen, wenn auch in einigen Fällen die Hydrolyse des Komplexes Schwierigkeit bereitet. Lithiumborhydrid hydriert in Äther, oder besser Tetrahydrofuran, Carbonylgruppen sofort, Estergruppen langsam und z. B. Carboxyl- oder aromatische Nitrogruppen praktisch nicht mehr¹⁶ (R. F. NYSTROM, S. W. CHAIKIN

²⁰⁹ W. C. WOOTEN und R. L. MCKEE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2946 (1949).

²¹⁰ G. W. SCHAEFFER und E. R. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2143 (1949).

²¹¹ J. G. BURR jun., W. G. BROWN und H. E. HELLER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2560 (1950).

²¹² I. SIEFT, Diss. Chicago 1944, siehe S. W. CHAIKIN und W. G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 71, 122 (1949).

²¹³ M. B. MATHEWS, J. Biol. Chem. 176, 229 (1948).

²¹⁴ LiBH₄ ist wesentlich teurer, NaBH₄ billiger als LiAlH₄.

und W. G. BROWN). Der Feuchtigkeitsausschluß spielt eine geringere Rolle, die Reaktionen mit aktivem Wasserstoff verlaufen milder als mit LiAlH_4 , Amine werden nicht angegriffen (wohl aber Methyllammoniumchloride²¹⁰). Die Reduktion von Kohlendioxyd (bzw. von $^{13}\text{CO}_2$) in Äther lieferte hauptsächlich Lithiumformiat²¹¹; eine analoge Reaktion konnte mit *Natrium-trimethoxyborhydrid* (in wässriger Lösung) durchgeführt werden²¹². Selektive Hydrierungen von Carbonsäurederivaten wurden auch mit *Lithium-triphenylborhydrid* festgestellt²¹³. *Natriumborhydrid* wird in wässriger oder Methanolösung verwendet und reduziert praktisch nur Carbonylgruppen und (in hydroxyfreien Lösungsmitteln) Säurechloride¹⁴ (S. W. CHAIKIN und W. G. BROWN u. a.); mit diesem Reagens können z. B. ohne weiteres Estergruppen geschont werden²⁷; die Cozymase wurde dihydriert (unter Erhaltung der Nicotylamidgruppe)²¹⁴.

Herrn P.-D. Dr. H. DANN danke ich für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Nachträge

Reduktion von Kohlenhydraten: R. K. NESS, H. G. FLETCHER jun. und C. S. HUDSON, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4547 (1950); M. ABDEL-KHIER und F. SMITH, Nature 166, 1037 (1950).

Zyklische Amide: P. DE MAYO und W. RIGBY, Nature 166, 1075 (1950); A. STOLL, T. PETRILKA und J. RUTSCHMANN, Helv. Chim. Acta 33, 2254 (1950) (Naphthostyrile); F. GALINOVSKY und R. WEISER, Experientia 6, 377 (1950) (partielle Reduktion zu Aldehyden).

Benzopyryliumsalze: P. KARRER und M. SEYHAN, Helv. Chim. Acta 33, 2209 (1950).

Anwendung von LiBH_4 : N. L. WENDLER, R. P. GRABER, R. E. JONES und M. TISHLER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5793 (1950) (Selektive Reduktion der 11-Ketogruppe eines Steroids im Verlauf der Teilsynthese des Hormons 17-Oxy-corticosteron).

Méthode pour calculer le nombre de cycles entrant dans la structure d'une combinaison organique

Par ALEXANDRE ALOYSE PONTET

Cette méthode permet de calculer le nombre de cycles qui entrent dans la combinaison d'une molécule organique. Comme il s'agit d'une formule mathématique, un renversement du raisonnement permet d'établir d'avance le degré de saturation de la combinaison chimique, ou bien, les valences anormales de la formule empirique.

Pour la théorie de la méthode, on classe les éléments de la formule empirique en deux catégories:

a) *Les membres externes* sont les atomes qui sont reliés à un autre atome par toutes leurs valences: ex.: l'oxygène dans le groupe cétonique.

Dans le groupe COOH , l'O du groupe hydroxyle n'est pas un membre externe, tandis que l'autre est un membre externe. Ainsi, dans la molécule de l'acide tartrique, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, les membres externes sont: H_6, O_2 .

b) Les autres atomes sont considérés comme *membres internes*. Ceux-ci sont liés par leurs valences à plusieurs atomes différents ou de même catégorie.

On distingue aussi les valences liant les membres externes aux membres internes; les valences liant les membres internes entre eux; et les valences non saturées.

Les données suivantes sont nécessaires pour le calcul:

- 1° La formule empirique.
- 2° Le nombre d'atomes représentés dans les membres externes.
- 3° La mesure du degré de non saturation de la combinaison.
- 4° Les éléments à valences anormales, le nombre de leurs atomes et celui de leurs valences. On considère les valences suivantes comme normales: $\text{C}=4, \text{H}=1, \text{O}=2, \text{N}=3, \text{P}=3$.

Le calcul se fait de la manière suivante: Partant de la formule empirique, on compte le nombre total des atomes et le nombre total de leurs valences. Puis on compte le nombre d'atomes pour les membres externes

et le nombre de leurs valences. En déduisant du nombre total d'atomes celui des membres externes, on obtient le nombre d'atomes des membres internes. On fait de même pour les valences. Ensuite, on fait la somme des valences saturées liant les membres internes; pour cela on déduit du total des valences des membres internes, la somme des valences des membres externes et des valences non saturées. On divise par 2 le total des valences saturées pour obtenir le nombre de paires de valences; ces paires de valences ne peuvent être qu'un nombre entier, et s'il y a une fraction, un élément à valence anormale est contenu dans la molécule.

Le nombre de cycles (C) s'obtient en faisant la différence entre le nombre de paires de valences (P) et le nombre total des membres internes (M_i), plus un, soit:

$$C = P - M_i + 1.$$

Si le résultat est égal à 0, la combinaison est acyclique. Cette formule ne peut évidemment donner que des nombres entiers.

Exemples: Ergostérol ($\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}$)

Formule empirique	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}$
Éléments des membres externes	H_{42}
Degré de non saturation (3 doubles liaisons)	6
Pas d'éléments à valence anormale	
Nombre total des atomes	70
„ „ des valences	152
„ „ d'atomes des membres externes	42
„ „ des valences des membres externes	42
„ „ d'atomes des membres internes	$70 - 42 = 28$
„ „ des valences des membres internes	$152 - 42 = 110$
Nombre des valences saturées des membres internes	
	$110 - (42 + 6) = 62$
Nombre de paires de valences	$62 : 2 = 31$
Nombre de cycles	$(31 - 28) + 1 = 4$
Ainsi la molécule d'ergostérol contient 4 cycles.	

Acide lactoflavine phosphorique

Formule empirique	$C_{17}H_{21}O_9N_4P$
Éléments des membres externes	H_{21}, O_9
Degré de non saturation	10
Éléments à valences anormales	P^{+5}
Nombre total des atomes	52
" " de leurs valences	124
" " des atomes des mem- bres externes	$21 + 3 = 24$
" " des valences des mem- bres externes	$21 + 6 = 27$
" " des atomes des mem- bres internes	$52 - 24 = 28$
" " des valences des mem- bres internes	$124 - 27 = 97$
" " des valences saturées des membres internes $97 - (27 + 10) = 60$	
Nombre de paires de valences	$60 : 2 = 30$
Nombre de cycles	$C = (30 - 28) + 1 = 3$

Dans le raisonnement inversé, le degré de non saturation s'obtiendra en déduisant du nombre total des valences des membres internes (V_i), la somme du nombre total des valences des membres externes (V_e) et du nombre des valences saturées (V_s), soit:

$$J \text{ (degré de non saturation)} = V_i - (V_e + V_s).$$

Enfin il est possible de déceler les éléments à valence anormale; pour cela, il faut calculer d'après la formule empirique la somme totale des valences normales, somme que l'on compare avec la somme effective (V_{ef}) des valences entrant dans la constitution structurale. Cette

Exemple:

Théobromino

Formule empirique	$C_7H_8O_2N_4$
Éléments des membres externes	H_8, O_2
Nombre total des atomes	21
" " des valences	52
" " des atomes des membres externes	10
" " des valences des membres externes	12
" " des atomes des membres internes	11
" " des valences des membres internes	40
Nombre de cycles	2
Nombre de paires de valences	$(2 + 11) - 1 = 12$
Nombre de valences saturées liant les mem- bres internes	$2 \times 12 = 24$
Degré de non saturation	$J = 40 - (12 + 24) = 4$

dernière valeur est la somme des valences saturées des membres internes (V_s), du nombre des valences des membres externes (V_e) multiplié par 2 et des valences non saturées (J), soit:

$$V_{ef} = V_s + (V_e \times 2) + J.$$

La présence d'éléments à valence anormale est révélée par une différence qui apparaît entre la somme des valences normales, calculée d'après la formule empirique, et la somme effective (V_{ef}) des valences entrant dans la constitution.

Ainsi, pour l'acide lactoflavine phosphorique, la formule empirique $C_{17}H_{21}ON_4P$ donne 122 valences totales tandis que le calcul des valences effectives donne 124. Il y a donc 2 valences anormales qui appartiennent au phosphore.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Professor-REICHSTEIN-Feier. Die Chemische Gesellschaft, die Naturforschende Gesellschaft und die Medizinische Gesellschaft von Basel führten am 25. Januar im großen Hörsaal des Bernoullianums in Basel eine gemeinsame außerordentliche Sitzung durch zur Feier der Verleihung des Nobelpreises an Prof. Dr. T. REICHSTEIN, an welcher der Preisträger und Dr. P. SPEISER über eine Afrikareise zum Sammeln von *Srophantus*-Samen sprachen (vgl. *Chimia* 5, 13, 1950).

MARCEL-RENOIST-Preis 1949. Die Verwaltungskommission der MARCEL-BENOIST-Stiftung für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat den Preis für das Jahr 1949 Prof. Dr. A. FREY-WYSSLING vom Pflanzenphysiologischen Institut der ETH in Zürich für seine im Jahre 1949 veröffentlichte Arbeit über Formgestaltung im sublichtmikroskopischen Gebiet zugesprochen. Nach langjähriger, systematischer Arbeit, die der Erforschung des im Lichtmikroskop unsichtbaren Feinbaues der Zellwände und Plasmabestandteile bei den Pflanzen galt, zog Prof. FREY-WYSSLING das inzwischen konstruierte Elektronenmikroskop zu Hilfe und stellte fest, daß die sublichtmikroskopische Morphologie ebenso formvollende Gestaltungen und komplizierte Formprobleme bietet wie der lichtmikroskopische Kosmos.

Ehrendoktor. Die Universität Nancy verlieh Prof. Dr. W. SCHOPFER, Direktor des Botanischen Instituts der Universität Bern, das Diplom des Ehrendoktors. Prof. SCHOPFER hat sich besonders auf dem Gebiet der Vitaminforschung einen Namen gemacht.

Wahlen

Zum neuen Direktor des eidgenössischen Amtes für Maß und Gewicht als Nachfolger des wegen Erreichung der Altersgrenze zurücktretenden FRITZ BUCHMÜLLER hat der Bundesrat dessen bisherigen Stellvertreter, Prof. Dr. HANS KÖNIG, Physiker, gewählt.

Der Bundesrat wählte bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) WILLY BÜHR zum I. Sektionschef; Dr. MAX BRUNNER, bisher II. Sektionschef, zum I. Sektionschef; Dr. HEINRICH RUF, bisher Ingenieur-Chemiker I. Klasse, zum II. Sektionschef; Dr. F. STAFFELBACH, bisher Ingenieur I. Klasse, zum II. Sektionschef; Dr. ADOLF VÖLLMY, bisher II. Sektionschef, zum I. Sektionschef.

Bei der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) wählte er WERNER ZIEGLER, bisher Ingenieur I. Klasse, zum II. Sektionschef.

Bei der Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau Wädenswil beförderte er Dr. HANS LÜTHY, bisher Bakteriologe 1. Klasse, zum I. Adjunkten.

Prof. Dr. HANS RUPE †

Am 12. Januar ist Prof. Dr. HANS RUPE im Alter von fast 85 Jahren dahingeshieden. Der Verstorbene habilitierte sich 1895 an der Universität Basel für Chemie, wurde 1903 zum Extraordinarius und 1912 zum Ordinarius befördert, um dann 35 Jahre lang den Lehrstuhl der organischen Chemie innezuhaben. Auf Ende des Sommersemesters 1937 trat er infolge Erreichung der Altersgrenze als Inhaber des Lehrstuhls zurück. Aber auch nach seinem Rücktritt hat er bis zum 80. Altersjahre seine reichen Erfahrungen in den Dienst der Universität gestellt. Während seines Wirkens leistete er der Universität neben seiner Lehrtätigkeit wertvolle Dienste als Rektor, als Dekan sowie als Präsident und Mitglied zahlreicher Kommissionen. Nahezu anderthalb Generationen von Chemikern haben sich unter der fördernden und begeisternden Leitung Professor RUPES das Rüstzeug für ihre chemische Tätigkeit geholt und blieben mit ihrem Lehrer eng verbunden (vgl. *Chimia* 1, 12, 1947).

Schweizerische Zentralstelle für Hochschulwesen

Die Zentralstelle vermittelt Auskünfte über die Studienverhältnisse an schweizerischen und ausländischen Hochschulen und steht allen Dozenten und Studenten zur Verfügung.

Die Auskünfte beziehen sich auf die allgemeinen Studienverhältnisse, Aufnahmebedingungen und allfällige Prüfungen, und es stehen ferner die Vorlesungsverzeichnisse einer großen Zahl von Hochschulen zur Einsicht offen. Die Zentralstelle ist jedoch nicht für eine Berufs- und Studienberatung vorbereitet. Sie besitzt aber die Adressen einer großen Zahl von schweizerischen Dozenten, die seit dem Jahre 1945 selber Einblick in ausländische Hochschulen genommen haben oder über enge persönliche Beziehungen zu ausländischen Dozenten verfügen. Alle diese Dozenten sind durch Vermittlung der Zentralstelle bereit, über das Fachstudium an bestimmten ausländischen Hochschulen persönliche Auskünfte zu erteilen, doch in erster Linie nur für Studierende höherer Semester oder Absolventen schweizerischer Hochschulen, die mit bestimmteren wissenschaftlichen Absichten sich ins Ausland begeben.

Die Schweizerische Zentralstelle für Hochschulwesen, Zürich 6, Scheuchzerstraße 27, Tel. 261747, ist täglich vormittags geöffnet.

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 Mirémont, 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, Telefon 329069

Aufnahmegesuche und Adreßänderungen sind der Geschäftsstelle zuzustellen. 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 Bureau. 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

Beschluß des Vorstandes

In Verbindung mit der Generalversammlung gelangt im Frühjahr 1951 in Bern ein Kurs über Chromatographie zur Durchführung.

Auswanderungsmöglichkeiten

Algerien. Es kommt immer wieder vor, daß junge Schweizer nach Algerien auswandern, um dort auf Geratewohl ihr Glück zu versuchen. Da sie aber in den meisten Fällen nicht mit genügend Mitteln versehen sind, geraten sie bald in Not und müssen unterstützt werden.

Wer in Algerien eine Stelle antreten will, muß im Besitz eines gültigen Passes mit dem Visum des zuständigen französischen Konsulates sein. Dieses Visum hat die Vorlage eines von den algerischen Behörden genehmigten Arbeitsvertrages zur Voraussetzung, welcher vom Arbeitgeber in Algerien zu besorgen ist. Man vergesse aber nicht: das Leben in Algerien ist teuer und die Wohnungsnot groß!

Argentinien. Die Verhältnisse haben sich seit dem letzten Berichte eher noch verschlechtert, so daß die Aussichten für auswandernde Chemiker in diesem Lande äußerst bescheiden sind. Es ist vor einer Auswanderung nach Argentinien daher zurzeit dringend abzuraten.

Australien. Die Kosten der Seereise nach Australien sind in letzter Zeit erheblich gesunken. Am billigsten scheinen die

englischen Linien zu sein, nur ist es äußerst schwierig, sich auf einem englischen Dampfer einen Platz zu sichern.

Im übrigen haben sich die auf seinerzeitige Erklärungen der australischen Behörden gesetzten Hoffnungen nicht erfüllt.

Wer nicht über besondere persönliche Beziehungen zu jemandem in Australien verfügt, soll nicht damit rechnen, von der Schweiz aus eine Stelle in Australien finden zu können, da die Arbeitgeber in Australien in der Regel auf Dienstangeboten aus Europa nicht eingehen. Wer jedoch einmal in Australien angekommen ist, kann die Mithilfe verschiedener öffentlicher und privater Organisationen bei der Stellensuche beanspruchen. Es bleibt somit den meisten auswanderungswilligen Schweizern nichts anderes übrig, als auf gut Glück nach Australien auszuwandern.

Sehr schwer ist die Frage der Unterkunft zu lösen, da in Australien nach wie vor eine geradezu katastrophale Wohnungsnot herrscht.

Belgien. Es wird daran erinnert, daß Schweizerbürger, die eine Stelle in Belgien anzutreten wünschen, gestützt auf die Arbeitsbewilligung ein «visa d'établissement provisoire» besitzen müssen. Dieses Visum wird heute einzig durch die belgische Gesandtschaft in Bern, Weststraße 6, und nicht mehr durch die einzelnen belgischen Konsulate abgegeben.

Bolivien. Ende März dieses Jahres ist ein neues Einwanderungsgesetz erlassen worden, das die Einreise in dem zukunftsreichen Lande erleichtert. Die bolivianischen Konsulate

sind ermächtigt, unter gewissen Voraussetzungen Einwanderungsvisa zu erteilen. Vorsicht ist jedoch am Platze, weil die Abwertung der bolivianischen Währung die Lebenskosten ganz wesentlich verteuert hat.

Brasilien. Für Chemiker bestehen gewisse Arbeitsaussichten in Brasilien, da sich die chemische Industrie in diesem Lande und besonders in Sao Paulo in ständiger Entwicklung befindet. Dasselbe gilt auch für die Produktion von pflanzlichen und andern Ölen. Trotzdem scheint eine Anstellung auf Distanz nicht in Frage zu kommen, es sei denn durch Vermittlung einer Firma in der Schweiz, die mit brasilianischen Unternehmungen geschäftliche Beziehungen unterhält. Adressen stehen bei der Sektion für Arbeitskraft und Auswanderung in Bern zur Verfügung.

Kanada. Es kann nicht genügend darauf hingewiesen werden, wie sehr die kanadischen Verhältnisse von den unsrigen abweichen: die Arbeitsmethoden, die Lebensweise, das Klima, die soziale Struktur, das Landschaftsbild, alles ist verschieden, und nur wirklich anpassungsfähigen Leuten gelingt es, sich nach mehreren Jahren in die neue Umgebung einzufügen. Es ist dies auch ein Grund dafür, daß Einreisewillige nie daran denken sollten, sich bald nach ihrer Ankunft selbständig zu machen. Sodann stehen die Verdienstmöglichkeiten in einem gewissen Mißverhältnis zu den dortigen Lebenshaltungskosten, die teilweise noch höher sind als in den Vereinigten Staaten. Die Kaufkraft des kanadischen Dollars ist kaum größer als 2 Schweizerfranken in der Schweiz; der beste Beweis dafür ist die Tatsache, daß immer wieder Leute nach den Vereinigten Staaten abwandern, wo doch bessere Verdienstmöglichkeiten vorhanden sind.

Für Akademiker sind die Möglichkeiten besonders gering, es ist deshalb größte Vorsicht am Platze.

Mexiko. Die mexikanischen Behörden sind bereit, schweizerischen Technikern und Spezialisten im Rahmen der bestehenden Einwanderungsgesetze (s. *Chimia* 4, 165 [1950]) gewisse Erleichterungen zu gewähren, sofern es sich um tüchtige, von den schweizerischen Behörden empfohlene Leute handelt. Das vom zukünftigen Arbeitgeber verfaßte Gesuch muß von der schweizerischen Gesandtschaft in empfehlendem Sinne über das Auswärtige Amt in Mexiko an das Innenministerium gerichtet werden.

Neuseeland. Ein wichtiger Wink für Auswanderer nach Neuseeland: Es soll auf keinen Fall die ganze mitgeführte Barschaft in neuseeländischen Noten bestehen, weil diese in Australien, von wo aus der Auswanderer die Weiterreise nach Neuseeland antreten muß, nur zum Betrage von 5 Pfund pro Person umgewechselt werden können. Es ist daher wichtig, daß genügend unwechsellbare Devisen (Dollarnoten, Reiseschecks) mitgenommen werden.

Philippinen. Die Verhältnisse haben sich in den letzten Monaten sehr verschlechtert, so daß von einer Auswanderung nach diesem Lande im gegenwärtigen Zeitpunkt dringend abgeraten werden muß.

Peru. Ingenieure, Techniker und Chemiker finden aussichtsreiche Arbeitsmöglichkeiten, sowohl als Angestellte wie als Selbständigerwerbende. Die Lebenskosten sind zwar überall, besonders aber in Lima, stark gestiegen, doch ist das Verhältnis zwischen ihnen und dem Einkommen in den meisten Fällen noch erträglich. Auch in Peru ist die Wohnungsfrage das Hauptproblem.

Das Einreisegesuch ist an das zuständige peruanische Konsulat in Bern, Zürich oder Basel zu stellen. Grundsätzlich wird

die Abgabe des Einwanderungsvisums an die Bedingung geknüpft, daß der Gesuchsteller einen vom Arbeitsministerium beglaubigten und auf eine zweijährige Anstellung lautenden Arbeitsvertrag vorweisen kann. In gewissen Fällen können aber Erleichterungen erwirkt werden, jedoch nur durch eine spezielle Intervention der schweizerischen Gesandtschaft in Lima. Dem auf diese Art ins Land einreisenden Landsmann wird es nicht sehr schwerfallen, wenn einmal an Ort und Stelle, mit Hilfe unserer dort lebenden Landsleute einen Arbeitsplatz zu finden.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß Landsleute, die sich in Peru niederzulassen gedenken, unter keinen Umständen mit einem Touristenvisum dorthin ausreisen sollten, weil sie riskieren, die definitive Aufenthaltsbewilligung nicht zu erhalten und das Land wieder verlassen zu müssen, selbst wenn sie eine Stelle gefunden haben.

Vereinigte Staaten. Nach wie vor ist im allgemeinen den Angehörigen akademischer Berufe von der Auswanderung nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika abzuraten, wenn auch die einsetzende Wiederaufrüstung mancherlei Möglichkeiten eröffnet. Namentlich gilt dies für die Staaten an der Westküste.

Es darf auch nicht vergessen werden, daß alle Ausländer zwischen dem 18. und 26. Altersjahr (ausgenommen diplomatische Berufe sowie Studenten) für den Militärdienst registrierpflichtig werden, wenn sie nicht innert sechs Monaten wieder ausreisen. Doch läßt das Gesetz einige Möglichkeiten zur Dienstbefreiung. Aufschluß erteilen die schweizerische Gesandtschaft in Washington oder die Sektion für Auswanderung des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit, Bern.

H. SCHÜRMAN

Neue Mitglieder

Bellvilà Ricardo, Dr., Ing.-Chem., Säntisstr., Flawil SG
 Brubacher G. B., Dr. phil., Entenweidstr. 14, Basel
 Gamper Robert, dipl. Chemiker, Limmattalstr. 84, Zürich
 Järmann Werner, dipl. Chemiker, «Hof», Arth SZ
 Jetter Clelia, cand. Ing.-Chem., Zeltweg 20, Zürich
 Kamber H. C., dipl. Ing.-Chem., c/o Mrs. R. Barfoot, 54 Barnmead Road, Beckenham, Kent (England)
 Loß Rudolf, stud. chem., Oberäsch 298, Möriken AG
 Mauli Rodolfo, stud. chem., Kandererstr. 6, Basel
 Miserez A., Dr., rt. Bertigny 3, Fribourg
 Oskar Neher & Co. AG., Mels
 Pedrioli Dario, dipl. Chem., Via Cantonale, Giubiasco TI
 Quitt Peter, stud. chem., Realpstr. 26, Basel
 Reinhart Hans, Dr., Chemiker, Rötiquai 42, Solothurn
 Sauter Ernst, Ing.-Chem., Kanalstr. 109, Sirmach
 Schilling R. S., Dr., Bocksriet, Schaffhausen
 Schweizer Heinrich, Dr., Gaishaldenweg 12, Schaffhausen
 Surber Werner, dipl. Ing.-Chem., Lehenstr. 6, Zürich
 Suter Theo, Dr., c/o Brand-Verhütungsdienst für Industrie und Gewerbe, Nüscherstr. 45, Zürich
 Tschappat Charles, Dr., Avenue de la Gare 18, Lausanne
 Wyler Eugen, Dr., Secstraße 183, Küssnacht ZH
 Zbinden Walter, dipl. Chem., Möttelstr. 36, Winterthur
 von Ziegler H. Peter, cand. chem., b. Fam. Zubler, Haldenbachstraße 34, Zürich 6

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Analytical Absorption Spectroscopy. Von M. G. MELLON. 618 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, London, 1950. Gebunden \$ 9.00.

Im vorliegenden Werk, an welchem neun Autoren mitgearbeitet haben, wird die Absorptionsspektroskopie vom chemischen und analytischen Gesichtspunkt aus behandelt. Es zeigt folgende Gliederung: 1. Chemistry: Preparation of Systems for Absorptometric Measurement. 2. Physics: General Principles of Absorptometric Measurement. 3. Color Comparimeters. 4. Filter Photometers. 5. Spectrophotometers: Ultra-violet and Visible Regions. 6. Photographic Methods. 7. Applications of Ultra-violet and Visual Spectrophotometric Data. 8. Spectrophotometers: Infrared Range. 9. Measurement and Specification of Color. Berücksichtigt wird der Spektralbereich von 0,2 bis 25 μ . Das Buch ist eine ausgezeichnete Darstellung der Absorptionsspektroskopie für chemisch-analytische Zwecke.

H. MOHLER

Carotenoids. Von P. KARRER und E. JUCKER. 384 Seiten. Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London und Brüssel 1950. Gebunden f 32.50.

Das im Jahre 1948 bei Birkhäuser erschienene Buch von KARRER und JUCKER, das in dieser Zeitschrift (Chimia 3, 88, 1949) ausführlich besprochen wurde, ist von E. A. Braude, Lecturer in Organic Chemistry, London, ins Englische übersetzt worden. Seit 1948 bekanntgewordene Neuerungen auf dem Gebiet der Carotinoide wurden berücksichtigt. Die Ausstattung der englischen Ausgabe ist wie das Original sehr gut.

H. MOHLER

Das Polarisationsmikroskop. Von C. BURRI. 310 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1950. Broschiert Fr. 28.80, gebunden Fr. 32.80.

Das Buch von C. BURRI, Professor am mineralogisch-petrographischen Institut der ETH in Zürich, ist eine Einführung in die mikroskopische Untersuchungsmethodik durchsichtiger kristalliner Stoffe für Mineralogen, Petrographen, Chemiker und Naturwissenschaftler im allgemeinen. Es berücksichtigt

die Kristalloptik sowie das Arbeiten mit dem Polarisationsmikroskop und dringt ziemlich weit in die Physik bzw. Optik ein. Dem Verfasser ist es auf Grund seiner mehr als zwanzig Jahre langen Erfahrung tatsächlich gelungen, das angestrebte Ziel, ein «neueres Buch mittleren Umfanges, welches zwischen der ausgesprochen elementaren Einführung einerseits und den großen Handbüchern der Physik bzw. Optik andererseits die Mitte hält», zu erreichen. Auch die Ausstattung des Buches ist sehr gut.

H. MOHLER

Structural Chemistry of Inorganic Compounds I. 437 Seiten. Von W. HÜCKEL. Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London und Brüssel 1950. Gebunden f 34.25.

Das Buch erschien 1948 bei Enke und zeigte einen Umfang von 1033 Seiten; es wurde in dieser Zeitschrift eingehend besprochen (Chimia 3, 174, 1949). Die englische, von L. H. LONG, Exeter, bearbeitete und sehr schön ausgestattete Ausgabe erscheint nun zweibändig. Der erste Band umfaßt 437 Seiten.

Trilinear Chart of Nuclear Species. Von W. H. SULLIVAN. Verlag John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, London, 1949. Mappe \$ 2.50.

Adreßbuch deutscher Chemiker 1950/51. 496 Seiten. Gemeinsam herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker und dem Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden DM 12.-.

Industrie- und Wirtschaftskreise, Hochschulen, Institute, Untersuchungsämter, Verwaltungen und viele andere Interessenten hatten angeregt, das für das Frühjahr 1950 geplante GDCh-Mitgliederverzeichnis zu einem allgemeinen Adreßbuch deutscher Chemiker zu erweitern. Diesen Wünschen wurde entsprochen. Die redaktionelle Bearbeitung des Adreßbuches übernahm die Geschäftsstelle der GDCh. Die bis August 1950 erhaltenen Adressen von etwa 8000 Chemikern vorwiegend Westdeutschlands wurden zu einem alphabetischen Namensverzeichnis mit voller Anschrift und einem Ortsverzeichnis, das für jeden Ort die Namen der dort wohnenden Chemiker angibt, zusammengestellt. Der Inseratenteil umfaßt über 160 Seiten.

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.42... Eine neuartige Anwendung eines Farbstoffes zum Beschleunigen des Eindampfens. Dyer 103, 759 (1950); Chem. Trade J. 126, 1494 (1950); nach Angew. Chem. 62, 517 (1950). - Bei der Salzgewinnung durch Eindampfen von Meerwasser mittels Sonnenbestrahlung hat sich ein Zusatz des Farbstoffes «Solivap»-Grün, der eine ausgesprochen starke Infrarotabsorption aufweist, als vorteilhaft erwiesen. Es soll auf diese Weise eine Ausbeutesteigerung von etwa 20 % erzielt werden. C.S.

77... Die wichtigsten Verfahren der Farbenphotographie. J. EGGERT, Experientia 6, 401-10 (1950). - In der Farbenphotographie sind die früheren additiven Verfahren, bei denen das farbige Bild durch aus nebeneinander liegenden rot-, grün- oder blaudurchlässigen Teilchen bestehenden Rastern entsteht, durch das subtraktive Prinzip verdrängt worden, bei welchem die empfindliche Schicht aus drei übereinander gelagerten Teilschichten gebildet wird. Von diesen ist die oberste blau-, die mittlere grün- und die unterste rotempfindlich. Da praktisch alle drei Teilschichten mehr oder weniger blau-

empfindlich sind, kann unter die oberste, blauempfindliche Schicht eine Gelbfilterschicht eingeschaltet werden, die dann nur noch das grüne und rote Licht in die beiden darunter liegenden Schichten eindringen läßt. Die wichtigsten Anwendungsweisen werden näher besprochen. C.S.

Metallurgie / Métallurgie

669.5... Wege der Wirtschaft zu neuer Technik: Entwicklung der Amalgamchemie. E. KUSS, Angew. Chem. 62, 519-26 (1950). - Das elektrolytische und das thermische Verfahren ergeben beide ein Zink von mehr als 99,99 % Reinheit, doch eignen sie sich nicht für die wirtschaftliche Verarbeitung von chloridhaltigen Zinklösungen. Diese können nach dem Amalgamverfahren behandelt werden. Es gestattet sowohl die Gewinnung von Zinkweiß über Amalgam, indem man das Zinkamalgam zuerst mit Natriumbicarbonat in Zinkcarbonat überführt und dieses dann durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt, als auch die Herstellung von Zinkmetall, indem das Zinkamalgam thermisch oder elektrolytisch zersetzt wird. Während aber das thermische Verfahren ein sehr unreines Metall ergab, konnte die Elektrolyse so ausgebaut werden, daß man ein spektralreines Zink erhielt. C.S.

669.71... *Über Sintern von Aluminiumlegierungen*. A. VON ZERLEDER, Z. Metallkde. 41, 228–33 (1950). – Der als SAP bezeichnete, durch Pressen und Sintern von Al-Pulver mit anschließendem Strangpressen hergestellte neue Leichtmetallwerkstoff ergibt Festigkeitswerte wie ausgehärtete Al-Legierungen. Seine Festigkeit wird durch eine Glühbehandlung kaum beeinflusst und die Warmfestigkeit bei 250° übertrifft diejenige der als warmfest bekannten Al-Cu-Ni-Legierungen. Das besondere Verhalten wird erklärt durch die Anwesenheit dünner Oxydhäute, die die einzelnen Körner umhüllen und sowohl Rekristallisation wie auch Gleitverformungsvorgänge verhindern. Zusätze von Legierungselementen können durch Glühbehandlung wohl in Lösung gebracht werden, ergeben aber nur eine unbedeutende Festigkeitssteigerung, was sich nach der Gitterlückenaushärtungstheorie von ROINER zwanglos erklären läßt.

A. KOLLER

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.715.4/.7... *Benzol*. Chem. Eng. News 28, 3866–70 (1950). – Seit 1948 ist die Steinkohlenveredelung nicht mehr in der Lage, den Bedarf der USA an Benzol vollständig zu decken. 1949 wurde ein «Hydroforming»- oder Aromatisierungsbetrieb (vgl. *Chimia* 1, 243, 1947), der seit 1940 zur Gewinnung von Toluol diente, auf Benzol umgestellt. Im März 1950 gelangte ein Betrieb zur Herstellung von Benzol aus einer zwischen 26 und 174 °C siedenden Benzinfraction in Gang. Diese enthält durchschnittlich 5,4 Volumprozent Methylcyclopentan, 2,1 % Cyclohexan, 0,5 % Benzol und 92 % andere Naphtene, Paraffine und aromatische Kohlenwasserstoffe. Zuerst wird das Methylcyclopentan durch Fraktionieren angereichert und dann mittels eines Katalysators aus wasserfreiem Aluminiumchlorid in einem salzsäurehaltigen aromatischen Lösungsmittel zu Cyclohexan isomerisiert. Durch eine weitere Fraktionierung werden sodann das natürliche und das synthetische Cyclohexan abgetrennt und dann über einem Wolframsulfid-Nickelsulfid-Katalysator zu Benzol dehydriert. Von anderer Seite wird die Kohlenhydrierung als das aussichtsreichste Verfahren zur Gewinnung von Benzol betrachtet, da angenommen wird, daß die Kohlenlager länger anhalten werden als die Erdöllager. Es sind aber auch noch andere Wege der Benzolsynthese möglich. Zwei Erdölraffinerien haben die Produktion von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Gemischen von Äthan und Propan aufgenommen. Experimentell ist die Umwandlung von reinem Hexan in Benzol mit einem Chrom-Aluminium-Katalysator bei 510 °C und bei gewöhnlichem Druck gelungen. Benzol kann schließlich auch durch Hochtemperaturvercrackung von Rohöl oder durch «Platforming» (Einwirkung eines Platinkatalysators auf Naphtene) erhalten werden.

C.S.

661.72... *L'alcool carburant*. M. CARBONARO, Ind. Agricol. Aliment. 67, 375–9 (1950). – La chimie de l'alcool s'inscrit actuellement parmi les plus grandes chimies du monde, entre la chimie du pétrole, la chimie des dérivés de la houille, la chimie des matières colorantes. D'innombrables matières plastiques, du caoutchouc synthétique, des solvants dérivent de l'alcool. Comme carburant, l'alcool est utilisé à l'état pur comme carburant de remplacement, en mélange binaire avec l'essence comme carburant d'appoint, comme constituant d'un supercarburant ternaire essence-alcool-benzol à haut indice octane, et comme anti-détonnant de complément dans des moteurs normalement alimentés avec des essences à bas indice d'octane.

C.S.

661.72... *Production de furfurole en phase liquide*. I. SORGATO, Ind. Agricol. Aliment. 67, 369–74 (1950). – Le procédé ordinaire de production de furfurole à partir des pentosanes des substances végétales présente les inconvénients de détruire

tous les autres composants et de ne donner que des rendements très bas. L'auteur propose d'exécuter la réaction en deux opérations successives, en effectuant l'hydrolyse des pentosanes dans une batterie d'extraction en matériel antiaacide et de faire la conversion des pentoses en furfurole en phase liquide réalisée sous pression. Le rendement industriel serait ainsi 1,5 à 2,0 fois supérieur à celui obtenu par le procédé ordinaire, à partir des tiges de chanvre. Le résidu lignocellulosique, purifié par le traitement, serait utilisable pour l'extraction de la cellulose et de la lignine, plus facilement qu'à partir de la matière d'origine.

C.S.

662.75... *Neuere Entwicklung auf dem Gebiete der flüssigen Treibstoffe*. F. L. GARTON, Schweiz. Arch. 16, 279–88 (1950). – Bei den flüssigen Treibstoffen beobachtet man einerseits einen zunehmenden Schwefelgehalt infolge der vermehrten Verwendung von stark schwefelhaltigen Rohölen aus dem Mittleren Orient und andererseits einen erhöhten Anteil leichtflüchtiger Anteile infolge vermehrter Anwendung katalytischer Krackverfahren. Die Entschwefelung wäre zwar möglich, doch ist sie kostspielig und bringt auch eine Einbuße im Produktionsumfang mit sich. Für die Nutzbarmachung der leichten Kohlenwasserstoffe müssen neue Methoden gesucht werden, um eine Verschwendung zu verhindern. Neben der Octanzahl für die Klopfestigkeit eines Benzins werden jetzt auch die Leistungszahl für fette Gemische, wie sie unter Abflugbedingungen verwendet werden, und die Straßenoctanzahl ermittelt, die zwischen ziemlich milden und schweren Betriebsbedingungen liegt. Als neues Mittel zur Eindämmung des Klopfens werden «innere Kühlmittel» in den Motorenzylinder eingeführt, die aus Wasser oder aus Gemischen von Wasser mit Alkoholen bestehen. Bei den Dieseltreibstoffen wird die Zündwilligkeit gewöhnlich durch die sogenannte Cetanzahl bestimmt. Die Verwendung von Rückstand-Dieseltreibstoffen ist vom wirtschaftlichen Standpunkt aus wünschenswert. Die zunehmende Verwendung von Gasturbinen stellt besondere Anforderungen an den Treibstoff, wobei namentlich Wirkungsgrad, Heizwert, Auslöschfen der Flamme, Rußablagerung, Kälteeigenschaften (Eisbildung) und Brandgefahr zu berücksichtigen sind. Vom Standpunkt der wirtschaftlichen Verwertung der Erdöle ist es wünschenswert, daß auch möglichst minderwertige Anteile verwertet werden können, was im allgemeinen bei stationären Anlagen eher möglich ist als bei den anspruchsvolleren Flugzeugtypen.

C.S.

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

677.47... *Orlon-Kunstseide*. P.-A. KOCH, Textil-Rdsch. 5, 414 (1950). – Die Polyacrylnitrilfaser Orlon wird gewonnen, indem man die Polymerisation unter Zusatz von Ammoniumsulfat als Katalysator vornimmt. Da sich das Polymerisat vor Erreichung seines Schmelzpunktes zersetzt, scheidet das bei anderen vollsynthetischen Faserstoffen gebräuchliche Schmelzspinnverfahren aus. Das Verspinnen erfolgt hier aus einer Lösung in Dimethylformamid durch Trockenspinnen in Heißluft oder inertem Gas oder durch Naßspinnen mit Glycerin als Fällbad. Durch Strecken wird auch die Festigkeit dieser Faser beträchtlich erhöht.

C.S.

677.47... *Eine neue Faser unter der Sonne*. Du Pont Mag. 44 [4], 30 (1950); nach Textil-Rdsch. 5, 471 (1950). – Orlon zeichnet sich besonders durch seine Festigkeit sowie die Beständigkeit gegen Sonnenlicht, Ruß, saure Dämpfe, Gase und Schimmel aus. Es ist auch sehr hydrophob. Die Produktion der heutigen Anlage wird ausschließlich zur Herstellung von Storen und Zeltstoffen verwendet. Diese zeichnen sich durch eine gedämpfte Durchsichtigkeit aus, die namentlich bei bemalten Stoffen besonders wirkungsvoll ist. Bekleidungsstoffe aus Orlon werden bis anhin noch nicht fabriziert.

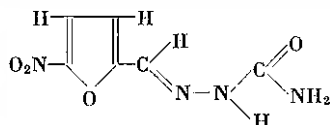
C.S.

676.2... *Neoprenlatex in der Papierindustrie*. R. II. WALSH et al., Tappi 33, 232 (1950); nach Textil-Rdsch. 5, 482 (1950). – Durch Verwendung von Neoprenlatex als Bindemittel bei der Herstellung von Papier und auch von Kunstleder auf Cellulosebasis konnte ganz allgemein eine Erhöhung der Trocken- und Naßfestigkeit, der Einreißfestigkeit, des Falz widerstandes und der Beständigkeit gegen Chemikalien erzielt werden. C.S.

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

615.31... *Tierexperimentelle und klinische Untersuchungen über die entgiftende Wirkung der Sulfonamide*. V. STETTLER, Schweiz. med. Wschr. 80, 1189–92 (1950). – Außer ihrer bakteriostatischen haben die Sulfonamide auch eine desensibilisierende und eine chemisch entgiftende Wirkung. Diese konnte beispielsweise in tierexperimentellen Untersuchungen sowohl bei Cyan- als auch bei Salvarsanvergiftung festgestellt werden. In klinischen Versuchen bei Salvarsanerythrodermien konnte aber nur gelegentlich und keineswegs regelmäßig eine günstige Beeinflussung durch Sulfonamide festgestellt werden. C.S.

615.31... *Quelques essais cliniques du Vabrocid*. F. WYSS-CRODAT, Schweiz. med. Wschr. 80, 1187–9 (1950). – Le Vabrocid, connu comme semicarbazone du 5-nitro-2-furfural



est un agent chimiothérapeutique peu toxique, possédant une grande marge d'activité, tant sur les germes Gram négatifs que sur les Gram positifs. Sa grande tolérance justifie l'extension de son emploi à l'usage externe et parentéral. Il est environ dix fois plus actif que les sulfamides habituels et mieux toléré; il ne donne pas d'abattement ni de tendance au sommeil.

C.S.

615.31... *Cortisonmobilisierung durch Salicylate*. E. KELEMEN et al., Experientia 6, 435 (1950). – Versuche an Tieren und Menschen haben ergeben, daß im Gegensatz zu kleinen Mengen große Salicylatdosen Cortison (DK 615.36) usw. in wirksamen Dosen mobilisieren. Darauf dürfte die antirheumatische Wirkung der Salicylate beruhen. Es scheint sich dabei um eine unspezifische, sich auch anderweitig auswirkende Abwehrreaktion zu handeln, in der die Nebennierenrinde eine Rolle spielt.

C.S.

615.31... *Zur «Selbstbehandlung» mit Salicylamid*. H. R. STETTbacher, Schweiz. med. Wschr. 80, 1177 (1950). – Eine Überdosierung ist auch bei Verwendung von Salicylamid (Chimia 4, 198, 1950) nicht ungefährlich.

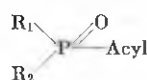
C.S.

615.37... + 615.31... *Beitrag zur Behandlung von Altersgangrän mit Sulfofillin*. J. BIERI und F. X. WIEDERKEHR, Schweiz. med. Wschr. 80, 1192–3 (1950). – Als besonders geeignet für die lokale Behandlung von Mischinfektionen erwies sich das Sulfofillin, ein Kombinationspräparat von Penicillin mit Sulfanilamid, wie bei Altersgangrän gezeigt werden konnte. Bekanntlich wirkt Penicillin in erster Linie auf Staphylokokken, die Sulfonamide dagegen auf Streptokokken.

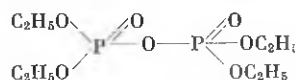
C.S.

615.77... + 632.9... *Organische Phosphorverbindungen als neuartige Insektizide*. G. SCHRADER, Angew. Chem. 62, 471–3 (1950). – Phosphorverbindungen mit kontaktinsektiziden Eigenschaften werden erhalten, wenn am Zentralatom Phosphor neben doppelt gebundenem Sauerstoff zwei gleiche oder verschiedene Substituenten (Alkoxygruppen oder der Rest einer sekundären Base) vorhanden sind und außerdem am

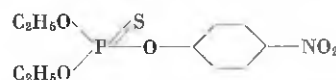
Zentralatom Phosphor noch eine saure Gruppe anorganischer oder organischer Herkunft gebunden ist:



Von den vielen hergestellten Verbindungen dieser Art bewährte sich besonders der Pyrophosphorsäure-Tetraäthylester



der wirksame Bestandteil des Nicotinersatzes «Bladan». Dieses kann mit einfachen technischen Hilfsmitteln diskontinuierlich oder kontinuierlich in praktisch quantitativer Ausbeute aus Triäthylphosphat und Phosphoroxchlorid oder aus Phosphoroxchlorid und Äthylalkohol gewonnen werden. Je nach der Methode der Herstellung ist der Pyrophosphorsäure-Tetraäthylester in größeren oder geringeren Mengen in dem als «Bladan» bezeichneten Präparat vorhanden. Es ist zur Gewohnheit geworden, Wirkstoffgemische, die über 40 % Pyrophosphorsäure-Tetraäthylester enthalten, als Tetraäthylpyrophosphat (TEPP), solche, die nur bis zu 20 % Pyrophosphorsäure-Tetraäthylester enthalten, als Hexaäthyltetraphosphat (HETP) zu bezeichnen. «Bladan» ist ein auf Warmblüter schnell wirkendes, starkes Gift. Zur Bekämpfung von Insekten, die gegen DDT unempfindlich sind, wie Blattläuse und Milben sowie von jungen Raupen und Roter Spinne, wird es mit Wasser im Verhältnis 1 : 1000 verdünnt. Die Lösungen müssen sofort verspritzt werden, da rasch eine hydrolytische Spaltung des Esters eintritt. Eine Substanz, die weitgehend sowohl gegen wässrige wie auch alkalische Medien stabil ist, wurde im Dithiopyrophosphorsäure-Tetraäthylester gefunden, welcher an Stelle der beiden an die Phosphoratome gebundenen Sauerstoffatome des Pyrophosphorsäure-Tetraäthylesters Schwefelatome enthält. Seine Bedeutung wurde aber durch andere Ester mit größerer Wirkungsbreite zurückgedrängt. Zu diesen gehört der o,o-Diäthylphosphorsäure-o-p-nitrophenylester («Mintacol», «E 600»), auf dessen Verwendung als Pflanzenschutzmittel aber wegen seiner zu großen Giftigkeit für Warmblüter verzichtet werden mußte. Ein wasser- und alkalibeständiges, für Warmblüter weniger toxisches Insektizid, das die Eigenschaften eines Kontakt-, Fraß- und Gasgiftes in sich vereinigt, ist der o,o-Diäthylthio-phosphorsäure-o,p-nitrophenylester («Parathion», «E 605»):



Eine selektive Wirkung auf Kartoffelkäfer und deren Larven weist der Thiophosphorsäureester des 4-Methyl-7-oxycumarins auf. Erwähnt seien noch die Pyrophosphorsäureverbindungen mit 1,4-Dimethylamino-Gruppen, die eine «innertherapeutische Wirkung» an lebenden Pflanzen zeigen. Das heißt, sie werden sowohl durch die Wurzeln wie auch durch die Blätter aufgenommen, worauf an diesen Pflanzen saugende und fressende Insekten eingehen. Hierher gehört das Octamethyl-tetra-pyrophosphorsäureamid («Pestox III»).

C.S.

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

631.8... *Kohlensäuredüngung, Humus und Maximalerträge*. E. II. REINAU, Experientia 6, 396–9 (1950). – Die Kohlensäuredüngung im Freiland wird durch Begünstigung der biologischen Entstehung der Kohlensäure in den Böden vorgenommen. Dies wird erreicht, indem man für die Auflockerung des meist tonigen Bodens bis zu 1,3 m Tiefe und Vermengung mit Kalk mit ausgiebigsten organischen Düngemengen, d. h. also für die Ausbildung tiefer Kalkton-Humat-Schichten, sorgt. Zur Erzielung von Maximalerträgen kommen noch unwahr-

scheinlich große, aber in Einzelgaben aufgeteilte Mengen von Kunstdünger hinzu, ebenso wie reichlichste Bewässerung oder Beregnung und ständige Pflege der Bodenoberfläche durch Behacken bzw. durch «Mulchen». Man wird so mit sehr viel weniger Land pro Kopf der Bevölkerung auskommen. C. S.

663.5... *Notes sur le travail des pommes de terre par saccharification aux acides*. J. MÉJANE, Ind. Agric. Aliment. 67, 381-5 (1950). – Alors que le travail des grains par l'acide dans un cuiseur en cuivre donne d'excellents résultats, des échecs ont

été constatés lors de la fermentation de mouts de pomme de terre préparés par saccharification aux acides avec le même matériel. Cette observation s'explique par le fait que les mouts de pomme de terre contiennent moins de matières protéiques que les mouts aux grains, de manière que l'action paralysante du cuivre dissout par les acides est plus prononcée. Des matières protéiques, telles que la gélatine ou celles de l'orge, peuvent améliorer le travail des levures. L'étamage des cuiseurs peut également être un remède, et le matériel en acier spécial convient également. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Brasilien

In einem Bericht der Schweizerischen Bankgesellschaft vom Oktober 1950 lesen wir:

Brasilien bedeckt etwa 48 % der Gesamtfläche des zu Lateinamerika gehörenden südamerikanischen Kontinents, steht an Ausdehnung nur wenig hinter Kanada und den USA zurück; es zählt gegenwärtig schätzungsweise 50 Millionen Einwohner (Argentinien: 17 Millionen), annähernd so viel wie die übrigen neun südamerikanischen Staaten zusammen oder ein Drittel der Gesamtbevölkerung Lateinamerikas.

Das Vorhandensein der verschiedensten klimatischen und sonstiger für die Landwirtschaft entscheidender Bedingungen ermöglicht es Brasilien, nicht nur mannigfache Produkte der Tropen und Subtropen, sondern auch Ernten hervorzubringen, wie wir sie aus unseren Breitengraden kennen.

Während wertmäßig der Kaffee an der Spitze steht, und zwar vor dem Mais, dem Reis und der Baumwolle, ist in bezug auf die Anbaufläche der Mais an erster Stelle, erst in Abstand gefolgt vom Kaffee, der Baumwolle, dem Reis und den Bohnen.

Einen großen Aufschwung hat seit etwa fünfzehn Jahren die Produktion von Ölsaaten und Nüssen genommen. Nicht nur die menschliche Ernährung, sondern auch industrielle Zwecke haben davon ihren Nutzen. Zurzeit bilden in Brasilien Baumwollsaamen das wichtigste Rohmaterial für die Ölbereitung; auch Leinsamen wird geerntet. Indessen ist Brasilien auch der wichtigste Erzeuger von Ricinusukernen, auch werden Erdnüsse im Lande gewonnen. Oiticicaöl ist namentlich von Bedeutung als Ersatz des für die Linoleumproduktion wichtigen – normalerweise aus China bezogenen – Tungöls. Zu nennen wären sodann die verschiedenen Arten von Kokospalmen. Große Hoffnungen werden auf die immer stärkere Verwertung der Frucht der vor allem im Staate Maranhao in großen Mengen vorkommenden Babassupalme gesetzt; die Babassünüsse liefern Speiseöl, werden aber auch zu Seife,

Schmiermitteln und vielen andoren Stoffen verarbeitet. Im übrigen kann fast alles von diesem Baume, der bis zwanzig Meter hoch und bis zweihundert Jahre alt wird, verwendet werden, das Holz, und vor allem auch die Blätter. Sojabohnen und Sesam werden – in geringerem Ausmaß – ebenfalls gepflanzt. Von den Nüssen nennen wir außer den Erdnüssen nur noch die bekannten Brasil- oder Paranüsse, neben denen noch eine lange Reihe anderer Sorten gesammelt werden kann.

Brasilien bringt ferner verschiedene Wachsarten hervor, von welchen das Carnaubawachs am bekanntesten ist. Die Carnaubapalme wächst entweder wild oder auch in Pflanzungen. Das Wachs bildet sich auf den Blättern und dient, nach seiner Veredlung, zur Verwendung u. a. in der Herstellung von Schallplatten, bei Isoliermaterial und bei elektrischen Batterien.

Schließlich finden sich in Brasilien eine Menge ätherischer Öle und wildwachsender Medizinalpflanzen.

Die Industrie Brasiliens baute sich zunächst auf dessen landwirtschaftlichen Produkten auf. So beschäftigen denn auch die Lebensmittelindustrie und die Baumwollindustrie heute noch die größte Zahl von Arbeitern und Angestellten, wie auch der Produktionswert dieser Branchen weit jenen der übrigen Industrien überragt. Die inländischen Getreidemöhlen, Zuckermöhlen und -raffinerien, die Reismöhlen, Ölfabriken, die Gemüse- und Früchtekonservenherstellung, Brauereien usw. vermehrten sich von Jahrzehnt zu Jahrzehnt, von Jahr zu Jahr. Auf der einheimischen Viehzucht konnte sich die Lederindustrie aufbauen. Die Schuhindustrie ist befähigt, dem Landesbedarf zu genügen. Der Holzreichtum bildet die Grundlage einer aufstrebenden Papierindustrie sowie der Möbelfabrikation und liefert auch den Rohstoff für die Rayonerzeugung. Eine rasche Entwicklung haben die Herstellung von Chemikalien, Plastics, Pharmazutika, Seifen und kosmetischen Artikeln aufzuweisen.

(Schluß folgt) CH. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

A. Vitamine und ähnlich wirkende Stoffe

Ortho Pharmaceutical Corporation, Linden (USA):

HP 269339 (P 45). 1-Methoxy-3,7-dimethyl-7-oxy-9-trimethylhexenyl-nonadien-(2,8)-in-(5); Vitamin-A-Wirkung. Kondensation von 1-Methoxy-3-methyl-4-halogen-buten-(2) mit einer GRIGNARD-Verbindung des Äthynyl- β -jonols.

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

HP 263800 (P 47). Vitamin B₉. Behandlung von 2-Methyl-3-oxy-pyridin-4,5-dicarbonensäurediestern mit quaternären Phenyl-aralkyl-

ammoniumverbindungen, Umwandlung des erhaltenen 3-Aralkoxy-pyridin-Derivates in das Diamid, Wasserabspaltung, Hydrierung des Dicyanderivates und Desaminierung.

HP 268690 (P 47). Vitamin B₆. Reduktion von 2-Methyl-3-oxy-4,5-dicarbaldehyd-pyridinen mit Lithiumaluminiumhydrid.

HP 268328 (48). Reine Folsäure. Durch Hydrolyse von reiner Formylfolsäure.

HP 268053 (48). 2'-Acyloxy-panthenole. Aus α -Acyloxy- β , β -dimethyl- γ -butyrolacton und 3-Amino-propanol-1.

HP 266773 und **268327** (P 47). Biotin, Norbiotin und Humobiotine. Überführung von 3,4-(2'-Keto-imidazolido)-2-keto-thiophan

nach GRIGNARD in das entsprechende 2-Oxy-2- ω -alkoxy-alkyl-thio-phan, Dehydratisierung, Hydrierung der entstandenen Doppelbindung, Einwirkung von Halogenwasserstoff und dann von Metallcyanid oder Malonestersalz, Verseifung des erhaltenen in 2-Stellung durch $-(CH_2)_n-CN$ oder $-(CH_2)_n-CH-(COO-Alkyl)_2$ substituierten 3,4-(2'-Keto-imidazolido)-thiophans und im letzteren Falle außerdem partielle Decarboxylierung.

American Cyanamid Company, New York:

HP 266507 (P 45). Folsäure. Umsetzung von 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin mit 2,3-Dioxy-acrolein und p-Amino-benzoylglutaminsäure.

HP 267811 (P 46). Folsäure. Aus 2-Amino-4-oxy-6-halogenmethyl-pyridinen und p-Amino-benzoylglutaminsäureestern.

Haco Gesellschaft AG., Gümligen:

HP 267813 (48). Umsetzungsprodukte von Pantothenensäure mit Aldehyden und Ketonen (zyklische Acetale).

B. Hydrophenanthrenverbindungen

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 266510 (47). d-Oestron. Kondensation von 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-octahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester mit Halogenessigsäuremethylester (REFORMATZKY), Wasserabspaltung, Hydrierung der gebildeten Doppelbindung, Überführung der erhaltenen 7-Methyl-marrianolsäure nach ARNDT-EISTERT in die 7-Methyl-homo-marrianolsäure, Zyklisierung und Trennung des racemischen Oxyketons in die Diastereoisomeren.

HP 268161 (46). n-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-tetrahydrophenanthryl-(2)-methanal. Hydrierung eines entsprechenden 2-Carbonsäurehalogenids.

HP 268324 (46). Desoxycorticosteron-acetat. Durch oxydativen Abbau der Seitenkette von $A^{4,20,23}$ -3-Keto-choleatrien oder seinen 24,24-Disubstitutionsprodukten.

C. Antiparasitika

1. Sulfonamide

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 264132 (44), **264452** (43) und **267686** (47). N-(4-Amino-benzolsulfon)-N'-benzyl-harnstoff, N₁-(α -Isopropoxy-propionyl)- und N₁-(p-Isopropoxy-benzoyl)-sulfanilamid.

American Cyanamid Company, New York:

HP 265197 (P 40) und **267812** (P 40). 2-Sulfanilamidopyrimidin und Sulfanilamido-guanidin.

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia:

HP 265664 (P 39). 2-Sulfanilamido-4-methyl-pyrimidin.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 265666 (47). Kondensationsprodukt des 6-Sulfanilamido-3-methyl-pyridazins mit Formaldehyd.

Abbott Laboratories, North Chicago:

HP 266232 (P 44). Kondensationsprodukte von N₁-Acyl-p-amino-benzolsulfonamiden mit gefäßverengenden Aminen (z. B. Desoxyephedrin).

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 270691 (48). 4-Aminomethyl-benzolsulfonamid-Salz der Benzaldehyd-thiosemicarbazon-4-carbonsäure.

2. Paraaminobenzoensäure und Derivate

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 264295 (48). p-Acylamino-salicylsäuren. Acylierung von PAS.

HP 265516 und **266638** (48). PAS. Erhitzen von m-Amino-phenol mit einem primären Carbonat bzw. mit Carbonat und CO₂.

Heerts Pharmaceuticals Limited, Welwyn Garden City (G. B.):

HP 270399 (P 47). PAS. Erhitzen von m-Amino-phenol mit Alkali und CO₂.

Aktiebolaget Ferrosan, Malmö:

HP 270690 (P 47). p-Methylamino-salicylsäure. Erhitzen von m-Methylamino-phenol mit CO₂.

3. Biguanide

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 265196 und **266995** (P 46). N¹-p-Chlor-phenyl-N⁵-isopropyl-biguanid. Umsetzung von N¹-p-Chlor-phenyl-N²-isopropyl-S-alkyl-isothioharnstoff mit Ammoniak bzw. Chlorierung von N¹-Phenyl-N⁵-isopropyl-biguanid.

American Cyanamid Company, New York:

HP 266889 (P 45). N¹-p-Chlor-phenyl-N⁵-isopropyl-biguanid. Umsetzung von Isopropylamin mit Dicyanimid und Einwirkung von p-Chlor-anilin auf das erhaltene 1-Isopropyl-3-cyan-guanidin.

4. Antibiotika

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

HP 264451 (P 45). Doppelsalze von Streptomycinsalzen insbesondere mit Erdalkalihalogeniden.

HP 266096 (P 46). Reinigung von Penicillin G über das N-Äthyl-piperidin-Salz.

HP 266994 (P 46). Dihydrostreptomycin.

S. A. «La Sintetica» Fabbrica prodotti farmaceutici, Chiasso:

HP 264758 (48). Streptomycinolcat.

Parke, Davis & Company Detroit:

HP 267223 (P 47). 1-trans-p-Nitro-phenyl-2-dichloracetylaminopropan-1,3-diol. neues Antibiotikum aus Streptomyces venezuelae.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 268987 (P 46). Reinigung von Penicillin über das N-Äthyl-hexamethylenimin-Salz.

5. Andere Antiparasitika

Leslie Percy Walls, Teddington (G. B.):

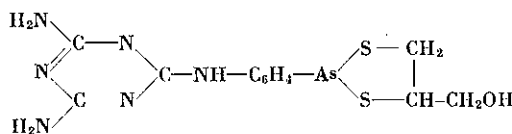
HP 268050 (P 44). N-Methyl-2,7-diamino-9-phenyl-phenanthridiniumchlorid. Reduktion der Dinitroverbindung und Quaternärisierung.

American Cyanamid Company, New York:

HP 268051 (P 46). 1-Methyl-piperazin-4-carbonsäure-diäthylamid. Umsetzung von 1-Methyl-piperazin mit Diäthyl-carbaminsäurechlorid.

Dr. Ernst A. H. Friedheim New York:

HP 268052 (P 47). Trypanocide Verbindung der Formel



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

HP 270253 (P 48). Gentsinsäure-oxyalkylamide, bakterizid.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 270692 (48). Thiosemicarbazone von aromatischen Aldehyd- oder Keto-carbonsäure-alkanolamin-Salzen.

D. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

1. Hypnotika, Sedativa, Spasmolytika

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

HP 263423 und **268988** (47). Synthetisches Cannabinol und das entsprechende 4'-n-Hexyl-3', 4', 5', 6'-tetrahydro-dibenzo-pyran-derivat. Dimethylierung von 5-Oxy-5'-methyl-7-n-amy- (bzw. n-hexyl)-3,4-cyclohexeno-cumarin in 2-Stellung (GRIGNARD) und (für Cannabinol) Dehydrierung.

Abbott Laboratories, North Chicago:

HP 264298, **264455** und **265055** (P 45). 3-Phenyl- bzw. 3-Cyclohexyl-3-diäthylaminoäthyl-benzofuran-2-on und quaternäres Methylbromid. Spasmolytika. Zyklisierung von α -Phenyl- bzw. α -Cyclohexyl- α -(o-oxy-phenyl)- γ -diäthylamino-buttersäure und Quaternärisierung.

Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Paris:

HP 264453 (P 46). Diäthylat von 1,5-[Dichinoly-(8', 8'')-oxy]-pentan. Spasmolytikum. Kondensation von 1,5-Dihalogen-pentan mit 8-Oxychinolin und Quaternisierung.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 266513 (48). 2,4,6-Trimethyl-phenyl-2', 3'-dioxy-propyl-äther. Bewirkt Muskelerweichung. Kondensation von Trimethylphenol mit Glycerin- α -halogenhydrin.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 269655 (48). 5-Äthoxyäthyl-5-allyl-barbitursäure.

2. Analgetika, Antipyretika

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 266236, 266237 und **267222** (48). 1,2-Diaryl-3,5-dioxo-pyrazolidine, welche in 4-Stellung einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest (R) tragen. Einwirkung von reaktionsfähigen Estern von ROH auf Diaryldioxopyrazolidine oder Hydrierung derselben in Gegenwart von dem Rest R entsprechenden Carbonylverbindungen oder Kondensation von R-Malonsäure-estern oder -halogeniden mit 1,2-Diarylhydrazinen.

3. Lokalanästhetika

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 265343 (47). 3-Butoxy-4-amino-benzoesäure-diäthylamino-äthylester. Umsetzung von 3-Butoxy-4-nitro-benzoesäurechlorid mit Diäthylaminoäthanol und Reduktion.

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia:

HP 267951 (P 43). Benzoesäureester von 1-Cyclohexylamino-propanol-(2).

4. Auf das vegetative Nervensystem wirkende Stoffe

a) Substituierte Äthylendiamine

Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Paris:

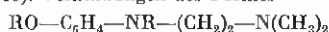
HP 263802 und **263803** (P 43). N-Benzyl-, N-p-Alkoxy-benzyl- und N-Furfuryl-N-pyridyl-(2)-N', N'-dimethyl-äthylendiamine.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 264754, 266234 und **266235** (47). N-Phenyl-, N-Pyridyl-(2)- und N-Pyrimidyl-(2)-N-p-halogen-benzyl-N', N'-dimethyl-äthylendiamine.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 265344 (48). Verbindungen der Formel



worin R einen Kohlenwasserstoff- oder heterozyklischen Rest bedeutet.

Pyridium Corporation, Yonkers (USA):

HP 265663 (P 46). N-Pyrimidyl-(2)-N-benzyl-N', N'-dialkyl-äthylendiamine.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 267955 (46). N-p-Chlor-phenyl-N-p-chlor-benzyl-N', N'-diäthyl-äthylendiamin.

Spojené farmaceutické zavody, národní podnik, Prag:

HP 268689 (P 47). N-Phenyl-N-benzyl- β -piperidino-äthylamin.

b) Substituierte Imidazoline

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 265662 (46). 2-(N-Phenyl-N-benzyl-aminomethyl)-imidazolin. Umsetzung von Phenyl-benzyl-aminoessigsäurederivaten mit Äthylendiamin.

HP 268686 (47). 2-(N-p-Methyl-phenyl-N-m'-oxy-phenyl-aminomethyl)-imidazolin. Umsetzung von 2-Oxymethyl-imidazolin-estern mit N-p-Methyl-phenyl-m'-oxy-phenylamin.

c) Benzhydryläther

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 264135 (47). p-Methoxy-benzhydryl-dimethylaminoäthyl-äther.

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 266771 (P 46). Dialkylaminoäthyl-benzhydryl-äther, deren Benzolringe in p-Stellung substituiert sein können.

d) Verschiedene

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

HP 263801 (48). Salze von 1-(3', 4'-Dioxy-phenyl)-2-tertiäralkyl-amino-äthanol. Hydrierung der Salze der entsprechenden Acetobrenzkatechine.

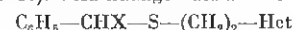
J. R. Geigy AG., Basel:

HP 265665 (47). Tertiäramino-diaryl-butene. Umsetzung von β -Tertiäramino-äthyl-ketonen mit Arylmethyl-lithium oder -magnesiumhalogeniden und Wasserabspaltung aus dem Kondensationsprodukt.

HP 267522 (43). Ester von 1-substituierten 4-Oxy-piperidinen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Carbonsäuren.

Spojené farmaceutické zavody, národní podnik, Prag:

HP 269654 (P 47). Verbindungen der Formel



wobei X = Wasserstoff oder Phenyl und Het = Rest eines heterozyklischen Amins.

E. Aminosäuren

Dr. Gustav Bischoff, Basel:

HP 264454 (47). γ -Methylmerkapto- α -amino-buttersäure. Erhitzen von α -Amino-butyrolacton mit Natriummethylmercaptid.

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

HP 266636 (P 44). dl-Tryptophan. Kondensation eines quaternären 3-Indolyl-methylammoniumhalogenids mit einem α -Acylamidomalonsäurediester zum Diester der α -Acylamido- α -carboxy- β -(3-indolyl)-propionsäure, Verseifung zur Dicarbonsäure, Abspaltung einer COOH-Gruppe, Hydrolyse.

F. Auf die Kreislauforgane oder das Blut wirkende Mittel

Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly, Renory-Ougrée:

HP 269341 (43). Monosemicarbazone des Adrenochroms; blutstillend.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 266231 (46). Phthalazinylhydrazon des Formaldehyds; langdauernde Blutdrucksenkung. Kondensation von Phthalazinen mit reaktionsfähigem Rest in 1-Stellung mit Hydrazin und Umsetzung des Kondensationsproduktes mit Formaldehyd.

Paul Ballmer, Liestal:

HP 266997 (48). 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2-imino-thiazolidin; regt den Blutkreislauf an. Umsetzung von 1-Phenyl-1-halogen-2-methylamino-propan-hydrohalogenid mit einem Salz der Thioeansäure.

G. Verschiedenes und Arzneimittel, über deren spezifische Wirkung keine Angaben vorliegen

Sandoz AG., Basel:

HP 263279 (47). Am Indolstickstoff monohalogenierte Verbindungen der Lysergsäurereihe. Verwendung von N-Halogen-carbon- oder sulfonsäureamiden als Halogenierungsmittel.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 264131 (45) und **264757** (47). 1-(β -Diäthylamino-äthyl)- und 1-(γ -piperidino-propyl)-tetrahydrofluoranthen. Einwirkung von β -Halogen-äthyläthylamin auf ein 1-Alkali-tetrahydrofluoranthen bzw. Reduktion des entsprechenden Propionsäurepiperidids.

HP 267814 (47). Nicotinsäure-tetrahydrofurfurylester, hyperämischierend. Decarboxylierung der entsprechenden 2-Carbonsäure.

HP 269338 (44). α -Aryl- α -pyridyl-(oder piperidyl)-acetonitrile. Kondensation von Arylacetonitrilen mit Halogen-pyridinen oder -piperidinen.

HP 269656 (44). α -Phenyl- α -piperidyl-(2)-essigsäure-methylester.

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia:

HP 264755 (P 46). p-Benzolsulfonanido-benzoesäure; verlangsamt die Penicillinausscheidung aus dem Blut.

W. HEMMELER

Kristallechemie der Metallcarbide und ihre Bedeutung in der Metallkunde

Von Dr. W. EPPRECHT

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung der EMPA
und des Mineralogischen Institutes der ETH, Zürich

1. Einleitung

Die weitaus wichtigsten metallischen Werkstoffe sind Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, nämlich *Stahl* und *Guß-eisen*. Dabei wird das Eisen heute vielfach mit anderen Metallen legiert, vor allem mit den ihm am nächsten verwandten Elementen Cr, Mn, Co und Ni. Daneben werden in immer steigendem Maße auch Ti, V, Nb, Ta, Zr, Cu, Al und vor allem auch Mo und W zulegiert. Für Spezialzwecke werden sogar fast eisenfreie *Co-Legierungen* (z. B. *Stellite*, *Vitallium*) oder *Nickel-Chrom-Legierungen* (z. B. *Nimonic* usw.) hergestellt. Die Verhüttungsweise des Eisens und der verwandten Metalle brachte es von alters her mit sich, daß dieselben stets einen mehr oder weniger großen *Kohlenstoffgehalt* besitzen. Völlig C-freie Eisensorten und -legierungen besitzen auch heute noch nur eine sehr geringe praktische Bedeutung. Der anfänglich ungewollt erhaltene, heute genau lenkbare Kohlenstoffgehalt von Stahl, Gußeisen und verwandten Legierungen hat zur Folge, daß der elementare Kohlenstoff (als *Graphit*) und die *Metallcarbide* in diesen Werkstoffen eine ganz bedeutende Rolle spielen. Im folgenden soll die Kristallechemie dieser Carbide zusammengefaßt werden, indem ihr Gitterbau, ihre Bildungsweise und ihre Zusammensetzung in den praktisch verwendeten Werkstoffen erörtert wird. Dabei soll auch die Bedeutung der Carbide für die Eigenschaften dieser Legierungen beleuchtet werden.

2. Die Kristallstruktur der Metallcarbide

Bei Verbindungen A_xB_y , zu denen die Carbide gehören, hängt die Art des verwirklichteten Kristallgittertypus nicht nur vom stöchiometrischen Verhältnis $x:y$ ab, sondern vor allem auch vom Größenverhältnis der Atomradien $r_B:r_A$. Die Atomradien der in Frage kommenden Metalle sind in Tab. I zusammengestellt; für Kohlenstoff kann annäherungsweise der in Diamant vorliegende Radius 0,77 Å angenommen werden; er ist allerdings in Carbiden oft noch etwas kleiner. Das Verhältnis $r_C:r_{Me}$ schwankt für die betrachteten Metalle zwischen 0,48 und 0,67. Sieht man zunächst von den Doppelcarbiden ab, so erkennt man, daß bei einem unter 0,59 liegenden Verhältniswert einfache Carbidgeitter mit dichtest gepackten Metallatomannordnungen verwirklicht sind, nämlich der *Steinsalztypus* (kubisch

dichteste Packung) und die beiden hexagonalen Strukturtypen *WC* (einfache hexagonale Packung) und *W₂C* (hexagonal dichteste Metallatomannordnung). In den genannten Typen sind die C-Atome gegenüber den Metallatomen so klein, daß sie sich ohne weiteres zwischen die dicht gepackten Metallatome in die unbesetzten Räume einlagern können.

Tab. I

Atomradien von Carbidmetallen	Verhältnis $r_C:r_{Me}$	In metallischen Werkstoffen vorkommende Carbide und ihr Strukturtypus*
Zr 1,60 Å	0,48	ZrC (1)
Nb 1,47	0,52	NbC/Nb ₂ C ₃ (1)
Ta 1,47	0,52	TaC (1), Ta ₂ C (3)
Ti 1,47	0,52	TiC (1)
W 1,41	0,55	WC (2), W ₂ C (3), Doppelcarbide (6 und 8)
Mo 1,40	0,55	MoC (2), Mo ₂ C (3), Doppelcarbide (6 und 8)
V 1,35	0,57	VC (1), V ₄ C ₃ (1 mit Leerstellen)
Cr 1,28 ±	0,60 ±	Cr ₇ C ₃ (5), Cr ₃ C ₂ (7), Cr ₂₃ C ₆ (6), Doppelcarbide (8)
Mn 1,28 ±	0,60 ±	Mn ₃ C (4), Mn ₇ C ₃ (5), Mn ₂₃ C ₆ (6)
Fe 1,26-1,25	0,61-0,62	Fe ₃ C (4), Fe ₂ C (verwandt mit 3), Doppelcarbide (6 und 8)
Co 1,25	0,62	Co ₃ C (4), Doppelcarbide (6 und 8)
Ni 1,25	0,62	Ni ₃ C (4), Doppelcarbide (6 und 8)
Si 1,15	0,67	(SiC, nie in metallischen Werkstoffen)
C 0,77 (0,6-0,8)	-	-
N 0,5-0,7	-	-

* (1) NaCl-Typus (2) WC-Typus (3) W ₂ C-Typus (4) Fe ₃ C-(Zementit)-Typus	(5) Cr ₇ C ₃ -Typus (6) Cr ₂₃ C ₆ -Typus (7) Cr ₃ C ₂ -Typus (8) Me ₃₋₃ ^I Me ₃₋₂ ^{II} C-Typus
--	--

Ist der Verhältniswert größer als 0,59, so treten kompliziertere Strukturtypen auf, da nun die C-Atome gegenüber den Metallatomen zu groß sind, um zwischen die dichtest gepackten Metallatome ohne weiteres einlagerbar zu sein. Es treten entweder Deformationen der obengenannten Strukturtypen oder aber ganz neue Gitter auf. Wie bei den einfacheren Typen bleiben jedoch die C-Atome stets von sechs gleich weit entfernten Metallatomen regelmäßig umgeben. Hier zu nennen sind die Gittertypen des *Zementites* (Fe₃C), von Cr₇C₃ und Cr₃C₂ sowie des Carbides Cr₂₃C₆.

Handelt es sich nicht um binäre Carbide Me_xC_y , sondern um Carbide aus Mehrstoffsystemen $Me^I-Me^{II} \dots -C$ (die römischen Ziffern geben lediglich an, daß es sich um verschiedene Metalle handelt), so müssen zwei Fälle unterschieden werden: entweder bilden sich *Substitutionsmischkristalle*, in denen sich die Metalle $Me^I, Me^{II} \dots$ gegenseitig ganz oder teilweise vertreten können, oder aber es treten neue Carbidentypen auf, die sogenannten *Doppelcarbide*.

Mischkristallbildung ist besonders beim Zementittypus und beim Steinsalztypus ausgeprägt. Dabei gilt der kristalchemische Grundsatz, nach dem die gegenseitige Vertretung von Elementen um so leichter eintritt, je ähnlicher die Atomradien sind. So geht z. B. Wolfram nur in beschränktem Maße in Fe_3C in Lösung, dagegen sehr leicht in TiC . Ferner ist auch verständlich, daß zwischen ZrC und NbC wegen der Ähnlichkeit der Atomradien von Zr und Nb eine sehr weitgehende, zwischen ZrC und VC jedoch nur eine sehr beschränkte Mischbarkeit besteht. Abb. 1 stellt schematisch die Mischbarkeitsverhältnisse zwischen den im NaCl-Typus kristallisierenden Carbiden dar. Sie gibt zugleich einen Einblick in die Möglichkeit der Bildung mehrfacher Mischkristalle, indem sie z. B. zeigt, daß offenbar Mischkristalle von der Zusammensetzung $(Nb, Ta, Ti)C$ praktisch von fast allen möglichen Zusammensetzungen auftreten können, daß aber z. B. bei $(V, Nb, Zr)C$ große Mischungslücken bestehen müssen.

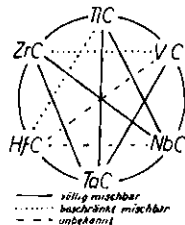


Abb. 1. Schema der Mischbarkeit von Carbiden mit NaCl-Struktur

Ist in Systemen mit mehr als einem Metall und Kohlenstoff der Unterschied der Metallatomradien deutlich, jedoch nicht sehr groß, so bestehen Mischungslücken zwischen den einzelnen binären Carbiden. Scheidet sich nun, wie weiter unten näher erläutert wird, z. B. in einem W-haltigen Stahl mit ca. 15 Gew. % W bei der Abkühlung aus dem W und C enthaltenden Eisenmischkristall ein Carbid aus, so erwartet man auf Grund der großen Affinität von Wolfram gegenüber Kohlenstoff die Bildung eines Wolframcarbides. Die im Eisenkristall liegenden großen W-Atome vermögen jedoch nicht leicht zu diffundieren, so daß hier die Ausscheidung eines reinen W-Carbides praktisch unterbunden wird. Die Natur sucht sich in diesem Falle durch die Bildung von *Doppelcarbiden* vom Typus Fe_3W_3C oder $Fe_{21}W_2C_6$ einen Ausweg. Ganz allgemein sind in metallischen Werkstoffen derartige Doppelcarbide häufig zugegen, wenn es sich um C-haltige Legierungen handelt, die einerseits eines oder mehrere der Metalle Fe, Cr, Mn, Co und Ni, ander-

seits eines oder beide der Metalle Mo und W enthalten, wenn somit neben Kohlenstoff und den Metallen W und (oder) Mo mit relativ großen Atomen noch kleinere Metallatome in beträchtlicher Menge vorhanden sind.

Über die einzelnen Metallecarbide, welche in legierten Stählen vorkommen, hat in neuester Zeit H. J. GOLDSCHMIDT¹ eine eingehende Zusammenstellung veröffentlicht, auf die hier verwiesen sei. In der vorliegenden Arbeit sollen außer den Stahlcarbiden auch die Carbide der oft eisenarmen Speziallegierungen mit betrachtet werden, jedoch auf die Aufzählung von Einzelheiten verzichtet werden. Über die einzelnen in Frage kommenden Carbidstrukturtypen kann etwa folgendes zusammenfassend gesagt werden:

a) Steinsalztypus, MeC

Diesem kubisch dichtest gepackten Gittertypus (Abb. 2a) gehören die Carbide $NbC, TaC, TiC, VC, ZrC,$

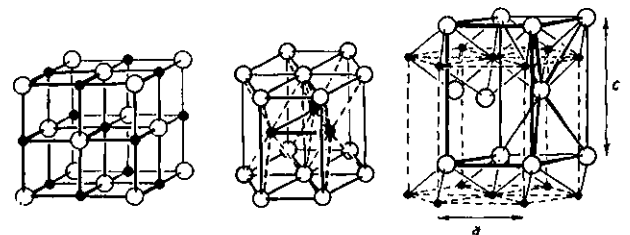


Abb. 2
a) Steinsalzgitter b) WC-Gitter c) W_2C -Gitter

In allen Figuren a-e werden Metallatome durch Kreise, C-Atome durch schwarze Punkte veranschaulicht

ThC und HfC an, vermutlich auch CrC^2 . Die Bedingungen, welche verwirklicht sein müssen, damit diese Struktur bei Carbiden auftritt, wurden oben bereits erwähnt, ebenso die auf Abb. 1 dargestellten binären Mischungsverhältnisse. Die Kohlenstoffgitterplätze sind manchmal nicht alle besetzt, so daß Abweichungen von der Zusammensetzung Me_1C_1 vorkommen, insbesondere bei VC, das oft die Zusammensetzung V_4C_3 hat. In V-haltigen Stählen sollen sogar nebeneinander VC und V_4C_3 vorkommen. Auch Nb_4C_3 kommt vor, das den Endwert einer Reihe Nb_4C_{4-3} darstellt. Entsprechend ihrer Raumbeanspruchung lösen sich die W-Atome in beträchtlichem Umfang in VC, TiC, NbC und TaC unter Bildung von Mischkristallen (z. B. $[Ti, W]C$), die in Hartmetallen keine Seltenheit darstellen. Ebenso ist Molybdän zum teilweisen Ersatz von V, Zr, Ta, Nb in derartigen Carbiden befähigt. Währenddem Eisen in solchen Carbiden nur sehr wenig löslich ist, scheint es in V_4C_3 in erheblichem Umfang V vertreten zu können, ist doch V das kleinste Atom, welches noch ein Carbid vom Steinsalztypus bildet^{3,4,5}.

¹ H. J. GOLDSCHMIDT, J. Iron Steel Inst. (London) 160, 345 (1948).

² H. J. GOLDSCHMIDT, Nature 162, 455 (1948).

³ J. B. AUSTIN, Trans. Amer. Soc. Metals 38, 28 (1947).

⁴ C. E. BAIN, Functions of Alloying Elements in Steel, A. S. M., Cleveland, Ohio 1941.

⁵ W. KOCI, Stahl u. Eisen 69, 1 (1949).

b) WC-Typus

Bei einfach-hexagonaler Anordnung der Metallatome ist dieser Gittertypus verwirklicht (Abb. 2b). Die C-Atome sind so eingelagert, daß sie zusammen mit den Metallatomen ein hexagonal-innenzentriertes Gitter aufbauen. MoC und WC kristallisieren in diesem Typus. Ni und Co sind besonders in WC in gewissem Umfange löslich⁶, dagegen scheint Eisen nur sehr untergeordnet zum Ersatz des Wolframs befähigt zu sein³. Ti, Zr, V, Nb und Ta sind in WC nur in sehr geringen Mengen löslich^{7,8}.

c) W₂C-Typus (Anti-CdJ₂-Typ)

Bei hexagonal dichtester Metallatompäckung und einem Verhältnis Me:C = 2:1 ist die als Anti-CdJ₂-Typus zu bezeichnende Gitterart verwirklicht. Die Metallatome nehmen die J-Gitterplätze des CdJ₂-Types ein, die C-Atome die Cd-Plätze (Abb. 2c). Außer W₂C kristallisieren auch Mo₂C und Ta₂C in diesem Gittertypus. Verwandt scheint auch Fe₂C zu sein. Nickel scheint in Mo₂C gut löslich⁹, dagegen Eisen auch hier praktisch unlöslich zu sein³. Ebenso sind Ti, Ta, Nb, V und Zr nur in sehr geringen Mengen löslich⁷.

d) Zementit-Typus, Me₃C

Dieser orthorhombische Strukturtypus ist bei den meisten binären Metallecarbiden verwirklicht, deren Atomradienverhältnis $r_C:r_{Me}$ den Wert 0,59 übersteigt, so bei Mn₃C, Fe₃C, Co₃C, Ni₃C. Metalle mit einem Atomradius von 1,2–1,3 Å vermögen sich darin weitgehend zu ersetzen. So besteht eine lückenlose Mischbarkeit zwischen Mn₃C und Fe₃C; (Fe, Cr)₃C kann bis mindestens 17% Cr enthalten, wobei eine Steigerung der Löslichkeit bei Temperaturerhöhung besonders stark ist. Dagegen löst sich Vanadium nur bis zu etwa 0,5% in Zementit, ebenso W nur in sehr geringen Mengen, während Mo bis zu etwa 6 Gew.% ausmachen kann⁹. Die großen Atome Ti, Ta, Nb, Zr können Fe in dieser Struktur praktisch nicht ersetzen. Ni₃C und Co₃C sind instabil, und auch die an und für sich in ziemlich weitem Umfange mögliche Lösung von Co und Ni in Zementit macht denselben instabil, indem sie bei Glühen einen Zerfall mit Graphitbildung begünstigen^{3,10,11,12}. Chrom bewirkt jedoch bei Co₃C eine Stabilisierung, ebenso Mangan bei Ni₃C^{11,13}.

In den oben beschriebenen Strukturtypen ist jedes Kohlenstoffatom regelmäßig von sechs gleich weit entfernten Metallatomen umgeben, und zwar beim NaCl-

und W₂C-Typus so, daß jedes C-Atom im Mittelpunkt eines Oktaeders liegt, dessen Eckpunkte von Metallatomen besetzt sind, während beim WC-Gitter das Kohlenstoffatom jeweils im Zentrum eines trigonalen Prismas sitzt, dessen Ecken Metallatomzentren darstellen. Diese oktaedrischen bzw. prismatischen Koordinationspolyeder sind in den genannten Gittertypen lückenlos parallel aneinandergereiht, während sie bei den nachfolgend beschriebenen Typen und beim Zementit nicht mehr so hochsymmetrisch angeordnet sind.

e) Cr₇C₃-Typus

Eine etwas kompliziertere hexagonale Struktur besitzen die beiden Carbide Cr₇C₃ und Mn₇C₃, wobei eine enge strukturelle Verwandtschaft zum unten beschriebenen Cr₃C₂-Gitter besteht. Das Koordinationspolyeder der Metallatome um ein C-Atom ist auch hier ein trigonales Prisma. Mischkristalle mit Eisen oder Mangan (oder beiden) sind häufig. Im Carbid (Fe, Cr)₇C₃ müssen jedoch mindestens 35 Gew.% Chrom enthalten sein³. Reines Mn₇C₃ wurde bisher in Werkstoffen nicht gefunden, sondern nur das Mischcarbid (Cr, Mn)₇C₃^{3,14}.

f) Cr₃C₂-Typus

Von den bekannten Carbiden besitzt nur gerade Cr₃C₂ diesen Gitterbau, der als D5₁₀-Struktur bekannt ist. Es handelt sich um ein orthorhombisches Gitter mit trigonal-prismatischer Anordnung der Cr-Atome um die Kohlenstoffatome. In Werkstoffen wurde es bisher nur in Cr-haltigem Gußeisen gefunden, in welchem Cr₃C₂ stabiler sein soll als Zementit^{11,15}.

g) Cr₂₃C₆-Typus (früher «Cr₄C»)

Dieser kubische Strukturtypus besitzt eine große Elementarzelle mit 116 Atomen und einer Kantenlänge von ca. 10,6 Å. Er tritt besonders dann in metallischen Werkstoffen auf, wenn neben viel Chrom auch Eisen und speziell noch kleine Mengen Mo und (oder) W zugegen sind. Man kann dieses Gitter am besten beschreiben, wenn man sich den Elementarwürfel in 8 Teilwürfel zerlegt denkt, an deren Eckpunkten abwechselungsweise kleine Würfel und Kubo-Oktaeder sitzen. Die Ecken der letzteren beiden Körper sowie die Mittelpunkte der Kubo-Oktaeder und der 8 Teilwürfel sind mit Metallatomen besetzt (Abb. 2d). Die in den Zentren der 8 Teilwürfel liegenden Gitterplätze – und nur diese – können teilweise oder ganz von Wolfram oder Molybdänatomen eingenommen werden. Die übrigen dieser acht Plätze und alle andern genannten Metallatomplätze sind mit Cr-, Fe-, Co- oder Mn-Atomen besetzt. Auf allen Kanten der 8 Teilwürfel sitzt ungefähr in der Mitte je ein C-Atom. Diese Atomverteilung führt insgesamt zu einer Elementarzelle mit 24 C- und 92 Metallatomen, von denen maximal 8 Mo- oder W-Atome sein können. Man

¹⁴ F. WEVER und W. KOCH, Arch. Eisenhüttenwesen 21, 143 (1950).

¹⁵ A. WESTGREN und G. PHRACMEN, Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. Serie III 2, Nr. 5 (1926).

⁶ V. ADELSKÖLD, A. SUNDELIN und A. WESTGREN, Z. anorg. allg. Chem. 212, 401 (1933).

⁷ H. NOWOTNY und R. KIEFER, Z. Metallforsch. 2, 257 (1947).

⁸ A. C. METCALFE, J. Inst. Metals 73, 591 (1947).

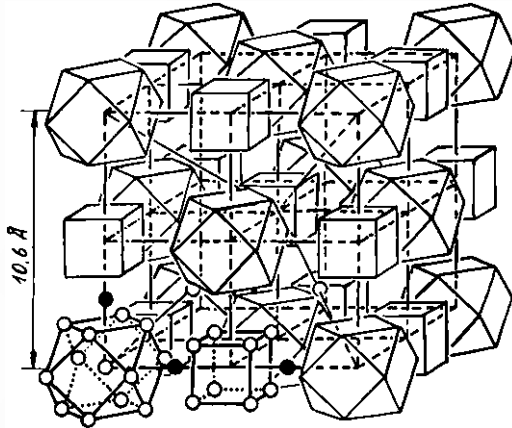
⁹ W. KOCH und H. WIESTER, Stahl u. Eisen 69, 73 (1949).

¹⁰ J. B. AUSTIN, Metal Progr. 50, 1191 (1946).

¹¹ E. C. PICOTT, Iron & Steel 20, 43 (1947).

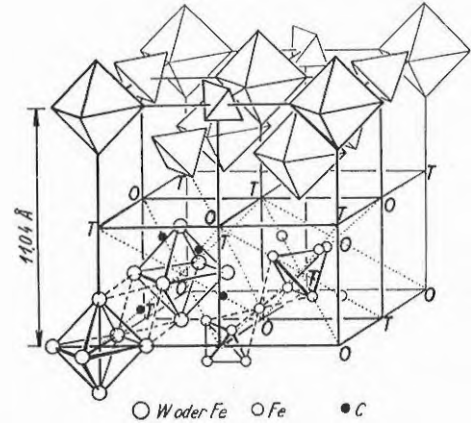
¹² A. HULTGREN, Trans. Amer. Soc. Metals 39, 915 (1947).

¹³ B. JACOBSON und A. WESTGREN, Z. physik. Chem. B 20, 361 (1933).



2 d) $Cr_{23}C_6$ -Gitter, links unten sind die einzelnen Atomschwerpunkte durch Kreise dargestellt (leer=Metall, schwarz=Kohlenstoff), im übrigen sind nur die Polyeder abgebildet, deren Eckpunkte Metallatommittelpunkte darstellen

kann daher für dieses Carbid die Formel $(Cr, Fe, Mn, Co)_{23-x}(Mo, W)_xC_6$ angeben, wobei x maximal 2 beträgt. Dieses Carbid ist das einzige, welches nicht 6 Metallatome um jedes C-Atom herum gelagert enthält, sondern deren 8.



2 e) Fe_4W_2C -Gitter, unten sind die Atomschwerpunkte als Kreise dargestellt, oben ist eine Lage Polyeder abgebildet, deren Ecken die Lage von Metallatomzentren veranschaulichen. Im übrigen wird durch die Buchstaben O (= Oktaeder) und T (= Tetraeder) angedeutet, daß in der abgebildeten Elementarzelle noch weitere solche Polyeder vorhanden sind, die aus Gründen der Anschaulichkeit weggelassen wurden

h) Fe_4W_2C -Typus, sogenanntes Schnelldrehstahlcarbide

Ist in einem System $Me^I-Me^{II} \dots -C$ relativ viel Mo oder W vorhanden, so besteht infolge der hohen Affinität

dieser Metalle zu Kohlenstoff die Tendenz zur Einlagerung von mehr als $\frac{2}{23}$ Mo- (oder W-) Atome in das Doppelcarbide, d. h. mehr, als dies im $Cr_{23}C_6$ -Typus möglich ist. In diesem Falle wird ein Gitter stabil, in welchem die Metallatomplätze bis zur Hälfte von W oder Mo besetzt sein können. Auch diese Struktur ist kubisch mit einer ca. 11 Å messenden Gitterkonstanten. Sie läßt sich beschreiben als eine in 8 Teilwürfel unterteilte Einheitszelle, welche in ihren Eckpunkten und Zentren abwechselungsweise mit Oktaedern und Tetraedern besetzt sind. Die Eckpunkte der Oktaeder sind dabei im reinen Fe_4W_2C regellos mit Fe- und W-Atomen besetzt, während die Tetraederecken nur Eisenatommittelpunkte darstellen. In jedem der 8 Teilwürfel liegen je 4 Kohlenstoffatome so auf den Körperdiagonalen, daß sie jeweils zwischen 2 Oktaeder zu liegen kommen (d. h. in $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$, $\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}$, $\frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}$, $\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}$), weshalb sie oktaedrisch von 6 Metallatomen umgeben sind (Abb. 2e). Von den insgesamt 96 Metall-

Tab. 2. Die Kristallgitter der in metallischen Werkstoffen vorkommenden Carbide

Metall	Carbid	Gittertypus	Symmetrie	Gitterdimensionen			
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
Ni	Ni_3C	Zementit	orthorhombisch				
Co	Co_3C	Zementit	orthorhombisch	4,52	5,08	6,73	
Fe	Fe_3C	Zementit	orthorhombisch	4,51	5,08	6,73	
	Fe_2C		orthorhombisch oder hexagonal	9,04	15,66	7,92	
Mn	Mn_3C	Zementit	orthorhombisch				
	$Mn_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$	kubisch	10,56			
	Mn_7C_3	Cr_7C_3	hexagonal	13,87		4,53	3,06
Cr	$Cr_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$	kubisch	10,64			
	Cr_7C_3	Cr_7C_3	hexagonal	13,98		4,52	3,09
	Cr_3C_2	Cr_3C_2	orthorhombisch	2,82	5,52	11,46	
	CrC	NaCl (?)	kubisch	3,61			
V	VC/V_4C_3	NaCl	kubisch	4,30-4,13			
Ti	TiC	NaCl	kubisch	4,31			
Mo	Mo_2C	W_2C	hexagonal	2,99		4,72	1,58
	MoC	WC	hexagonal	2,90		2,77	0,955
Nb	NbC/Nb_4C_3	NaCl	kubisch	4,44			
Zr	ZrC	NaCl	kubisch	4,68			
W	$\alpha-W_2C$	W_2C	hexagonal über $2400^\circ\beta-W_2C$	2,99		4,71	1,58
	WC	WC	hexagonal	2,89		2,83	0,973
Ta	TaC	NaCl	kubisch	4,44			
	Ta_2C	W_2C	hexagonal	3,09		4,92	1,59
Ni-W	Ni_3W_3C	$Me_{I-3}^I Me_{II-3}^{II} C$	kubisch	11,15			
Co-W	Co_4W_2C		kubisch	11,01			
Fe-W	$Fe_{4-3}W_{2-3}C$	$Cr_{23}C_6$	kubisch	11,04-11,08			
	$Fe_{21}W_2C_6$		kubisch	10,51			
Fe-Mo	$Fe_{4-3}Mo_{2-3}C$	$Me_{I-3}^I Me_{II-3}^{II} C$	kubisch	11,19-11,12			
	$Fe_{21}Mo_2C_6$		kubisch	11,53			
Cr-W	$Cr_{21}W_2C_6$	$Cr_{23}C_6$	kubisch	10,98-11,04			

In dieser Tabelle sind nur die reinen Carbide und Doppelcarbide berücksichtigt, die Mischkristalle sind im Text näher erläutert.

atomen der Elementarzelle liegen 48 an den Eckpunkten der Oktaeder, wobei mindestens 32 derselben mit W und (oder) Mo besetzt sein müssen. Somit erhält man die Formel $Fe_{4-3}W_{2-3}C$, wobei die Summe $Fe + W$ stets 6 betragen muß. Anstelle von Eisenatomen können Cr-, Mn-, Ni- oder Co-Atome treten, wobei besonders die letzteren beiden in $Fe_{4-3}(W, Mo)_{2-3}C$ gut löslich sind. Auch die reinen Co- und Ni-Glieder dieses Doppelcarbids sind in Legierungen gefunden worden, so z. B. Ni_3W_3C und Co_4W_2C und $(Co, Ni)_5W_3C^{16}$.

Für die Metallkunde bedeutungsvoll ist ferner die Tatsache, daß Kohlenstoff und Stickstoff ähnliche Atomradien besitzen. Dadurch ist es möglich, daß in Carbiden ein Teil der C-Atome ohne Veränderung des Gittertypes durch N-Atome ersetzt werden kann. Dies ist bei TiC sicher nachgewiesen worden, dürfte jedoch auch in anderen Carbiden vorkommen.

In Tab. 2 sind die bisher in metallischen Werkstoffen bestimmten Carbide zusammengestellt und ihre Gitterdimensionen angegeben.

3. Die Bildung von Metallecarbiden in Werkstoffen

a) Carbidbildung im System Eisen-Kohlenstoff

Die Verteilung der Kohlenstoffatome in den aus Eisen-schmelzen erstarrten Eisenkristallen ist von grundlegender Bedeutung für die Bildung und Zusammensetzung der Eisencarbide. Ebenso spielen die Umwandlungsprozesse, welche bei der Abkühlung oder Erhitzung von

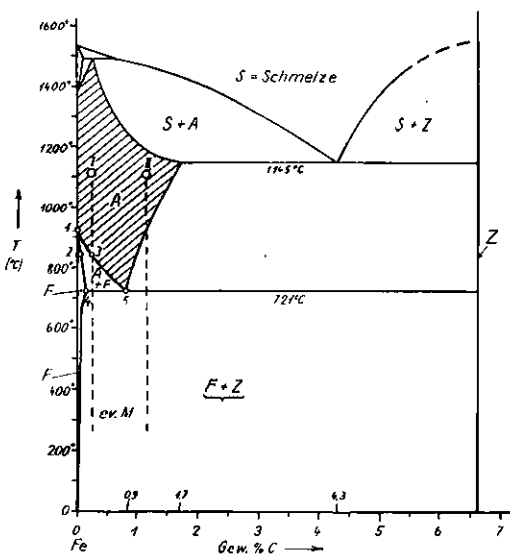


Abb. 3. Die Eisenecke des Systemes Fe-C

C-haltigem Eisen erfolgen, bei der Carbidbildung eine entscheidende Rolle. Wir betrachten daher für die nachfolgenden Überlegungen am besten die Fe-Ecke des Systemes Fe-C, welche in Abb. 3 wiedergegeben ist. Das mit A bezeichnete Einphasenfeld stellt den Stabilitäts-

bereich des Austenites (γ -Fe) dar, welcher eine kubisch-flächenzentrierte Struktur gemäß Abb. 4a besitzt. Der Eisenatomradius beträgt in dieser Struktur und in Carbiden 1,17–1,25 Å, derjenige von Kohlenstoff 0,60–0,77 Å. Kristalchemisch ist somit zu erwarten, daß an Gitterpunkten des Austenites, welche von allen Eisenatomzentren 0,6 + 1,17 = 1,77 Å weit entfernt sind, eine Einlagerung von C-Atomen möglich ist. Im Austenitgitter sind nun die Kantenmittelpunkte und der Elementarzellmittelpunkt 1,79 Å von den nächstgelegenen Eisenatomzentren entfernt, so daß an diesen Punkten eine Einlagerung von C-Atomen theoretisch möglich ist. Tatsächlich konnte N. J. PETCH¹⁷ nachweisen, daß im γ -Eisen die Kohlenstoffatome an diesen, in Abb. 4a mit Kreuzen markierten Gitterplätzen liegen, ohne daß

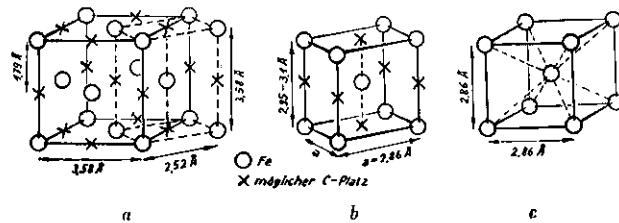


Abb. 4

- a) Austenitgitter, kubische Elementarzelle (ausgezogen) und «tetragonale» Zelle (gestrichelt). Kreuze bezeichnen mögliche Einlagerungsplätze für C-Atome
- b) Martensitgitter, tetragonal, in paralleler Aufstellung zur «tetragonalen» Austenitzelle. c meist etwa 2,95 Å
- c) Ferritgitter, kubische Elementarzelle

durch sie eine merkliche Gitterausweitung verursacht würde. Beim maximalen C-Gehalt von 1,7 Gew. % des Austenites ist nur $\frac{1}{12}$ der möglichen C-Plätze besetzt. Für das Verständnis der Umwandlungsvorgänge ist oft eine tetragonale Aufstellung des Austenites nützlich, die aus Abb. 4a hervorgeht (gestrichelte Elementarzelle). In diesem Falle ist $c : a = 3,56 : 2,52 = 1,43$.

Der im Feld F von Abb. 3 einzig stabile Ferrit (α -Fe) besitzt in seiner kubisch innen-zentrierten Struktur nirgends Plätze, welche von allen Eisenatomzentren mindestens 1,77 Å entfernt wären. Die von allen umliegenden Eisenatommittelpunkten am weitest entfernten Punkte sind in diesem Gitter nur 1,52 Å weit von den nächsten Fe-Zentren abgelegen, was zeigt, daß eine Einlagerung von C-Atomen in die Gitterhohlräume des Ferrites sehr unwahrscheinlich ist. Dies wird durch die außerordentlich geringe Löslichkeit des Kohlenstoffes in Ferrit bestätigt (maximale Löslichkeit bei 723 °C: 0,035 %; bei 20 °C: 0,007 Gew. % C).

Der genannte kristalchemische Gegensatz zwischen Ferrit und Austenit gegenüber Kohlenstoff kommt entscheidend zur Geltung, wenn C-haltiger Austenit abgekühlt wird. Bei einer Zusammensetzung I (Abb. 3) beginnt sich bei Erreichen von Punkt 3 Ferrit von der durch Punkt 2 gegebenen Zusammensetzung auszubilden. Die C-Armut des neugebildeten Ferrites bewirkt

¹⁶ Eigene Untersuchungen des Verfassers.

¹⁷ N. J. PETCH, J. Iron & Steel Inst. (London) 145, 111 (1942).

eine Kohlenstoffanreicherung im noch nicht umgewandelten Austenit, bis schließlich beim Erreichen des Eutektoidpunktes 5 der γ -Fe-Rest unter Ausscheidung von Zementit in Ferrit übergeht. Je nach Abkühlungsschnelligkeit, Unterkühlung, C-Gehalt des Ursprungsaustenites usw. entstehen ganz verschiedenartige Verteilungen der Zementit- und der Ferrit-Kristalle. Diese besonders mikroskopisch gut unterscheidbaren Strukturen sind technisch von großer Bedeutung, da je nach der Art der Zementit-Ferrit-Vermengung ganz verschiedene Eigenschaften des Austenitumwandlungsproduktes resultieren. Auf diese Verhältnisse nur hinweisend, möchten wir hier hervorheben, daß bei der γ -Fe \rightarrow α -Fe-Umwandlung *Eisencarbid durch Reaktion im festen Zustand entsteht*. Dies ist auch dann der Fall, wenn die Anfangszusammensetzung des Austenites übereutektoid ist (Beispiel II in Abb. 3), nur scheidet sich dort bei der Abkühlung zuerst Zementit aus und erst beim Erreichen von 721 °C auch Ferrit.

Bei der Umwandlung von Austenit in Ferrit wird fast der gesamte im Austenit gelöste Kohlenstoff aus dem Eisengitter herausgedrängt. Da die Umwandlung in der Praxis fast stets rasch abläuft, haben die Kohlenstoffatome trotz ihres relativ hohen Diffusionsvermögens in Eisen keine Zeit, während dieses Prozesses weit zu wandern, um sich z. B. an den Kristallgrenzflächen anzureichern. Es kommt daher im Innern der Austenitkristalle zu einer Carbidausfällung. Nach den Untersuchungen von R. F. MEHL¹⁸ beginnt die Umwandlung im eutektoiden Punkt 5 (Abb. 3) mit der Bildung eines schüppchenförmigen Zementitkriställchens, das meist an einer Korngrenze entsteht. Dieses wächst nun vor allem in der Blättchenebene rasch weiter und entreißt dem dicht über und unter ihm liegenden Austenit den Kohlenstoff. Dadurch entstehen zwei am Zementitblättchen liegende C-arme Lamellen, die plötzlich in Ferrit umschlagen. Hierbei wird vermutlich in der dem Zementit abgewendeten Seite der beiden Ferritlamellen der noch vorhandene Kohlenstoff weggedrängt, so daß außerhalb der Ferritplättchen wieder C-reicher Austenit entsteht, der neuerdings zur Zementitlamellenbildung Anlaß gibt. Die im Mikroschliff verfolgbaren Stadien sind in Abb. 5 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, wie im Austenit gewissermaßen eine rhythmische Zementit-Ferrit-Ausscheidung erfolgt. Das Lamellenpaket wächst dabei immer mehr in die Breite und Länge und kann ferner durch Ausbildung neuer, anders orientierter Zementitkeime auch Anlaß zum Wachstum weiterer Lamellenpakete geben (Abb. 5 d, e). Nach und nach werden alle Austenitkristalle völlig in solche Lamellenpakete übergeführt. Das hierbei entstandene Umwandlungsgefüge wird *Perlit* genannt, wobei betont werden muß, daß Perlit nicht eine Kristallart darstellt, sondern ein Gemenge zweier Phasen, nämlich von Ferrit und Zementit. Abb. 6 zeigt den Mikroschliff eines Perlitstahles. Daß die Diffusion

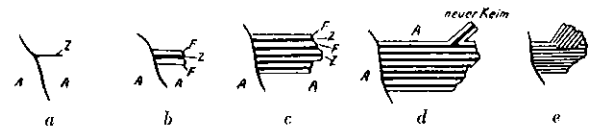


Abb. 5. Schema der Perlitbildung aus Austenit

- a) Von Austenit-(A)-Korngrenze aus wächst ein Zementitkeim (Z)
 b) Bildung von zwei Ferritlamellen (F) über und unter dem Zementit
 c) Wachstum des Zementit-Ferrit-Lamellenpaketes
 d) Bildung eines neuen Zementitkeimes neuer Lage
 e) Wachstum beider Lamellenpakete unter Aufzehrung des Austenites

des Kohlenstoffes bei der Perlitbildung eine entscheidende Rolle spielt, ist daraus ersichtlich, daß die Ferrit- und Zementitlamellen um so dünner ausfallen, je größer die Umwandlungsgeschwindigkeit ist, d. h. je schneller die Abkühlung des Austenites erfolgt.

Das Lamellengefüge des Perlites ist instabil, so daß Glühungen dicht unterhalb der Eutektoidtemperatur oder kurze über diese Temperatur hinausgehende Erhitzungen eine «Koagulation» der Zementitlamellen bewirken, welche eine kugelige Ausbildung der Carbideilchen zur Folge hat (sogenannte «Sphäroidisation»), wie sie beispielsweise auf Abb. 7 zu sehen ist.

Geht die Abkühlung des Austenites so rasch vor sich, daß die C-Atome während der Umwandlung des Eisens praktisch überhaupt nicht mehr zu diffundieren vermögen, so entsteht unterkühlter, instabiler Austenit. In diesem Falle bleibt die Perlitbildung aus, und erst unter einer erheblich tiefer als die Eutektoidtemperatur gelegenen Grenztemperatur beginnt eine Umwandlung abzulaufen. Es entstehen dabei schlagartig zuerst einzelne, bei weiterer Abkühlung immer mehr nadel- bis blättchenartige Gebilde die Austenitkristalle aufzuzehren. Bei genügend tief gehender Erkaltung verdrängen sie das γ -Fe völlig, andernfalls hinterlassen sie noch zwickelartigen «Restaustenit». Das Umwandlungsprodukt wird *Martensit* genannt, der eine tetragonale Struktur gemäß Abb. 4b besitzt. Die mit Kreuzen bezeichneten Stellen sind die Gitterplätze der Kohlenstoffatome. Ein Vergleich der Abbildungen 4a und b zeigt sofort die nahe Verwandtschaft des Martensitgitters mit dem Austenit, insbesondere bei Betrachtung der «tetragonalen» Austenitelementarzelle. Während im Austenit c/a 1,43 beträgt, ist dieser Quotient im Martensit normalerweise 1,00–1,04, wobei mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Quotient ebenfalls zunimmt. Es besteht auch eine enge Strukturverwandtschaft zwischen Ferrit und Martensit; denn wie ein Blick auf die Abbildungen 4b und c zeigt, ist Martensit gewissermaßen ein schwach tetragonal verzerrtes Ferritgitter, das durch Einlagerung von C-Atomen in der c-Achsenrichtung etwas aufgeweitet ist. Nimmt der C-Gehalt im Martensit (z. B. durch Ausscheidung des Kohlenstoffes) ab, so nähert sich das Martensitgitter immer mehr dem Ferritzustand, was insbesondere beim Erhitzen von Martensit deutlich verfolgt werden kann, indem dabei das Achsenverhältnis immer kleiner wird und gegen 1,00 strebt, und andererseits eine Ausscheidung von elementarem Kohlenstoff oder

¹⁸ R. F. MEHL, J. Iron & Steel Inst. (London) 159, 113 (1948).

Carbid erfolgt. Je nach Umfang dieses sich beim sogenannten «Vergüten» von Martensitstahl einstellenden Martensitzerfalles entsteht mehr oder weniger Graphit und Zementit in sehr feindisperser Verteilung, was ähnlich wie bei den Perlitstählen ein großes Variationsfeld der Festigkeitseigenschaften des Stahles bedingt.

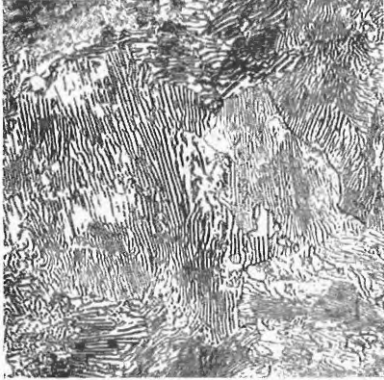


Abb. 6. Mikrobild von Perlitstahl. Die in Abb. 5 schematisch veranschaulichten Lamellensysteme, welche ehemalige Austenitkörner völlig verdrängen, sind deutlich sichtbar. 200fach vergrößert

Kristallechemisch wichtig ist die Tatsache, daß sowohl im Austenit wie im Martensit die gelösten C-Atome bereits von sechs gleich weit entfernten Metallatomen umgeben sind, so wie in den Carbiden. Es ist somit schon in den C-haltigen Eisenkristallen ein Vorstadium von Carbidkeimen verwirklicht, was die Carbidbildung bei Umwandlungsprozessen begünstigt.

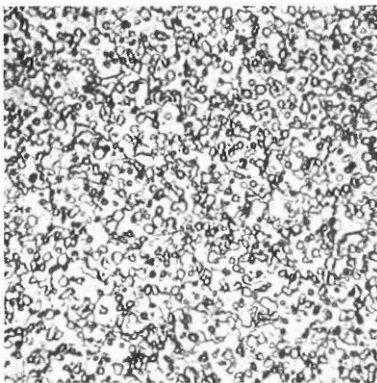


Abb. 7. Stahl mit runden Carbidkörnchen, welche durch Glühen aus Zementitlamellen eines Perlites erhalten wurden. 500fach vergrößert

Eine weitere Ausscheidungsart von Carbiden im festen Zustand ist neuerdings beim raschen Abschrecken von Austenit in das Temperaturgebiet zwischen Eutektoidpunkt (721 °C) und Martensitbildungspunkt und nachfolgendes isothermes Glühen erreicht worden (sogenannte «Bainitische Umwandlungsvorgänge»). In diesem Falle entstehen im unterkühlten Austenit Ferritnadeln und nachfolgend feine Carbidkörnchen, die nach und nach den ganzen Austenit aufzehren und zum Bainitgefüge führen, das sich mechanisch sowohl vom Perlit- wie auch vom Martensit- und angelassenen Martensitgefüge unterscheidet.

Alle genannten Carbidbildungsprozesse sind *Reaktionen im festen Zustand*, welche durch die Diffusionsvorgänge des Kohlenstoffes im Eisengitter gesteuert werden; Perlit-zementit bildet sich bei relativ hohen Temperaturen und langsamer Abkühlung, Bainit bei mittleren Temperaturen nach Abschrecken und isothermem Glühen des unterkühlten γ -Eisens und schließlich das Martensitanlaßcarbid bei relativ tiefen Temperaturen durch Glühen von Martensit. In reinen Kohlenstoffstählen spielt die Bildungstemperatur des Carbides hierbei nur insofern eine Rolle, als die Größe und Verteilungsart der Zementitteilchen je nach ihrer Höhe verschieden ausfällt und daß bei relativ niedrigen Temperaturen nicht Zementit, sondern entweder Graphit oder aber Fe_3C gebildet wird¹⁹. Im übrigen bleibt die Zusammensetzung des entstehenden Carbides konstant. Wichtig wird jedoch die Bildungstemperatur des Carbides für seine Zusammensetzung bei legierten Stählen, d. h. in metallischen Mehrstoffsystemen, da dort eine starke Temperaturabhängigkeit der Carbidbildungsbereiche und des Mischkristallbildungsvermögens besteht (siehe weiter unten).

Im System Fe-C tritt bei C-Gehalten über 1,7% das Eisencarbid als primäres Kristallisat auf, d. h. Zementit scheidet sich dann bereits bei der Erstarrung aus der Schmelze aus. Diesen Zementit bezeichnen wir als *Primärcarbid* im Gegensatz zu den durch Reaktionen im festen Zustand entstehenden *Sekundärcarbiden*. (Diese Definition steht teilweise im Gegensatz zum Gebrauch bei angelassenen Stählen, wo oft mit «Sekundärcarbiden» jene Carbidteilchen bezeichnet werden, welche erst bei der Wärmebehandlung entstehen, im Gegensatz zu den Carbiden, welche im gegebenen Anlieferungszustand des betreffenden Werkstoffes schon vorhanden waren.)

Eine dritte Gruppe von metallischen Werkstoffen enthält Carbide, welche weder durch primäre Auskristallisation noch bei Reaktionen im festen Zustand gebildet werden, sondern die durch *Zusammensintern vorgebildeter Carbide* wesentlich am Aufbau des betreffenden Metalles beteiligt sind. Da bis heute keine Sinterwerkstoffe mit reinem Eisencarbid gebraucht werden, soll die Entstehungsweise dieser Sintercarbide weiter unten mit den Legierungscarbiden besprochen werden.

b) Carbidbildung in kohlenstoffhaltigen Eisenlegierungen

Werden dem Eisen andere Metalle zulegiert, so bewirken dieselben gegenüber dem reinen Fe-C-System entweder eine Verengung des Austenitphasenfeldes (so die Metalle Cr, W, Mo, V, Ti, Al) oder aber eine Erweiterung desselben (insbesondere Mn, Ni, Co). Innerhalb des γ -Phasenfeldes ist in diesem Falle ein Mischkristall mit Austenitstruktur stabil, auf dessen Gitterplätzen die Eisen- und Legierungsmetallatome statistisch

¹⁹ W. CRAFTS und J. L. LAMONT, Metals Technol. (Sept. 1948).

regellos verteilt sind. Liegt bei einer gegebenen Legierungszusammensetzung bei Raumtemperatur das Stabilitätsfeld des Ferrites, so entsteht bei der Abkühlung des legierten Austenites Perlit, Bainit oder Martensit, je nach den Abkühlungsbedingungen. Dabei entsteht nicht reines Eisencarbid, sondern ein legiertes Carbid, dessen Zusammensetzung und Struktur stark von den Bildungsbedingungen abhängen und erst in zweiter Linie von der Art der Legierungselemente und deren Affinität gegenüber von Kohlenstoff.

Vom rein chemischen Standpunkt aus wäre zu erwarten, daß sich in derartigen Legierungen das Carbid desjenigen Legierungselementes bildet, welches sich am leichtesten mit Kohlenstoff verbindet. Die Affinitätsreihe der Metalle gegenüber Kohlenstoff stellt sich wie folgt dar:

Co - Ni - Fe - Mn - Cr - Mo - W - Ta - V - Nb - Ti.
Hiebei bildet immer das rechts stehende Element leichter Carbide als das links stehende. In einem Cr-haltigen Stahl sollte sich daher ein Chromcarbid ausscheiden, oder zum mindesten ein Cr-haltiges Mischcarbid, was jedoch lange nicht immer der Fall ist. Werden z. B. martensitische Stähle von den Zusammensetzungen 0,35-0,52% C und 3,88-11,73% Cr (Rest Fe) nach dem Abschrecken (= Martensitbildung) geglüht, so entstehen die in Tab. 3 aufgeführten Carbide (nach CRAFTS und

Tab. 3. Zusammensetzung des Carbides nach Tempern von martensitischem Cr-Stahl (0,35-0,52% C; 3,88-11,73% Cr), nach CRAFTS und LAMONT¹⁹

Glühtemperatur °C	Carbid
316°	Fe ₃ C
427°	Fe ₃ C
538°	Fe ₃ C + Cr ₇ C ₃
593°	Cr ₇ C ₃
649°	Cr ₇ C ₃
704°	Cr ₇ C ₃

LAMONT¹⁹). Man sieht, daß tiefe Glühtemperaturen Eisencarbide, höhere jedoch Chromcarbide ergeben. Dies beruht offenbar darauf, daß beim Tempern des Martensites die Chromatome bei den vorliegenden tieferen Temperaturen (bis ca. 500°C) im Eisengitter nicht genügend leicht zu diffundieren vermögen, um zur Chromcarbidbildung Anlaß geben zu können. Der beim Martensitzerfall freiwerdende Kohlenstoff verbindet sich daher mit den am häufigsten vorhandenen Atomen, d. h. mit Eisen unter Eisencarbidbildung. Erst die erhöhte Mobilität der Chromatome oberhalb von 500° ermöglicht es dem reaktionsfähigeren Chrom, Carbide zu bilden. Ganz ähnlich verhalten sich auch Vanadiumstähle, bei denen tieferes Tempern Fe₃C ergibt, höheres jedoch V₄C₃²⁰.

Entsprechend verhalten sich auch die im Perlit liegenden Carbide. WEVER und KOCH¹⁴ zeigten z. B., daß die Sekundärcarbide bei perlitischer Umwandlung von Cr-Mn-Austenit je nach der Umwandlungstemperatur

verschieden zusammengesetzt sind. Die Abb. 8 zeigt graphisch die Zusammensetzung der Sekundärcarbide und des Ferrites, welche beim Abschrecken eines Cr-Mn-Stahles (0,88 C, 0,27 Si, 1,05 Mn, 4,81 Cr, 0,017 P, 0,025 S, Rest Fe) auf eine zwischen 600° und 725°C liegende Glühtemperatur entstehen. Ferner ist auch die Geschwindigkeit der Austenitumwandlung eingezeichnet, die bei 675°C ein ausgeprägtes Maximum aufweist.

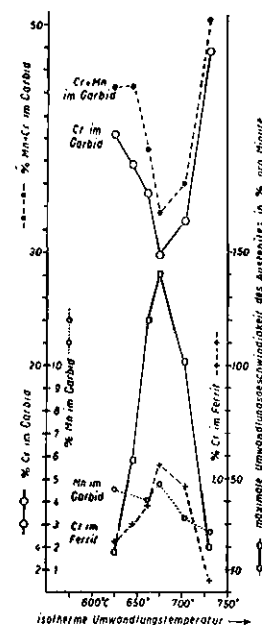


Abb. 8. Legierungsgehalt von Sekundärcarbiden und Ferrit eines Cr-Mn-Stahles in Abhängigkeit der Entstehungstemperatur des Carbides. Der Stahl wurde von 850°C jeweils auf die Umwandlungstemperatur abgeschreckt und hierauf isotherm umgewandelt (nach F. WEVER und W. KOCH)

Die Zusammensetzung des Perlitcarbides ist hier von drei Faktoren abhängig: von den Diffusionsverhältnissen, der Umwandlungsgeschwindigkeit und der chemischen Affinität der verschiedenen Metalle gegenüber Kohlenstoff. Bei 725°C entsteht das legierungsmetallreichste Carbid (Cr, Mn)₇C₃ infolge des bei dieser Temperatur relativ großen Diffusionsvermögens von Cr und Mn in Eisen. Das Chrom hat hier infolge der relativ langsam erfolgenden Umwandlung von Austenit in Ferrit Zeit, zu den Carbidkeimen zu wandern. Naturgemäß entsteht gleichzeitig ein relativ Cr-armer Ferrit. Bei stärkerer Austenitunterkühlung auf z. B. 675° kann Chrom in der zur Verfügung stehenden kurzen Umwandlungszeit nicht mehr wesentlich zu den Carbidkeimen diffundieren. Da die Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ -Fe unabhängig von der Diffusionsmöglichkeit der Chromatome erfolgt, reagieren nun die freiwerdenden C-Atome mit den am häufigsten vorhandenen Metallatomen unter Bildung von Zementit, der geringe Mengen Cr enthalten kann ((Fe, Cr)₃C). Gleichzeitig entsteht ein relativ Cr-reicher Ferrit. Die erzwungene Zementitbildung führt jedoch nicht zu einem Gleichgewichtszustand, so daß längeres Glühen bei 675° den Zerfall von (Fe, Cr)₃C zur Folge hat, wobei sich Cr₇C₃ ausscheidet. Bei noch tieferen Temperaturen bildet sich schließlich wieder von Anfang an Cr₇C₃, da bei der nunmehr sehr langsamen Reaktion die Chromatome genügend Zeit haben, sich im Carbid zu sammeln.

²⁰ W. KOCH und H. J. WIESTER, Stahl u. Eisen 69, 80 (1949).

Die genannten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß sich je nach der Wärmebehandlung ein und desselben Stahles sehr verschiedene Carbidentypen und -zusammensetzungen ergeben können, was Hand in Hand mit einer Variation des Legierungselementgehaltes im Ferrit geht.

Da die *Korrosionsbeständigkeit*, *Zunderbeständigkeit* und weitere Eigenschaften der Stähle weitgehend vom *Legierungsgehalt des Ferrites* abhängig sind (in rein austenitischen Stählen von demjenigen des Austenites) und nicht etwa von der Gesamtzusammensetzung des Stahles, wird ohne weiteres klar, welche große Bedeutung der Carbidzusammensetzung von Werkstoffen zukommt, d. h. wieviel von den Legierungselementen an Carbide gebunden und wieviel in den Eisenkristallen gelöst ist.

Der vor allem gefürchteten Korrosionsunbeständigkeit von normalerweise korrosionsfesten Chromstählen infolge von übermäßiger Chromcarbidausscheidung und damit verbundener Cr-Verarmung der Eisenkristalle wird heute durch *Sondercarbidbildung*, d. h. durch Bindung des Kohlenstoffes an Ti, Nb, W usw. begegnet («*Stabilisierung*»). Aber auch in stabilisierten Legierungen kann unter Umständen durch spezielle Bildungsbedingungen ein Cr-reiches Carbid ausgeschieden werden. In Cr-haltigen Sonderstählen entstehen nur Cr-arme Carbide, wenn relativ hohe Carbidbildungstemperaturen herrschen, da bei allen Ausscheidungen und Umwandlungen die gegenüber C reaktionsfähigen Zusatzelemente (Ti, Mo, W, Nb) relativ große und somit schwer bewegliche Atome aufweisen, die im Grundmassemischkristall erst bei hohen Temperaturen zu diffundieren vermögen.

Auch in rein austenitischen Stählen, d. h. jenen Eisenlegierungen, bei welchen das Stabilitätsfeld der γ -Phase bis zur Raumtemperatur hinabreicht (z. B. 18-Cr-8-Ni-Stähle, Mn-Ni-Stähle, hochlegierte Co-Ni-Cr-Stähle usw.), können Carbide verschiedenster Typen vorhanden sein, und zwar dann, wenn der C-Gehalt höher ist, als es dem Lösungsvermögen von Austenit entspricht. Häufig ist bei hochlegierten Stählen eine C-Übersättigung vorhanden, die bei längerem Glühen zur Carbidausscheidung Anlaß gibt. Diese dauert auch beim Glühen zwischen 700–900° oft viele tausend Stunden an. Da ein noch höheres Glühen die Ausscheidung nicht beschleunigt, sondern im Gegenteil wieder zur Lösung der Carbide führt, ist es oft unmöglich, solche Legierungen vollkommen stabil zu machen, d. h. so zu behandeln, daß ein Gebrauch bei relativ hohen Temperaturen (600–800°) keine weitere Carbidvermehrung zur Folge hat. Man hilft sich deshalb in diesen Fällen so, daß ein Überschuß an Zusätzen hoher Affinität in die Legierung gebracht wird (Ti, Ta, Nb), so daß sich nur Carbide mit sehr geringem Cr-Gehalt bilden können.

c) Carbide in eisenfreien Legierungen

In den Leichtmetall-Legierungen spielen Aluminiumcarbide praktisch keine Rolle; ebenso sind in Blei, Zink-

und Zinnlegierungen keine Carbide vorhanden. Sehen wir ferner von den sehr ungenügend bekannten Edelmetallcarbiden und Kupfercarbiden ab, so spielen nur in Legierungen der Metalle Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta und W Carbide eine wesentliche Rolle. Die im einzelnen bekannten Carbide dieser Metalle wurden oben bereits erwähnt, ebenso ihre Mischkristallbildungsmöglichkeiten.

Die Bildungstypen der Carbide, welche bei den Eisenlegierungen bereits besprochen wurden, nämlich primäre Auskristallisation aus Schmelzen, sekundäre Ausscheidung durch Reaktion im festen Zustand, sind hier ebenso möglich wie dort; da die Bildung der Carbide aus den Zwei- und Mehrstoffdiagrammen $Me^I-Me^{II} \dots C$ theoretisch ableitbar ist und sich ähnlich wie im System Fe-C behandeln läßt, soll hier auf die Besprechung der Bildungsvorgänge im einzelnen verzichtet werden.

Technisch wichtig sind vor allem die C-haltigen Chrom-Nickel-Legierungen sowie die W- und Mo-haltigen Cr-, Co-, und Ni-Legierungen, in denen neben binären Carbiden auch Doppelcarbide der Typen $(Cr, Co, Ni)_{21}$ $(W, Mo)_2C_6$ und $(Cr, Co, Ni)_{4-3}(W, Mo)_{2-3}C$ vorkommen. In den heute in Gasturbinen häufig verwendeten Vitaliumlegierungen (z. B. 27 Cr, 65 Co, 6 Mo, 0,2 C) fand sich z. B. das Carbid $(Co, Cr, Mo)_{23}C_6$, in Cr-W-Ni-Co-Legierungen $(Cr, Co, Ni)_3W_3C$, in Cr-Co-Ni-Mo-Legierungen $(Cr, Co, Ni)_3Mo_3C^{16}$.

Neben den genannten Bildungsarten spielt bei eisenfreien Werkstoffen auch die *Sinterung vorgebildeter Carbide* eine wesentliche Rolle. Die hohe Härte vieler Carbide macht nämlich carbidhaltige Legierungen zum geeigneten Werkstoff für Schneidezwecke. Schnelldrehstähle enthalten sehr viel Wolframdoppelcarbid. Da jedoch reine Carbide sehr spröde sind, werden heute Hartmetalle durch Zusammensintern von Carbidpulver und Bindemetallpulver hergestellt, was zu außerordentlich harten und zähen «Metallen» führt.

In der Regel werden über 80% Carbidpulver mit Hilfsmetallpulver gemischt, gepreßt und nachfolgend bei Temperaturen bis zu 1600° gesintert. Am häufigsten wird WC-Pulver verwendet, das durch Carburieren aus W-Pulver hergestellt wurde; es wird meist mit Co-Metall zusammengesintert. Aus TiO_2 gewonnenes TiC findet ferner ebenfalls Verwendung, wobei als Bindemetall Nickel oder Ni-Co-Legierungen gebraucht werden. Dem WC wird manchmal auch TiC oder TaC beigemischt, wobei Mischkristalle vom Typus $(W, Ti)C$ entstehen, die je nach Titangehalt mehr oder weniger spröde sind und somit in ihrer Zusammensetzung genau bekannt sein müssen. Auch das Titancarbid kann Abweichungen von der Zusammensetzung TiC aufweisen, insbesondere dadurch, daß die Carbidbildung nicht vollkommen ablief und Mischkristalle $Ti(C, O)$ vorliegen. Alle Bestimmungen der Mischkristallzusammensetzung sind für die Produktion der Hartmetalle sehr wichtig, chemisch jedoch sehr schwierig auszuführen, da die Bestimmung von Sauerstoffspuren in TiC und des Ti-Gehaltes von $(W, Ti)C$ in

einem Gemisch aus TiC und $(Ti, W)C$ nur mit großem Aufwand möglich ist. Hier hat sich die Röntgenanalyse als sehr leistungsfähig erwiesen, da die Messung der Gitterkonstanten unmittelbar sehr genaue Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der fraglichen Mischkristalle ziehen läßt.

Beim Zusammensintern von Carbiden und Bindemetall löst sich oft ein Teil der Carbidpartikeln im Metall, um bei der Abkühlung zum größten Teil wieder ausgeschieden zu werden. Man kann daher in Mikroschliffen in der zwischen den primären Carbidkristallen liegenden Metallgrundmasse noch fein verteilte Carbidausscheidungen erkennen. Das Mikrostrukturbild einer gesinterten Hartmetall-Legierung ist auf Abb. 9 wieder gegeben.



Abb. 9. Mikrostruktur eines Hartmetalles. Die einzelnen Carbidkörner (weiß) sind mit Bindemetall (dunkel) lückenlos verkitet. Sintermetall. 1500fach vergrößert

4. Die Zusammensetzung der Carbide in Legierungen

Für Zweistoffsysteme, wie $Fe-C$, $Cr-C$ usw., ist die Zusammensetzung der Carbide und ihr Stabilitätsbereich bei gegebener Gesamtzusammensetzung auf Grund der mehr oder weniger gut bekannten Phasendiagramme heute meist leicht ableitbar. Jedoch schon für Systeme mit zwei Metallen neben Kohlenstoff, erst recht aber bei Vielstoffsystemen ist eine Voraussage der Zusammensetzung und des Gittertypes der Carbide für eine gegebene Legierungszusammensetzung sehr schwierig oder unmöglich, da die fraglichen Systeme noch sehr unvollkommen erforscht sind. Man ist deshalb im Einzelfall auf die eingehende Untersuchung der Carbide angewiesen.

a) Untersuchungsmethoden

Bis vor etwa zehn Jahren wurden in der Metallkunde die Carbide lediglich auf Grund ihres Aussehens und ihres Ätzverhaltens im Mikroschliff identifiziert, was zu vielen Fehldiagnosen führte. Seither haben vor allem KOCH, KRÄINER, KLINGER, WIESTER und WEVER^{8, 9, 11, 20-25} gezeigt, daß durch vorsichtige elektrolytische Auflösung

der Metallgrundmasse die Carbide praktisch unverändert aus Legierungen separiert werden können, wodurch die direkte Analyse derselben möglich wurde. Die chemische Untersuchung von Elektrolyserückständen gab in vielen Fällen gute Einblicke in die Zusammensetzung der Werkstoffcarbide. Viele Legierungen enthalten jedoch mehr als eine Carbidart, so daß diese Art der Analyse nur die Gesamtzusammensetzung eines Carbidgegemisches ergab. Hier führte nun die Röntgenfeinstrukturanalyse zu wesentlichen Fortschritten. Pulveraufnahmen (Methode von DEBYE und SCHERRER) von Elektrolyserückständen zeigen mit ihren Interferenzlinien nicht nur die Art der vorkommenden Gittertypen an, sondern ihre Auswertung läßt in den meisten Fällen auch die Zusammensetzung der Einzelkomponenten angeben. Sehr gute Ergebnisse werden vor allem bei der Kombination röntgenographischer mit chemischen Methoden erzielt. Das Röntgenverfahren ist zudem die einzige Analysenart, welche auch ohne Zerstörung des Werkstückes direkt eine Bestimmung des Carbides zuläßt, gestattet es doch das Rückstrahlverfahren (Abb. 10) ohne weiteres,

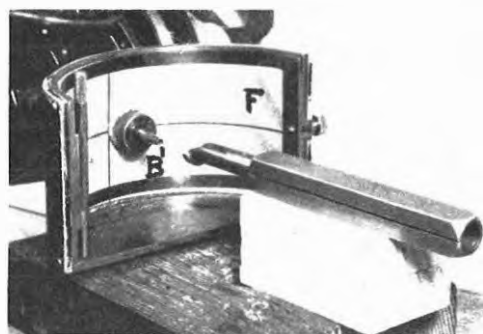


Abb. 10. Versuchsanordnung beim Röntgenrückstrahlverfahren. Der Röntgenstrahl, welcher von links aus der Röhre tritt, wird durch eine Blende (B) so abgeschirmt, daß nur ein feines Strahlenbündel auf das zu untersuchende Hartmetall fällt. Auf dem Film (F), der halbzyklindrisch um den beleuchteten Metallpunkt gelegt ist, werden die rückwärts abgebeugten Röntgenstrahlen aufgefangen

Interferenzlinien der Carbide bei direkter Bestrahlung des Werkstückes zu erhalten, anhand derer es möglich ist, eine Bestimmung durchzuführen. Hierbei ist es allerdings notwendig, daß ein relativ hoher Carbidgehalt vorliegt, wie er etwa in Schnelldrehstählen oder Hartmetallen verwirklicht ist. Derartige Carbidbestimmungen wurden in dem im Titel erwähnten Laboratorium schon mehrfach mit Erfolg durchgeführt.

b) Die Carbide der einzelnen Metalle und ihr Vorkommen in Legierungen

Dem Chemiker wird in der Metallindustrie heute nicht selten die Frage nach der Zusammensetzung der Carbide einer bestimmten Legierung gestellt. Da Zustandsdiagramme für die komplizierteren Legierungen, vor allem

²¹ P. KLINGER und W. KOCH, Stahl u. Eisen 68, 321 (1948).

²² H. KRÄINER, Arch. Eisenhüttenwesen 21, 33 (1950).

²³ H. KRÄINER, Arch. Eisenhüttenwesen 21, 39 (1950).

²⁴ H. KRÄINER, Arch. Eisenhüttenwesen 21, 119 (1950).

²⁵ HOUDREMONT, P. KLINGER und BLASCHCZYK, Krupp-Forschungsber., 3117 (1941).

für legierte Stähle, weitgehend fehlen, erfordert die Beantwortung genaue Untersuchungen, für die nicht jedes Laboratorium eingerichtet ist. Wir stellen daher im folgenden noch kurz die Resultate der uns bekannten diesbezüglichen Veröffentlichungen zusammen, wobei bereits einige Gesetzmäßigkeiten ersichtlich werden. Dabei sind nur jene Angaben verarbeitet, welche auf chemischen und röntgenographischen Befunden beruhen, und zudem wird das Hauptgewicht auf die stahlartigen Legierungen gelegt.

Titan-Zusätze in niedrig- und hochlegierten Stählen (z. B. mit 18% Cr und 8% Ni) führen bei 870°C zu optimaler TiC-Bildung; über 980° löst sich TiC in Eisen, während bei 670° die großen Ti-Atome bereits nicht mehr genügend leicht zu diffundieren vermögen, um eine TiC-Ausscheidung zu ermöglichen. Obschon TiC gewichtsmäßig nur viermal so viel Ti wie C enthält, ist in Stahl zur völligen Abbindung des Kohlenstoffes an Titan die sieben- bis neunfache Menge Ti notwendig, da stets ein Teil desselben im Eisengitter gelöst bleibt^{26,27}. Der Einbau von Ti in (Nb, Ta) C und von bis 10% Ti in WC wurde bisher nur in praktisch eisenfreien Werkstoffen, z. B. in Hartmetallen, beobachtet^{7,28}. Wichtig ist die Möglichkeit des C-Ersatzes durch Stickstoff in TiC, da die Anwesenheit von Ti(N,C)-Mischkristallen in Stahl eine scheinbare Absättigung des Kohlenstoffes an Titan vortäuschen kann. Titangehalte in andern als den erwähnten Carbiden wurden in Werkstoffen bisher nicht festgestellt.

Niob-Tantal: Diese beiden Metalle bilden leicht ein Mischcarbid (Nb, Ta) C, das in Eisenlegierungen infolge des gegenüber Ti merklich kleineren Atomradius von Nb und Ta leichter entsteht als TiC. Der hier notwendige Nb + Ta-Überschuß für eine restlose Abbindung des Kohlenstoffes an diese beiden Metalle ist daher nicht so groß wie bei Ti-Stählen¹². Ist der Nb-Gehalt zu gering, so bilden sich Carbide anderer Legierungsmetalle, meist Chromcarbide, was eine Herabsetzung der Korrosionsfestigkeit der betreffenden Legierung nach sich zieht. Über die Löslichkeit von Nb und Ta in andern Carbiden ist nichts bekannt, was Werkstoffe anbelangt.

Vanadium geht in niedriglegierten Stählen und in Gußeisen in den Zementit ein, und zwar bis zu einem Legierungsgehalt von 0,5 Gew. % V; bei höheren Gehalten bildet sich V_4C_3 , das erhebliche Mengen Eisen zu lösen vermag^{3-5,19}. In hochlegierten Stählen fällt V höchstens bei gleichzeitig sehr niedrigem W-, Mo-, Nb- und Ti-Gehalt Vanadiumcarbid aus, im allgemeinen reichern sich jedoch seine Atome in den Carbiden anderer Metalle an, was eine Folge seiner mittleren Atomgröße ist.

Wolfram ist infolge der mittleren Raumbeanspruchung seiner Atome praktisch in allen Stahlcarbiden in gewis-

sem Umfange löslich, nämlich zu wenigen Prozenten in Zementit³, sehr gut in $TiC^{7,8,28}$ und bis zu 40 Atom-% in NbC^7 . Der Umfang der Löslichkeit von W in Carbiden vom Typus $Me_{4-3}^I Me_{2-3}^{II} C$ und $Cr_{23}C_6$ wurde bereits in Abschnitt 2 besprochen; Mischkristalle aller erdenklichen Zusammensetzungen kommen in Werkstoffen auch tatsächlich vor. W_2C und WC treten in Stahl nur sehr selten auf^{3,6}, letzteres ist jedoch Hauptbestandteil in Hartmetallen. In *niedriglegierten Stählen* tritt als Perlitcarbid $(Fe, W)_3C$ auf, falls der W-Gehalt der Legierung 0,6 Gew. % W nicht übersteigt¹². Enthält der Stahl 0,6–5% W, so erscheint immer mehr $(Cr, Fe, W)_{23}C_6$ neben Zementit^{3,12,29,30}, welches letzterer bis zu maximal 5% W nachgewiesen wurde³. Bis zu mindestens 11% W (im Stahl) ist das Hauptcarbid $(Fe, Cr, W)_{23}C_6$, dessen optimale Bildungsbedingungen jedoch schon bei einem 2-%-W-Stahl liegen^{12,30,31}. Wärmebehandlungen des Stahles oberhalb von 750°C führen schon bei ca. 2,5-%-W-Stählen zu einer $(Fe, Cr)_{4-3} W_{2-3} C$ -Ausscheidung; das letztgenannte Doppelcarbid kann schon in 3,6-%-W-Stählen das Hauptcarbid sein^{6,7,12,29} und stellt in allen stahlartigen Legierungen mit *hohem W-Gehalt* das einzige wichtige Carbid dar (Schnelldrehstähle)^{6,31}. Ist neben W auch Cr in erheblichen Mengen zugegen, so tritt auch $(Cr, W, \dots)_{23}C_6$ in Erscheinung, das offenbar durch Chrom stabilisiert wird. So wurde in einer Legierung aus 42% W und 57% Cr mit 0,75% C ausschließlich $(Cr, W)_{23}C_6$ gefunden⁶.

Molybdän verhält sich sehr ähnlich wie Wolfram, indem es in *niedriglegierten Stählen* sowohl in den Perlit wie beim Martensitzerfall in den Zementit eingeht und sich darin um so mehr anreichert, um so höher die Bildungstemperatur desselben ist^{3,9,32,33}. Beim Martensitzerfall kann noch in einem 3,2 Gew. % Mo enthaltenden Stahl $(Fe, Mo)_3C$ entstehen, das Perlitcarbid besteht hingegen bei Mo-Gehalten über 1% aus $(Fe, \dots, Mo)_{23}C_6$, ja es kann schon bei 0,46-%-Mo-Stahl aus diesem Doppelcarbid bestehen. Auch anfänglich entstandener Perlit-zementit $(Fe, Mo)_3C$ kann in sehr niedriglegierten Stählen durch Glühen in dasselbe übergeführt werden^{3,5,32}. Eine direkte $(Fe, \dots, Mo)_{23}C_6$ -Ausscheidung bei Martensitzerfall wurde bei 10% Mo enthaltenden Stählen beobachtet³³. Auch wenn neben Molybdän größere Mengen Cr, Ni oder Co anwesend sind, erscheint das genannte Doppelcarbid, wurde doch in einem Stahl mit 18% Cr, 8% Ni und 3% Mo sowie in einer 27-Cr-65-Co-6-Mo-Legierung jedesmal $Me_{21}^I Mo_2 C_6$ festgestellt¹⁸. Erst in *Legierungen mit über 6 Gew. % Mo* tritt auch $Fe_{4-3} Mo_{2-3} C$ auf^{3,5}, das in allen mit Molybdän hochlegierten

²⁹ D. A. OLIVER und C. T. HARRIS, West Scotland Iron Steel Inst., März 1947.

³⁰ B. M. ROSENBAUM, N. A. C. A. Technical Note No. 1580, Washington (Juli 1948).

³¹ V. I. ARKHAROV, I. S. KVATER und S. T. KISELEV, Bull. Acad. Sci. URSS, Classe Sci. Techn. 749 (1947).

³² F. E. BOWMAN, Trans. Amer. Soc. Metals 36, 61 (1946).

³³ R. S. ARCHER, J. BRIGGS und C. M. LOEB, *Molybdenum, Steels, Irons, Alloys*. Climax-Molybdenum Co. London (1947).

²⁶ F. J. PHILLIPS, Trans. Amer. Soc. Metals 39, 891 (1947).

²⁷ P. BARDENHEUER und W. A. FISCHER, Arch. Eisenhüttenwesen 16, 31 (1942/43).

²⁸ H. NOWOTNY und G. GLENK, Z. Metallforsch. 2, 265 (1947).

Stählen nachgewiesen wurde. – Bei hohen Glühtemperaturen können die beiden Doppelcarbidgebilde unter Mo_2C -Bildung zerfallen^{9,9}.

Chrom hat gegenüber Kohlenstoff eine wesentlich geringere Affinität als die vorerwähnten Metalle, jedoch eine noch wesentlich größere als Eisen und Mangan. Entsprechend dieser Mittelstellung, die sich auch in der Raumbeanspruchung der Atome wiederholt, kann sich Chrom in die meisten Carbide in gewissem Umfange einlagern. Chromzementit $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ tritt in allen *niedriglegierten Stählen* bis zu einem Gehalt von 3,75 Gew. % Cr auf, wobei mit steigender Bildungstemperatur auch der Cr-Gehalt des Zementites in ein und demselben Stahl ansteigt: Bainit zementit enthält kaum mehr Cr als der Stahl selbst, Perlit zementit bis achtmal mehr, was bis zu einem Gehalt von 18 % Cr im Zementit selbst führen kann^{3,5}. In Legierungen mit 4–11 % Chrom tritt Chromzementit nur noch als instabile Phase auf, vor allem nach dem Zerfall von Martensit. *Mittlere Cr-Gehalte* von Stahl (3–11 %) enthalten als Perlit carbid $(\text{Cr,Fe, . .})_7\text{C}_3$, und auch schon niedriglegiertere Stähle können anfänglich ausgeschiedenen Chromzementit beim Tempern nachträglich noch in dieses Carbide umwandeln, das stabiler ist als Chromzementit^{3,5,14,34}. Legierungen mit mehr als 11 Gew. % Cr enthalten ausschließlich $(\text{Cr,Fe,Mn,W,Mo})_{23}\text{C}_6$, das schon bei etwas über 3 % Cr auftreten kann, jedoch nur dann, wenn noch W und (oder) Mo zugegen sind³¹. In *hochlegierten Stählen* mit wenig Chrom geht dieses Metall in die Carbide anderer Legierungselemente ein, z. B. in $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$. Sehr hohe Bildungstemperaturen (z. B. 1200 °C) sollen auch instabiles CrC entstehen lassen².

Mangan ist bei fast gleicher Atomgröße gegenüber Kohlenstoff nur wenig reaktionsfähiger als Eisen. Es geht in alle Eisen- und Chromcarbide leicht ein und reichert sich darin gegenüber der Legierungszusammensetzung an (bis achtfach), und zwar um so mehr, je höher die Bildungstemperatur ist^{3,14}. Auch in den Doppelcarbiden vermag sich Mangan zu lösen.

Eisen. Obschon in jedem auch nur wenig legierten Stahl Metalle vorhanden sind, die stärkere Carbidebildner sind als Eisen, entsteht in ihnen bei genügendem Kohlenstoffgehalt Zementit, und zwar deshalb, weil die Eisenatome darin in erdrückender Mehrheit gegenüber den nicht leicht diffundierenden Legierungselementatomen zugegen sind, wodurch für die Fe_3C -Keime die Wahrscheinlichkeit der Bildung und ihres Wachstums viel größer ist als für Keime von Sondercarbiden. Bei hohen Legierungsgehalten wird allerdings Fe_3C instabil, kann sich jedoch bei relativ niedrigen Temperaturen (z. B. beim Tempern von Martensit) u. U. trotzdem noch bilden. In diesem Falle diffundieren einzig noch die C-Atome, so daß beim Wachstum eines Zementitkeimes alle umliegenden Metallatome ins Carbidgebilde einge-

baut werden. Hiedurch entsteht ein Zementit, dessen Metallgehalte denjenigen der Legierungszusammensetzung fast genau entsprechen. Fe_3C entsteht nur bei relativ tiefen Temperaturen. Ein Teil der Kohlenstoffatome kann bei Zementit durch Stickstoffatome ersetzt sein. In Doppelcarbiden ist Eisen in erheblichen Mengen einlagerbar, ebenso in $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ und $(\text{V,Fe})_4\text{C}_3$. Diese Carbide treten nur bei höheren Legierungsgehalten auf.

Nickel bildet bei Anwesenheit von viel Eisen keine Carbide und geht auch nur sehr untergeordnet in Stahlcarbide ein. Zementit wird durch Ni-Gehalte instabil^{11,13}, kann jedoch durch gleichzeitig gelöstes Mangan stabilisiert werden. In praktisch eisenfreien Legierungen kommt Ni als Carbidebildner vor, so wurde z. B. $(\text{Ni,Mo})_2\text{C}$ in einer 55-Mo-43-Ni-2-%-C-Legierung und $(\text{W,Ni})\text{C}$ neben $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$ in einer 60-W-39-Ni-1-%-C-Legierung gefunden⁶. In Legierungen der Zusammensetzungen 15–30 Cr, 15–30 W, 15–32 Ni mit 0,1 bis 0,6 % C fand ich ferner $(\text{Cr,Co,Ni})_3\text{W}_3\text{C}$.

Kobalt wirkt ähnlich wie Nickel, indem es sich nur untergeordnet in Stahlcarbiden löst und den Zementit instabil macht¹¹. Eisenarme Legierungen können $(\text{Cr,Co,Ni})_3\text{W}_3\text{C}$ enthalten, so z. B. bei der Zusammensetzung 47-W-52-Co-1-%-C⁶ oder in Ni-Co-W-Cr-Legierungen¹⁶. In Vitallium (z. B. 65-Co-27-Cr-6-Mo-0,2-C) fand sich ferner $(\text{Co,Cr,Mo})_{23}\text{C}_6$. Kobalt tritt somit bei Armut an Fe an dessen Stelle in Doppelcarbiden, ähnlich wie Nickel. – In WC ist Kobalt in erheblichem Umfange löslich, was besonders in Sinterhartmetallen eine gewisse Rolle spielt.

Silicium löst sich nur wenig in den Metallcarbiden des Stahles. Am ehesten kommt es noch in Zementit vor, besonders dann, wenn er bei niedriger Temperatur gebildet wurde. Hat Silicium bei der Carbidekristallisation Zeit, um zu diffundieren, so entsteht ein Si-armes Carbide (z. B. Perlit zementit), während bei sehr schneller Kristallisation bzw. tiefer Bildungstemperatur Si-reicherer Zementit entsteht^{12,35}. Der Einbau von Siliciumatomen ins Zementitgitter erhöht dessen Instabilität und führt oft zur Graphitisierung des Zementits.

Die Bildung und Zusammensetzung der Carbide in Metallen und Legierungen läßt sich nach den obigen Ausführungen kristallechemisch leicht verstehen. Da die Diffusion von Legierungselementatomen bei der Carbidekristallisation in festen Legierungen maßgebend ist, spielt nicht das chemische Verhalten der Metalle gegenüber Kohlenstoff, sondern die Raumbeanspruchung der Metallatome die Hauptrolle. Da Diffusionsvorgänge in Kristallen ferner temperatur- und zeitabhängig sind, muß für die Beurteilung der Carbidezusammensetzung auch die Bildungstemperatur und die Bildungszeit mitberücksichtigt werden.

³⁴ T. LYMAN und A. R. TROIANO, Trans. Amer. Soc. Metals 37, 401 (1947).

³⁵ A. HULTGREN und E. HÄGGELUND, Trans. Amer. Soc. Metals 39, 820 (1947).

Chronique Chronik Cronaca

Professor DR. FRITZ G. MÜLLER-SCHÖLLHORN †

Am 6. November des vergangenen Jahres starb in Winterthur Dr. FRITZ G. MÜLLER-SCHÖLLHORN, Professor für Chemie am Kantonalen Technikum.

FRITZ G. MÜLLER wurde am 11. Oktober 1885 in Zürich geboren, besuchte dort die Primar- und Mittelschulen und erwarb sich 1905 das Maturitätszeugnis. Nach einem dreijährigen Studium an der ETH erhielt er das Diplom als Fachlehrer in Naturwissenschaften. Von 1908 bis 1911 war er Unterrichts-Assistent bei Prof. WILLSTÄTTER und führte in der Zeit seine Dissertationsarbeit «Zur Kenntnis der Orthochinone» aus. Es gelang ihm, einen wissenschaftlich bedeutungsvollen Stoff, das farblose Orthochinon zu entdecken, und damit zur Frage Farbe und Konstitution wertvolle Aufklärungen beizusteuern. Nach Erhalt des akademischen Grades war Dr. MÜLLER einige Jahre als Lehrer für Chemie an der Zürcher Privatschule tätig. Während des Ersten Weltkrieges leitete er die eidgenössische Farbstoffkontrolle.

Im Jahre 1919 wurde Dr. FRITZ G. MÜLLER als Professor für Anorganische und Organische Chemie ans Kantonale Technikum in Winterthur gewählt. Hier entfaltete er während drei

Jahrzehnten eine fruchtbare Lehrtätigkeit, die wir als klassisch bezeichnen dürfen. Einfach, in klarem Aufbau führte er die jungen Leute in die Welt der Chemie ein. Wort und Experiment, aber ebenso stark die vorbildliche innere Verbundenheit des Lehrers mit seinem Fache, ließ in den Schülern das Gefühl für das stoffliche Geschehen heranwachsen, entwickelte das chemische Denken. Prof. MÜLLER verlangte eine ernste Einstellung der Studierenden zur Chemie und er forderte deren ganzen Einsatz im Laboratorium. Der Erfolg blieb nicht aus. An der Ausbildung tüchtiger Chemiker am Technikum Winterthur während der letzten Jahrzehnte hat der Verstorbene maßgebend mitgewirkt.

Ein ganz besonderes Verdienst und ein bleibendes Andenken schuf sich Prof. MÜLLER durch seine umsichtige Mitarbeit am Neubau des jetzigen Chemiegebäudes und durch seine Initiative bei der Gründung der Abteilung Textilchemie.

Prof. MÜLLER war mit seiner ganzen Persönlichkeit der Chemieschule des Technikums verbunden; ihr gab er sein Bestes. Sein segensreiches Wirken im Unterricht, im Ausbau der Schule bleibt unvergessen und ehrt den Verstorbenen.

A. STIEGER

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, Telefon 32 90 69

Aufnahmegesuche und Adressänderungen sind der Geschäftsstelle zuzustellen. Jahresbeitrag Fr. 20.—, Studenten Fr. 12.—, Firmemitglieder 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 Bureau. 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

Beschlüsse des Vorstandes

1. Die Generalversammlung findet am 21. April 1951 im Chemischen Institut der Universität Bern statt. Vormittags geschäftliche Sitzung, nachmittags Vorträge über Chromatographie mit Film (aus Paris). Referenten: Herren Prof. Dr. R. SIGNER, Dr. P. v. TAVEL, Bern, und Dr. O. ISLER, Basel. Das detaillierte Programm erscheint in der Mustermess-Nummer (7. April 1951). Die Mitglieder des SchV erhalten eine persönliche Einladung zugestellt.

2. Der Generalversammlung wird folgende Neufassung von Artikel 3 der Statuten beantragt:

«Der Schweizerische Chemiker-Verband pflegt die wissenschaftlichen Belange der technischen und industriellen Chemie sowie die Vermittlung von Erfahrungen und Fortschritten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie. Er wahrt und fördert die Standesinteressen der Schweizer Chemiker.»

Nachdem in der *Chimia* die wissenschaftlichen Belange der technischen und industriellen Chemie gepflegt, durch Zeitschrift, Vorträge und Kurse Erfahrungen sowie Fortschritte auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie vermittelt werden und die Chemiker-Kammer der Förderung der Berufs- und Standesinteressen der Schweizer Chemiker dient, dürften

mit der neuen Fassung Sinn und Zweck des Verbandes besser umschrieben sein als mit dem jetzigen Artikel 3. Mit dieser Fassung würden die Statuten, die wegen der bereits beschlossenen Revision ohnehin neu gedruckt werden müssen, ein einheitliches Gepräge erhalten.

Gleichzeitig ist die französische Bezeichnung «Association professionnelle suisse des Chimistes» in Übereinstimmung mit der deutschen Bezeichnung in «Association suisse des Chimistes» abzuändern.

Allfällige Abänderungsanträge sind zum Zwecke der Entlastung der Diskussion in der Generalversammlung bis zum 31. März 1951 schriftlich an den Präsidenten erbeten.

Neue Mitglieder

Andrey Pierre B., Dr., Rue du Château 6, Genève
 Bergmann Bernhard, stud. chem., Friedlistr. 4, Bern
 Hölzle Gerd, stud. chem., Spitzacker 9, Liestal
 Mörgeli Eduard, Dr., Wasserhaus 17, Neuwelt
 Siegwart Yvo, Dr., Kirchstr., Heerbrugg

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 27. April 1950

H. HOPFF (Ludwigshafen/Rh.), *Chemie und Technik der Superpolyamide*

Obwohl Superpolyamide bereits 1902 von MANASSE durch Erhitzen von Aminoheptylsäure und 1906 von J. v. BRAUN durch Erhitzen von ϵ -Aminocapronsäure erhalten wurden, ist die wissenschaftliche und technische Erschließung dieser wichtigen Körperklasse erst durch die systematischen Arbeiten von W. H. CROTHERS eingeleitet worden.

Für ihren Aufbau kommen drei Methoden in Frage:

1. Die Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren entsprechend dem allgemeinen Schema:



Dabei muß x und y mindestens 4 betragen, da sonst die entstehenden Endprodukte so hoch schmelzen, daß eine Weiterverarbeitung ohne Zersetzung nicht mehr möglich ist.

2. Die Selbstkondensation von höheren Aminocarbonsäuren entsprechend dem allgemeinen Schema:



Hierbei muß x mindestens 5 betragen, da niedrigere Aminocarbonsäuren zum Ringschluß unter Bildung zyklischer Lactame neigen.

3. Die Kondensation von Diolen mit Diisocyanaten entsprechend dem Aufbau:

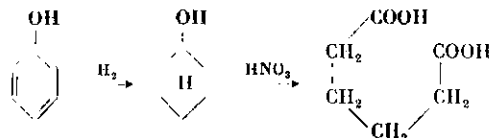


Hierbei muß x mindestens 6 und y mindestens 4 betragen, um gut verarbeitbare Produkte zu erhalten.

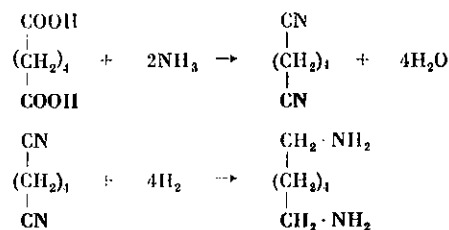
Nach dem ersten Typ wird das amerikanische Nylon aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure hergestellt. Es wird auch in Deutschland unter dem Namen Igamid A für Kunststoffzwecke und unter dem Namen Perlon T als Spinnfaser fabriziert. Nach dem zweiten Typ wird in Deutschland das Igamid B (als Kunststoff) und Perlon L (als Spinnfaser) dargestellt. Man geht dabei von ϵ -Caprolactam aus, das nach einem von P. SCHLACK in der vormaligen I. G. gefundenen Verfahren in das Polymere übergeführt wird. Die nach dem dritten Typ erhältlichen Polyurethane wurden von O. BAYER durch direkte Umsetzung von Diisocyanaten mit Glykolen hergestellt. Das Igamid U (Perlon U) wird aus Hexamethyldiisocyanat und 1,4-Butandiol erhalten.

Für die technische Herstellung der Superpolyamide benötigt man als Ausgangsmaterialien höhere Diamine, höhere Dicarbonsäuren und höhere Aminocarbonsäuren. Für die heute großtechnisch hergestellten Superpolyamide kommen in erster Linie Adipinsäure, Hexamethyldiamin, ϵ -Caprolactam und Amino-undecansäure in Frage.

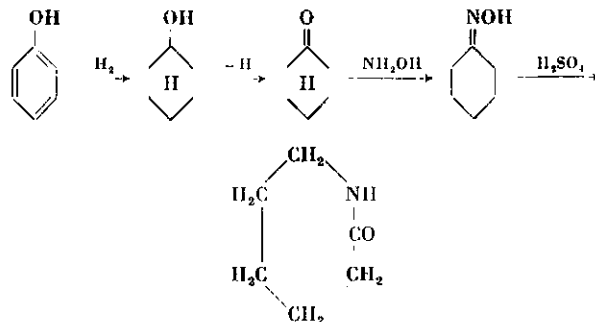
Als Rohstoffbasis für die Superpolyamide steht in erster Linie das Phenol zur Verfügung. Die Adipinsäure kann daraus auf folgendem Wege gewonnen werden.



Hexamethyldiamin wird aus Adipinsäure durch Behandlung mit NH_3 in der Gasphase an wasserabspaltenden Kontakten und nachfolgende katalytische Hydrierung gewonnen.

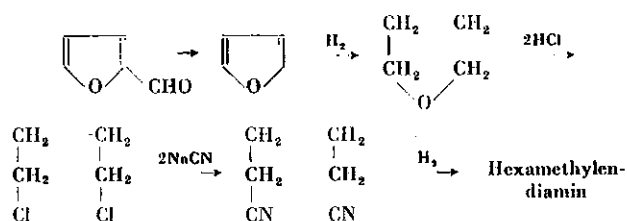


Auch für das Caprolactam dient Phenol bzw. das daraus durch Hydrierung erhaltene Cyclohexanol als Ausgangsmaterial:



Die höheren Diisocyanate werden aus den entsprechenden Diaminen durch Behandlung mit Phosgen hergestellt, wobei die intermediär gebildeten Dicarbaminsäurechloride unter HCl-Abspaltung in die Diisocyanate übergehen.

Die Basis Phenol ist bei dem großen Bedarf an Superpolyamiden allmählich zu schmal geworden, so daß man auf andere Ausgangsmaterialien übergehen mußte. In den USA hat man das aus Pentosanen leicht gewinnbare Furfural auf folgendem Wege in Hexamethyldiamin übergeführt:



Letzterer Weg wurde auch in Deutschland beschritten, indem man das aus Acetylen und Formaldehyd erhältliche Butindiol nach der Reduktion zu Butandiol mit HCl in 1,4-Dichlorbutan überführte.

Schließlich wäre noch die Amino-decancarbonsäure zu erwähnen, die man aus Undecylensäure mit Bromwasserstoff und nachherige Umsetzung mit NH_2 erhalten kann. Als Ausgangsprodukt für die Undecylensäure kommt Ricinusöl in Frage, das thermisch in Undecylensäure und Önanthaldehyd gespalten wird.

Nylon (Perlon T, Igamid A). Da die direkte Kondensation von Adipinsäure mit Hexamethyldiamin infolge der in den technischen Produkten stets vorhandenen geringen Verunreinigungen zu einem gefärbten Polykondensat führt, geht man bei der Nylonherstellung von dem Salz aus 1 Molekül Hexamethyldiamin und 1 Molekül Adipinsäure aus, das beim Zusammengeben der methanolischen Lösungen der Ausgangsstoffe in fast quantitativer Ausbeute auskristallisiert. Das Salz wird in 60prozentiger wässriger Lösung unter reinstem Stickstoff und Abdestillieren des Wassers in Edelstahlautoklaven

in das Polykondensat übergeführt. Dieses wird durch eine Schlitzdüse in Bandform in einem Wasserbad zum Erstarren gebracht und auf die gewünschte Korngröße zerkleinert.

Perlon L (Igamid B). Die Herstellung des Cyclohexanonoxims erfolgt durch Verrühren von Cyclohexanon mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin-disulfonat, wie sie beim Einleiten von SO₂ in eine Lösung von NaNO₂ + NaHSO₃ entsteht. Das kristallin abgeschiedene Oxim wird mit Oleum nach BECKMANN in das ε-Caprolactam umgelagert und aus der sauren Lösung durch Neutralisation mit NaOH oder NH₃ als Ölschicht abgeschieden. Es läßt sich durch Vakuumdestillation in reiner Form gewinnen und bildet schneeweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 69,5°. Die Kondensation zu dem Polymeren erfolgt in 80prozentiger wässriger Lösung unter denselben Bedingungen wie bei Nylon und führt zu einem Gleichgewicht, das bei der Schmelztemperatur bei etwa 7% Lactam liegt.

Igamid U. Die Kondensation von Hexamethylen-diisocyanat mit 1,4-Butandiol geht durch bloßes Vermischen der Komponenten unter Erwärmung sehr rasch vorstatten. Die weitere Aufarbeitung des Produktes ist der von Nylon und Perlon ganz analog.

Polyamid aus Aminoundecansäure. Dieses Produkt, das vorläufig noch keine größere Anwendung gefunden hat, wird durch Erhitzen der Aminoundecansäure in sauerstofffreiem Stickstoff, unter den gleichen Bedingungen wie Nylon und Perlon, dargestellt.

Eigenschaften der Superpolyamide. Die Superpolyamide sind durch die alternierende -CONH-Gruppe zwischen längeren CH₂-Ketten ausgezeichnet und haben daher in ihrem Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit mit den natürlichen Eiweißstoffen. In reiner Form bilden sie schneeweiße harte Massen. Entsprechend ihrer linearen Struktur sind sie thermoplastisch. Ihr Molekulargewicht bewegt sich zwischen 10 und 20000. Sie haben einen verhältnismäßig scharfen Schmelzpunkt, der bei Nylon ca. 253°, bei Perlon 225° und bei Igamid U ca. 185° beträgt. Außer der hohen Wärmebeständigkeit zeigen die Superpolyamide eine sehr gute Kältebeständigkeit, die bis auf -80° heruntergeht. Allerdings ist zu bemerken, daß die Wärmebeständigkeit nach MANTENS nur bei 65 bis 70° liegt, was auf die Gleitfähigkeit der Ketten unter dem Einfluß einer Zugbeanspruchung zurückgeführt werden muß. Die Schlag-Biege-Festigkeit erreicht Werte über 200 cmkg/cm², so daß die Superpolyamide in dieser Beziehung zu den hochwertigen Kunststoffen gezählt werden können.

Ein weiterer Vorzug der Superpolyamide ist ihre Beständigkeit gegen die üblichen organischen Lösungsmittel wie Benzin, Benzol, chlorierte Kohlenwasserstoffe u. dgl.

Durch die Möglichkeit, die verschiedensten Diamine, Dicarbonsäuren und Aminocarbonsäuren, sowie die verschiedensten Diisocyanate und Diole als Ausgangsstoffe zu verwenden, bietet sich eine große Variationsmöglichkeit in den Eigenschaften der Superpolyamide. Dazu kommt, daß ähnlich der Mischpolymerisation auch bei den Polyamiden *Mischkondensate* hergestellt werden können, die neue und überraschende Eigenschaften zeigen. Gewisse Mischkondensate wie das aus 60% Hexamethylen-diammoniumadipat und 40% Caprolactam (Igamid 6A) sind in billigen Lösungsmitteln wie Alkoholen leicht löslich, was ihnen das große Gebiet der Folien- und Filmherstellung, der Imprägnierung, Lackierung usw. eröffnet. Besonderes Interesse verdient das Igamid 1C, das aus gleichen Teilen Hexamethylen-diammoniumadipat, Caprolactam und adipinsaurem Diamino-dicyclohexylmethan hergestellt wird und neben einer guten Löslichkeit glasklare Überzüge und Folien liefert. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß die Superpolyamide sehr leichtentzündlich und nicht entflammbar sind. Auch das Färben der Superpolyamide bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Als besonders geeignete Farbstoffe seien die Cellitonechtfarbstoffe erwähnt.

Infolge der erwähnten Eigenschaften lassen sich die Superpolyamide nach den bei anderen thermoplastischen Kunststoffen üblichen Verfahren ohne weiteres verarbeiten. Dies gilt insbesondere für den Spritzguß und das Verpressen in kaltem wie in warmem Zustand.

Entsprechend ihrem niedrigen Molekulargewicht und dem scharfen Schmelzpunkt bilden die Superpolyamide verhältnismäßig dünnflüssige Schmelzen und lassen daher den weiten plastischen Bereich vermissen, der den meisten anderen thermoplastischen Werkstoffen eigentümlich ist. Die Dünnflüssigkeit der erhaltenen Schmelzen bedingt gewisse Vorsichtsmaßnahmen bei der Verarbeitung im Spritzguß (dicht schließende Formen, Düsenverschlüsse usw.).

Verwendung der Superpolyamide. Das Hauptanwendungsgebiet der Superpolyamide ist das Gebiet der Spinnfasern. Hierfür mußte eine neue Technik des Spinnens, das *Schmelzspinnen*, entwickelt werden. Dabei wird das Superpolyamid durch Erwärmen in sauerstofffreiem Stickstoff verflüssigt und die Schmelze durch Pumpen über ein Filter aus Düsen ausgepreßt. Die Spinneschwindigkeit kann dabei auf 1000 bis 1500 m/Minute gesteigert werden. Die so hergestellten Fasern müssen einer nachträglichen kalten Verstreckung auf etwa die vierfache Länge unterworfen werden, um das Optimum an Festigkeit zu erreichen. Diese Verstreckung ist mit einer Parallelorientierung der langen Fadenmoleküle verbunden, die sich röntgenographisch leicht nachweisen läßt. In dem verstreckten Faden liegen sich die -CO-NH-Gruppen in regelmäßigen Abständen gegenüber und die starken Anziehungskräfte zwischen diesen polaren Gruppen sind für die hohen Festigkeitseigenschaften der Superpolyamide verantwortlich.

Auch die reißfesten natürlichen Eiweißstoffe wie Seide, Muskelfasern und Sehnen zeigen eine derartige Parallelorientierung, die auch hier für die Festigkeitseigenschaften verantwortlich ist. Die Parallelorientierung der Fadenmoleküle ist auch bei der Verarbeitung von Superpolyamiden als Kunststoffe anzustreben und ist beim Spritzgußverfahren gewährleistet.

Während die Entwicklung der Superpolyamide in den USA hauptsächlich auf Nylonbasis erfolgte, hat sich in Deutschland in überwiegenderem Maße das Perlon durchgesetzt. Für diese verschiedenartige Entwicklung sind Rohstoff- und patentrechtliche Fragen verantwortlich. Die Perlonfaser liegt in ihrer Bügelfestigkeit zwar ca. 30° unter Nylon, ist aber weicher und zeigt ein besseres Absorptionsvermögen für Feuchtigkeit. Das Perlon U und noch mehr das Polymere aus Aminoundecansäure haben eine sehr geringe Wasseraufnahme, die ihren Einsatz auf Spezialgebieten möglich macht, wo Nylon und Perlon versagen. Infolge ihrer hohen Festigkeit haben die Superpolyamide auf Nylon- und Perlonbasis die Naturseide auf vielen Gebieten, wie die Strumpffabrikation, fast völlig verdrängt.

In der folgenden Tabelle sind die Festigkeiten und Dehnungen verschiedener Fasern vergleichsweise gegenübergestellt.

Festigkeiten und Dehnungen verschiedener Fasern

	Reißkilometer		Bruchdehnung	
	trocken	naß	trocken	naß
Nylon . . .	39-48	34-40	17	30
Perlon L . .	48-55	43-49	16-24	18-25
Naturseide .	30-40	23-25	19-21	26-30
Baumwolle .	12-17	13-19	7-8	10-12
Viscoseide .	13-16	7-8	18-25	22-35
Wolle . . .	5-7	4-5	8-11	35-40

Infolge ihrer überragenden Eigenschaften als vollsynthetische Fasern und Kunststoffe und der vielfachen Abwandlungsmöglichkeiten in ihrem Aufbau kann den Superpolyamiden eine große Zukunft vorausgesagt werden. Das ganze Gebiet steht zurzeit noch in voller Entwicklung.

Autoreferat

Université de Lausanne

Séminaire de chimie nucléaire, 12 juin 1950

M. HAÏSSINSKY (Paris), *Echanges isotopiques et transferts électroniques*

Les études cinétiques, réalisées à l'aide des indicateurs radioactifs, des échanges entre les métaux et leurs ions en solution ou entre ions de valences différentes du même élément permettent d'aborder avec succès divers problèmes fondamentaux en électrochimie. Le fait le plus remarquable dans les recherches du premier type (métaux/ions) est le nombre considérable des couches monoatomiques du métal qui participent à l'échange dans un temps relativement court. L'examen des divers facteurs physico-chimiques qui interviennent dans ces réactions ont permis de conclure que le processus élémentaire de l'échange lui-même: $Me \rightleftharpoons Me^+ + e$, est très rapide, indépendamment de la nature du métal et que c'est la résistance de celui-ci à l'altération plus ou moins profonde de la surface qui détermine l'évolution de l'échange. Celui-ci n'est pas en rapport direct avec le potentiel électrochimique du système mais il dépend des propriétés structurales du métal.

Quant aux échanges entre ions en solution, il a été admis pendant longtemps qu'il se produisait très rapidement par transfert électronique, sans qu'il soit nécessaire d'apporter une énergie d'activation. Divers auteurs pensent maintenant que ces processus sont plutôt lents par suite de la répulsion électrostatique s'exerçant entre ions du même signe (Fe^{2+}/Fe^{3+} , MnO_4^-/MnO_4^{2-}) et que la rapidité de l'échange généralement observée expérimentalement serait due à une action catalytique produite au cours de la séparation chimique des deux espèces ioniques. Des expériences plus récentes ne sont pas en faveur de ce point de vue et sembleraient indiquer que le transfert électronique se produise rapidement grâce à l'intervention des ions du signe contraire dans la formation du complexe de transition; l'énergie d'activation pourrait par conséquent être très faible, sauf dans quelques cas particuliers où la distribution électronique dans les ions n'est pas favorable au transfert. Les échanges sont encore lents si les ions forment des complexes relativement stables avec les ions du signe contraire (Tl^I/Tl^{III} , Sb^{III}/Sb^V etc.).

Quoi qu'il en soit on observe un parallélisme remarquable entre la vitesse d'échange et la réversibilité du potentiel d'oxydo-réduction du système: seuls les couples ioniques dont le potentiel est réversible échangent rapidement. Lorsque la réversibilité du potentiel n'a lieu qu'en présence d'un catalyseur, celui-ci catalyse également l'échange.

Enfin, une étude cinétique rigoureuse de l'échange entre un solide (ou un métal liquide) et une solution aqueuse ayant une espèce atomique commune peut conduire dans certains cas à la détermination du coefficient d'autodiffusion dans la phase solide. On a déterminé ainsi récemment les coefficients d'autodiffusion du soufre ortho-rhombique, du mercure, des ions Ag^+ et S^{2-} dans $Ag_2S\beta$. Autoréférent

Université de Lausanne / Berner Chemische Gesellschaft

Séminaire de chimie nucléaire, 13 et 15 juin 1950

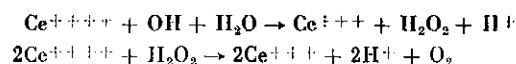
M. HAÏSSINSKY (Paris), *Les actions chimiques provoquées par les radiations ionisantes*

Les théories radiochimiques actuelles attribuent les effets chimiques produits en solution aqueuse par les radiations ionisantes (α , β , X etc.) non pas à l'action directe de celles-ci, mais à l'intervention des fragments au solvant formés primairement: atomes H et radicaux OH dans le cas de l'eau. Les premiers en particulier, seraient responsables des réductions, les derniers des oxydations. On devrait alors supposer qu'il s'établisse souvent un *équilibre radiochimique* entre la forme oxydée et la forme réduite, lorsque l'une ou l'autre est soumise à l'action du rayonnement pendant une durée suffisam-

ment longue. Jusqu'ici cependant on n'a décelé un tel équilibre que pour le système I_2/I^- irradié aux rayons X.

Dans les autres cas, on observe généralement soit une oxydation totale, soit une réduction totale. Les réductions sont, en outre, plus rares que les oxydations, et sous l'action des rayons α elles se produisent seulement avec les oxydants qui ont un potentiel électrochimique très élevé. Si on considère uniquement la distribution spatiale des radicaux libres conditionnée par la densité d'ionisation et la diffusion, on s'attendrait plutôt à des résultats inverses.

Les faits radiochimiques peuvent s'expliquer si on tient compte du sort chimique des radicaux initialement formés. Les atomes H se combinent rapidement entre eux ou avec les radicaux OH pour former des molécules dépourvues de pouvoir oxydant ou réducteur (H_2 , H_2O). Par contre, les OH en réagissant entre eux avec le solvant ou avec les dérivés secondaires de ces réactions (H_2O_2 , HO_2 , $O\cdots$) conduisent encore à la formation ou à la régénération de produits qui sont soit des oxydants, soit des réducteurs vis-à-vis de certains oxydants:



Les actions d'oxydo-réduction sont donc dues surtout aux radicaux oxygénés dont le rôle devient prépondérant encore par le fait qu'ils peuvent souvent déclencher des réactions en chaîne avec les corps dissous¹.

Dans le cas de l'irradiation par les rayons α de Na_3AsO_3 en solution aqueuse assez concentrée, on a observé, en même temps que l'oxydation, la formation d'As-élément, effet attribué à l'action directe du rayonnement sur la molécule. La cinétique du système AsO_3^{--}/AsO_4^{---} est d'ailleurs assez complexe et son étude est poursuivie. Autoréférent

Chemisches Kolloquium Bern

Séance du 16 juin 1950

M. HAÏSSINSKY (Paris), *Les transuraniens et leur place dans le système périodique*

La classification des éléments dans le système périodique a été et est de nature essentiellement chimique. La structure électronique permet le plus souvent d'interpréter les propriétés chimiques les plus saillantes mais elle n'est pas toujours en état de les prévoir (p. ex. les valences des triades, de Cu, Ag). Cette structure est encore très mal connue pour les transuraniens, mais de toute façon pour les raisons indiquées, leur classement dans le tableau périodique doit se faire d'après leur physiologie chimique.

Les éléments U, Np, Pu et Am présentent des analogies très remarquables. Ils ont en particulier tous les valences 3, 4, 5 et 6 avec une tendance à la stabilisation des valences inférieures avec l'augmentation du numéro atomique. Ils sont en outre caractérisés par la facilité plus ou moins grande des passages d'un état de valence à un autre (potentiels d'oxydo-réduction voisins, notamment pour les éléments 93-95) et par les dismutations. Ils sont ainsi nettement distincts des éléments Ac, Th et Pa qui précèdent dans le 7^e groupe et des lanthanides, ces derniers étant caractérisés par la valence 3 très stable et pratiquement unique (sauf la valence 4 pour Ce et 2 pour Eu, Sm et Yb). Seul le curium possède, d'après ce qu'on sait jusque maintenant la seule valence 3.

Il est par conséquent impossible de réunir des éléments si différents comme Th, Pa, U, Pu, Cm etc., dans un seul groupe, actinides, homologue des lanthanides. Un tel classement ne

¹ Pour plus de détails, voir M. HAÏSSINSKY, M. LEFORT et H. LE BAIL, *Colloque du Cinquantenaire du Radium*, Paris 1950, J. Chim. Phys. (sous presse).

pourrait conduire qu'à des confusions et fausserait la physionomie chimique de la plupart de ces éléments. Les grandes analogues entre l'uranium et les éléments qui les suivent suggèrent plutôt d'envisager l'existence d'un groupe particulier, *uranides*, lequel tout ayant quelques traits communs avec les terres rares et les triades a déjà des caractères chimiques propres dont les détails restent encore à préciser et à compléter.

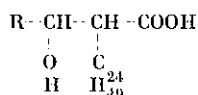
Autoréfééré

Chemische Gesellschaft Zürich
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzungen vom 22. und 23. November 1950

E. LEDERER (Paris), *Recherches récentes sur la chimie du Bacille tuberculeux*

Der Vortragende gab zunächst eine gedrängte Übersicht der Proteine und der Polysaccharide des Tuberkelbazillus und kam dann auf sein engeres Arbeitsgebiet, das Studium der Wachse des Kochschen Bazillus zu sprechen. Diese Wachse sind Ester eines Polysaccharides und einer hydroxylierten Säure, welche von R. J. ANDERSON als Mykolsäure bezeichnet worden ist. Bei der Ausarbeitung einer chromatographischen Reinigung dieser Mykolsäure haben ASSELINEAU und LEDERER zwei Isomere, welche sie als α und β bezeichnen, getrennt. Die Elementaranalyse beider ist wohl vereinbar mit der von ANDERSON vorgeschlagenen Formel $C_{88}H_{170}O_{41}$, bei einer Toleranz von $\pm 5C$ und $\pm 10H$. Durch Dehydratation erhält man eine Anhydromykolsäure, deren Doppelbindung in α, β vom Carboxyl steht. ASSELINEAU konnte nachweisen, daß das Hydroxyl der Mykolsäure in β steht. Eine vorsichtige Interpretation der bereits von ANDERSON angegebenen Pyrolysereaktion führt auf die Formel:



Man kann also die Mykolsäuren definieren als hochmolekulare Carbonsäuren, welche in α eine lange aliphatische Seitenkette und in β eine Hydroxylgruppe haben. Nach einigen Betrachtungen über die Biosynthese dieser Mykolsäuren behandelte der Vortragende die Einzeluntersuchung der Mykolsäuren aus verschiedenen Bazillenstämmen von menschlicher und Rindertuberkulose. Dabei wurden Mykolsäuren mit einer und mit zwei Hydroxylgruppen festgestellt und andere mit einer oder zwei Methoxylgruppen. Nach einer noch unveröffentlichten Arbeit von DEMARTEAU und GINSBURG fanden sich in verschiedenen Stämmen von Rindertuberkulosebazillen (Marmorok und BGC) verschiedene Mykolsäuren, deren Bruttoformeln etwa C_{79} und C_{88} entsprechen.

Die Mykolsäuren sind in den Wachsen an Lipopolysaccharidkomplexe gebunden, welche eingehend untersucht wurden. Die virulenten Stämme der menschlichen Tuberkulose enthalten stickstoffhaltige Lipopolysaccharide. Der Stickstoff gehört zu drei Aminosäuren: Alanin, Glutaminsäure und Diaminopimelinsäure (ASSELINEAU, CHOUCRUN und LEDERER). Die letztgenannte Aminosäure ist in allen bis jetzt untersuchten Stämmen von Mykobakterien gefunden worden, scheint aber in nicht bakteriellen Material nicht vorzukommen (unveröffentlichte Arbeit von LEDERER und GENDRE).

Das Liposaccharid (welches ziemlich genau dem PMKO von CHOUCRUN entspricht) scheint die Substanz zu sein, welche für die Reaktionen von R. DUBOS und G. MIDDLEBROOK (Rotfärbung der virulenten Bazillen mittels Neutralrot) verantwortlich ist (ASSELINEAU und LEDERER). Dieses Liposaccharid führt bei subkutaner Injektion zur Bildung von Riesenzellen. Erst kürzlich hat S. RAFFEL (Experientia 6, 410, 1950) festgestellt, daß der obengenannte Komplex verantwortlich ist für die verzögerte Allergie, welche für die Tuberkuloseinfektion charakteristisch ist.

E. HERZOG

Association des Chimistes de Genève

Séance du 1^{er} décembre 1950

E. CHERBULIEZ et J. P. LEBER, *De la volatilité de l'acide phosphorique*

On sait depuis longtemps que l'acide phosphorique est «volatil» aux températures élevées. La déshydratation thermique intermoléculaire de l'acide orthophosphorique en acides polyphosphoriques, puis métaphosphoriques, et finalement en pentoxyde de phosphore (cette dernière, hypothétique, n'aurait lieu qu'à température très élevée) est invoquée pour expliquer cette apparente volatilité, qui est donc en fait une décomposition. L'anhydride phosphorique, terme final, a en effet une tension de vapeur relativement élevée.

Or, nous avons remarqué que l'acide orthophosphorique possède à 130° une tension de vapeur de l'ordre de quelques millièmes de millimètres, ce qui explique sa volatilité perceptible à cette température. Les molécules qui quittent la surface de la masse fondue (F. de l'acide: 42°) doivent ici être de la forme PO_3H_3 , car d'une part la déshydratation allant jusqu'au stade de l'anhydride phosphorique n'a pas lieu à cette température, et d'autre part les acides poly- et métaphosphoriques, à molécules plus lourdes et contenant au moins trois hydroxyles, sont moins volatils que l'acide ortho. Autoréfééré

Z. BESSO et D. MONNIER, *Un dosage indirect de l'ion potassium*

Le dosage direct du potassium au polarographe présente un certain nombre d'inconvénients dont le principal vient du fait que cet ion se réduit à un potentiel très élevé ($E_2 = 2$ volt). Les métaux alcalins et alcalino-terreux gênent et doivent être quantitativement éliminés. Il est possible de substituer au dosage du potassium, celui de la dipicrylamine (hexanitrodiphénylamine) qui donne un sel potassique peu soluble et présente, comme la plupart des dérivés nitrés organiques, une courbe polarographique bien dessinée et parfaitement reproductible, dont la hauteur du saut est proportionnelle à la concentration. En outre le potentiel de réduction E_2 est de 0,45 volt, ce qui donne à la méthode une bonne sélectivité. Comme le composé potassique présente une certaine solubilité, le réactif que nous utilisons est saturé en dipicrylamine de potassium, il renferme en outre le dipicrylamine de sodium à la concentration 10^{-2} M. Le polarogramme s'effectue au pH 9 (tampon), avant et après l'addition du potassium à doser. La différence de hauteur des vagues permet de calculer la concentration en potassium. Si on ne dispose pas de thermostat, on peut effectuer, parallèlement au dosage de l'échantillon, celui d'une quantité connue de potassium et comparer les hauteurs des sauts. La précision de cette méthode est de 2 à 5% pour des concentrations de potassium comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} M. Le volume nécessaire au dosage est de 0,2 à 2 cm² selon la technique adoptée. Ce procédé convient particulièrement bien au dosage du potassium dans le sang, le calcium, le magnésium et le sodium ne gênent pas. De plus amples détails sont donnés dans les comptes rendus des journées d'analyses et des essais. Paris (1950) (sous presse). Autoréfééré

KURT H. MEYER, R. DE MONTMOLLIN et ED. H. FISCHER, *Cristallisation de l' α -amylase d'*Aspergillus oryzae**

L' α -amylase d'*Aspergillus oryzae* («Takadiastase»), a été purifiée par un fractionnement au sulfate d'ammonium saturé (pH 5,6), un fractionnement à l'acétone (pH 5,6), un fractionnement au sulfate d'ammonium à partir d'une solution préalablement saturée de NaCl et un dernier fractionnement au sulfate d'ammonium à pH 6,2. La solution obtenue, parfaitement homogène à l'électrophorèse à différents pH, et contenant environ 5% de protéines, a été cristallisée à froid en présence de sulfate d'ammonium à pH 6,8. Les cristaux ainsi

obtenus ont été purifiés par recristallisation. La solubilité dans l'eau de cette amylase cristallisée est supérieure à 10%. Son optimum d'activité se place entre les pH 5,6 et 5,9, sa chaleur d'activation est de 10 500 cal/mol.

Ni l'ion Ca^{++} ni l'ion Cl^- ne sont indispensables à l'activité de l'enzyme, ce qui la distingue nettement des α -amylases végétales supérieures et des α -amylases animales.

Autoreferé

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds. Von WALTER REPPE. 184 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. Broschiert DM 24.60.

WALTER REPPE hat die ausgedehnten Untersuchungen über das Acetylen und Kohlenoxyd in einem kurzen, aber inhaltsreichen Buche übersichtlich zusammengestellt (s. die Zusammenfassung über das gleiche Thema, *Chimia* 3, 233, 257, 1949). Viele der hier beschriebenen neuen Reaktionen waren dem Fachmann aus der Patentliteratur, aber auch aus den von den Alliierten veröffentlichten «Reports on German and Japanese Industry» bekannt. Das was REPPE berichtet, geht aber weit über diesen Rahmen hinaus und stellt eine ganz neue Chemie des Kohlenstoffes dar. Es ist in einem kurzen Referate ganz unmöglich, auch nur die wichtigsten Gesichtspunkte herauszustellen, so daß der Referent sich mit einigen wenigen Beispielen begnügen muß. Interessant ist vor allem, daß die Forschungsrichtung, wie sie in Deutschland eingeschlagen wurde, das Acetylen und das Kohlenoxyd zum Ausgangspunkte wählte, im Gegensatz zu den USA, welche sich mehr auf das Erdöl stützten, und zu Rußland, das, so viel man sieht, Produkte der Landwirtschaft, d. i. vor allem Äthylalkohol, verwendet.

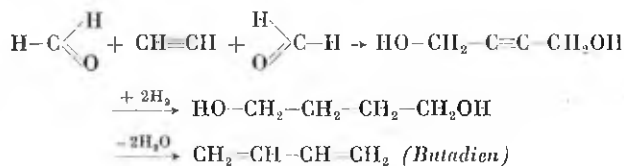
Es ist eigentlich erstaunlich, daß viele der von REPPE beschriebenen Reaktionen bis heute nicht erkannt wurden. Wir nennen nur die glatte Bildung von Vinyläthyläther, welcher mit ausgezeichneter Ausbeute durch Einleiten von Acetylen in Natriumalkoholat (oder Kaliumalkoholat) entsteht:



Dabei wird das Alkoholat fortlaufend zurückgebildet, sodaß es nur einer kleinen Menge davon bedarf, um die Reaktion in Gang zu bringen (S. 6). Es werden auch die interessanten Reaktionen der erhaltenen Vinyläther eingehend beschrieben und technische Angaben gemacht. Die Vinyläther polymerisieren unter den verschiedensten Bedingungen und bilden hochpolymere Verbindungen, die zum Teil als Leimölersatz Verwendung finden können.

Acetylen lagert sich im Gegensatz zu den aliphatischen Alkoholen nicht an die phenolische OH-Gruppe an, sondern wirkt substituierend im Kern von Phenolen. So entstehen aus Phenolaten und Acetylen die Oxystyrole der Benzolreihe. Unter Bildung von Vinylaminen lagert sich Acetylen auch sehr leicht an Amine an. So bildet Carbazol mit Acetylen bei 180° und erhöhtem Druck außerordentlich leicht das N-Vinylcarbazol vom Schmelzpunkt 64° (S. 18). Es wird eine große Zahl neuer substituierter Amine beschrieben, und der Interessent muß diese zum Teil höchst komplizierten Verbindungen im Original nachlesen.

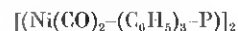
Technisch interessant ist die auf Seite 31 ff. beschriebene Butadiensynthese, ausgehend von Formaldehyd und Acetylen. Hier soll das Formelbild genügen, um diese Reaktionen zu illustrieren:



Die Reaktionsfähigkeit des Acetylen gestattet aber auch die Darstellung der verschiedensten Kohlenstoffverbindungen, die auf anderem Wege kaum zugänglich sind. Da es unmöglich ist, diese zum Teil völlig neuen und überraschend glatt verlaufenden Synthesen hier zu besprechen, wollen wir uns mit einer ganz willkürlichen Auswahl begnügen.

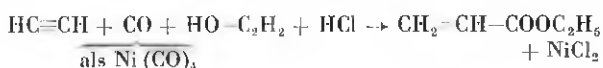
Merkwürdig ist die glatte Bildung des Cyclooctatetraens, welches vor ungefähr 45 Jahren von WILLSTÄTTER auf höchst kompliziertem Wege erhalten wurde. REPPE zeigt, daß sich diese Verbindung durch Polymerisation des Acetylen in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren bildet. So eignen sich z. B. Nickelhalogenide oder -cyanide in Tetrahydrofuran als Suspensionsmittel. Dabei werden wahrscheinlich Acetylen-Nickel-Verbindungen intermediär gebildet (S. 68 ff.).

Das Acetylen polymerisiert sich aber auch zu Benzol, wenn man andere Versuchsbedingungen wählt. Hier wirken vor allem substituierte Nickelcarbone als Katalysator, wie z. B. die nachstehend notierte Verbindung:



Neben dem Benzol bilden sich Styrole und andere Nebenprodukte. Auf die Bildung von Trimethylolbenzol aus Propargylalkohol sei hier nur noch hingewiesen (S. 92).

Von den Synthesen zur Herstellung von Acrylderivaten soll nur die überraschende und glatte Bildung des Acrylsäureäthylesters aus Acetylen, Äthylalkohol, Salzsäure und Nickel-tetracarbonyl Erwähnung finden:



Dieser Acrylsäureester wurde in großer Menge als Komponente für künstlichen Kautschuk verwendet (s. unter Carbonylierung, S. 94 ff.).

Mit diesen wenigen Beispielen wurde nur ein ganz kleiner Bruchteil des Buches von REPPE gestreift. Es ist im Rahmen dieser Besprechung nicht möglich, auch auf die wichtigen Alkylaminoalkohole hinzuweisen, welche als Komponenten zur Fabrikation des Plasmochins und Atebrins dienen und die kaum auf einem anderen Wege synthetisiert werden können. In dieser Hinsicht ist die Veröffentlichung REPPEs ein Wegweiser in die Zukunft. Im Anschluß an den chemischen Teil gibt REPPE eine kurze Übersicht über die praktische Anwendung des Acetylen im Laboratorium und im Betrieb. Zahlreiche gute Bilder erläutern auch die besprochenen Reaktionen.

Der Referent hat schon sehr viele Bücher rezensiert, aber er möchte ausdrücklich feststellen, daß ihm dieses kleine inhaltsreiche Buch in jeder Hinsicht einen großen Genuß bereitet, und er empfiehlt jedem Kollegen diese fundamentale Arbeit zum ersten Studium. Hier werden seit Jahren wieder einmal neue Wege aufgezeigt.

H. E. FIERZ-DAVID

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen. Von LUDWIG KRATZ. 377 Seiten. «Wissenschaftliche Forschungsberichte», naturwissenschaftliche Reihe, Band 59. Verlag Dietrich Steinkopff, Frankfurt/Main. Broschiert DM 41.50, gebunden DM 44.-.

Der wissenschaftliche Mitarbeiter im Jenaer Glaswerk Schott & Gen. (jetzt Landshut/Bayern) wendet sich darin als berufener Fachmann an Forscher und Praktiker. Nach ein-

führenden Betrachtungen über Zweck und Wesen der pH-Messung werden uns deren Grundlagen und Methoden mit der modernen Glaselektrode übersichtlich dargelegt. Es ist dem Verfasser dabei gelungen, das bis Ende 1948 erschienene Literaturmaterial zu sichten und erfolgreich mitzuverarbeiten. Angaben über praktische Anwendung der Glaselektrode zur pH-

Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Messungen auf mehreren praktischen Gebieten, folgen einige Hilfstabellen über Dissoziationskonstanten und Pufferlösungen. Das Werk kann als erwünschte Ergänzung auf dem Gebiete der Glaselektroden-Meßtechnik betrachtet werden.

R. BROWN

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.017... *Fortschrittsberichte über Werkstoffe für die chemische Industrie*. Ind. Eng. Chem. 42, 1951-2076 (1950). – Die Einteilung dieses Berichtes weicht im wesentlichen nicht vom vorjährigen (s. *Chimia* 4, 38, 1950) ab. Ein Sonderabzug ist zum Preise von 75 Cents vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street, N. W., Washington 6, D. C., U. S. A., erhältlich. C. S.

66.0... *Hundert Jahre Ionenaustausch*. H. DEUEL und F. HOSTETTLER, *Experientia* 6, 445-56 (1950). – Neben den seit hundert Jahren bekannten anorganischen Ionenaustauschern kennt man seit 1935 auch synthetische organische Austauschharze. Sowohl Polykondensations- als auch Polymerisationsreaktionen eignen sich zur Herstellung solcher Ionenaustauscher. Bei diesen synthetischen Harzen kann nicht nur die Größe, Form und Porosität der Austauschpartikeln, sondern der gesamte chemische Aufbau nach Wunsch eingestellt werden. Es ist bereits eine große Menge von Spezialharzen mit spezifischem Austauschvermögen auf dem Markt. In Zukunft wird man auch hochmolekulare Verbindungen mit spezifischem Komplexbindungs- und Adsorptionsvermögen (Silikagele nach PAULING) synthetisieren. Es ist auch bereits gelungen, Polyvinylhydrochinin zu gewinnen, das reversibel oxydier- und reduzierbar ist («selectron exchange resin»). C. S.

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.2... *Gewinnung von Schwefelverbindungen aus atmosphärischen Verunreinigungen*. M. KATZ und R. J. COLE, Ind. Eng. Chem. 42, 2258-69 (1950). – Die beim Rosten sulfidischer Erze, beim Raffinieren von Erdöl und Erdgas und beim Verbrennen von Kohle entstehenden Abgase sollten nicht nur zur Verhinderung der Luftverunreinigung, sondern auch aus wirtschaftlichen Gründen von ihren Schwefelverbindungen, wie Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, befreit werden. Sowohl Schwefelwasserstoff als auch Schwefeldioxyd können in elementaren Schwefel übergeführt werden, während Schwefeldioxyd auch verflüssigt, als Schwefelsäure oder als Ammoniumsulfat, Absatz findet. Besondere Bedeutung für die Verwertung von Schwefeldioxyd haben neuerdings das Ammoniak-, das Dimethylanilin- und das Flamm-Kupferröstverfahren erlangt (vgl. nachstehende Referate). C. S.

661.2... *Wirtschaftliche Verwendung des Schwefeldioxyds metallurgischer Gase*. R. A. KING, Ind. Eng. Chem. 42, 2241-8 (1950). – In einem Metallschmelzbetrieb, der bereits mit einer Fabrik für Schwefelsäure und Düngemittel in Verbindung stand, wurde das Schwefeldioxyd der Abgase in wirtschaftlich befriedigender Weise in Ammoniumsulfat übergeführt. Damit wurde das lästige Abfallprodukt zu einem wertvollen Ausgangsprodukt. C. S.

661.2... *Flüssiges Schwefeldioxyd aus Metallschmelzereiabgasen*, E. P. FLEMING und T. C. FITT, Ind. Eng. Chem. 42, 2253-8

(1950). – In einem großen Metallschmelzbetrieb wurde seit dreißig Jahren in Versuchsanlagen von 1 bis 15 Tonnen Fassungsvermögen die Entfernung von Schwefeldioxyd aus den Schmelzereiabgasen mit Wasser nach HARNISCH-SCHROEDER, durch direkte Kompression des verdünnten Gases, im Ammoniumsulfit-bisulfid-Zyklus, mit wässriger Xylidinsuspension nach dem LURCI-«Sulfidin»-Verfahren und schließlich mit Dimethylanilin nach dem Asarco-Verfahren ausprobiert. Zuletzt lag die Wahl noch zwischen den Auswaschverfahren mit Xylidin und Dimethylanilin. Diesem wurde schließlich der Vorzug gegeben, da es einfacher auszuführen ist, Lösungsmittelsparnisse gestattet, weniger Dampf braucht und geringere Arbeitskosten verursacht. C. S.

661.2... *Schwefeldioxydgewinnung beim Flammröstverfahren zur Kupfergewinnung*. M. KATZ und R. J. COLE, Ind. Eng. Chem. 42, 2264 (1950). – Bei dem kürzlich entwickelten Flammröstverfahren zur Gewinnung von Kupfer aus sulfidischen Erzen ist es gelungen, als Nebenprodukt ein Gas zu erhalten, das 70% oder mehr Schwefeldioxyd enthält. Das Abgas wird zuerst von Staubeilchen befreit und dann in einem Rieselturm mit 98prozentiger Schwefelsäure getrocknet. Zuletzt wird das Schwefeldioxydgas noch verflüssigt. C. S.

661.2... *Selektive Absorption von Schwefelwasserstoff aus Gasströmen*. H. D. FRAZIER und A. L. KOHL, Ind. Eng. Chem. 42, 2288-92 (1950). – Schwefelwasserstoff wird aus technischen Gasen bekanntlich durch verschiedene Trocken- und Naßverfahren entfernt. Wenn es sich darum handelt, den Kohlenstoffgehalt des Gases möglichst unverändert zu lassen, so empfiehlt es sich, das Gas mit Lösungen von Methyläthanolamin auszuwaschen. C. S.

661.2... *Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen*. F. CR. SAWYER et al., Ind. Eng. Chem. 42, 1938-50 (1950). – Zur Gewinnung von Schwefel aus dem die Erdöle und Erdgase verunreinigenden Schwefelwasserstoff arbeitet man in den USA nach dem bekannten zweistufigen, aber verbesserten Verfahren:



Auch wenn Schwefelsäure das Endprodukt bilden soll, so gewinnt man vorteilhafter zuerst Schwefel, da die direkte Verbrennung des gesamten Schwefelwasserstoffes Schwierigkeiten bietet. C. S.

661.41... *Herstellung von Natriumchlorit*. G. HÖLST, Ind. Eng. Chem. 42, 2359-71 (1950). – Natriumchlorit NaClO_2 («Textonex»), das neue Bleichmittel für Cellulose und Textilien, wird in ausgezeichneter Ausbeute nach folgender Summengleichung erhalten:



Das Bleidioxid ist ein wertvolles Nebenprodukt. C. S.

661.63... *Diammoniumphosphat*. H. J. THOMPSON et al., Ind. Eng. Chem. 42, 2176-82 (1950). – Ein Stickstoff-Phosphorsäure-Dünger, das *Diammoniumphosphat* $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, wird in kontinuierlicher Weise erhalten, wenn man trockenes Ammoniakgas auf Phosphorsäure einwirken läßt. Das Produkt

enthält etwa 75 % von der Pflanze verwertbare Anteile und kann für sich allein oder in Mischung mit anderen Düngemitteln verwendet werden. C. S.

661.73... «Chloratkerzen» als Sauerstoffquelle. W. H. SCHNEIDER et al., Ind. Eng. Chem. 42, 2348-53 (1950). – Anstatt in komprimierter Form kann der Sauerstoff für verschiedene physiologische und gewerbliche Zwecke auch von «Chloratkerzen» geliefert werden, die man in einem geeigneten Apparat verbrennt. Diese Kerzen enthalten neben Natriumchlorat als Hauptbestandteil Eisenpulver zur Regulierung der Verbrennung, Bariumsuperoxyd zur Verhinderung der Chlorentwickelung und Glasfasern als Bindemittel. C. S.

666.1/2... Röntgenstrahlen- und neutronenabsorbierende Gläser. Chem. Eng. News 28, 2976 (1950). – Zum Schutz gegen Strahlungsschäden bei Atomenergiearbeiten wurden wolframphosphathaltige Gläser zur Röntgenstrahlenabsorption und solche mit Zusatz von Cadmium, Borsilikaten und Fluoriden für die Absorption langsamer Neutronen entwickelt. Sie besitzen beide die notwendige Transparenz. C. S.

666.1/2... Infrarotdurchlässiges Glas. Chem. Ind. 320 (1950); nach Angew. Chem. 62, 584 (1950). – Durch Zusätze von Arsen und Schwefel können infrarotdurchlässige Gläser hergestellt werden. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.0... Zur Metallurgie des metallothermischen Schmelzens. W. DAUTZENBERG, Erzmetall 3, 341-7 (1950). – Metallothermische Reaktionen, bei denen ein Metall aus einer Metallverbindung (z. B. aus Oxyd) durch Reduktion mit einem reaktionsfähigeren Zusatzmetall (z. B. Na, Mg, Ca, Al, Si) freigesetzt wird, waren z. T. BUNSEN schon bekannt, und haben, insbesondere durch die Entwicklungsarbeiten von T. GOLDSCHMIDT, z. T. technische Bedeutung erlangt (z. B. die Aluminothermie). Die Anwendungsmöglichkeiten metallothermischer Reaktionen zur technischen Herstellung verschiedener Metalle oder Legierungen (insbesondere von solchen, die durch carbothermische Reduktion nicht herstellbar sind oder wo C und Carbide unerwünschte Verunreinigungen bilden) sowie die Voraussetzungen für ihre praktische Durchführung, Arbeitsbedingungen, Wärmebilanz usw. werden erörtert.

A. KOLLER

669.71... «Alubril», ein neues ISML-Verfahren zum chemischen Glänzen von Aluminium. Alluminio 19, 437-49 (1950). – Es wird ein vom Istituto Sperimentale dei Metalli Leggeri in Mailand (ISML) entwickeltes «neues» Verfahren zum chemischen Glänzen von Al in saurem Bad beschrieben. Die Behandlung besteht in einem kurzzeitigen, 15 bis 60 Sekunden dauernden Eintauchen in ein auf 110 bis 120° erwärmtes Bad, das zur Hauptsache aus Phosphorsäure besteht und daneben noch andere Säuren (beispielsweise Schwefelsäure und Salpetersäure) enthält nebst Zusätzen aktivierende Ionen liefernder Salze von Al, Fe, Cu, Cr und Ni. – Das Verfahren ist auf alle Al-Werkstoffe anwendbar; die besten Ergebnisse erhält man mit Rein-Al 99 bis 99,7%. L. WALKER

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.72... L'alcool, matière première pour l'industrie chimique. Aspects techniques. H. GUINOT, Ind. Agricol. Aliment. 67, 472-6 (1950). – Tandis que le pétrole et le carbure de calcium doivent subir des traitements parfois complexes pour pouvoir entrer en réaction et former ainsi des nouveaux produits, avec l'alcool, au contraire, on peut passer directement à la fabrication d'un grand nombre de produits chimiques. Les principales transformations qu'on peut faire subir à l'alcool sont des opérations de déshydratation (éther ordinaire, éthylène, butadiène), de déshydrogénation (acétaldéhyde et ses nombreuses

dérivés), d'estérification (acétate d'éthyle) et de condensation (alcools supérieurs, préparation directe d'acétate d'éthyle à partir d'alcool). C. S.

665.12... Thermisches Kracken von Calciumsalzen der Fettsäuren. H.-L. HSU et al., Ind. Eng. Chem. 42, 2141-5 (1950). – Beim thermischen Kracken der Calciumsalze von Fettsäuren erhält man petroleumartige Produkte, die bei der Destillation Schmieröle ergeben. Es wurden beträchtliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Krackprodukte von Tungölfettsäuren und denen der Stearinsäure festgestellt; die Calciumsalze der Tungölfettsäuren ergaben eine hohe Ausbeute (48,6 %) an Koksrückstand und eine geringe Ausbeute (41,5 %) an Krackprodukten mit viel aromatischen Bestandteilen (25,8 %), während Calciumstearat wenig (17,3 %) Koksrückstand und viel (76,0 %) Krackdestillat ergab, das nur 4,41 % aromatische Verbindungen enthielt. C. S.

665.53... Das Catarole-Verfahren. II. STÄGER, Schweiz. Arch. 16, 378-9 (1950). – Das neueste der katalytischen Krackverfahren ist der Cat(alyst)-ar(omatic)-ole(finic)-Prozeß, nach welchem Gemische von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Aber auch polyzyklische Kohlenwasserstoffe können nach diesem Verfahren in technisch interessanten Mengen zu wirtschaftlich annehmbaren Preisen erzeugt werden. Diese Umwandlungen können durch verschiedene Katalysatoren durchgeführt werden; die Katalysatorengruppen sind für die verschiedenen Reaktionen maßgebend. C. S.

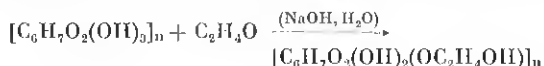
Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

667.16... Die Verwendung von Vinylpolymerisaten in der Textilveredlung. F. WEISS, Textil-Rdsch. 5, 487-97 (1950). – Während die Kondensationsharze eine Nachbehandlung erfordern, um die Kondensation zu Ende zu führen, und die kautschukartigen Mittel erst vulkanisiert werden müssen, um die wertvollen Eigenschaften zu erhalten, ist die Anwendung von Vinylpolymerisaten in der Textilveredlung wesentlich einfacher. Sie werden in fertigem Zustand geliefert und müssen daher keiner Nachbehandlung unterzogen werden. Die Vinylpolymerisate können außer als Lösungen in organischen Lösungsmitteln auch in Form ihrer wässrigen Dispersionen zur Anwendung gelangen. Das Hauptgebiet der Verwendung solcher Dispersionen bilden die Erzeugung von waschechten Appreturen und die Herstellung von Lederersatzstoffen und anderen beschichteten Geweben. Erwähnt werden hauptsächlich die Polyvinylacetate, sowie die Polyacrylsäureester und andere Derivate der Polyacrylsäure bzw. Polymethacrylsäure. C. S.

667.2... Das echte Färben von Halbwollgeweben mit Indigosolfarbstoffen. Durand & Huguenin, Textil-Rdsch. 6, 20 (1951). – Um bei Halbwolle (Mischgewebe aus Wolle und Baumwolle oder aus Wolle und Zellwolle) die beiden Textilfasern im Einbadverfahren zugleich zu färben, nimmt man das Färben in einer wässrigen Lösung eines Indigosolfarbstoffes vor. Dann reichert man das Bad allmählich mit elektrolitisch wirkenden Salzen an und entwickelt nach dem Färben bei hoher Temperatur in einem neuen Bad, welches Säure, Oxydationsmittel und eine Puffersubstanz enthält. Ja nach der Färbetemperatur wird entweder die Baumwolle oder die Wolle stärker angefärbt; generell ziehen die Indigosole bei hoher Temperatur mehr auf Wolle, bei tiefer Temperatur mehr auf Baumwolle. Gleich starke Färbungen auf beiden Faserarten erhält man bei vielen Kombinationen bei 20 °C, während einige wenige Kombinationen bei 70 bis 80 °C gefärbt werden müssen. Eine weitere Möglichkeit, das Anfärben der Baumwolle und der Wolle in einem bestimmten Rahmen zu steuern, besteht in der Zugabe von Reservierungsmitteln zum Färbbad. C. S.

Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

679.51/53... *Hydroxyäthylcellulose und ihre Verwendung.* W. E. GLOOR et al., Ind. Eng. Chem. 42, 2150-3 (1950). - Durch Einwirkung von Äthylenoxyd oder Äthylenchlorhydrin auf Alkalicellulose erhält man Hydroxyäthylcellulose, was sich überschlagsweise in folgender Gleichung ausdrücken läßt:



Es sind sowohl wasser- als auch alkalilösliche Formen der Hydroxyäthylcellulose bekannt. Die alkalilösliche Form kann in Fasern, Folien und Tinte sowie in der Textil- und Papierveredelung verwendet werden. Kürzlich wurde auch die Nützlichkeit dieses Materials bei der Flotation von Mineralien und bei der Flockenbildung zur Wasserreinigung gezeigt. C.S.

679.57... *Verwitterungsstudien an Polyäthylen.* V. T. WALLDER et al., Ind. Eng. Chem. 42, 2320-5 (1950). - Die vorzüglichen dielektrischen Eigenschaften haben dem Polyäthylen einen ersten Platz für die Isolierung von Drähten und Kabeln in der Hochfrequenztechnik gesichert. Als Nachteil wurde bisher empfunden, daß dieses Material unter atmosphärischen Einflüssen sehr rasch verwittert. Es konnte nun festgestellt werden, daß dies nicht mehr der Fall ist, wenn man dem Kunststoff 1% oder mehr Ruß zusetzt. Beschleunigte Tests lassen auf eine Lebensdauer von 20 Jahren und mehr schließen. C.S.

679.57... *Phasengleichgewicht zwischen Fluoräthylen und Lösungsmitteln.* R. E. McHENRY et al., Ind. Eng. Chem. 42, 2317-9 (1950). - Wenn das so außerordentlich widerstandsfähige Polytetrafluoräthylen (s. *Chimia* 4, 245, 1950) gelöst werden soll, so verwendet man am besten eines seiner niedrigeren, flüssigen Polymeren dazu. C.S.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Dezember 1950 und Januar 1951 folgende Exportwerte zu verzeichnen:

Warengruppe	Dezember 1950	Januar 1951
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfümerien . . .	25 946	23 092
b) Chemikalien*	10 634	9 832
c) Farbwaren	27 181	24 560
d) Technische Fette, Öle usw.	1 513	1 360
Total	65 274	58 844
Zum Vergleich 1949/50 . .	67 282	38 720

Es mag von Interesse sein, die Exporte unserer Industrie in den Jahren 1949 und 1950 vergleichsweise aufzuführen:

Warengruppe	1949	1950
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfümerien . . .	234 797	254 159
b) Chemikalien*	71 599	87 058
c) Farbwaren	223 182	230 168
d) Technische Fette, Öle usw.	13 199	16 645
Total	542 777	588 030

Für die schweizerische chemische Industrie war das Jahr 1950 wie für zahlreiche andere Wirtschaftszweige in zwei voneinander recht verschiedene Abschnitte geteilt: in die Monate vor Beginn des Krieges in Korea und in die Zeit, die nachher folgte. Während in der ersten Jahreshälfte gegenüber dem gleichen Zeitraum des Jahres 1949 ein leichter Rückgang des Chemieexportes von 2,4 Mill. Franken zu verzeichnen war, übersteigt das Jahrestotal pro 1950 dasjenige des Vorjahres um rund 45 Mill. Franken.

Diese Zahlen widerspiegeln deutlich die in der zweiten Jahreshälfte 1950 erhöhte Nachfrage nach chemischen Produkten. Die Steigerung der Ausfuhr ist zum großen Teil eine Folge des sich auch im Ausland geltend machenden Bedürf-

nisses nach Anlegung von vermehrten Lagern. Ferner spielt auch der Umstand eine Rolle, daß ausländische Konkurrenzindustrien infolge des gesteigerten Rüstungsbedarfes vielfach nicht mehr in der Lage sind, ihre Kunden im bisherigen Umfang zu beliefern. Eine weitere Ursache der Exportzunahme ist zweifellos auch in der Erleichterung des internationalen Devisenverkehrs zu suchen.

In der Berichtsperiode haben wiederum mit einer Anzahl für unsern Export wichtigen Ländern Handelsvertragsbesprechungen stattgefunden. Zwischen dem 14. und dem 18. Dezember 1950 haben im Rahmen der schweizerisch-schwedischen «Commission mixte» Verhandlungen stattgefunden, die zu einer erfreulichen Erweiterung der Liberalisierung des Exportes nach Schweden führten. Mit Ausnahme eines Teiles der Textilhilfsmittel, der agrochemischen Produkte, der Kunstharzmischungen und verschiedener Chemikalien sind nun sozusagen sämtliche Erzeugnisse der schweizerischen chemischen Industrie durch Schweden von den Kontingentierungsfesseln befreit worden.

Zu einem weniger erfreulichen Ergebnis führten die Verhandlungen, die im Januar mit einem andern skandinavischen Land, nämlich mit *Norwegen*, geführt worden waren. Norwegen hat ein sehr großes Wiederaufbauprogramm durchzuführen, das es veranlaßt, die Konsumgütereinfuhr möglichst tief zu halten und die Liberalisierung der Einfuhr nur in engen Grenzen durchzuführen. Trotzdem dieses Land Mitglied der Zahlungsunion ist, strebt es ferner mit jedem Vertragspartner den Ausgleich der Zahlungsbilanz an. Unter diesen Umständen war weder an die Erweiterung der Liberalisierung noch an eine Erhöhung der Kontingente zu denken. Die letzteren mußten gegenüber dem Abkommen vom Juli 1949 sogar noch etwas gekürzt werden. Von den chemischen Erzeugnissen wurden nur die Farben und Lacke der Liberalisierung teilhaftig.

Ende Dezember 1950 wurde von der schweizerisch-österreichischen gemischten Regierungskommission die gegenwärtige Lage im Waren- und Zahlungsverkehr überprüft. Wie Norwegen hat auch *Österreich* in bezug auf die Liberalisierung seiner Einfuhr nicht die gleichen Verpflichtungen übernehmen können wie die übrigen Mitglieder der Europäischen Zahlungsunion. Österreich hat allerdings 60% seiner Einfuhr liberalisiert. Da aber der Import in dieses Land nach wie vor nur möglich ist, wenn die Österreichische Nationalbank eine Devisengenehmigung erteilt, bleibt die Einfuhr sämtlicher Waren in Österreich praktisch kontingentiert.

Bei den letzten Besprechungen konnte es sich deshalb zur Hauptsache lediglich darum handeln, Kontingente, die sich als ungenügend erwiesen hatten, neu festzusetzen. So wurde

* ohne Zollpositionen 1084-7

auch die Jahresquote für pharmazeutische Produkte auf 4 Mill. Franken erhöht.

Am 8. Januar 1951 wurde in Bern ein Abkommen mit *Indonesien* paraphiert. Den Hauptinhalt dieses Abkommens bildet eine Liste über den gegenseitigen Warenverkehr während der Zeit vom 1. Januar bis 31. Dezember 1951. Für den Export der Erzeugnisse unserer Industrie wurden Kontingente im Totalbetrag von 4,2 Mill. Franken vereinbart. Da Indonesien immer noch zur Area des holländischen Guldens gehört, wickeln sich die Zahlungen weiterhin über den holländisch-schweizerischen Zahlungsverkehr ab.

Im letzten Bericht ist darauf hingewiesen worden, daß das am 27. September 1950 paraphierte Abkommen mit der Bundesrepublik *Deutschland* wegen den Einwänden, welche die Hohe Alliierte Kommission einzelnen Bestimmungen des neuen Abkommens gegenüber geltend gemacht hatte, noch nicht in Kraft gesetzt werden konnte. Diesen Einwänden Rechnung tragend, ist das Abkommen etwas abgeändert und am 27. Januar 1951 unterzeichnet und in Kraft gesetzt worden. Die Globalkontingente für die Lieferung schweizerischer Waren, deren Einfuhr von Westdeutschland noch nicht liberalisiert wurde, erfahren jedoch keine Änderung. Auf dem Gebiete der Chemie stehen für die Einfuhr nach Westdeutschland rund 14 Mill. Franken für Teerfarben und 26 Mill. Franken für andere nichtliberalisierte chemische Erzeugnisse zur Verfügung. Die Einwände der Hohen Alliierten Kommission galten u. a. der im Abkommen von 27. September 1950 in Aussicht genommenen Vorzertifizierung bei der Einfuhr verschiedener Erzeugnisse, so auch der Produkte der chemischen Industrie. Diese Maßnahme, die eine Eindämmung der spekulativen Überzeichnung der zur Ausschreibung gelangenden Beträge bezweckte, kann nun nicht durchgeführt werden. Sollten sich diese Überzeichnungen, die die Struktur der schweizerischen Einfuhr nach Westdeutschland ernsthaft gefährden, in bisherigem Umfang wiederholen, so müßten trotz den alliierten Bedenken Mittel und Wege gefunden werden, um diesem Übelstand abzuwehren. Vielleicht bleibt nichts anders übrig, als schweizerischerseits autonome Maßnahmen zu ergreifen.

In *London* haben Ende Januar 1951 Besprechungen zwischen einer schweizerischen und einer britischen Delegation stattgefunden, die vor allem die Frage der Erhöhung der Kontingente für nichtliberalisierte Waren zum Gegenstand hatten. Diesen Verhandlungen kam gerade für die chemische Industrie besondere Bedeutung zu, da trotz der mehr als 60prozentigen Liberalisierung der schweizerischen Einfuhr in Großbritannien wichtige chemische Exportprodukte, wie z. B. die Farbstoffe, immer noch der Kontingentierung unterstehen. Da sich leider auch in der englischen Handelspolitik protektionistische Tendenzen bemerkbar machen, war es erst nach langen Bemühungen möglich, einige Kontingente, so diejenigen für Farbstoffe, Textilhilfsmittel und nichtliberalisierte pharmazeutische Erzeugnisse, zu erhöhen und den wirklichen Bedürfnissen des britischen Marktes anzupassen.

Zu Beginn des Jahres fand auch eine Fühlungnahme mit einer *japanischen* Delegation statt, die zurzeit eine Reise durch zahlreiche Länder unternimmt. Obwohl konkrete Ergebnisse von dieser Besprechung nicht erwartet werden konnten, war es doch möglich, den japanischen Vertretern die Schwierigkeiten darzulegen, die einer Entwicklung des schweizerischen Exportes gerade auch auf dem Chemiesektor nach Japan entgegenstehen. Die Vertreter Japans erklärten sich bereit, die schweizerischen Begehren den zuständigen Stellen in Tokio zu unterbreiten. Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Brasilien (Schluß)

Die bedeutendste der brasilianischen Konsumgüterindustrien und der brasilianischen Industrie überhaupt ist indessen die Textil- und innerhalb dieser die *Baumwollindustrie*. Nahezu

50 % aller Fabriken befinden sich im Staate Sao Paulo, im Bundesdistrikt und in Minas Geráes. Die Zahl der Spindeln von den 423 Fabriken betrug 1946 2911 500 und jene der Webstühle 92 400, die Zahl der Textilarbeiter 225 000. Die Produktion, die sich im Verlaufe des Krieges sehr stark erhöhte und ihre Produkte in steigendem Maße auch zur Ausfuhr brachte, sah sich im Zuge des Wiederaufbaus der europäischen Textilkapazität in schwierigere Konkurrenzbedingungen zurückversetzt. Der Umstand, daß die kapitalkräftigen Großbetriebe eine großzügige Modernisierung ihrer Einrichtungen vornehmen konnten, während sonst die Equipierung zum Teil sehr veraltet ist, vereinfacht keineswegs die Problematik der brasilianischen Textilindustrie; ihre Produktion vermag im übrigen den gesamten brasilianischen Bedarf zu decken.

Im Vergleich zur Baumwollindustrie besitzt die *Wollindustrie* in Brasilien geringere Bedeutung, während die Erzeugung von *Rayongarn* und auch von *Stapelfaser* durch eine steile Aufwärtskurve gekennzeichnet ist.

Brasilien ist reich an *Mineralschätzen*. Das Land besitzt ein Quasimonopol für hochgradige Quarzkristalle in abbauwürdigen Quantitäten. Auch Diamanten finden sich, vor allem die als Industriediamanten hochgeschätzten Carbonados (schwarze Diamanten). Brasilien ist ferner einer der bedeutendsten Produzenten von Chromerz, Mica und Zirkonium. Es bestehen bedeutende Lager von Beryllium, Graphit, Titanerz und Magnesit, die einer erfolgversprechenden Ausbeutung harren. Manganerze mit hohem Mangan Gehalt, die in großen Lagern vorkommen, bilden bereits gegenwärtig eine wichtige Ausfuhrware. Von erheblicher Bedeutung ist schließlich der Monazit-sand, d. h. die ausgedehnten Thoriumlager an den Küsten von Bahía und Espirito Santo. Thorium (Atomgewicht 232,12; Uran: 238,14) ist ein wichtiger Ausgangsstoff radioaktiver Elemente.

Spielein die Nichteisen- bzw. die sogenannten Buntmetalle (Kupfer, Blei, Zinn, Zink) im brasilianischen Bergbau eine vergleichsweise nur geringe Rolle, so verhält es sich nicht so mit dem *Eisen*. Werden doch die Eisenerzreserven Brasiliens zu den größten der Welt gezählt. Die rund um Itabira de Mato Dentro, unweit von Belo Horizonte im Staate Minas Geráes, liegenden Eisenerze wurden schon 1944 auf 16 Milliarden Tonnen geschätzt. Sie sollen einen durchschnittlichen Metallgehalt von 65 % und einen geringeren Phosphor- und Kieselerdegehalt als die schwedischen Erze aufweisen.

Abgesehen davon, daß das brasilianische Eisenerz in bedeutendem Umfang exportiert wird, erlaubten die reichen Vorkommen auch den Aufbau einer landeseigenen *Eisen- und Stahlindustrie*. Die Produktion übersteigt bereits den Bedarf der brasilianischen Stahl- und Walzwerke. Im Jahre 1945 wurde auch mit der *Aluminiumproduktion* auf Grund vorhandener Bauxitlager begonnen.

Ein arges Hindernis für die Entwicklung der brasilianischen Industrie besteht in dem Mangel an guter *Kohle*. Gegenwärtig wird die in Brasilien verbrauchte *Energie* schätzungsweise noch zu etwa 84 % aus Holz und Holzkohle gewonnen, etwa 8,8 % liefern die Kohlen (5 % importiert), das Petrol 5,9 % und den Rest von 1,4 % die Elektrizität hydraulischen Ursprungs. Die Aussichten der *Petrolindustrie* sind in Brasilien nicht ungünstig, auch die Raffinerieeinrichtungen des Landes haben sich ständig vermehrt, doch ist vorläufig die Einfuhr im großen Umfang noch unerlässlich. Dank seinem Wasserreichtum besitzt Brasilien eine außerordentliche Reserve an *hydraulischer Kraft*.

Der *Außenhandel* Brasiliens weist normalerweise einen Exportüberschuß auf. Mit der Schweiz konnte er sich seit der Vorkriegszeit trotz der großen, infolge des bestehenden Lizenz- und Kompensationssystems immer wieder zu überwindenden Schwierigkeiten recht erfolgreich entwickeln. Der Ausfuhrüberschuß der Schweiz im Handel mit Brasilien ist zurzeit höher als der im Handel mit irgendeinem anderen überseeischen Land.

Unsere Bezüge aus Brasilien bestehen aus Rohkaffee, Kakao-
bohnen und Kakaofett, Tabakblättern, Gefrierfleisch, Leder,
Rohbaumwolle, Ricinusöl. In früheren Jahren haben wir auch
Mais und Reis in großen Quantitäten aus Brasilien importiert. –
Von unseren Lieferungen nach Brasilien sind in den letzten
Jahren die Exporte von Maschinen und Maschinenbestand-

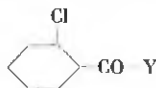
teilen, auch jene von Apparaten und Instrumenten, gestiegen,
während die Uhrenexporte zurückgingen. Dies gilt auch von
der Stickerieausfuhr und 1949 vom Export von Baumwoll-
geweben. Erhöht haben sich unsere Lieferungen von pharma-
zeutischen Präparaten, während jene von Anilinfarben in den
letzten beiden Jahren unverändert blieben. CIL SCHWEIZER

Nonveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

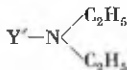
Schädlingsbekämpfungsmittel

J. R. Geigy AG., Basel:

268783 (48). Chlorbenzoesäureamid. Umsetzung einer Verbindung
der Formel



mit einer Verbindung der Formel



wobei Y und Y' sich bei der Reaktion abspaltende Reste bedeuten.

268784 (48). Chlorbenzoesäureamid. Behandlung von 2-Chlor-
benzoesäure-äthylamid mit einem äthylierenden Mittel.

266295 (48). Mittel zum Vernichten von Schädlingen, enthaltend
Diphenyl, Pentachlorphenol und Diäthyl-p-nitro-phenyl-thiophos-
phat.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

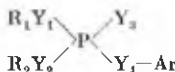
264213 (43). Man vermischt Schädlingsbekämpfungsmittel mit
wasserlöslichen, härtbaren Kondensationsprodukten aus Formal-
dehyd und solchen Verbindungen, die nicht mehr als zwei Kohlen-
stoffatome enthalten, die mindestens einmal und höchstens zweimal
mit einer Aminogruppe und mindestens durch zwei und höchstens
durch drei Valenzen mit einem Element der 5. und 6. Gruppe des
periodischen Systems verbunden sind.

Aktiebolaget Elektrolux, Stockholm:

263881 (P 46). Insektenvertilgungsmittel, enthaltend eine in-
sektizide Substanz mit niedrigem Dampfdruck und ein flüssiges
Mittel mit der Fähigkeit, die Entwicklung von Insekten aus einem
Entwicklungsstadium in ein anderes, in dem sie empfindlicher sind
gegen die insektizide Substanz, zu befördern bzw. zu beschleunigen.

Sandoz AG., Basel:

263880 (47). Verwendung von Verbindungen der allgemeinen
Formel



worin R₁ und R₂ aliphatische Reste, Ar einen mindestens einen Sub-
stituenten tragenden aromatischen Rest und Y₁, Y₂, Y₃, Y₄ ein Ele-
ment der Gruppe VIb des periodischen Systems bedeuten, zur Insek-
tenbekämpfung.

Otto Bayer und Ernst Caer, Leverkusen:

265573 (48). Aromatische Ester von Dialkoxythiophosphorsäuren.
Umsetzung von Dialkoxythiophosphorsäure-monochloriden mit Sal-
zen von Phenolen bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von
metallischem Kupfer.

265124 (48). Bekämpfung von tierischen Schädlingen unter Ver-
wendung von Dialkoxy-thiophosphorsäureestern der Oxycumarine.

Julius Hyman, Chicago:

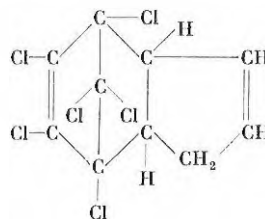
268464 (P 45 und 46). Substanz der Summenformel C₁₀H₆Cl₈.
Anlagerung von Chlor an das DIELS-ALDER-Additionsprodukt aus
Hexachlorcyclopentadien und Cyclopentadien.

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington:

265431 (P 46). 2,2-Di-(4-methoxyphenyl)-1,1,1-trichloräthan. Um-
setzung von Chloral mit Anisol in Gegenwart von 95- bis 98pro-
zentiger Schwefelsäure.

Velsicol Corporation, Chicago:

264834 (P 45 und 46). Insektizid der folgenden Formel:



Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Cyclopentadien.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

265766 (P 44). Schädlingsbekämpfungsmittel, das mindestens
eines der isomeren Benzolhexachloride in inniger Verbindung mit
einem wasserunlöslichen, festen Verdünnungsmittel in Pulverform
enthält und wasserabstoßende Eigenschaften aufweist.

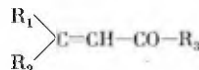
267089 (P 43). Flüssiges Schädlingsbekämpfungsmittel. Minde-
stens die γ -isomere Verbindung enthaltendes Benzolhexachlorid wird
in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, welcher zwischen 150 und
360° siedet, gelöst.

264519 (P 45). Mehrere Isomere enthaltendes Benzolhexachlorid-
Gemisch von vermindertem Geruch. Eine wässrige Suspension von
starkem Geruch aufweisendem, mehrere Isomere enthaltendem Ben-
zolhexachlorid wird der Wasserdampfdestillation während einer sol-
chen Zeitdauer unterworfen, welche nicht genügt, um aus der Sus-
pension eine wesentliche Menge Benzolhexachlorid zu entfernen.

264518 (P 44). Behandlung eines geschlossenen Raumes zur Un-
geziefervertilgung bzw. Desinfektion mit einem Aerosol, welches
Benzolhexachlorid enthält, das mindestens zum Teil aus der γ -iso-
meren Verbindung besteht.

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

264520 (47). Verwendung von Verbindungen der allgemeinen
Formel



worin R₁, R₂ und R₃ organische Reste sind, zur Schädlingsbekämp-
fung.

*Spalek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik, Verein für
chemische und metallurgische Produktion, Prag:*

264514 (P 43). Bekämpfung von durch Pilze hervorgerufenen
Krankheiten der Kulturpflanzen, insbesondere der Peronospora. Ver-
wendung eines Gemisches von durch Basenaustausch mit einem
fungiziden Schwermetall beladenen Trägerstoffen und einem schwer-
löslichen Salz von einem solchen Löslichkeitsprodukt, daß Kationen
des Salzes bei Befeuchtung in einer zur Freimachung der zur fungi-
ziden Wirkung notwendigen Menge Schwermetallionen entstehen.

Textilveredlung

1. Optische Bleichmittel

J. R. Geigy AG., Basel:

263935 (47). 4-Phenylureido-4'-phenoxyacetamino-stilben-2,2'-
disulfonsäure. Umsetzung von 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfon-
säure in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol einer den Phenoxyessig-
säure-Rest und 1 Mol einer den Phenylcarbamino-Rest einführenden
Verbindung unter Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe.

269483 (48). Stilbenderivat. Umsetzung von 1 Mol 4-Nitro-4-
aminostilben-2,2'-disulfonsäure, 1 Mol Cyanurhalogenid, 1 Mol Essig-
säureanhydrid, 1 Mol Anilin und 1 Mol Ammoniak unter Reduktion
der Nitrogruppe zur Aminogruppe.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

269482 (P 47). 4,4'-Bis-(2,4-bis-äthanolamino-1,3,5-triazyl-[6])-diaminostilben-2,2'-disulfonsäure. Umsetzung von 2 Mol Cyanursäurechlorid, 1 Mol 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und 4 Mol Monoäthanolamin.

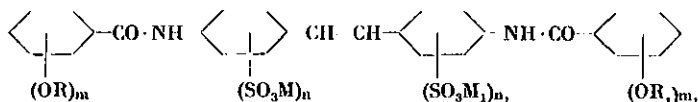
271086 (P 47). 4,4'-bis-(2-Anilino-4-dimethylamino-1,3,5-triazyl-[6])-diaminostilben-2,2'-disulfonsäure. Umsetzung von 4,4'-bis-(2,4-Dichlor-1,3,5-triazyl-[6])-diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit Anilin und Dimethylamin.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

265816 (47). Umsetzungsprodukt von 2-(4-Aminophenyl)-benzothiazol mit Natriumformaldehydisulfid.

Lever Brothers & Unilever Limited, Port Sunlight:

270035 (P 47). Optisches Bleichmittel, enthaltend außer einem Träger eine blaufluoreszierende Verbindung mit der Atomgruppierung



worin R und R₁ einwertige Kohlenwasserstoffreste und M und M₁ Kationen sind und n, n₁, m und m₁ ganze Zahlen sind.

2. Farbstoffpräparate

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

264571 (47). Beständiges Färbepreparat, enthaltend einen chromhaltigen, zum Färben in saurem Bade geeigneten Azofarbstoff, der eine o-Amino-o'-oxyazogruppe enthält, sowie einen solchen Aldehyd, der neben der Aldehydgruppe eine ionisierbare saure Gruppe aufweist.

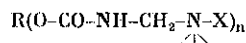
266613 (47). Farbstoffpräparat, enthaltend einen sauren Wollfarbstoff und ein gerbend wirkendes Mittel.

264572 (47). Farbstoffpräparat, enthaltend als färbenden Bestandteil eine Mischung von 1-(β-Oxyäthyl)-amino-4-phenyl-amino-anthrachinon und 1-Methylamino-4-phenylaminoanthrachinon in feinverteiltem dispergierbarem Zustand.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

267099 (P 47). Beständiges Farbstoffpräparat, enthaltend ein Alkalimetallcarbonat und das Leukosehwefelsäureesterderivat eines zwischen 3 und 20% Jod enthaltenden Gemisches von Dihalogenanthanthronen.

267362 (P 47). Zum Bedrucken von Textilien verwendbares, beständiges Material, enthaltend ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



worin R einen aliphatischen Rest, X das Anion einer Säure und n eine ganze, 1 übersteigende Zahl darstellen, ein Pigment, Wasser und ein wasserlösliches Verdickungsmittel.

Heberlein & Co. AG., Wattwil:

265818 (48). Druckpaste zur Erzeugung permanenter Pigmentdruckeffekte auf Flächengebilden aus Nylon. Enthält neben dem Pigment ein Cellulosederivat als Bindemittel und ein organisches Lösungsmittel für dasselbe, ferner ein Quellmittel bzw. Lösungsmittel für Nylon zum oberflächlichen Quellen bzw. Anlösen der bedruckten Stellen des Flächengebildes.

Arnold Messerli, Zürich:

267674 (47). Druckpaste für den Flachdruck von Geweben. Das wasserunlösliche Umsetzungsprodukt eines basischen Farbstoffes mit einem Farbstoff, der in seinem Molekül eine Carboxylgruppe aufweist, wird mit einem öligen Bindemittel angerieben.

264774 (47). Druckpaste für den Flachdruck von Textilgeweben, enthaltend ein wasserunlösliches Umsetzungsprodukt eines basischen Farbstoffes mit einer aliphatischen Carbonsäure und ein Bindemittel.

3. Andere Textilhilfsmittel

J. R. Geigy AG, Basel:

264885 (48). Tetra-(carboxyalkyl)-1,2-diamino-cyclohexan. Man läßt auf 1,2-Diamino-cyclohexan mindestens 4 Mol eines in α-Stellung reaktionsfähigen Essigsäurederivates mit abgewandelter, durch Verseifung zu gewinnender Carboxylgruppe einwirken und verseift die abgewandelten Carboxylgruppen.

264883 (48). Tetra-(carboxyalkyl)-1,2-diamino-cyclohexan. Einwirkung von mindestens 4 Mol Halogenessigsäure auf 1,2-Diamino-cyclohexan.

267360 (47). Pastenförmige bis feste Mischungen, die sich z. B. als Zusatz zu sauren Farbstoffen für die Wollfärberei eignen. Durch Vermischen eines öligen Kondensationsproduktes aus wenigstens 8 Mol Äthylenoxyd und einer höhermolekularen organischen Hydroxyverbindung mit einem wasserlöslichen Amid der Kohlensäure im Verhältnis von mehr als 1 Mol Amid pro Mol Äther.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

271087 (48). Erhöhung der Netzfähigkeit von Mercersierlauge durch Zusatz von Alkylschwefelsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen oder Salzen derselben, in Wasser wenig löslichen Alkoholen und solchen Äthern von Alkoholen, die mindestens 2 Ätherbrücken und mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen.

268510 (46). Weichmachungsmittel, bestehend aus einer Dispersion von mindestens einem Triglycerid einer höhermolekularen Fettsäure, in welcher als Dispergiermittel mindestens ein wasserlösliches Salz einer Carbonsäure, die mindestens einen aliphatischen Rest mit mindestens 16 C-Atomen und mindestens ein die aliphatische C-Kette unterbrechendes N-Atom aufweist, enthalten ist.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

266875 (P 46). Zur Herstellung von wasserabstoßenden Imprägnierungen geeignetes Material von pastenähnlicher Konsistenz, welches beim Vermischen mit Wasser eine homogene Dispersion liefert. Besteht aus einem Gemisch eines in der Wärme zersetzbaren quaternären Ammoniumsalzes, eines Wachses oder wachsähnlichen Produktes und einer organischen Flüssigkeit.

Montclair Research Corporation, Montclair (USA):

269770 (P 45). In Wasser dispergierbares Produkt. Umsetzung von Stearonitril mit Phosphortrichlorid und Paraformaldehyd und Einwirkung von Pyridin auf das so erhaltene Zwischenprodukt.

Solvay & Cie., Brüssel:

266612 (P 42). Herstellung von als Bindemittel, feuerfestmachende Mittel und Überzugsmaterial verwendbaren Produkten. Mindestens ein nichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoff wird in Wasser emulgiert, wobei als Emulgiermittel ein Alkalimetallsalz einer Alkylcellulosecarbonsäure mit niederm Alkylrest verwendet wird.

N. V. Onderzoekingsinstituut (Research), Arnhem:

266614 (P 47). Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von wollenen Kleidern, Wäschestücken, Borsten, Pelzen usw. Man imprägniert mit der wässrigen Lösung eines Vorkondensationsproduktes aus einer aromatischen Metadioxyverbindung und einem Aldehyd und kondensiert das Produkt aus durch Erhitzen der behandelten Gegenstände.

A. HALTER

Korrigenda

In der Beschriftung der Abbildungen 7 bis 10 des Artikels «Veränderung von Korrosionen durch Netzmittel» (Chimia 5, 11, 1951) muß es anstatt «Oben: Proben in Wasser ohne Netzmittel. Unten: Proben in Wasser mit Netzmittel» richtig heißen: «Unten: Proben in Wasser ohne Netzmittel. Oben: Proben in Wasser mit Netzmittel».

Zitat 1 (Chimia 5, 8, 1951) ist zu ergänzen durch CH. SCHWEIZER und E. JAAG, Neuerungen auf dem Gebiete der Industrie der Fette, Öle, Seifen und synthetischen Wasch-, Netz- und Dispergiermittel, Chimia 4, 252 (1950).

L. PIATTI

Chimia 5, 11 (1951): Neu in den Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie wurde Herr DR. RHEINER (Sandoz) und nicht DR. WEILER gewählt.

E. HERZOG

Artikel «Lithiumaluminiumhydrid in der organischen Chemie» (Chimia 5, 25, 1951): S. 30, Fußnote 67 a, lies «L. F. FIESER» anstatt «L. F. FIESTER»; Fußnote 76, lies «T. H. KRITCHEVSKY» anstatt «T. H. KRITCHERVKY». Die 2. Gleichung auf S. 30 gehört an den Schluß des Textes dieser Seite. S. 33, 2. Spalte, 17. Zeile, lies «Dihydrocarbostyryl-100b» anstatt «Dihydrocarbostyryl-». S. 34 und S. 37, 2. Spalte, 5. Textzeile von unten, lies «104a» anstatt «104».

U. SOLMS

Die Anfänge der schweizerischen Farbenindustrie

Von Dr. E. HERZOG, Zürich

Die schweizerische Farbenindustrie begann im Jahre 1859 mit der Fuchsin Darstellung in der Clavelschen Seidenfärberei und in der Geigy'schen Farbholzextraktfabrik. Es ist dies ein Jahr nach der Erfindung des Fuchsin durch EMANUEL VERGUIN, zu einer Zeit, als noch sehr wenige Farbenfabriken bestanden.

Auf die älteste Tradition kann die J. R. Geigy AG. zurückblicken. Der Begründer des Geschäftes, JOHANN

Geigy & U. Heusler gegründet; der initiativ Angestellte J. J. MÜLLER-PACK wurde Prokurist. 1857 erwarb GEIGY das Areal vor dem Riehentor in der Nähe des alten Badischen Bahnhof, wo heute die Hallen VIII, VIIIa und VIIIb der Mustermesse stehen, um dort die Extraktfabrik zu errichten, die im Februar 1859 dem Betrieb übergeben wurde. Hier begann MÜLLER-PACK im Einverständnis mit J. R. GEIGY-MERIAN Ende 1859 mit der Fuchsin-



JOHANN RUDOLF GEIGY-GEUSEUS und sein ältester Sohn Hieronimus
(Ausschnitt aus einem Familienbild von 1782)

RUDOLF GEIGY (1733–1793), begann 1758, kaum volljährig geworden, auf eigene Rechnung mit Drogen, Chemikalien und Farbwaren zu handeln. 1759 trat er der Safran-Zunft bei. 1764 ließ er seine Firma im Handelsregister eintragen. Sitz war das Haus zum Reischenberg, welches an Stelle der heutigen Liegenschaft Freie Straße 42 stand. 1786 tat er sich mit dem Apotheker NIKOLAUS BERNOULLI zusammen. Von 1794 ab führte sein Sohn Hieronimus Geigy die Einzelfirma, 1824 trat dessen Sohn, der spätere Ratsherr Carl Geigy (1798–1861), als Teilhaber in die Firma ein; 1833 errichtete dieser eine Farbholzmühle im St.-Albantal. 1854 trat Johann Rudolf Geigy (1830–1917), ein Urenkel des Begründers und Sohn des Ratsherrn Carl Geigy, in die Firma ein. 1856 wurde die Firma J. R.

fabrikation. Da aber der Teilhaber U. Heusler mit diesem Betrieb nicht einverstanden war, übernahm Müller-Pack unter finanzieller Beteiligung von J. R. Geigy-Merian die Extraktfabrik auf eigene Rechnung. Zu Beginn des Jahres 1862 kaufte Müller-Pack ein Terrain auf der Rosentalmatte gegenüber dem heutigen Badischen Bahnhof, also den Grundstock zu dem jetzigen Fabrikareal, und errichtete dort eine Teerfarbenfabrik.

Obwohl in der damaligen Zeit das Kilogramm Fuchsin gegen 1500 Franken galt, hatte die Firma J. J. Müller-Pack & Co. mit Schwierigkeiten zu kämpfen, denn das Mißgeschick erreichte sie auf gewerbehygienischem Gebiet. Müller-Pack arbeitete nach dem Arsensäureverfahren, und man ging in jener Zeit sorglos mit den Arsenrückständen um: Erdreich und Grundwasser wurden

mit arsenhaltigen Abfällen vergiftet, Brunnen der Nachbarschaft wurden unbrauchbar und es kam zu einigen Erkrankungen, glücklicherweise aber nicht zu Todesfällen. Es ergaben sich Entschädigungsforderungen, und vor allen Dingen waren die von der Gesundheitsbehörde geforderten Maßnahmen zur Abstellung des Übels kostspielig. Erdreich und Bachbett mußten fußtief ausgenommen werden, und der Aushub wurde vom mittleren Joch der alten Brücke aus in den Rhein geworfen. 1864 trat J. J. MÜLLER-PACK von der Geschäftsleitung zurück und J. R. GEIGY-MERIAN, welcher sich inzwischen von seinem Teilhaber U. HEUSLER getrennt hatte, übernahm die Leitung der beiden Fabriken am Riehenring und im Rosental. Betriebsleiter der Fabrik im Rosental war Dr. R. BINDSCHEDLER von Winterthur, welchem wir in der Folge wieder begegnen werden. Im Sommer 1865 verlegte J. R. GEIGY den Fuchsinbetrieb vom Rosental nach der Schweizerhalle, unmittelbar neben der Saline und der Farbenfabrik von PETERSEN. Er errichtete hier eine kleine Fabrik mit vier metallenen Kristallisationsgefäßen. Die arsenhaltigen Abwässer konnten direkt in den Rhein abgeführt werden. Im Jahre 1867 wurden hier etwa 200 kg Fuchsin im Tage hergestellt. Im Jahre 1868 wurde dieses Werk an PETERSEN verkauft und der Fuchsinbetrieb nach der Fabrik im Rosental zurückverlegt. Um diese Zeit trat Dr. R. BINDSCHEDLER bei GEIGY aus.

1888 wurde die Firma J. R. Geigy zu J. R. Geigy & Co. erweitert. Die Erfindertätigkeit von Dr. TRAUGOTT SANDMEYER führte zu einer großen Entwicklung.

Um die Jahrhundertwende hatte der damals siebzehnjährige Seniorchef J. R. GEIGY-MERIAN (1830–1917) den begreiflichen Wunsch, sich zu entlasten. Das führte 1901 zur Gründung einer Familienaktiengesellschaft unter der Firma Anilinfarben und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy. 1914 wurde die Firma in J. R. Geigy AG. umgeändert. Um die Jahrhundertwende erfolgte die Verlegung eines Teiles der Fabrikation nach Grenzach, etwa vier Kilometer rheinaufwärts von Basel, auf deutschem Boden.

In der Zeit zwischen den beiden Weltkriegen erweiterte die Firma ihre Betriebe beträchtlich, ganz besonders die Fabrik im Rosental. Da aber diese zwischen Wohnvierteln eingeklemt lag und nicht beliebig erweiterungsfähig war, und da überdies die Stadt Basel das Areal der alten Extraktfabrik für die Mustermesse erwerben wollte, zwang die Aufnahme neuer Produktionszweige zur Anlage eines neuen Werkes, der Geigy-Werke Schweizerhalle AG. Dieses kam kurz vor Kriegsausbruch in Betrieb und wurde während des Krieges und kurz nach dem Kriege auch zur Herstellung von Zwischenprodukten für die Farbenindustrie herangezogen. Es hat wesentlich dazu beigetragen, die prekäre Versorgungslage der Basler Werke in diesen Notzeiten zu verbessern.

ALEXANDRE CLAVEL aus Lyon, geboren am 5. Dezember 1805, kam 1838 nach Basel. Er verheiratete sich 1840

mit der Witwe seines verstorbenen Freundes KARL THEODOR OSWALD, auf deren Wunsch er später die Seidenfärberei im Bläserhof gründete und ausbaute. 1849 wurde ALEXANDRE CLAVEL Basler Bürger.

Die Familie CLAVEL hatte enge Beziehungen zu JOSEPH RENARD-OSWALD, dem «Père Fuchsin», einem der Teilhaber von Renard Frères & Franc, welchen das VERGUINSche Fuchsinpatent gehörte.

Die Fuchsinfabrikation in der CLAVELschen Seidenfärberei setzte also im Einvernehmen mit der Firma Renard Frères & Franc bereits im Frühjahr 1859 ein, einige Monate früher als der GEIGYSche Fuchsinbetrieb.

Von dem VERGUINSchen Fuchsinverfahren gibt der Chemiker ALBERT SCHLUMBERGER im «Bulletin de Mulhouse» von 1860 (Seite 171) folgende Schilderung:

«Le procédé de MM. FRANC et RENARD, qu'ils ont pris de M. VERGUIN alors chimiste de la maison Raffart à Lyon, consiste à traiter l'aniline par le bichlorure d'étain anhydre, à la température de l'ébullition de l'aniline. Cette opération est très délicate et très dangereuse; car lorsqu'on verse goutte à goutte la liqueur de Libavius dans l'aniline bouillante il se dégagent des vapeurs très abondantes et très délétères, qui obligent les ouvriers de se poser une plaque d'or sur la bouche.»

Daß es bei dieser Arbeitsweise übelriechende Dämpfe gab, ist begreiflich, weniger begreiflich ist es, wieso eine Goldplatte als Atemschutz dienen konnte.

Nach einer Mitteilung von anderer Seite gab das Verfahren der «Société La Fuchsin» eine Ausbeute von 15 % (wohl vom Gewicht des Anilins), während mit anderen Verfahren leicht 30 % erreicht werden konnte. Ob nun CLAVEL das ursprüngliche VERGUINSche Fuchsinverfahren anwendete oder nicht, auf jeden Fall belästigte die CLAVELsche Fuchsinfabrik, welche mitten in Kleinfasel, in der ehemaligen WEGNERschen Seidenfärberei, Rebasse 4/6, untergebracht war, die Nachbarschaft und darum mußte der Betrieb am 7. November 1863 auf Grund eines Erlasses des Baukollegiums und des Sanitätsausschusses eingestellt werden.

1864 gründete ALEXANDRE CLAVEL zusammen mit den Herren PARAVICINI-ZÄRLIN, EMANUEL PARAVICINI, ED. BURCKHARDT, WILHELM BURCKHARDT-PREISWERK, Prof. J. MIEG, HEINRICH BIENZ, RUDOLF BIENZ und Dr. BURCKHARDT-HÄUSLER (alles Basler Bürger) die *Basler Anilinfarbenfabrik*. Der Neubau erfolgte an der damals noch ganz ländlichen Klybeckstraße. 1865 wurde die Leitung des Fuchsinbetriebes dem früheren Betriebsleiter der von RENARD gegründeten «Société La Fuchsin» in Pierre-Bénite bei Lyon, LOUIS DURAND aus St-Fons bei Lyon (1837–1901), anvertraut. Es ist dies der spätere Begründer von Durand & Huguenin.

In Anbetracht der damals einsetzenden großen Konkurrenz in Fuchsin rentierte der Betrieb schlecht. CLAVEL verlor viel Geld daran, konnte sich aber an der rentablen Seidenfärberei schadlos halten. 1873 ging der Betrieb an der Klybeckstraße in den Besitz von Dr. ROBERT BINDSCHEDLER von Winterthur über, den früheren

Leiter des GEIGYSchen Fuchsinbetriebes; dieser betrieb ihn zusammen mit einem Teilhaber unter der Firma Bindschedler & Busch. Nachdem BUSCH wegen Konkurs ausgeschieden war, ging die Fabrik am 1. Juli 1884 auf die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, die heutige Ciba Aktiengesellschaft, über. Diese gliederte sich 1898 die Anilinfarbenfabrik A. Gerber & Co. und 1908 die 1893 von Dr. BINDSCHEDLER gegründete Basler chemische Fabrik an. Letztere lag ebenfalls an der Klybeckstraße, unmittelbar anstoßend an die Liegenschaft der Ciba.

Die heute nicht mehr bestehende Farbenfabrik Petersen & Cie. in Schweizerhalle geht in ihren Anfängen zurück auf die Entdeckung von Steinsalz in der Schweiz durch den aus Schwäbisch-Hall gebürtigen Hofrat und Oberbergat CARL CHRISTIAN FRIEDRICH GLENCK, der bei seinen Bohrungen am Rheingelände in der Nähe des roten Hauses, Gemeinde Muttenz, am 30. Mai 1836 auf Salzlager gestoßen war, die seit dem 7. Juli 1837 durch die Saline Schweizerhall ausgebeutet werden. GLENCK hatte sich in der ihm von der Regierung des Kantons Basel-Land erteilten Konzession für Nachforschungen nach Salz auch das Recht erteilen lassen zur Fabrikation «der chemischen Produkte, wie Salzsäure, Natron, Glaubersalz und anderer, welche durch Verwendung selbst erzeugten Salzes präpariert werden». Dieses Recht trat GLENCK an STEPHAN GUTZWILLER aus Therwil ab (bekannt als Anführer der basellandschaftlichen Insurgenten), der in der Folge auf dem Gelände zwischen der von Basel nach Augst führenden Landstraße und dem Rhein nur wenig oberhalb der Saline Schweizerhall eine Fabrik gründete. Diese Fabrik, die mehrmals den Eigentümer wechselte (1847 GUSTAV HERBST von Lauwil, 1853 KARL KESTNER in Thann im Elsaß, 1850 ADOLF HIPPOLYT ROCHUS PODICKI), wurde im Jahr 1860 von CARL GLENCK-STRUNZ, einem Enkel des Gründers der Saline, erworben.

Dieser vermietete 1862 einen Teil der Fabrik an FERDINAND PETERSEN-DROUIN, welcher darin eine Filialfabrik der Firma Petersen & Sichler in Villeneuve-la-Garenne bei St-Denis einrichtete.

PETERSEN war ein Schüler von LIEBIG. Er studierte 1846/47 in Gießen. 1852 gründete er in St-Denis bei Paris eine Fabrik, in welcher er Murexid und Safrancarmin herstellte, und die eine der ältesten, wenn nicht überhaupt die älteste Farbenfabrik ist. Als PERKIN 1856 das Mauvein erfand, kam PETERSEN dem Erfinder mit der Fabrikation zuvor, da dieser seine Fabrik in Greenford-Green ja erst bauen mußte, während PETERSEN die erforderlichen Einrichtungen bereits hatte; außerdem war das Mauvein nur in England patentiert.

Als das Fuchsin im Handel erschien, hörte die Nachfrage nach Murexid plötzlich auf. PETERSEN ging also, ungeachtet des RENARDSchen Patentbesitzes, zur Fuchsinfabrikation über, und blieb dabei merkwürdigerweise unbehelligt. Er arbeitete nach dem Arsensäureverfahren, aber die träge fließende Seine war nicht imstande, die

Abwässer dieser Fabrikation aufzunehmen. Dies war für PETERSEN der Grund, die Fabrik in Schweizerhalle zu erwerben und dort zunächst einen Fuchsinbetrieb einzurichten. Ferner wurden Anilinblau, Violett und Braun hergestellt.

1865 wurde das Stammhaus in St-Denis aufgegeben.

1866 erwarb PETERSEN die bis dahin gepachtete Fabrik käuflich. Am 6. Juni des gleichen Jahres ließ PETERSEN sich in Basel einbürgern.

1868 vergrößerte PETERSEN seine Fabrik durch Einkauf des benachbarten GEIGYSchen Fuchsinbetriebes.

1870 arbeitete LOUIS DURAND bei PETERSEN zur Einführung verschiedener Spezialitäten.

1882 wurde die Fabrik beträchtlich vergrößert und eine eigene Arsensäurefabrikation in Betrieb genommen.

Im Jahre 1897 arbeitete PETERSEN mit Verlust. Er hätte die Möglichkeit gehabt, sich der in jener Zeit einsetzenden Konzentration anzuschließen, zog es aber vor, sich von den Geschäften zurückzuziehen. Das Fabrikareal vermietete er an Stumm & Godet, welche daselbst elektrolytisches Kupfer aus Abfällen herstellten, und verkaufte es später an die Chemische Fabrik Schweizerhall, welche schon seit Jahren den ehemaligen Fabrikanteil von C. GLENCK-STRUNZ besaß.

JEAN GERBER-KELLER, welcher in Mülhausen-Dornach eine Nitrobenzol- und Anilinfabrik betrieb, und sein Mitarbeiter, der damals zweiundzwanzigjährige LOUIS DURAND, fanden 1859 ein besseres Herstellungsverfahren für Anilinrot, welches sie «Azalein» nannten. GERBER-KELLER meldete dieses am 29. Oktober 1859 in Frankreich zum Patent an. Er kam aber mit dieser Erfindung überall zu spät. Ein Chemiker, welcher im gleichen Hause mit ihm wohnte, hatte schon vor der Patentanmeldung Wind davon bekommen und das Verfahren nach Paris, Lyon, St-Etienne, Württemberg, Sachsen und Preußen verkauft. Einer der Käufer, der Anilinfabrikant KNOSP in Stuttgart, verkaufte das Verfahren weiter an PERKIN und meldete gemeinsam mit diesem ein englisches Patent an. Doch bald wurde dieser Verfahrensschacher gegenstandslos. 1860 erfand MEDLOCK das Arsensäureverfahren, welches bald alle anderen Fuchsinverfahren verdrängte, bis es selbst dem Nitrobenzolverfahren weichen mußte.

Angesichts dieser Entwicklung hat es wenig mehr zu sagen, daß ALBERT SCHLUMBERGER die Priorität für das Quecksilbernitratverfahren GERBER-KELLER streitig zu machen versuchte, und daß andererseits GERBER-KELLER A. W. HOFMANN als den eigentlichen Erfinder des Anilinrots bezeichnete, da dieser vor VERGUIN ein mit dem Handelsfarbstoff «Fuchsin» identisches Produkt erhalten hatte (beides: «Bulletin de Mulhouse» 1860).

Zu allem Unglück verlor GERBER-KELLER den von der «Société La Fuchsine» gegen ihn angestregten Patentprozeß, da das französische Patentgesetz von 1840 nicht das Herstellungsverfahren, sondern das Endprodukt schützte. Andere waren in dieser Beziehung glück-

lieher: READ HOLLIDAY erreichte die Nichtigkeitserklärung des englischen Patentes der «La Fuchsine», COUPIER erbrachte den Nachweis, daß er überhaupt kein Anilin, sondern ein Gemisch von Toluidinen verarbeitete, und PETERSEN in St-Denis fabrizierte, ohne je deswegen belästigt zu werden.

Der schlechte Ausgang des Patentprozesses veranlaßten J. GERBER-KELLER und seinen Sohn A. GERBER, ihren Betrieb nach Basel zu verlegen, wo sie außerhalb der Reichweite des französischen Patentgesetzes waren. Sie arbeiteten dort in der chemischen Fabrik von GASPARD DOLLFUS, auf dem Areal der heutigen Durand & Huguenin AG.

GASPARD DOLLFUS aus Mülhausen war Ingenieur. Er ist bekannt als Erbauer der Sitterbrücke in St.Gallen und der vor kurzem nach fast hundertjährigem Bestand abgebrochenen Kettenbrücke in Aarau. Er ist der Erbauer und Pächter der ersten Gasfabrik in Basel und betrieb daneben von 1860 bis 1866 eine chemische Fabrik zur Aufarbeitung der Nebenprodukte der Gasfabrik.

1864 trennte sich GERBER-KELLER von GASPARD DOLLFUS und gründete die Firma Gerber & Uhlmann, welche dreißig Jahre später in der Ciba aufging.

GERBER-KELLERS Nachfolger bei GASPARD DOLLFUS war ROBERT LEPETIT. Dieser gründete 1868 zusammen mit ALBERT DOLLFUS, einem Sohn von GASPARD DOLLFUS, in Mailand das Stammhaus der heutigen Ledoga S.A. 1872 kam als dritter Teilhaber AUGUST GANSSER aus Basel. Die Firma befaßte sich mit dem Import von Naturfarbstoffen und mit der Herstellung von Kastanienextrakt, welcher Anfang der siebziger Jahre viel zum Schwarzfärben und Beschweren von Seide für Frangen gebraucht wurde. Als die Frangenmode nachließ, kamen andere Farb- und Gerbextrakte dazu, ferner 1877 Türkischrotöl und 1886 Wasserstoffsperoxyd. Daneben betreuten Lepetit, Dollfus & Gansser während eines halben Jahrhunderts die italienische Generalvertretung von J. R. Geigy. Als Farbenfabrik betätigte sich die Firma erstmalig 1889, als sie kurz nach dem Verfall der Cachou-de-Laval-Patente die Fabrikation ihres «Cattù Italiano» aufnahm.

Die DOLLFUSSsche Liegenschaft neben der Gasfabrik in Basel wurde 1869 an CHARLES COULERU-DUVER verkauft. Dieser verkaufte sie 1871 an EDUARD HUGENIN-KOECHLIN. Dieser vermietete sie zunächst an seinen Schwager LOUIS DURAND-KOECHLIN (beide waren Schwiegersöhne des bekannten Koloristen CAMILLE KOECHLIN, Mülhausen). Am 9. Februar 1872 vereinigten sich die beiden zu der Firma L. Durand & Huguenin. 1888 wurde die Firma abgeändert in L. Durand, Huguenin & Co. Seit 1900 heißt sie Durand & Huguenin AG.

Die Firma, welche traditionsgemäß die Farbstoffe für Zeugdruck pflegte, erwarb 1922 die Indigosolpatente von BADER und SÜNDER. Da sie aber selbst keine Küpenfarbstoffe herstellte, kam sie dadurch in die Zwangslage, sich an eine Farbenfabrik anzulehnen, welche ihr die für die Indigosolfabrikation notwendigen Produkte zu einem

interessanten Preise liefern konnte. Dies führte zu einer Bindung an Bayer, Leverkusen, und später an die deutsche I.G. Farbenindustrie. Diese Bindung wurde noch enger dadurch, daß die Francolor ein größeres Paket Durand-Huguenin-Aktien an die I.G. abtrat. Zu Anfang des Weltkrieges war aber diese Bindung unmöglich. Es gelang 1939, sich davon zu befreien und dafür den Anschluß an die anderen Basler Farbenfabriken zu finden. Seit damals ist jede Bindung an das Ausland effektiv aufgehoben.

Dr. ADOLF KERN war von 1879 bis 1884 Chemiker bei Bindschedler & Busch, den Vorgängern der Ciba. Zwei Jahre nach seinem Ausscheiden gründete er zusammen mit EDUARD SANDOZ-DAVID die Firma Kern & Sandoz, deren Betrieb am 1. Juli 1886 eröffnet wurde. ED. SANDOZ war bis dahin in leitender kaufmännischer Stellung bei der benachbarten Firma Durand & Huguenin gewesen. 1893 starb Dr. A. KERN. Sein Teilhaber ED. SANDOZ führte das Geschäft unter der Firma Chemische Fabrik Sandoz & Co. weiter. 1895 wurde es als Aktiengesellschaft konstituiert unter der Firma Chemische Fabrik vormals Sandoz; der Name wurde im Jahre 1939 in Sandoz AG. umgeändert.

Außer den genannten, in Basel oder in der Nähe von Basel domizilierten Farbenfabriken gab es auf Schweizer Boden noch die Farbenfabrik P. Monet & Co. in La Plaine bei Genf. Diese wurde Anfang 1869 gegründet. 1877 bis 1880 war hier Dr. EMILIO NOELTING, der spätere Direktor der Mülhauser Chemieschule, tätig. Die Fabrik wurde nach Frankreich verlegt und fand ihre Fortsetzung in der Société Chimique des Usines du Rhone in Lyon. Da die Nachfolgerfirma nicht mehr besteht, ist es schwer, Näheres über die Geschichte dieses Betriebes zu erfahren.

Neben den bis auf die Anfangszeiten der Teerfarbenindustrie zurückreichenden Farbenfabriken haben wir noch eine neuere. Die Firma Rohner AG., Pratteln, wurde im Jahre 1906 von Herrn J. ROHNER-PLATTNER, welcher vorher schon längere Zeit als Farbenchemiker tätig war, in Basel gegründet und fabrizierte anfänglich in Pratteln Formaldehydsulfoxylat (Rongalit), welches zusammen mit den neueren Teerfarbstoffen für die Zeugdruckerei eine epochemachende Neuerung bedeutete. Im Jahre 1908 wurde auch der Sitz von Basel nach Pratteln verlegt. Nach der Umwandlung der Firma in eine Kommanditgesellschaft im Jahre 1909 wurde sie im Jahre 1917 in die jetzige Aktiengesellschaft umgewandelt. Zur gleichen Zeit wurde die Herstellung von Farbstoffen aufgenommen. In der Folge hat sich die Firma auf die Herstellung von Azofarben der Naphtol-AS-Reihe spezialisiert.

Zum Schluß möchten wir den Basler Farbenfabriken, der Chemischen Fabrik Schweizerhalle als Rechtsnachfolgerin von PETERSEN sowie den Herren A. CLAVEL und Dr. A. GANSSER-BURCKHARDT und dem Sekretariat der Société Industrielle de Mulhouse für die uns bereitwillig erteilten Auskünfte herzlich danken.

Entstehung und Eigenschaften der Neolanfarbstoffe

VON W. WIDMER

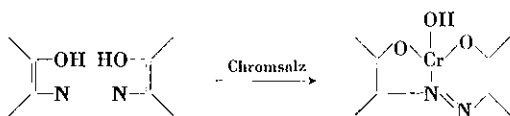
Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements der Ciba Aktiengesellschaft, Basel

Die Neolanfarbstoffe der Ciba sind komplexe Chromverbindungen von lackbildende Gruppierungen enthaltenden Monoazofarbstoffen.

Lackbildende oder beizenziehende natürliche Farbstoffe, wie etwa Alizarin (Krapp) oder Orseille, sind seit ältester Zeit bekannt. Schon in der Anfangszeit der Teerfarbenindustrie hat JOHANN PETER GRIESS – im Jahre 1878 – o,o'-Dioxyazofarbstoffe hergestellt. Lange Zeit galt dieser Farbstofftyp, der sich später als wichtigste Grundlage für die Herstellung von Neolanfarbstoffen entpuppen sollte, als färberisch uninteressant, weil damit in jeder Hinsicht unechte und unschöne Färbungen erzielt wurden. Erst um die Jahrhundertwende hat man erkannt, daß diese Art Azofarbstoffe als Beizenfarbstoffe hervorragend geeignet sind. Gleichzeitig hat auch die Färbemethode eine Erweiterung erfahren, indem das bisher übliche Metallvorbeizeverfahren (Chromvorbeize) durch das rationellere Nachchromier- bzw. Einbadchromierverfahren ersetzt wurde.

Über die Bindungsart der Metalle in den Beizenfarbstoffen entwickelte als erster A. WERNER¹ eine klare Theorie. Nach WERNER sind beizenziehende Farbstoffe dadurch charakterisiert, daß eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe sich in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Komplexsalz entstehen kann.

Er formulierte auch klar die Ringschlußbildung durch das lackbildende Metall und betont, daß nur dann Komplexsalzbildung eintritt, wenn dabei die Bildung eines 5- oder 6gliedrigen Ringes erfolgt. Die Komplexbildung bei dem für die Neolane wichtigen o,o'-Dioxyazofarbstofftypus kann schematisch durch das folgende Formelbild ausgedrückt werden:



Es sind in der Folge eine große Zahl beizenziehende, d. h. komplexsalzbildende Farbstofftypen gefunden worden. Als Ausgangsfarbstoffe für die Neolane haben noch die o-Oxy-o'-amino-, die o-Oxy-o'-carboxy-azofarbstoffe und die Farbstoffe mit einer Salicylsäuregruppierung Bedeutung erlangt.

Die praktische Anwendung der Beizenfarbstoffe bestand zunächst nur darin, daß sie zur Lackbildung auf der Faser (Wolle) verwendet wurden, und für die Komplexbildung mit Chrom dienten die bereits angegebenen Chromierverfahren. Beim Chromiervorgang auf der

Wolle verliert der Beizenfarbstoff seinen Indikatorcharakter, und er wird wasch- und walkecht auf der Faser fixiert. Durch die Chromaufnahme wird die Lichtechtheit ebenfalls ganz bedeutend verbessert, so daß die Chromierfarbstoffe für die Wollechtfärberei große Bedeutung erlangt haben. Das im allgemeinen als Chromiermittel bevorzugte Bichromat ist als solches nicht befähigt, mit den Beizenfarbstoffen komplexe Verbindungen zu bilden, und es muß, damit Komplexbildung eintritt, durch Einwirkung der Wollsubstanz oder des Farbstoffs zu dreiwertigem Chromisalz reduziert werden. Beide Reduktionsvorgänge können sich nachteilig auswirken, indem entweder die Wollfaser ungünstig verändert wird oder Farbstoff der Zerstörung anheimfällt.

Für die Schaffung der Neolanfarbstoffe war die im Jahre 1914 in der Ciba gemachte Beobachtung² entscheidend, daß sich in Substanz hergestellte komplexe Chromverbindungen von beizenziehenden Azofarbstoffen vorzüglich zum Färben der tierischen Faser aus saurem Bade eignen, wenn die für den Färbeprozess bei Säurefarbstoffen übliche Schwefelsäuremenge etwas erhöht wird. Komplexe Chromverbindungen von Azofarbstoffen mit einer lackbildenden Gruppierung waren zuerst im Jahre 1912 von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik³ mit Chromisalzen in Gegenwart säurebindender Mittel hergestellt worden. Die erhaltenen komplexen Chromverbindungen sollten aber bloß als Tinten Verwendung finden.

In der WERNERSchen Formulierung der innern Komplexsalze wird ausgedrückt, daß durch den Metalleintritt in die lackbildende Gruppierung eines Farbstoffs 5- und 6gliedrige Ringe entstehen. Über das Mengenverhältnis zwischen Metall und Farbstoff ist damit noch nichts ausgesagt. Durch die Chromeinwirkung auf die für die Neolanfarbstoffe in Frage kommenden Beizenfarbstoffe resultieren zwei voneinander prinzipiell verschiedene Chromkomplextypen. Der eine Typus enthält auf zwei Azofarbstoffmoleküle ein Atom Chrom in komplexer Bindung. Diese Komplexart, die wir 1:2-Komplex nennen wollen, entsteht fast ausnahmslos bei der üblichen Chromierung auf der Wollfaser, aber auch sehr leicht, zum mindesten in erster Stufe, bei der Chromeinwirkung in Substanz in alkalischer und neutraler Lösung und auch bei der Metallisierung mit Chromsalzen in Gegenwart säurebindender Mittel. Die zweite Komplexart enthält auf ein Azofarbstoffmolekül ein Atom Chrom komplex gebunden. Die Gewinnung dieser 1:1-Komplexe ist vor allem dann mit Schwierigkeiten verbunden, wenn

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1062 (1908).

² Ciba DRP 416379.

³ BASF DRP 282987.

der Ausgangsfarbstoff im sauren Medium schwer löslich ist. Über das Verhalten der beiden Komplextypen von *sulfogruppenhaltigen Farbstoffen* orientiert die folgende Gegenüberstellung:

1:2-Komplex

In saurer Lösung pH . 4 unbeständig, wird bei größerer Azidität in chromfreien Farbstoff plus 1:1-Komplex zerlegt.

Egalisiert schlecht, Nuance gewöhnlich trübe, praktisch übereinstimmend mit den auf der Faser erzeugten Komplexen.

In saurer¹ Lösung durch Chromzusatz in 1:1-Komplexe überführbar.

Keine Umsetzung mit unchromierten Beizenfarbstoffen.

Lichtehtlichkeit im allgemeinen geringer als bei 1:1-Komplexen.

Löslichkeit in Wasser besser als bei 1:1-Komplexen.

1:1-Komplex

In saurer Lösung (schwefelsaures Färbebad) beständig.

Egalisiert gut. Reine Nuance, im Farbton ziemlich stark abweichend von der 1:2-Komplexnuance.

In alkalischer (Natriumcarbonatlösung) bei erhöhter Temperatur (120–130°) in 1:2-Komplexe überführbar.

Durch Einwirkung auf unchromierte Beizenfarbstoffe entstehen in alkalischer bis schwach saurer Lösung leicht symmetrische oder asymmetrische 1:2-Komplexe².

Die freien Farbsäuren von Monosulfosäurefarbstoffen sind im allgemeinen auch in heißem Wasser sehr schwer löslich.

Aus der Gegenüberstellung geht klar hervor, daß die 1:1-Komplexe die viel *wertvolleren* Produkte sind, und nur ausnahmsweise (Schwarznuancen) haben die 1:2-Typen Bedeutung erlangt. Es war deshalb für die Entwicklung der Neolanerie von großer Bedeutung, daß schon unter den ersten von der Ciba geschaffenen Vertretern des Sortimentes *reine 1:1-Komplexe* anzutreffen waren³.

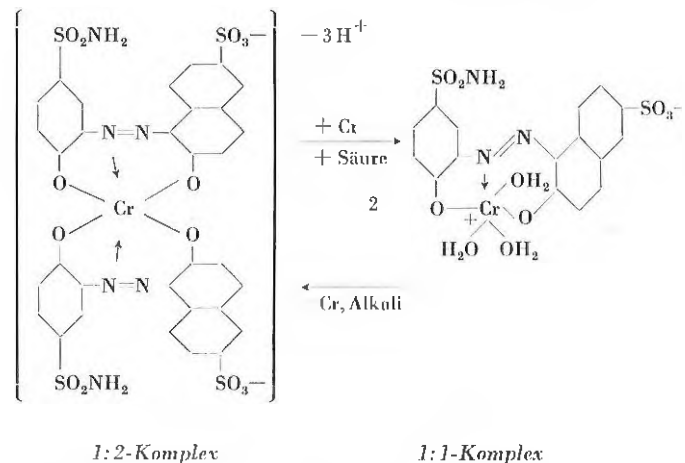
Über die Konstitution der Farbstoffchromkomplexe sind zahlreiche Publikationen erschienen⁴, und es sind eine Reihe Formelbilder vorgeschlagen worden. Bei den beiden Chromkomplextypen des Farbstoffes aus diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäureamid und 2-Oxynaphtalin-6-sulfonsäure kann man z. B. folgende Konstitutionen annehmen:

⁴ Ausgenommen komplexbildende Säuren, wie Oxalsäure usw.

⁵ Ciba DRP 508 333 vom 8. September 1928.

⁶ Das später von der BASF herausgegebene Sortiment erhielt den Namen *Palatinechtfarbstoffe*.

⁷ Vgl. Zusammenstellung von E. RACE, F. M. ROWE, J. B. SPEAKMAN, J. Soc. Dyers & Colourists 62, 383 (1946); ferner H. PRITZNER, Angew. Chem. A 62, 242 (1950).



1:2-Komplex

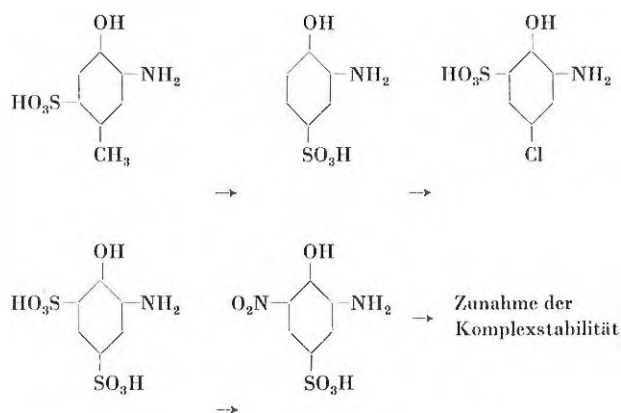
1:1-Komplex

Stumpfes, schwärzliches Violett. Nuance übereinstimmend mit der nachchromierten Färbung.

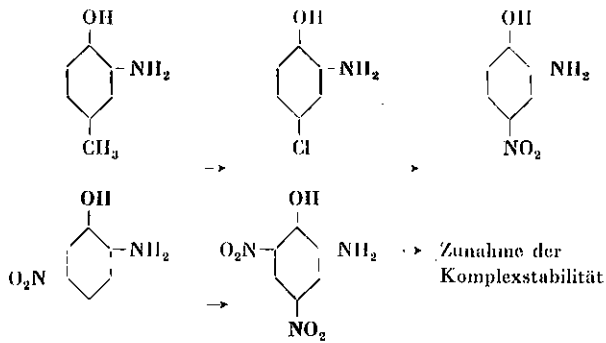
Neolanviolett 3989. Reines Violett.

Durch die Formulierung des 1:1-Komplexes als Zwitterion mit basisch einwertigem Chrom wird das chemische Verhalten dieser Komplexart recht gut angedeutet. Weniger überzeugend ist die Formel für den 1:2-Komplex. Insbesondere ist die leichte Zerlegung durch verdünnte Mineralsäure nicht erklärbar.

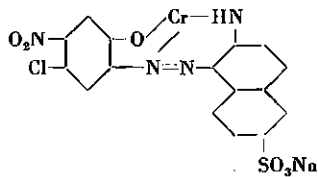
Die Komplexstabilität sowohl der 1:2- wie auch der 1:1-Typen ist je nach der lackbildenden Gruppierung ganz unterschiedlich. Recht stabil sind die Chromkomplexe der *o,o'*-Dioxyazofarbstoffe, weniger stabil sind z. B. diejenigen der *o,o'*-Oxyaminoazofarbstoffe. Bei diesem letzteren Farbstofftyp konnten interessante Studien über die Komplexstabilität durchgeführt werden. Wenn man *o*-Diazophenolsulfonsäuren mit β -Naphthylamin kombiniert, so zeigen die daraus hergestellten Chromkomplexe mit zunehmend negativer Substitution der Diazokomponente eine zunehmende Stabilität mit folgender Reihenfolge:



Werden sulfogruppenfreie *o*-Diazophenole mit 2,6-Naphthylaminsulfonsäure gekuppelt, so ergibt sich etwa folgende Reihenfolge:



Färberisch wirkt sich eine Unstabilität der Komplexe derart aus, daß beim Färben auf Wolle an Stelle der zu erwartenden Grünfärbung eine mehr oder weniger nach Grau verschobene Färbung resultiert. Der graue Farbton ist eine Mischnuance zwischen der Chromkomplexfärbung und der durch Entmetallisierung resultierenden Färbung des chromfreien Farbstoffes. Sehr gut läßt sich die Entmetallisierung beim Färben von Wolle z. B. mit dem Komplex der Konstitution



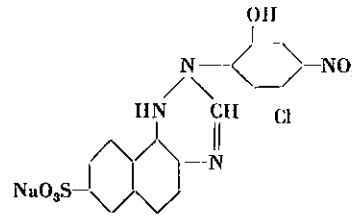
feststellen.

Die reine 1:1-Komplexfärbung ist blaugrün, der metallfreie Farbstoff liefert eine bordeauxrote Färbung und die Mischnuance ist grau.

Mit zunehmender Färbedauer wird der Farbton zunehmend grauer. Färbt man den Komplex aber in Gegenwart eines geeigneten Aldehyds, z. B. Formaldehyd, so erhält man eine rein blaugrüne Färbung⁸, die bei

⁸ In der Publikation von Dr. H. ROESTI (Melliand Text. 21, 122, 1940) und im U. S. Pat. 2422 586 der American Cyanamid Comp. wird

ausgedehnter Färbedauer lediglich schwächer wird. Durch Aldehydeinwirkung entsteht eine triazinartige Verbindung der Konstitution



die sehr schwach gelb gefärbt ist, so daß aus der Abnahme der Farbstärke auf das Ausmaß der Entmetallisierung geschlossen werden kann.

Erhitzt man den Farbstoffchromkomplex für sich allein in Abwesenheit von Wolle in wäßriger Lösung bei gleicher Azidität wie im Färbebad zum Sieden, so erfolgt keinerlei Zersetzung oder Komplexspaltung. Das bedeutet also, daß die Wolle als komplexbildendes Element die Komplexspaltung fördert. Die Tendenz, Chrom in komplexer Bindung aufzunehmen, ist so groß, daß mäßig stabilen Komplexen das Chrom entzogen wird, während bei stabileren Komplexen bloß die Neutralteile (H₂O) durch komplexbildende Gruppen der Wolle ersetzt werden. Durch diesen Vorgang kann hinreichend die erhöhte Haftfestigkeit der Farbstoffchromkomplexe erklärt werden.

Das Neolanfarbstoffsortiment umfaßt etwa 35 Typen, die das ganze Spektrum präsentieren. Trotz dieser reichhaltigen Palette ist der Ausbau noch nicht abgeschlossen, und zahlreiche Farbenfabriken sind bestrebt, ein den Neolanfarbstoffen entsprechendes Sortiment von Chromkomplexfarbstoffen herauszubringen.

die Aldehydeinwirkung falsch interpretiert. Vgl. dagegen Giba U. S. Pat. 2516496.

Die Technik der Wasserstoffperoxydherstellung

Von LEO LÖWENSTEIN, Zürich

Wasserstoffperoxyd wurde zum ersten Male von dem französischen Chemiker L. J. THÉNARD 1818 hergestellt. Er ging dabei vom Barium-Peroxyd aus. Dieses war von A. VON HUMBOLDT 1799 festgestellt worden, der damit überhaupt den ersten aktiven Sauerstoff beobachtet hat. THÉNARD fand auch schon die richtige Zusammensetzung als H₂O₂. Die Namen, die er dem neuen Stoff gab, «eau oxygénée» und «péroxyde d'hydrogène», sind auch heute noch in Gebrauch. Seine Methode der Herstellung des H₂O₂ durch Einwirkung von Säuren auf Bariumperoxyd blieb noch ein Jahrhundert die Grundlage der industriellen Herstellung von H₂O₂.

Seitdem sind viele Untersuchungen von Physikern und Chemikern über den innern Aufbau des Moleküls

durchgeführt worden, die zu verschiedenen Annahmen führten. Aber die Bruttoformel H₂O₂ blieb dabei in Gültigkeit bis heute.

Für die Herstellung des Wasserstoffperoxyds kommen zwei Wege in Betracht, der direkte durch Synthese aus den Bestandteilen Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser und der indirekte durch Peroxydierung geeigneter Stoffe und nachfolgende Anlagerung des aktiven Sauerstoffs der Perverbindungen an Wasserstoff oder Wasser.

In Laboratorium und Industrie ist der direkte Weg der jüngere gegenüber dem indirekten, den schon THÉNARD besprochen hatte. Dagegen hat man bisher in der Natur direkte Bildung aus Elementen und Wasser als den einzigen Weg gefunden. Man findet H₂O₂ in Nieder-

schlagen nur in sehr geringen Mengen. Wahrscheinlich entsteht das stark endotherme H_2O_2 nach den bisherigen zahlreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand in erster Linie durch die Sonnenstrahlung in die höheren Schichten der Atmosphäre, wo Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf vorhanden sind. Vielleicht bieten die Grenzflächen von Wolken und Eisnadeln dazu katalytische Förderung. Durchschnittlich enthält 1 Liter Luft ca. $4,07 \cdot 10^{-10}$ g H_2O_2 nach den recht zuverlässigen Messungen des russischen Forschers E. SCHÖNE in den siebziger Jahren. Man darf wohl annehmen, daß hier die Ultraviolettstrahlung der Sonne die Ursache ist. Dann wäre die Annahme gerechtfertigt, daß im Hochgebirge und auch in höheren Sphären sich eine noch höhere Konzentration finden lassen sollte als in der Luft um Moskau¹.

Man hat auch in pflanzlichen und tierischen Zellen die Bildung von H_2O_2 in Lebensvorgängen festgestellt, das aber infolge der Anwesenheit von Zersetzungskatalysatoren schnell wieder verschwindet.

Vor etwa siebzig Jahren kam man zuerst dazu, die Bildung von H_2O_2 aus den Elementen und Wasser im Laboratorium festzustellen und für die industrielle Herstellung in Betracht zu ziehen. Hier liegen hauptsächlich zwei Schwierigkeiten vor. Zunächst kann man ein Gemisch von H_2 und O_2 nur dann verwenden, wenn eines der beiden Gase in großem Überschuß vorhanden ist, da sonst die Explosionsgefahr zu groß ist. Mit dieser weiten Abweichung von der Zusammensetzung $\text{H}_2 + \text{O}_2$ sind aber auch viele Schwierigkeiten für die Bildung des H_2O_2 verknüpft. Weiter ist bei all diesen Prozessen, wenn eine für die Entstehung des H_2O_2 günstige Zone bereitet ist, damit auch immer die Zone für eine schnelle Zersetzung des H_2O_2 verbunden. Wenn man die Wirkung der letzteren durch schnelle Fortführung des H_2O_2 überwinden will, wird wieder die Bildung in der Entstehungszone benachteiligt.

Als erster hat M. TRAUBE 1884 die direkte Erzeugung von H_2O_2 vorgeschlagen. Er benutzte dabei die von ihm und dann auch andern studierte Bildung von H_2O_2 bei hoher Temperatur. Er verwandte dazu die Flamme, die er auf Wasser wirken ließ. Er gelangte bis zu Lösungen von 0,7 % H_2O_2 in Wasser. Dieser Weg der Bildung von H_2O_2 bei hoher Temperatur wurde dann in den Laboratorien einiger an H_2O_2 sehr interessierter Fabriken in

¹ Bei dieser Sachlage könnte H_2O_2 überhaupt im Chemismus der irdischen Lufthülle eine Rolle spielen, die bisher nicht in Betracht gezogen wurde. So liegt den in dieser Zeitschrift (3, 185, 1949) veröffentlichten Ausführungen von E. SCHUMACHER «Zur Entstehung des atmosphärischen Sauerstoffs» zugrunde, daß in den obersten Sphären der aus dem aufsteigenden dissoziierenden Wasserdampf stammende atomare Wasserstoff vollständig und schnell in den Welt- raum entweicht. Es wird aber nicht die Möglichkeit erwogen, daß dieser Wasserstoff mit dem vorhandenen Sauerstoff als H_2O_2 gebunden werden, ja das sogar schon der Wasserdampf H_2O_2 bilden könnte. Das schwerere H_2O_2 würde dann wieder in tiefere Schichten sinken, bis es sich zersetzt und das Spiel von neuem beginnt. Auch in dem Aufsatz von P. HARTECK (Angew. Chem. 63, 1, 1951) über Chemie und Photochemie der Erdatmosphäre wird zwar, ebenso wie bei SCHUMACHER, die Anwesenheit von Ozon angenommen, während Hydroperoxyd unerwähnt bleibt.

den folgenden Jahrzehnten weiter verfolgt. Aber außer recht interessanten Patentschriften haben diese Bestrebungen nirgendwo Spuren hinterlassen.

Am weitesten in Richtung der industriellen Verwirklichung ist die Bildung von H_2O_2 aus H_2 und O_2 durch stille elektrische Entladung gekommen. Die deutschen Chemiker FRANZ FISCHER und M. WOLFF haben im Laboratorium gezeigt, daß in dieser Weise verhältnismäßig hohe Ausbeuten an H_2O_2 bei hoher Konzentration desselben erreicht werden können. Von dem belgischen Physiker DE HEMPTINNE wurde zuerst ein derartiger Apparat in technischem Maßstab versucht. Dieser Weg wurde dann in den zwanziger Jahren einerseits bei der I.G. Farbenindustrie AG. von den Chemikern E. NOAK und O. NITZSCHE, andererseits bei den Münchener Elektrochemischen Werken von A. PIETZSCH und weiter von J. KRÜTZSCH bearbeitet. Bei der I.G. wurde in einem Laboratoriumsapparat ein Verbrauch von 80 kWh auf 1 kg H_2O_2 (berechnet als 100 %) gebraucht. In einem größeren Apparat waren es 120 kWh. In München waren die Verhältnisse günstiger. Mit dem letzteren Verfahren wurden auch in den USA Versuche gemacht. Aber außer dem sehr hohen Energiebedarf erreichte man primär nur eine Konzentration von höchstens 10 % H_2O_2 , das noch konzentriert und gereinigt werden mußte. Mitte der dreißiger Jahre war dieser Weg allseitig aufgegeben. Aber als im Zweiten Weltkrieg in Deutschland der Platinmangel das elektrochemische Verfahren immer mehr behinderte, andererseits der Bedarf an H_2O_2 enorm anstieg, griff man in München wieder auf diese direkte Methode zurück. Man hatte dort schon einen kleinen Betrieb errichtet, der aber einem Luftangriff zum Opfer fiel. Man wollte das Verfahren aber an anderer Stelle gleich in großem Maßstab ausführen. Doch dazu kam es durch den Kriegsschluß nicht mehr.

Ein weiterer Weg, der nicht so weit ausgebaut wurde wie der vorhergehend beschriebene, ist die Bildung des H_2O_2 aus einem mit ultravioletten Strahlen durchleuchteten Gasgemisch mit wenig Sauerstoff in viel Wasserstoff. Weitaus am besten ist das Licht der Quecksilberlinie = 2536,7 Å, bei dem fast die gesamte eingestrahelte Energie zur Bildung von H_2O_2 verwandt wird. Dieser Vorgang wird noch sehr dadurch verstärkt, daß dem Gasgemisch zur Sensibilisierung etwas Quecksilberdampf durch vorheriges Durchleiten durch Quecksilber bei Zimmertemperatur einverleibt wird. Das Verfahren wurde besonders bei der General Electric Vapor Lamp Co. von M. C. TAYLOR und C. N. RICHARDSON bearbeitet. Leider ist es bis heute nicht möglich gewesen, die einzuführende Energie so weitgehend in das Licht von der genannten Linie zu verwandeln, daß es noch genügend wirtschaftlich ist. Auf 1 kg H_2O_2 , berechnet als 100prozentig, kommen etwa 130 kWh. Immerhin ist das schon die Größenordnung des Verfahrens mit dunkler Entladung.

Die direkte Bildung aus den Gasen hat sich aber auch da als möglich erwiesen, wo sich an einer Anode oder Kathode Sauerstoff oder Wasserstoff entwickelt.

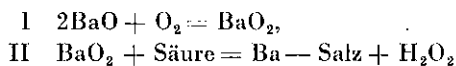
An der Anode wurde 1909 von E. H. RIESENFELD bei Elektrolyse von alkalischen Lösungen und tiefen Temperaturen die Bildung von H_2O_2 festgestellt. Aber für die industrielle Technik kommt eine direkte anodische Bildung nicht in Betracht.

Anders ist es mit den Vorgängen an der Wasserstoff entwickelnden Kathode, an der schon 1887 M. TRAUBE durch Heranführung von O_2 bei anfänglich sehr hoher, später absinkender Stromausbeute, allerdings niedriger Konzentration, H_2O_2 gewonnen wurde. FRANZ FISCHER verbesserte diese Methode dadurch, daß er unter hohem Druck elektrolysierte, bis zu 100 Atm. In dieser Richtung wurde dann von Henkel & Co. sowie ganz besonders von der I. G. Farbenindustrie AG. weitergearbeitet. Letztere glaubte feststellen zu können, daß man die apparativ sehr schwierige Elektrolyse unter so hohem Druck gar nicht benötigen, sondern daß es genüge, den Katalyten unter Druck mit Sauerstoff zu sättigen und dann ohne Überdruck der Kathode zuströmen zu lassen. Aber mit den verschiedenen Ausführungsformen der direkten kathodischen Herstellung kommt man nicht über eine H_2O_2 -Konzentration von 3 % und eine Ausbeute, die wohl erheblich tiefer als 80 % ist. Diese Methode hat daher die Stufe des praktischen Betriebes nie erreicht.

Es ist erstaunlich, daß alle diese Wege zur direkten Herstellung von H_2O_2 , von denen jeder so hoffnungsvolle Aussicht zu bieten scheint, trotz eines gewaltigen Einsatzes erstrangiger Fachleute und Firmen und Arbeit, Zeit und Geld, bisher nur zu einem so kläglichen Ergebnis führten. Heute produziert nur die Natur noch nach dieser Methode ständig ihr H_2O_2 .

In der irdischen menschlichen Technik des H_2O_2 ist heute die indirekte Methode allein herrschend: Das erste Stadium ist der Einbau von Sauerstoff in zusammengesetzte Moleküle unter gleichzeitiger Aktivierung desselben, das zweite Stadium eine Umsetzung dieser Moleküle, bei der der aktive Sauerstoff als Wasserstoffperoxyd freier wird.

Nach dieser indirekten Methode vollzieht sich auch die von THÉNARD gefundene Bildung von H_2O_2 über das Bariumperoxyd.



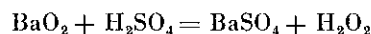
Dieser zweistufige Prozeß ist seit THÉNARD eine Reihe von Jahrzehnten die Grundlage der Fabrikation von H_2O_2 gewesen.

Der wesentliche Teil des ersten Stadiums, das BaO_2 , wird durch Einwirken von Luft bei 600° als ein möglichst poröses BaO erhalten. Dieses wurde anfänglich durch Glühen von Bariumnitrat hergestellt. Dieser Prozeß gibt sehr einfach ein vorzüglich geeignetes Bariumoxyd. Aber man mußte ihn wegen des Verlustes der Salpetersäure aus wirtschaftlichen Gründen fallen lassen. Man war daher gezwungen, als Ausgangsstoff das Bariumcarbonat zu verwenden, dessen Umwandlung in ein geeignetes Bariumoxyd weit schwieriger ist als die des

Nitrats, da es auf etwa 1200°C geglüht werden muß, bei Fernhaltung der Feuergase und Vermeidung von Sinterung oder Schmelzung. Nach weiterer Entwicklung von Versuchsergebnissen von L. LÖWENSTEIN² scheint es aber möglich, auch bei der Herstellung aus Bariumnitrat die Salpetersäureverluste zu vermeiden.

Die Oxydation des erhaltenen BaO zu BaO_2 wird durch Glühen des lockeren Oxyds in einer von Kohlensäure und Wasser befreiten Luft bei $500\text{--}600^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Bei der Realisierung des zweiten Stadiums verwendet man hauptsächlich Schwefelsäure



Man erhält hierbei etwa 3prozentige H_2O_2 -Lösung. Das entstandene schwerlösliche Bariumsulfat, das «Blanc fix», wird in der Papierfabrikation benutzt. Es ist darauf zu achten, daß dieses nicht durch die oft im Bariumperoxyd noch von der Reduktion des Carbonates her enthaltenen Kohlenpartikel verunreinigt ist.

Man hat die Umsetzung mit Säure auch so durchgeführt, daß man zunächst Phosphorsäure verwandte. Bei dieser Umsetzung, die besonders in Hannover von M. BODENSTEIN und der Firma *E. de Haen* ausgebildet worden war, gelang es, 15prozentige Lösungen von H_2O_2 zu erhalten. Das Bariumphosphat wurde mit Schwefelsäure zu einem sehr hochwertigen «Blanc fix» verarbeitet, während die Phosphorsäure wieder in den Prozeß zurückkehrte.

Von der Firma *E. Merck* ist ein Verfahren³ entwickelt worden, bei dem als Säure Kohlensäure benutzt wird. Wenn tatsächlich, wie behauptet, die Ausbeute nahe 100 % ist, kann so ein dauernder Kreisprozeß verwirklicht werden, indem aus dem entstandenen $BaCO_3$ immer wieder durch Glühen BaO und aus diesem BaO_2 hergestellt wird. In der Praxis ist es aber nicht dazu gekommen.

Schließlich hat dann die letzte Phase der indirekten Methode fast die ganze inzwischen gewaltig angeschwollene H_2O_2 -Produktion übernommen, die *elektrochemische Methode*.

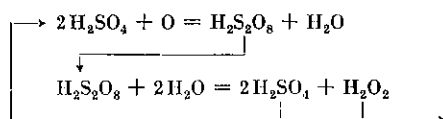
Hier muß zunächst die Herstellung von H_2O_2 durch Umsetzung von Natriumperoxyd mit einer Säure genannt werden. Das Natriumperoxyd Na_2O_2 entstammt elektrolytischen Prozessen. Im übrigen erinnert aber die Umsetzung des Peroxyds mit Säure mehr an die H_2O_2 -Erzeugung aus Bariumperoxyd. Durch mehrfache Wiederholung der Umsetzung von Na_2O_2 mit Schwefelsäure gelangt man zu Konzentrationen bis 20 % H_2O_2 . Von E. Merck wurde sogar um 1904, wenn auch mit schlechter Ausbeute, aus einem Laboratoriumskolben durch Destillation 30prozentiges H_2O_2 gewonnen. Es wurde von dieser Firma als «Perhydrob» in paraffinierten Flaschen in den Handel gebracht. An anderen Stellen, z. B. in Aussig, wandte man als Säure Flußsäure an.

² Chem.-Ztg. 53, 821 (1929).

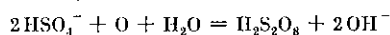
³ DRP 179 771.

So bildet dieses Verfahren sowohl der Art als der Zeit nach den Übergang vom BaO₂-Prozeß zur elektrochemischen Methode über Überschweifelsäure und ihre Salze, die heute die Industrie des H₂O₂ beherrscht.

Beim *Consortium für elektrochemische Industrie* (Siemens-Schuckert) in Nürnberg kam 1905 G. TEICHNER⁴ auf die Idee, H₂O₂ dadurch industriell zu produzieren, daß Überschweifelsäure und ihre Salze, nachdem sie aus Schwefelsäure und ihren Salzen elektrolytisch gebildet wurden, erwärmt werden, wobei durch Hydrolyse aus der Überschweifelsäure und ihren Salzen H₂O₂ entsteht. Dieses wird dann von der Lösung von Schwefelsäure und Sulfat getrennt. Man entschied sich, den Prozeß mit Schwefelsäure durchzuführen, die in Zellen mit Diaphragma an Platinanoden zu Perschwefelsäure oxydiert wird. Weiterhin entschloß man sich, die Trennung des H₂O₂ vom Rückstand durch Destillation im Vakuum vorzunehmen. Hierbei konnte Erwärmung und Destillation in einem Gang geschehen. Als wesentlichste Bedingung für die Möglichkeit der Umwandlung hielt man die Abwesenheit aller Katalysatoren, zu denen besonders die Schwermetalle und ihre Salze zählen. Der Prozeß ist ein Kreisprozeß, in dem der Rohstoff, also die Schwefelsäure, dauernd zirkuliert, während das H₂O₂ dauernd abdestilliert wird, gemäß den Bruttogleichungen



Die erste Gleichung kennzeichnet die Elektrolyse, die zweite die Hydrolyse. Man ersieht daraus auch das Funktionieren des Kreisprozesses, bei dem also der einzige Rohstoff Wasser ist. Die hinter diesen Bruttogleichungen stehenden Chemismen sind immer noch verhältnismäßig wenig erforscht. Bezüglich der ersten Gleichung scheint man wohl am ehesten nach RICHARZ (1888) an einen Zerfall der H₂SO₄ in die Ionen H⁺ und HSO₄⁻ denken zu müssen:



Neben diesem dominierenden Vorgang an der Anode sind aber noch andere zu beachten. Während der Elektrolyse reichert sich an der Anode sowohl der Gehalt an Überschweifelsäure als auch der an Schwefelsäure immer mehr an. Wie nun H. CARO Ende der neunziger Jahre zeigte, geht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Persulfat oder Überschweifelsäure die Bildung von Sulfomonopersäure H₂SO₅, die nach ihm auch CAROSCHE Säure genannt wird, vor sich. Diese setzt die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff durch Verminderung des Anodenpotentials sehr herab. Man muß also möglichst die Bildung von CAROSCHER Säure verhindern, z. B. durch Kühlung des Anolyten. Man hat auch die schon entstandene CAROSCHE Säure durch Zusatz von damit reagierenden Reduktionsmitteln, z. B. schwefelige Säure, zerstört.

⁴ U.S. Pat. 916900.

Die Entstehung der Überschweifelsäure an einer Platinanode bei der Elektrolyse von Schwefelsäure ist wohl zuerst von BERTHELOT 1878 richtig erkannt worden ebenso wie ihre Formel H₂S₂O₈ und sonstigen Eigenschaften. Die Bildung des H₂O₂ aus H₂S₂O₈ wurde um die Jahrhundertwende von BAEYER und VILLIGER erforscht und der Chemismus der Umsetzungen, auch die Rolle der CAROSCHEN Säure dabei, in den Einzelheiten dargestellt.

Die Destillation von H₂O₂ aus seinen Lösungen wurde mit Erfolg zuerst von WOLFFENSTEIN in den neunziger Jahren durchgeführt. Es gelang diesem sogar, durch mehrfache Destillation im Vakuum zu einem Produkt mit 99,1 % H₂O₂ zu gelangen. Er stellte auch fest, daß bei Erwärmung und Destillation die Katalyte sehr die Zersetzung des H₂O₂ begünstigen und daher zu vermeiden sind. Er gab auch schon Einzelheiten über die verschiedenen Arten der Katalyte. Es wurde bei der Aufkonzentrierung auch Ausätherung mit verwandt. Das dabei erhaltene konzentrierte H₂O₂ war aber sehr explosiv. J. W. BRÜHL, der bei solchen Versuchen durch Explosion sein Augenlicht verlor, konnte feststellen, daß nicht das H₂O₂, sondern ein bei der Behandlung mit Äther entstandenes organisches Peroxyd die starken Explosionen bewirkte.

Als man in Weissenstein, Kärnten, in der dort von den *Österreichischen Chemischen Werken* errichteten Anlage an die Fabrikation von H₂O₂ nach dem Verfahren des Konsortiums ging, stellte sich heraus, daß man mit den gebräuchlichen Methoden in keramischen oder Glasgefäßen immer eine sehr starke Zersetzung hatte. Die Anwendung völlig katalysatorfreier Flüssigkeiten, die man für das Wesentliche gehalten hatte, brachte keine Besserung. Schließlich kam L. LÖWENSTEIN⁵ auf den richtigen Weg: Eine zersetzungsfreie Erwärmung und Destillation ist nur möglich, wenn man die Erhitzung der Lösungen in sehr dünner Schicht im Vakuum bewirkt. Es zeigte sich sogar, daß dann auch ein gewisser Gehalt an Katalysatoren nichts ausmachte. Zur Durchführung wurden senkrecht stehende Röhren genommen, an deren Innern die Lösung herunterrieselte, während die entwickelten Dämpfe, H₂O₂ und H₂O, im Gegenstrom oben abgesogen wurden. So war auch am einfachsten in Glas oder Keramik zu arbeiten. Es wurde dann weiter von D. LEVIN und L. MOLIN⁶ gefunden, daß bei Anwendung dieses Verfahrens auch Blei als Gefäßmaterial angewandt werden konnte.

Ein weiterer Fortschritt war bei dieser Methode die Einführung der *fraktionierten Kühlung* von L. LÖWENSTEIN⁷, durch die es zum erstenmal möglich war, in großem industriellem Maßstab 30- und höherprozentiges H₂O₂ direkt zu erhalten. Zunächst wurde diese Aufgabe nach dem zur Kühlung des H₂O-H₂O₂-Dampfgemisches mit diesem unter gleichem Vakuum siedende Flüssigkei-

⁵ U.S. Pat. 1013791.

⁶ U.S. Pat. 1323675.

⁷ DRP 208038.

lenktes Kreisen der gleichen Flüssigkeit, der Wasser kontinuierlich zufließt, während H_2O_2 abgesogen wird und als steter Strom von 30- oder 35- oder auch höherprozentigem Produkt ins Magazin abfließt.

Dieses letzte Verfahren hat also vor dem Weißensteiner Verfahren voraus die erheblich höhere Ausbeute um etwa 25 %, gegenüber dem Münchener eine erheblich kleinere Personalziffer.

Der Nachteil gegenüber den älteren Verfahren ist ein starker Verbrauch an Blei bei den eigentlichen Destillationsgefäßen sowie ein etwas höherer Dampfverbrauch. Aber diese Nachteile wiegen die Vorteile bei weitem nicht auf. Außerdem gehören diese Nachteile schon der Vergangenheit an. Sie konnten eliminiert und das Verfahren auch sonst weitgehend verbessert werden. Aber auch in seiner bisherigen Form wird nach diesem Verfahren ein großer Teil der Weltproduktion hergestellt.

Es muß dann hier noch auf eine sehr interessante indirekte Methode zur H_2O_2 -Herstellung hingewiesen werden. Anfang der dreißiger Jahre fanden T. H. WALTON und G. W. FILSON, daß bei starkem Druck von Sauerstoff auf eine Lösung von Hydrazobenzol und entsprechender Erhöhung des darin gelösten Sauerstoffs sich unter Oxydation des Hydrazo- zu Azobenzol ein fast wasserfreies H_2O_2 abscheidet. Die Ausbeute betrug über 90 % der theoretisch möglichen.

Bei der I. G. Farbenindustrie AG. in Ludwigshafen hat dann G. PFLEIDERER diesen Prozeß zu einem Kreisprozeß entwickelt. Die Reduktion des gebildeten Azobenzols zurück zu Hydrazobenzol wird durch Na-Amalgam bewirkt, das in einer dazugehörigen Elektrolyse hergestellt wird. In Ludwigshafen wurde eine Produktion von 1000 kg per Tag bei Kriegsanfang errichtet, und für zwei sehr große Anlagen lagen schon die Pläne vor.

Das Verfahren brauchte nicht so viel Strom und Dampf wie damals die geschilderten elektrochemischen Verfahren, allerdings eine größere Zahl von Arbeitsstunden. Für die damalige deutsche Kriegsführung wäre dieses Verfahren sehr passend gewesen, weil es das bei den elektrochemischen Fabrikationen benötigte Platin, an dem starker Mangel war, nicht brauchte. Aber schon am 15. Mai 1943 beklagte sich der Leiter des ganzen deutschen H_2O_2 -Betriebes, der sich auf 5100 Tonnen 35prozentiges H_2O_2 per Monat belief und verdoppelt werden sollte, über das I.C.-Produkt in einem Brief an die Wehrmacht. Er stellte fest, daß 80 % dieses Materials zu gefährlich für die mit dem sonstigen H_2O_2 durchgeführte Konzentration auf 80–90 % sei. Ein Jahr später vernichtete eine furchtbare Explosion die Anlage der I.G. Die Ursachen der Explosion waren nicht festzustellen, da die gesamte Belegschaft dabei getötet wurde.

In den USA wurde bei den Mathieson Alkali Works, Niagarafalls, ein dem vorigen ähnliches Verfahren unter Leitung von R. B. MACMULLIN entwickelt, bei dem Parazo-toluol in Hydrazo-toluol in einem ähnlichen Kreisprozeß mit O_2 und Natriumamalgam oxydiert und reduziert wurde und H_2O_2 abgab. Als ein besonderer Vorteil

gegenüber dem I.C.-Verfahren wurde der Umstand angesehen, daß, während dort Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt, Alkohol und Benzol, benutzt wurden, hier ein sehr hochsiedender Stoff Ditoluol mit einem Siedepunkt von 280°C Verwendung fand.

Es ist aber ein gefährlicher Irrtum zu glauben, daß damit die Gefahr gebannt sei. Wahrscheinlich entstehen bei dem dauernden Kreislauf, sei es aus den genannten Stoffen oder allmählich sich einstellenden vielleicht geringen Umänderungen derselben oder aus wenigen Verunreinigungen mit dem H_2O_2 , jene stark explosiven organischen Perverbindungen, deren es eine ganze Reihe gibt. Der im obigen Brief erwähnte Zustand dieses H_2O_2 hat mit dem Lösungsmittel bzw. dessen Siedepunkt nichts zu tun. Lösungsmittel war in dem gelieferten H_2O_2 nicht vorhanden, aber wahrscheinlich explosive Perstoffe.

Das sind die in Betracht kommenden Wege, von denen jeder einzelne zum Ziele einer technisch und wirtschaftlich befriedigenden Herstellung von H_2O_2 führen könnte und von denen ein jeder bisher viel ernsthafte Arbeit und Geld gekostet hat. Aber in dieser Auslese ist wohl bisher als *Sieger das elektrochemische Verfahren*, und zwar, wie es scheint, in Form des automatischen Ammoniumsulfat-Altfüssigkeitsverfahrens, hervorgegangen. Auch an diesem sind noch erhebliche Verbesserungen möglich, über deren Durchführung vielleicht einmal später berichtet werden wird.

Zum Schluß noch ein Wort über die Verwendungsmöglichkeiten des Wasserstoffperoxyds. Hier ist sehr wichtig die Konzentration, in der es auf den Markt kommt. Heute ist es meist eine Flüssigkeit von 35 Gewichtsprozent H_2O_2 . Aber es macht keine Schwierigkeit mehr, auf ein sehr reines, über 90gewichtsprozentiges Produkt zu kommen. Die Bahnen und Schiffe nehmen allerdings höchstens 60 Gewichtsprozent zum Transport an. Im Kriege spielte das H_2O_2 mit 80–90 Gewichtsprozent H_2O_2 eine große Rolle für verschiedene Zwecke. L. LÖWENSTEIN hat übrigens Ende der zwanziger Jahre die Verwendung von hochprozentigem H_2O_2 für motorische Zwecke, insbesondere für die damals erstmalig von ihm vorgeschlagene leikbare Rakete, verlangt. Es ist anzunehmen, daß in der hochkonzentrierten Form das H_2O_2 noch eine große Zukunft hat.

Aber auch sonst hat seit Einsetzen des elektrochemischen Verfahrens die Verwendung des H_2O_2 immer größere Kreise gezogen. Zunächst wurde es für das Gesundheitswesen, dann für das Bleichen von immer mehr Natur- und industriellen Produkten verwandt. Man nahm es als Perborat oder Percarbonat gemischt mit Seifenpulver auch als wichtiges Hilfsmittel in die Hauswäsche. Es dient zur Herstellung von besonders hochwertigem Leichtbaustoff. Die Erzeugung von Kunststoff benötigt große Mengen. Immer mehr Bedeutung gewinnen auch die organischen Perverbindungen, z. B. das Benzoylperoxyd, Persäuren usw., insbesondere das stabilisierte Caramid- H_2O_2 mit bis zu 40 Gewichtsprozent

H₂O₂. Hiermit wäre auch, vielleicht in Verbindung mit den modernen synthetischen Waschmitteln anstatt der bisherigen Perborat-Seifenpulver, Besseres denkbar. Es ist auch noch ein Problem, den aktiven Sauerstoff für die Sprengstofftechnik so auszunutzen, wie dies nach seinen Eigenschaften denkbar sein sollte.

Es war in vorstehendem nur möglich, die wichtigsten Entwicklungslinien der H₂O₂-Technik kurz zu kennzeichnen. Dem, der sich über dieses interessante und wichtige Gebiet weiter und tiefer unterrichten möchte, sei die Lektüre des Standard-Werkes, *Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen* von WILLY MACHU (Julius Springer, Wien 1937), sowie der zahlreichen

Patentschriften empfohlen. Doch in der Technik des H₂O₂ ist heute alles im Fluß, und morgen kann schon wieder ein neues Bild sich bieten.

Die Industrie des Wasserstoffperoxyds ist dadurch, daß sie, wie wir sahen, vom Bezug von Rohstoffen sehr unabhängig ist, besonders widerstandsfähig gegen die in den letzten Jahrzehnten häufig erfolgten Blockierungen der Einfuhr in allen Ländern aus wirtschaftlichen und kriegerischen Gründen. Eine ausreichende Produktion dieses für so viele Zwecke, sowohl die friedlichen wie auch militärische, so wichtigen Stoffes ist für jedes Land ein Eckstein im Gebäude der Vorsorge gegen Ungemach.

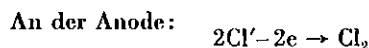
Probleme und Ergebnisse der elektrolytischen Kochsalzzerlegung mittels des Hg-Kathodenverfahrens

Von R. J. HÄFELI

L. von Roll AG., Zürich

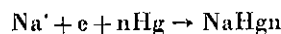
Das hauptsächlich in Europa eingeführte und auf breiter Basis durchgeführte Hg-Kathodenverfahren zur NaOH- und Cl₂-Darstellung beginnt allgemein eingeführt zu werden. So wurden seit dem Kriege in Nord- und Südamerika sowie in Australien mehrere größere Anlagen gebaut, oder sind noch im Bau. Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß nach diesem Verfahren eine Natronlauge erhalten wird, die direkt in der Kunstseidenindustrie verwendet werden kann. Wenn auch heute noch in einzelnen Kreisen eine gewisse Zurückhaltung gegenüber diesem Verfahren herrscht, dann wohl darum, weil die chemischen Vorgänge während der Elektrolyse vielfach noch wenig geläufig sind und die Führung des Betriebes im Gegensatz zum Diaphragmenverfahren noch vielerorts als schwierig bezeichnet wird, was wohl kaum der Fall ist. Ein weiteres Argument, das oft gegen das Hg-Kathodenverfahren in die Waagschale geworfen wird, ist der höhere elektrische Energieverbrauch, der während der Elektrolyse pro Einheit erzeugter NaOH notwendig ist. Wird aber eine «Kunstseiden»-NaOH-Qualität verlangt, so ist in kleineren und mittleren Betrieben, je nach kWh- und Kohlenpreis, das Hg-Kathodenverfahren günstiger. Erst bei größeren Anlagen von 40 und mehr Tagedonnen NaOH-Erzeugung beginnt das Diaphragmaverfahren dem Hg-Verfahren gleichberechtigt und eventuell sogar preislich günstiger zu werden, wobei aber zu bemerken ist, daß es nicht sehr einfach ist, aus einer Diaphragmalauge eine wirklich gute «Kunstseidenqualität» zu erzeugen.

Das Prinzip¹ der elektrolytischen Zerlegung des Kochsalzes im Hg-Kathodenelektrolysenprozeß beruht auf folgenden globalen Gleichungen:



Das gebildete Chlor entweicht als solches aus dem Elektrolyten.

An der Kathode (Hg):



Es stellt sich hier die Frage, warum sich nicht Wasserstoffionen mit einem viel niedern Normalpotential als die Na⁺-Ionen entladen, wie dies im Diaphragmenverfahren der Fall ist. An der Hg-Kathode aber spielt sich die Entladung der H⁺-Ionen bzw. der H₃O⁺-Ionen unter ganz andern Bedingungen ab als z. B. an einer Fe-Kathode einer Diaphragmzelle.

An der Hg-Kathode bildet sich beim Anlegen eines genügend großen Gleichstromes, wie an jeder anderen metallischen Fläche, eine Doppelschicht mit einer bestimmten Ladung freier negativer Elektronen, denen gegenüber eine entsprechende Anzahl H₃O⁺-Ionen stehen. Die an die Grenzschicht gewanderten H₃O⁺-Ionen müssen dehydratisiert werden, um entladen werden zu können. Dieser Vorgang wird vom Kathodenmaterial beeinflusst, d. h. katalysiert. Wie bei allen katalytischen Reaktionen muß hier die Energie $\Delta U'$ dem H₃O⁺-Ion zugeführt werden, damit der «Energiebuckel» überschritten werden kann, um die oben erwähnte Reaktion zu ermöglichen.

Quecksilber weist aber infolge seiner glatten Oberfläche und des flüssigen Zustandes keine Kristallkanten und Ecken oder Störstellen im «Kristallbau» auf, welche fähig wären, während einer genügend langen Zeit aktive Zentren zu bilden, um bei Normalbedingungen die Entladungsreaktion der H₃O⁺-Ionen zu katalysieren. Nur bei Anwendung eines höheren Energieniveaus, als dies z. B. an Fe als Kathode nötig ist, wird das Hg fähig, Elektronen in oder durch die Doppelschicht zur Entladung der H₃O⁺-Ionen zu senden. Das zur Entladung der H₃O⁺-Ionen notwendige Energieniveau überschreitet

¹ R. J. HÄFELI, Von-Roll-Mitteilungen 9, 53 (1950); Bol. Ass. Quim. Brasil VIII, 81 (1950).

aber in einer konzentrierten NaCl-Lösung an der Hg-Kathode das Abscheidungspotential der Na⁺-Ionen, wobei das gebildete metallische Natriumatom infolge seiner sehr großen Affinität zu Hg sofort gelöst wird und dadurch die Entladung der Na⁺-Ionen noch stark begünstigt, um das gewünschte Amalgam zu bilden.

Erst nach Zunutzeziehung dieser einzigartigen Eigenschaften konnte das Hg-Kathodenverfahren zur NaOH-Darstellung entwickelt und auf den jetzigen technisch schon weitgehend vollendeten Stand gebracht werden, so daß in bezug auf Betriebssicherheit das Diaphragmenverfahren nicht mehr als überlegen betrachtet werden kann.

Heute werden Zellen bis zu 50 000 Ampère Belastung als Einheit gebaut. Im allgemeinen liegt die Stromdichte zwischen 15–20 A/dm², kann aber unter gewissen bekannten Vorsichtsmaßnahmen auf 30 A/dm² gesteigert werden. Eine sehr viel höhere Belastung ist nicht ohne weiteres möglich, da sich der sogenannte «Habitus» auf dem Amalgam bildet, in welchem sich H₃O⁺-Ionen bei positiverem Potential als an Hg entladen.

Je höher die Stromdichte der Zellen ist, um so höher ist auch der kWh-Verbrauch pro produziertem kg NaOH, da ja die Überspannung generell mit der Stromdichte zunimmt, was aus Abb. 1 auch klar hervorgeht. Es ist somit also möglich, die Elektrolyse mit einem gewünschten, bestimmten Potential zu führen.

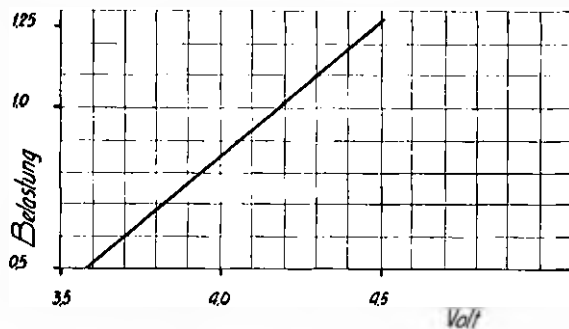


Abb. 1. Einfluß der Belastung der Zelle auf die Spannung. (Die Werte wurden in einer 10-Tonnen-Anlage nach 6 Monaten Betrieb gemessen)

Die Zellenbelastung ist so angegeben, daß 1 in unserem Fall als normal bezeichnet ist.

Das in den Zellen gebildete Amalgam wird in der Sekundärzelle oder Pile über Kontaktelemente geleitet, wobei das Amalgam in NaOH und Hg nach folgender Art zerlegt wird:



Die Zerlegung erfolgt in horizontalen Pilen, in den letzten Jahren aber oft in vertikalen, die unter bestimmten Bedingungen NaOH-Konzentrationen bis zu 74% ermöglichen, wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Zum Vergleich wurden die Erstarrungspunkte nach PICKERING² und ANTRAPOFF³ aufgestellt. Die Proben

² PICKERING, J. Chem. Soc. 63, 890 (1893); ANTRAPOFF und MARCAU, Z. Elektrochem. 30, 463 (1924).

für die Erstarrungspunkte wurden direkt am NaOH-Austritt des Zersetzers genommen und letztere mit einem Normalpräzisionsthermometer gemessen.

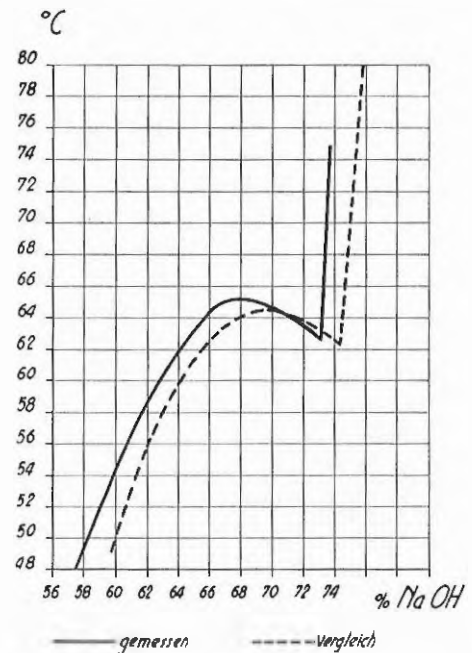


Abb. 2. Erstarrungspunkt der NaOH, erhalten in einem vertikalen Zersetzer

Um aber auf solche Resultate zu kommen, ist es notwendig, daß eine geeignete Sole elektrolysiert werden kann. Ihre Zusammensetzung ist von grundlegender Wichtigkeit. Zum Teil geht dies aus den bekannten Solespezifikationen hervor.

Solespezifikationen

	I. G. Farben ³	DE NORA ⁴	Diamond ⁵
NaCl	300 – 310 g/l	305 g/l	303 g/l
Na ₂ SO ₄	2 – 4 g/l	2 – 4 g/l	—
NaClO ₄	0 – 5 g/l	1 – 2 g/l	—
Alkalinität	4,0 – 7,0 ml 1 n/Cl/l		
	auf Methylorange		
Mg	0 – 1 mg/l	—	Spuren
Ba	0	—	—
Ca	—	0,05 – 0,5 g/l	1,46 g/l
Fe	—	—	0,0

Bei den hier erwähnten Spezifikationen für Hg-Kathodenzellen wird nichts näheres über den Fe-Gehalt gesagt, obschon bekannt ist¹, daß Fe⁺⁺⁺-Ionen in der Sole äußerst schädlich sind. Es ist nur nicht in jedem Falle ohne weiteres leicht, im kontinuierlichen Soleaufbereitungssystem das Eisen so zu entfernen, daß die Restkonzentration keinen schädlichen Einfluß auf die Elektrolyse ausübt.

³ FIAT Final Report No. 816.

⁴ VITTORIO DE NORA, Amer. Electrochem. Soc. 97, 346 (1950).

⁵ W. A. SHEARON, Ind. Eng. Chem. 40, 2002 (1948).

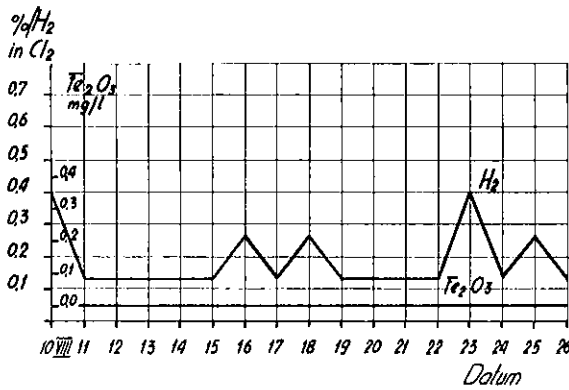


Abb. 3. Eisengehalt der Sole und H₂-Gehalt im entwickelten Cl₂ (Tagesanalysen über eine bestimmte Betriebsdauer)

Es ist natürlich selbstverständlich, daß, je weniger H₂ im Cl₂ vorhanden ist, um so besser z. B. die Chlorverflüssigung geführt werden kann. Mit der gleichen Sole wurden beispielsweise Natronlauge mit einem Gehalt von 0,02–0,08 % Fe (auf 100 % NaOH berechnet) erhalten. Der Eisengehalt in der abgesetzten Lauge war stets kleiner als 1 mg/kg. Die erhaltene Lauge genügte der Kunstseidenspezifikation, welche leider von Haus zu Haus etwas verschieden ist.

Es ist möglich, eine Natronlauge zu erzeugen, die beim Verlassen des Zersetzers keine analytisch nachweisbaren Chloride mehr aufweist und, nach bekanntem Verfahren entquecksilbert, direkt als Analysenqualität gehandelt werden kann.

Chemie-Ingenieur*

Einige Bemerkungen zu seiner Ausbildung

Von Prof. Dr. Ing. O. FUCHS, Konstanz

Wir sind Herrn Prof. Dr. O. FUCHS, vormalig Ordinarius für Chemische Technologie an der TH Darmstadt, für seine Bereitschaft, sich in unserer Zeitschrift zur Frage der Ausbildung des Chemie-Ingenieurs zu äußern, sehr zu Dank verpflichtet.

Redaktion

Der Aufsatz von Herrn dipl. Ing. BEGLINGER¹ schildert sehr schön, welche Arbeitsgebiete das Chemie-Ingenieur-Wesen umfaßt. Er zitiert auch bereits W. L. BADGER². Zur Ergänzung mag hier noch auf die Veröffentlichungen von JÄHNE³, PLANK⁴ und EUCKEN⁵ an gleicher Stelle hingewiesen werden.

J. BEGLINGER führt aus, daß es drei mögliche Grundlagen für dieses Studium gibt; sowohl der Chemiker wie der Ingenieur und der Physiker mit technischer Fachrichtung kommen in Betracht. Daß sie in der Tat alle drei möglich sind, wird am besten dadurch bewiesen, daß je nach ihrer Herkunft die Meister des Fachs behaupten, nur auf der Basis, von der sie ausgingen, hätten sie die ihnen gestellten Aufgaben so erfolgreich bewältigen können. Daß z. B. das Destillieren und Rektifizieren im wesentlichen eine Angelegenheit der Ingenieure sei, hat einer von ihnen in der Diskussion wie folgt belegt: Die Abteilung auf seinem Werk (d. h. er selber) habe zu 85 % für diesen Zweck Ingenieure angestellt.

Es trifft auch nicht zu, daß in den USA die Chemie-Ingenieure durchwegs auf der Basis der Ingenieurausbildung heranwachsen, wie BADGER das behauptet. Die Arbeiten z. B., die an einer der berühmtesten Bildungsstätten für das «Chemical Engineering», in dem «Massachusetts Institute of Technology» in Cambridge, Mass.

ausgeführt werden, erfordern mindestens im gleichen Maße auch eine vorzügliche chemische Ausbildung, und BADGER selber liegt mit seinem vermutlich mehr von der physikalischen Chemie herkommenden Mitarbeiter darüber im Streit, wie jetzt die 3. Auflage seines Lehrbuches gestaltet werden soll.

Jedenfalls muß man sich darüber Rechenschaft geben, daß der Ingenieur allein zahlreichen Problemen der Verfahrenstechnik gegenüber ohne chemische Kenntnisse oder ohne engste Zusammenarbeit mit den Chemikern ziemlich machtlos ist. So schildern der FIAT-Bericht Nr. 768 und der BIOS-Bericht Nr. 939 die wunderbare Apparatur, die in Leverkusen zur Verseifung von Chlorbenzol zu Phenol mit Hilfe von Natronlauge dient, mit einer als Bündel aus 102 Rohren aufgebauten Länge von 700 m, ganz mit Nickelblech ausgekleidet. Wenn man dem Berichterstatter glauben darf, hat man sich aber keinerlei Vorstellungen darüber gemacht, in welchem Zustand sich das Gemisch der beiden Ausgangsstoffe bei Arbeitsbedingungen (390°, 250 Atm. Druck) befindet. Man hätte also ganz versäumt, Untersuchungen darüber anzustellen, ob nicht durch eine unter diesen Bedingungen beständige Emulgierung oder durch Zusatz anderer Hilfsstoffe eine innigere Vermischung und damit eine wesentliche Beschleunigung der Umsetzung, und damit wieder eine entsprechende Verkleinerung oder Vereinfachung der Apparatur, erreicht werden konnte. Übrigens: Für die Herstellung des Chlorbenzols an der gleichen Stelle genau das entgegengesetzte Bild: Durchführung der chemischen Reaktion ohne verfahrenstechnische Verfeinerung. Das Reaktionsgefäß des Laboratoriums, wo man Chlor in Benzol einleitet, ist für Betriebszwecke einfach auf 13 000 Liter vergrößert worden. An die ungleich bequemere kontinuierliche Herstellung, an die der Verfahreningenieur

* Siehe auch Chimia 3, 293 (1949), und 4, 6 und 137 (1950).

¹ Chimia 3, 293 (1949).

² Beih. Verfahrenstechn. Ver. dtsh. Ing. 1940, 96.

³ Ebenda, 1937, 39.

⁴ Ebenda, 1937, 42.

⁵ Ebenda, 1937, 45.

sofort denkt, ist man offenbar erst spät und nur zögernd herangegangen; die vorhandene Versuchsanlage konnte knapp 5 % der Monatsproduktion erzeugen.

Selbstverständlich ist nicht jeder Chemiker geeignet, auf diesem Gebiet mitzuarbeiten oder gar schöpferisch tätig zu sein. Diejenigen, die nicht Physik als einen wesentlichen Grundpfeiler der Chemie ansehen und den praktischen Umgang mit mathematischen Gleichungen fliehen, kommen dafür nicht in Frage. Ihr Prozentsatz unter den Chemikern soll immer noch erheblich sein. Auch jener mit der höchsten Auszeichnung bedachte Professor der Chemie kommt einem hier in den Sinn, der in der Erinnerung an die eindrucksvollen Destillationsanlagen für Crotonaldehyd in Höchst meinte, daß dieses Produkt an Ort und Stelle nur wenige Pfennige kosten könne. Vielleicht hat er nie gewußt, was eine Tonne Carbid kostet, sicher niemals sich Gedanken über die Herstellungskosten für Chemikalien gemacht.

W. FLÜGEL⁶ in seinem Bericht über den Chemie-Ingenieur auf dem Textilgebiet weist darauf hin, daß es vielleicht interessantere Gebiete gäbe als gerade dieses, z. B. die neuen Industrien, die sich auf dem Petroleum als Rohstoff aufbauen, oder die Herstellung der modernen Antibiotika.

H. SCHENKELS⁷ Überlegungen zum Thema münden in eine Anzahl Fragen. So z. B., ob die chemische Industrie der Schweiz schon heute oder auf Grund einer voraussehbaren Entwicklung künftig Verwendung für den Chemie-Ingenieur habe.

Beiden Autoren kann dasselbe geantwortet werden. Auch die alten eingelaufenen Produktionstechniken können verbessert oder sogar revolutioniert werden, ohne daß der Anlaß dazu durch die Herstellung so großer Mengen gegeben sein muß, wie sie bei den größeren Fabrikanlagen der Vereinigten Staaten die Regel sind. Eine immer wiederkehrende Aufgabe, die z. B. einen besonders ausgebildeten Fachmann erfordert, betrifft die Verbesserung der Qualität des Produkts sowohl an sich wie auch in dem Sinn, daß Charge für Charge in größter Gleichmäßigkeit und Güte erzielt werden. Darüber kann nicht im Laboratorium allein geforscht werden, und genaue Analysen sind nur ein Hilfsmittel für solche Untersuchungen, die notwendigerweise sich im Betrieb abspielen müssen.

Die Aufgabe des Chemie-Ingenieurs ist allemal die, die Ansatzpunkte für solche Verbesserungen zu sehen, und dafür ist mehr als nur das Auge des geschulten Chemikers oder des geschulten Ingenieurs notwendig. Man kann nicht auf die Entwicklung warten, die nachher

vielleicht solche Leute braucht; es ist vielmehr so, daß diese Leute vorzugsweise in der Lage sind, eine solche Entwicklung einzuleiten und weiter zu fördern. Geschichte dies nicht, so ist Stillstand, und im Vergleich zur Entwicklung anderwärts sogar Rückschritt, unvermeidlich. Denn alle die Staaten, die heute, meist unter Mitwirkung amerikanischer Ingenieure und Chemiker, sich neue Industrien einrichten, bauen diese schon unter ganz anderen Gesichtspunkten und in einer Vollkommenheit, die im alten Europa noch keineswegs die Regel ist.

Auch aus einem anderen leicht ersichtlichen Grund bedarf es häufig mehr als des Nur-Chemikers oder des Nur-Ingenieurs, und zwar gerade in ehrwürdigen, von der Tradition belasteten Betrieben. Dort wird sich gegen den Meister z. B. kein Chemiker durchsetzen können, der nicht auch in allen technischen Dingen der Diskussion mit jenem gewachsen ist, und Entsprechendes gilt hinsichtlich des chemischen Teils für den Ingenieur an dieser Stelle.

Schwieriger ist die letzte Frage zu beantworten, die SCHENKEL formuliert, ob die Schweiz neben dem international anerkannten Chemiker auch einen ebensolchen Chemie-Ingenieur heranbilden soll, der jederzeit auch in ausländischen Unternehmungen ein Tätigkeitsfeld finden kann. Der reine Chemiker ist viel leichter zu beurteilen und durch eine Empfehlung seines Lehrers bei der Stellensuche zu unterstützen als etwa der Chemiker-Ingenieur, der erst im Betrieb die richtigen Ansatzpunkte für seine Tätigkeit findet. Es muß sich also schon eine richtige Schule ausbilden, wie z. B. das bereits erwähnte M. I. T. in den Vereinigten Staaten, deren Ruf dann hinlängliche Gewähr für beste Ausbildung und für die Auswahl geeigneter Begabungen bietet.

Als letztere Folgerung ergibt sich aus diesen Überlegungen noch dies: Soll die Ausbildung in der Richtung auf den Chemie-Ingenieur hin, etwa so, wie sie BEGLINGER vorschlägt, mit Erfolg betrieben werden, so ist mit ein paar Vorlesungen und dem Hinweis auf einschlägige Bücher noch nicht viel getan. Es kommt in diesem Fach ganz entscheidend auf die Lehrer an, für die Voraussetzung ist, daß sie genügend lang selber in der Industrie tätig gewesen sind. Hier muß die chemische Fakultät dem Beispiel der Abteilungen für Maschinenbau und für Elektrotechnik an den Technischen Hochschulen folgen, die sogar den überwiegenden Teil ihrer Lehrkräfte aus der Praxis heranziehen. Solche Lehrer braucht es nämlich, um den Studierenden genügend vorzubereiten, damit er in dem den Anfänger allemal verwirrendem Getriebe der chemischen Industrie die Ansatzpunkte erkennt, wo Verbesserungen möglich sind.

⁶ Chimia 4, 6 (1950).

⁷ Chimia 4, 137 (1950).

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni
Generalversammlung 1951

Samstag, den 21. April

Chemisches Institut der Universität, Freiestraße 3, Bern

Geschäftliche Sitzung

Beginn punkt 10.15 Uhr

Traktanden

1. Protokoll der GV 1950
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. Verschiedenes

13 Uhr

Mittagessen im Studentenheim

Gesellschaftsstraße 2

14.30 Uhr

Assemblée générale de 1951

Samedi le 21 avril

Chemisches Institut der Universität, Freiestrasse 3, Berne

Séance administrative

à 10 h. 15 précises

Ordre du jour

1. Procès-verbal de l'Assemblée générale 1950
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. Divers

à 13 h.

Déjeuner au Studentenheim

Gesellschaftsstrasse 2

à 14 h. 30

Chromatographie

Vorträge mit Demonstrationen im Chemischen Institut der Universität Bern

Prof. Dr. R. SIGNER, Bern: Theoretische Grundlagen der Chromatographie

Dr. O. ISLER, Basel: Technik der Säulenchromatographie

Dr. P. VON TAVEL, Bern: Papierchromatographie

Film über Chromatographie, in verdankenswerter Weise durch die Société de Chimie Industrielle in Paris vermittelt

Die Mitglieder des SChV erhalten die Unterlagen zum Berichte des Kassiers mit der persönlichen Einladung zugestellt.

Les membres de l'A.S.C. recevront un extrait du rapport du Caissier avec l'invitation personnelle.

Bericht des Präsidenten über das Jahr 1950

Das Jahr 1950 stand im Zeichen des dreißigjährigen Verbandsjubiläums und der Schaffung der Schweizerischen Chemiker-Kammer, worüber im *Protokoll der Generalversammlung*, das in *Chimia* Nr. 8 vom 15. August erschien, ausführlich berichtet wurde. Schriftliche Einwände gegen das Protokoll sind nicht erfolgt.

Zu erledigende Geschäfte. Von der Generalversammlung 1950 übernahm der Vorstand folgende Geschäfte: 1. Konstituierung des Vorstandes. Sie erfolgte in einer der Generalversammlung unmittelbar anschließenden Vorstandssitzung (vgl. *Chimia* Nr. 7 vom 15. Juli). 2. Auswertung der Umfrage. Herr Dir. Dr. ZIEGLER erklärte sich bereit, das Unterlagenmaterial zu studieren und in bezug auf seine Eignung für die Bearbeitung wichtiger Berufs- und Standesprobleme dem Vorstand Bericht zu erstatten. 3. Versicherungsschutz für Verbandsmitglieder. Zwischen dem SChV einerseits und der «Helvetia» (Schweiz, Unfall- und Haftpflicht-Versicherungsanstalt) in Zürich andererseits wurde ein sogenannter *Vergünstigungsvertrag* abgeschlossen, der den Mitgliedern des SChV beim Abschluß von Unfallversicherungen und privaten Haftpflichtversicherungen namhafte Vorteile einräumt (vgl. *Chimia* Nr. 9 vom 15. November). 4. Kurs für Potentiometrie. Er gelangte am 25. November zur Durchführung.

Vorstand. Bei der erwähnten Konstituierung des Vorstandes erklärten sich die Herren Dr. FERRERO und BURRI bereit, ihre Chargen beizubehalten, Herr Dr. LÜTHI übernahm das Sekretariat, während die Herren Dr. SCHWEIZER, Dir. Dr. ZIEGLER und BARFUSS als Beisitzer amtieren werden. Der Präsident dankt seinen Kollegen im Vorstand für die Bereitwilligkeit zur Chargenübernahme und für die Unterstützung seiner Arbeit. Ein Vorstand besteht naturgemäß in erster Linie aus mehreren Köpfen, die den Präsidenten in äußerst wertvoller Weise mit guten Ideen unterstützen. Der Präsident hat aber daneben auch den Wunsch, Hände zur Verfügung zu haben, die ihn von der Detailarbeit entlasten. Auf die Dauer dürfte es daher kaum mehr zu ungehen sein, dem Präsidenten eine unter seiner direkten Leitung stehende Hilfskraft für administrative Arbeiten zur Verfügung zu stellen.

Sitzungen und Besprechungen. Der Vorstand trat im Berichtsjahr viermal zusammen, und zwar am 2. März, 13. April, 23. Juni und 25. November. Die drei ersten Sitzungen waren hauptsächlich durch die umfangreichen Vorarbeiten für die Schaffung der Chemiker-Kammer bedingt. Neben den Vorstandssitzungen hielt der Präsident Besprechungen mit den Herren Dr. LÜTHI, BURRI, DÜNKELBERG und HEINZ SAUERLÄNDER zur Regelung administrativer Fragen ab.

Mitgliederbestand. Nach der Aufstellung des Kassiers, Herrn BURRI, verzeichnete der Verband am 31. Dezember 1950:

2 Ehrenmitglieder, 698 ordentliche Mitglieder, 173 Studentenmitglieder und 35 Firmenmitglieder, total 908, gegen 805 Ende 1949. Leider haben wir den Tod folgender Herren zu beklagen: W. FRIEDRICH, Basel, Dr. H. FRITZSCHE, La Sallaz, W. KELLER, Konolfingen, Dr. E. MASSET, Nyon, Prof. Dr. F. G. MÜLLER, Winterthur, Dr. L. M. SANDOZ, Basel.

Wiederum wurde ein Mitglied unseres Verbandes durch den Nobelpreis ausgezeichnet, nämlich Herr Prof. Dr. T. REICHSTEIN. Der Verband gab seiner Freude an dieser höchsten Ehrung, die einem Forscher zuteil werden kann, durch eine in der *Chimia* publizierte Glückwunschartikkel kund. Der Präsident wohnte in seiner Eigenschaft als Dozent der offiziellen Feier der Stadt Basel zu Ehren des Preisträgers bei.

Zeitschriftenfonds. Die Basler IG (Firmen Ciba, Sandoz, Geigy) beantworteten die Bitte des Vorstandes um weitere Unterstützung der *Chimia* erfreulicherweise positiv. Die Firma Sauerländer besorgte die Administration für den Verband, obschon sie an Umfang erheblich zugenommen hatte, ein weiteres Jahr kostenlos und steuerte damit indirekt an die Kosten der Zeitschrift wesentlich bei. Der Verband ist diesen Firmen für ihre überaus wertvolle Hilfe zu großem Dank verpflichtet. Einzelheiten über die Rechnung der *Chimia* ergeben sich aus der Aufstellung des Kassiers, die den Verbandsmitgliedern zugestellt werden wird.

Beziehungen zu anderen Gesellschaften. Der Präsident wohnte der von der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen veranstalteten AICHEMIA IX sowie der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt, wozu er als Ehrengast eingeladen worden war, bei und nahm von dort die auf Deutsche und Franzosen zurückgehende Anregung nach der Schweiz mit, die Frage der Durchführung eines europäischen Kongresses für industrielle Chemie zu prüfen. In der Folge fand eine Besprechung in Zürich zwischen dem geschäftsführenden Vorstandsmitglied der Dechema, Herrn Dr. H. BRETSCHNEIDER, Herrn Dr. GANZONI, Sekretär der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie, und dem Präsidenten statt. Zu gleichem Zweck wohnte der Präsident auch dem «XXIII^e Congrès de Chimie Industrielle» und «VI^e Congresso Nazionale di Chimica» in Milano kurz bei, während Herr Dr. LÜTHI den Verband an den «Journées Internationales de l'Analyse et des Essays» in Paris vertrat. Die Frage, ob ein solcher Kongress in der Schweiz zur Durchführung gelangen kann, war am Ende des Berichtsjahres noch offen. Präsident und Vizepräsident wohnten der Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie bei. In üblicher Weise nahm der Präsident an den Winter- und Sommerversammlungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft teil, an ersterer gemeinsam mit Herrn Dr. SCHWEIZER. Schließlich hatte der Präsident Gelegenheit, Veranstaltungen des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute und die Jubiläumsfeier der Schweizerischen Farben- und Lackfabrikanten zu besuchen.

Schweizerische Chemiker-Kammer. Die Organe der beiden die Kammer bildenden Ständekommissionen wurden in *Chimia* Nr. 7 vom 15. Juli mitgeteilt. Die ersten, der Kammer zu überweisenden Geschäfte wurden vom Vorstand in seiner Sitzung vom 25. November festgelegt. Aus technischen Gründen konnte die Kammer im Berichtsjahr leider nicht mehr zusammengerufen werden. Anlässlich der Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische Chemie wurde Herrn Dr. FERRERO vom Präsidenten dieser Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. HÖGL, die Möglichkeit gegeben, die Grundzüge der Schweizerischen Chemiker-Kammer zu beleuchten.

Verbands-Lebensversicherung. Diese Frage stand am Ende des Berichtsjahres noch im Studium.

Kurs für Potentiometrie. Der Kurs gelangte am 25. November in Zürich zur Durchführung. Das Interesse war so groß, daß er vom Persil-Institut in den großen Hörsaal des Chemischen

Institutes der Universität Zürich, der uns von Herrn Prof. Dr. P. KARRER in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt worden war, verlegt werden mußte. Als Referenten wirkten die Herren Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Dr. W. INGOLD und E. GREUTER mit (vgl. *Chimia* Nr. 11 vom 15. November). Der Kurs wurde von rund 190 Teilnehmern besucht. Durch diesen regen Zuspruch ermutigt, beschloß der Vorstand, bereits im Frühjahr 1951 einen weiteren Kurs über ein anderes Thema für Bern in Aussicht zu nehmen, womit auch den welschen Kollegen die Teilnahme erleichtert werden soll.

Administratives. Wie aus der Mitgliederstatistik hervorgeht, sind im Jahre 1950 weitere hundert Chemiker dem Verband beigetreten. Leider haben wir die erwartete Tausendergrenze noch nicht erreicht. Immerhin dürfen wir ein erfreuliches Ansteigen der Kurve erkennen. Mit der Vergrößerung des Verbandes steigt auch die Arbeit des Vorstandes. Herr BURRI hatte durch die Kassenführung ein reichliches Maß Arbeit zu leisten. Herr DÜNKELBERG war vor allem durch die Vorarbeiten für die Chemiker-Kammer, die Ausarbeitung von Verträgen und durch die Stellenvermittlung stark beansprucht. Er versteht immer mehr eigentlich die Funktion eines Syndikus. Wie erwähnt, erledigte die Firma H. R. Sauerländer & Co. wiederum die Administration der Zeitschrift kostenlos, und Herr Dr. Dr. ZIEGLER nahm sich der Bearbeitung des Unterlagenmaterials der Umfrage an, wofür sich auch Herr BARFUSS zur Verfügung gestellt hat. Herr Dr. LÜTHI unterstützte den Präsidenten in verschiedenen Belangen und Herr Dr. SCHWEIZER war ihm durch seine reiche Erfahrung ein wertvoller Helfer. Daher ist es dem Präsidenten ein großes Bedürfnis, für diese vielseitige Unterstützung zu danken.

Wie bereits oben ausgeführt wurde, ist die Anstellung einer Hilfskraft für administrative Arbeiten, die dem Präsidenten direkt zur Verfügung steht, nicht mehr zu umgehen.

Bericht über die *Chimia* im Jahre 1950

Der Umfang der Verbandszeitschrift gestaltete sich in den Jahren ihres Erscheinens wie folgt: 258 (1947), 288 (1948), 308 (1949) und 298 (1950) Seiten. Grundsätzlich wurde die bisherige Gestaltung behalten, doch war die Redaktion in bezug auf den Umfang der Zeitschrift an ein gegebenes Budget gebunden. In der Mustermesse-Nummer wurde die im Jahre 1949 begonnene Artikelserie über die Energiequellen der chemischen Industrie fortgesetzt.

Wie bisher beleuchtete das Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie wiederum in regelmäßigen Beiträgen die schweizerische Chemiewirtschaft, während Herren des Patentamtes wie in den Vorjahren die Patentrubrik gestalteten. Herr Dr. SCHWEIZER bearbeitete auch im Jahre 1950 die Rubrik Referate und lieferte Beiträge für die Wirtschaftsrubrik. Herr Dr. FORSTER, der sich mit dem analytischen Teil dieser Rubrik befaßt hatte, wünschte von dieser Aufgabe entlastet zu werden. Die Kommission konnte zur Frage der allfälligen Weiterführung dieses Teiles der Referatenrubrik noch keine Stellung beziehen.

Die Tätigkeit der übrigen Herren der Redaktionskommission war durch die Begutachtung eingegangener Arbeiten, Bücherbesprechungen, Beschaffung von Versammlungsberichten und verschiedene wertvolle Anregungen recht mannigfaltig. Dank dieser Unterstützung erhält nun die Redaktion regelmäßig Versammlungsberichte aus Bern und Genf. Für Zürich entfaltet Herr Dr. HENZOC seit Jahren in dieser Hinsicht eine sehr rege und wichtige Tätigkeit. Herr Dr. LÜTHI legte auch im Berichtsjahr das Inhaltsverzeichnis an. Herr HEINZ SAUERLÄNDER erledigte mit seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern wiederum wertvolle administrative Arbeit. Herr SCHÜRMAN, Prokurist in Firma Mosse-Annoneen AG., unterstützte den Präsidenten in der Erledigung der umfangreichen Korrespon-

denz. Ohne diese vielseitige Hilfe wäre es dem Präsidenten unmöglich, seine Aufgabe der Redaktion der Zeitschrift im äußersten Nebenamt zu erfüllen. Er dankt daher allen Damen und Herren für ihre stets bereitwillige Unterstützung verbindlich.

Die Redaktionskommission hielt am 4. März in Basel eine Sitzung ab. Leider macht die Platzfrage eine – hoffentlich nur vorübergehende – Reduktion der Patentrubrik notwendig. Die Firma H. R. Sauerländer & Co. kam auf Grund von Neuerungen in ihrem Betrieb in die Lage, eine andere Textschrift für die *Chimia* zu verwenden, die mehr Varianten aufweist als die bisherige. In Frage standen Gill-Grotesk und Bodoni-Antiqua. Mit überwiegendem Mehr stimmte die Kommission der Schrift Bodoni-Antiqua zu, die nun mit dem neuen Jahrgang Verwendung findet.

H. MOHLER

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1950

Stellenvermittlung

Statistik:

Bestand der Stellensuchenden am 1. Januar 1950 . . .	70	
Zuwachs 1950	49	
Abgänge 1950:		
in Stellung	17	
abgemeldet	6	
abgerückt	13	
gestrichen	2	
Total	38	38
Reinzuwachs 1950	9	9
Bestand am 31. Dezember 1950.	79	

In diesen Zahlen sind die Anfragen von Stellensuchenden, welche nicht zu einer formellen Anmeldung bei der Stellenvermittlung geführt haben, nicht berücksichtigt.

Im Laufe des Jahres wurden 24 Stellenbulletins versandt mit insgesamt 129 Stellenangeboten.

Arbeitsmarktlage: Die ungünstige Arbeitsmarktlage für Chemiker in der Schweiz hat sich im Berichtsjahr leider gegenüber dem Vorjahr nicht gebessert. Besonders groß waren die Schwierigkeiten bei der Placierung des Nachwuchses sowie derjenigen Chemiker, welche mehr als vierzig Jahre alt sind. Sehr ungünstig sind die Aussichten für Auslandschweizer-Chemiker, besonders wenn sie nicht in der Schweiz promoviert haben; für diese Chemiker bemüht sich u. a. auch die Gruppe Auslandschweizer der Sektion Arbeitskraft des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit in verdankenswerter Weise. Auffallend ist, daß nicht nur stellenlose Chemiker sich bei unserer Stellenvermittlung anmelden, sondern auch solche, welche ihre Stellung als gefährdet ansehen oder welche sich durch einen Stellenwechsel zu verbessern hoffen. Im Gegensatz zu der im allgemeinen unerfreulichen Lage des Arbeitsmarktes mußten wir andererseits die Beobachtung machen, daß es immer wieder schwierig ist, für gewisse Spezialgebiete und damit verbundene, interessante Stellen Angebote aus dem Kreis der Stellensuchenden zu erhalten.

Unter den vorliegenden Verhältnissen hatten wir keine Veranlassung, unsere grundsätzliche Haltung gegenüber Gesuchen um Arbeitsbewilligung für ausländische Chemiker in der Schweiz zu ändern, welche uns von den Behörden zur Begutachtung und Stellungnahme unterbreitet wurden. Wenn der gesuchstellende Arbeitgeber nicht nachweisen konnte, daß er trotz ernsthafter Bemühungen keinen geeigneten Schweizer Chemiker finden konnte, oder wenn wir selbst geeignete Offerten aus dem Kreis der bei uns angemeldeten Schweizer Chemiker unterbreiten konnten, haben wir den Behörden die Ab-

lehnung des Gesuches beantragt. Für das Verständnis, welches die Behörden, sowohl das Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit, Sektion Arbeitskraft, wie auch die kantonalen Arbeitsämter, unserem Bestreben entgegenbringen, dem Schweizer Chemiker den Arbeitsplatz in der Heimat zu sichern, sei ihnen an dieser Stelle unser aufrichtiger Dank ausgesprochen. In gleicher Weise möchten wir aber auch der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie danken, welche im Berichtsjahr, unserer Anregung folgend, ihre Mitglieder auf die Stellenvermittlung unseres Verbandes durch spezielles Zirkular aufmerksam gemacht und sie eingeladen hat, offene Stellen unserer Geschäftsstelle zur Ausschreibung im Stellenbulletin zu melden, was, wie wir feststellen konnten, nicht ohne Wirkung geblieben ist.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Ein von der Geschäftsstelle im Berichtsjahr ausgearbeiteter 5. Entwurf zur Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer ermöglichte es dem Vorstand, dieses Problem durch einen formellen Antrag an die Generalversammlung organisatorisch zu lösen.

Eine zu Jahresbeginn unter der tatkräftigen Mitwirkung von Herrn HANS SCHÜRMAN, Prokurist in Firma Rud. Mosse-Annoucen AG., in Gang gesetzte Mitgliederwerbung, welche auch von einzelnen Vorstandsmitgliedern unterstützt wurde, brachte dem Verband 130 neue Einzelmitglieder. Durch eine weitere, im Frühsommer durchgeführte Werbung, konnten dem Verbands 14 neue Firmenmitglieder gewonnen werden.

Die Geschäftsstelle übernahm sodann die Führung der Mitgliederkartothek und die Behandlung des Mutationenwesens, und entlastete, soweit es ihr möglich war, den Vorstand von verschiedenen administrativen Arbeiten (Protokollführung, Korrespondenzen usw.).

Die zu Ende des Jahres 1949 eingeleitete Umfrage bei den Mitgliedern wurde bis in den Januar 1950 erstreckt. Ihre Verarbeitung konnte im Berichtsjahr leider nicht abgeschlossen werden, weil der zugezogene Sachbearbeiter aus beruflichen Gründen mit der Arbeit aussetzen mußte. Zudem zeitigte die Umfrage, obwohl sich nicht alle Mitglieder daran beteiligt hatten, eine derartige Fülle von Unterlagen und verschiedenartigsten Ansichten zu den erfaßten Problemen, daß ihre Verarbeitung noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird. Immerhin führte die Umfrage schon im Berichtsjahr zu folgenden konkreten Ergebnissen:

1. Die Mitgliederkartothek konnte in bezug auf den Studien-gang der Mitglieder ergänzt werden.

2. Nachdem sich aus der Umfrage ergeben hatte, daß von zahlreichen Mitgliedern ein Ausbau des Versicherungsschutzes gewünscht wurde, führte die Geschäftsstelle zahlreiche Verhandlungen mit zwei Versicherungsgesellschaften, um den Mitgliedern auf dem Wege freiwilliger Zusatzversicherungen eine vermehrte Vorsorge gegenüber der Unfallgefahr wie auch in bezug auf die Alters- und Hinterlassenenfürsorge zu ermöglichen. Auf Grund dieser Verhandlungen war es dem Vorstand möglich, bereits am 8. Juli 1950 mit der «Helvetia-Unfall» einen Vergünstigungsvertrag für die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes auf dem Gebiete der Unfallversicherung und der privaten Haftpflichtversicherung zu unterzeichnen. Ein weiteres Projekt, welches die Lebensversicherung zum Gegenstand hatte, konnte im Berichtsjahr aus Gründen, deren Darlegung hier zu weit führen würde, nicht zum Abschluß gebracht werden.

Schließlich befaßte sich die Geschäftsstelle zuhanden des Vorstandes mit verschiedenen Problemen, welche die berufliche und soziale Stellung des Schweizer Chemikers betreffen und deren Behandlung Gegenstand künftiger Arbeiten bilden wird.

E. A. DÜNKELBERG

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

1. Galvanische Metallüberzüge

The City Auto Stamping Company, Toledo (USA):

264920 (P 39). Zinnlegierungen unter Anwendung getrennter und an verschiedene Stromkreise angeschlossener Anoden aus Zinn und aus einem anderen Metall (Kupfer) in einem alkalischen Elektrolyten.

267400 (P 39). Zinnlegierungen unter Anwendung eines alkalischen Elektrolyten, in welchen abwechselungsweise Anoden aus Zinn und Anoden aus dem Legierungsmetall (Kupfer) eingetaucht werden.

The Mond Nickel Company Limited, London:

264615 (P 46). Nickel unter Anwendung geschweißter Anoden aus elektrolytischem Nickel und eines Elektrolyten, dessen Nickelchloridgehalt und pH voneinander abhängig sind.

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):

266111 (P 42). Glänzender Überzug aus 50 bis 75 % Kupfer, 15 bis 30 % Zinn und 5 bis 20 % Zink unter Anwendung einer entsprechend zusammengesetzten Anode und eines cyanidhaltigen Elektrolyten mit einem pH von 11 bis 13.

2. Anodisches Glänzen und Polieren von Metallen

Société Jacquet-Hispano-Suiza, Montreuil-sous-Bois (Frankreich):

270547 (P 42). Polieren von Metallen mit einem spezifischen Gewicht von über 8 (Kupfer und Nickel) mittels eines Elektrolyten, der dreiwertiges Aluminium und 50 bis 90% mindestens einer Mineralsäure enthält.

271130 (P 30). Polieren von Metallen mittels eines Elektrolyten, der mindestens 5 bis 85 % Schwefelsäure und 5 bis 85 % Phosphorsäure enthält.

Percy Allan Charlesworth, Adlington near Macclesfield (Großbritannien):

267120 (47). Glänzen von Metalloberflächen (insbesondere rostfreier Stahl) mittels eines Elektrolyten, der Schwefelsäure und mindestens eine aromatische Aminoverbindung enthält.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris:

268540 (P 46). Polieren und Glänzen von Metallen (insbesondere Aluminium) mittels einer Borsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure enthaltenden Elektrolyten.

3. Erzeugung von Metallen und Legierungen

A/S Ardal Verk, Oslo (Norwegen):

270586 (P 46). Reinaluminium aus metallisches Aluminium enthaltenden Stoffen durch Behandlung mit einer Aluminiumhalogenid enthaltenden Salzsäure, wobei unter Durchleiten von elektrischem Strom die Bildung von Aluminiumsubhalogenid, welches alsdann durch Abkühlen in Aluminiumtrihalogenid und reines Aluminium zerlegt wird, gefördert wird.

270893 (P 46). Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse eines einen Schmelzpunkt von weniger als 700 °C aufweisenden Elektrolyten, wobei der Aluminiumoxyd- und der Kryolithgehalt zusammen 15 bis 50 % des Elektrolyten, der Aluminiumoxydgehalt 1 bis 20 % des Kryoliths beträgt.

The Consolidated Mining and Smelting Company of Canada, Limited, Montreal (Canada):

264363 (P 42). Magnesium durch Schmelzflußelektrolyse eines Magnesiumchlorid enthaltenden Elektrolyten, den man aus der Elektrolysezone mit genügender Geschwindigkeit wegfließen läßt, um alles Magnesium und Chlor mitzunehmen, worauf man zuerst das Chlor und alsdann das Magnesium abtrennt.

Gustave Ferrière, Zürich, und Alexandre Glazunov, Genf:

267740 (46). Magnesiumlegierung durch Chlorierung von Dolomit und Elektrolyse des erhaltenen flüssigen Chloridgemisches.

Dr. Werner Amrein, Zürich:

270090 (48). Legierungen durch elektrolytische Herstellung eines Amalgams, das mit wässrigen Lösungen von Salzen edlerer Metalle umgesetzt wird, worauf aus dem erhaltenen Mehrmetallamalgam das Quecksilber durch Erhitzen abgetrennt wird.

Metallurgie

1. Eisen und Stahl

Ateliers des Charmilles S.A., Genf:

264673 (47). Eisen aus oxydischen Eisenerzen durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Kohle, wobei der entstehende

Wasserdampf durch die glühende Kohle größtenteils wieder zu Wasserstoff regeneriert wird.

H. A. Brassert & Company, New York (USA):

268590 (47). Reduktion von Metalloxyden (insbesondere Eisenoxyden) mittels eines erhitzten Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff.

Gustaf Newton Kirsebom, Riksbj (Schweden):

269570 (P 46). Entkohlung von Eisen und Eisenlegierungen mittels Magnesiumoxyd bei mindestens 1500 °C.

2. Andere Metalle

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris:

264674 (P 43). Chrom aus eisenhaltigen Chromerzen, die vorerst zwecks Befreiung vom Eisengehalt mit metallischem Chrom (Ferrochrom) behandelt werden.

Magnesium Elektron Limited, London:

267156 (P 45). Einführung von Zirkonium in Magnesium oder Magnesiumlegierungen mittels eines Gemisches von Alkali- oder Erdalkalichlorid, Zirkoniumfluorid und Alkalifluorid.

3. Metallpulverherstellung

Davide Primavesi, Lugano (Schweiz):

265590 (48). Eisenpulver aus Eisen enthaltenden Ausgangsstoffen, durch Bildung einer wässrigen Eisen-II-chloridlösung, Ausfällung des festen Eisen-II-chlorids mit gasförmiger Salzsäure, Entwässern des Salzes und Umsetzung mit überhitztem Wasserdampf zu Eisenoxyd, das zu Eisenschwamm reduziert und alsdann gemahlen wird.

265908 (P 46). Mindestens teilweise aus Kupfer bestehendes Metallpulver aus kupferhaltigen Erzen durch Oxydation der Erze und Reduktion unterhalb des Schmelzpunktes von Kupfer, so daß mindestens das Kupfer als von den nichtmetallischen Stoffen trennbares Metallpulver anfällt.

269253 (47). Metallpulver aus Metallverbindungen durch Umsetzen mit gasförmiger Salzsäure, Abdistillieren der Chloride und Reduktion mit Wasserstoff zu Metallschwamm, wobei das bei der Reduktion entstehende Gasgemisch in Wasserstoff und Salzsäure zerlegt und dem Prozeß erneut zugeführt wird.

4. Überzüge auf Metallen

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):

267402 (P 46). Elektrisch isolierender Film auf eisenhaltigen Flächen durch Erhitzen mit einem aufgebracht, wässrigen Mittel, welches eine komplexe Wolframsäure und Phosphorsäure enthält.

268862 (P 41). Aus Silicium-Eisen-Legierung bestehendes Blech wird oberflächlich oxydiert, darauf Magnesiumoxyd aufgebracht, welches bei Erhitzung einen elektrisch isolierenden Glasfilm bildet.

Aluminum Company of America, Pittsburgh (USA):

264921 (P 45). Oxydschichten auf Aluminium durch Behandeln mit einer Lösung, die ein Alkalicarbonat und Polyvinylalkohol enthält.

5. Chemische Metallreinigung und Korrosionsverhütung

Ciba Aktiengesellschaft, Basel (Schweiz):

268863 (48). Verhüten von Korrosionen auf Eisen und Eisenlegierungen, durch Behandlung mit einer Öl-in-Wasser-Emulsion, deren wässrige Phase Nitriten enthält.

270845 (48). Schützen von unedlen Metallen gegen durch wässrige Salzlösungen hervorgerufene Korrosion, durch Behandeln mit 4-n-Alkylbrenzkatechinen, in denen die n-Alkylseitenkette 16-18 C-Atome aufweist.

Shell Development Company, San Francisco (USA):

267401 (P 44). Schutz von Metallflächen gegen Korrosion, indem diese Flächen einer Nitritverbindung enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt werden.

Arthur Nagel, St. Gallen (Schweiz):

269804 (48). Entfernen von Korrosionsschichten auf Metallen mit einer wässrigen, Phosphorsäure und Weinsäure enthaltenden Lösung.

Aluminum Company of America, Pittsburgh (USA):

270053 (P 47). Glänzende Oberfläche auf Aluminium durch Eintauchen in eine Phosphorsäure und Salpetersäure enthaltende Lösung bei über 70 °C.

W. TSCHUDI

Über herzkaktive Glykoside¹

Von T. REICHSTEIN

Drogen, deren Wirksamkeit, wie man heute weiß, auf ihrem Gehalt an herzkaktiven Glykosiden beruht, waren teilweise schon lange bekannt. Vielfach wurden diese meist sehr giftigen Pflanzen zur Bereitung von Pfeilgiften² oder für kriminelle Zwecke benutzt; einige wurden auch als Arzneipflanzen verwendet. Eine der ältesten Medizinalpflanzen dieser Gruppe ist die Meerzwiebel (*Scilla maritima*)³. Dagegen ist die Verwendung von Strophanthus in der Medizin verhältnismäßig jungen Datums; Samen verschiedener Strophanthus-Arten wurden aber schon seit sehr langer Zeit in Afrika als Pfeilgifte benutzt.

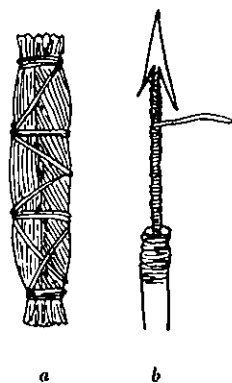


Abb. 1. a) Giftmasse in Maislischen eingewickelt und verschmirt. b) Vergiftete Pfeilspitze⁴. Das unterhalb der Spitze aufgestrichene Gift ist mit einem Streifen aus weichem Leder umwickelt.

Den wichtigsten Platz als Herzmittel nimmt *Digitalis* ein, vor allem die rot blühende (*purpurea*) und die wollhaarige Art (*lanata*). Die von diesen Pflanzen produzierten Stoffe gehören zu den besten Arzneimitteln, die wir kennen. Die Bedeutung der *Digitalis*-Arten ist relativ spät erkannt worden. Die ältesten Rezepte sollen aus dem Mittelalter stammen. Man verwendete die Droge damals zum äußerlichen Gebrauch bei schlecht heilenden Wunden.

In die moderne Medizin wurde der Rote Fingerhut von dem schottischen Arzt WILLIAM WITHERING eingeführt. In seiner berühmt gewordenen Monographie «An

Account of the Foxglove and some of its Medical uses: with practical remarks on dropsy and other diseases»⁵ gibt er genaue Anweisungen, wie die Droge zu verwenden sei; sie sind noch heute als ausgezeichnete Richtlinien anerkannt. Der Kranke wird sozusagen mit der Droge titriert, indem man wiederholt kleine Dosen gibt, bis die Wirkung eben sichtbar wird. Auf diesem Wege kann sich der Arzt von der sehr wechselnden Wirkungsstärke der empfindlichen *Digitalis*-Präparate weitgehend unabhängig machen und die Gefahr einer Überdosierung vermeiden. Das benötigt eine gute Beobachtungsgabe und einen relativ erheblichen Zeitaufwand. Solche Forderungen sind heute schwer zu erfüllen, und daher ist man zunehmend bestrebt, einheitliche Präparate mit konstanter Wirkungsstärke zu verwenden; dazu ist die genaue Kenntnis der Wirkstoffe Grundbedingung.

Chemische Forschung

Seit WITHERINGS Tätigkeit sind die Blätter des Roten Fingerhuts pharmakologisch und chemisch ausgiebig untersucht worden. Allein die Isolierung der Wirkstoffe in reiner Form hat sehr viel Mühe gekostet. 1869 beschrieb NATIVELLE⁶ erstmals einen kristallisierten Wirkstoff, «Digitaline cristallisée», das aber noch keine einheitliche Substanz war. Erst 1920 berichtete CLOETTA⁷ über seine chemischen und pharmakologischen Untersuchungen an Digitoxin, einem reinen Stoff. WINDAUS⁸ hat 1928 wichtige Beiträge zur Aufklärung des chemischen Baus des Digitoxins geliefert. Dieses Glykosid wurde aber bis ungefähr 1945 klinisch wenig verwendet. Es galt als zu giftig, und die geringe Wasserlöslichkeit war von Nachteil für die Verwendung; möglicherweise hat aber auch der ominöse Name abschreckend gewirkt; aber jedes wirksame *Digitalis*-Präparat ist von Natur aus stark toxisch. In den letzten Jahren wird Digitoxin jedoch besonders in den USA als *Digitalis*-Präparat viel verwendet. Außer Digitoxin (I) wurden von CLOETTA⁹ und anderen¹⁰ aus den Blättern von *Digitalis purpurea* noch

⁵ Birmingham 1785.

⁶ C. A. NATIVELLE, *J. Pharm. & Chim.* (4) 9, 255 (1869), 16, 430 (1872), 20, 81 (1874).

⁷ M. CLOETTA, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 88, 113 (1920); *Chem. Zbl.* 1921, I, 451.

⁸ A. WINDAUS und G. SCHWARZE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58, 1515 (1925).

⁹ M. CLOETTA, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 112, 261 (1926); *Chem. Zbl.* 1926, II, 771.

¹⁰ F. KRAFT, *Schweiz. Wschr. Chem. Pharm.* 49, 161, 173, 236 (1911); *Arch. Pharm.* 250, 118 (1912); H. KILLIANI, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 48, 334 (1915).

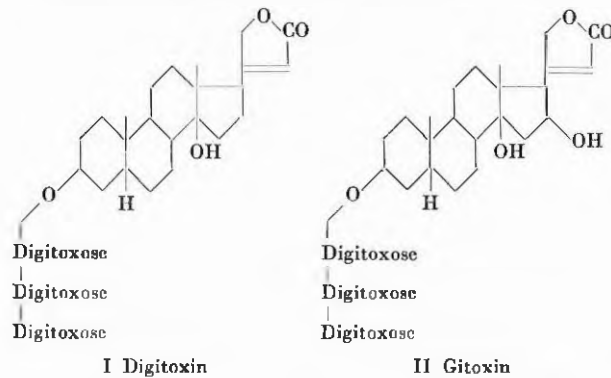
¹ Nach einem am 4. November 1950 vor der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel gehaltenen Vortrag (gekürzt). Ich danke Herrn P.-D. Dr. H. DAHN für seine Hilfe bei der Kürzung des Manuskripts.

² Vgl. L. LEWIN, *Die Pfeilgifte*, Leipzig 1923.

³ Vgl. A. STOLL, *The cardiac glycosides*, London 1937.

⁴ Aus K. BRAUN, *Akokanthera-Arten als Giftpflanzen*, *Z. angew. Botanik* 14, 511, 534 (1932).

das Gitoxin (II) und das wenig charakterisierte Gitalin isoliert, insgesamt also drei kristallisierte Glykoside. In den heute gültigen Formeln von Digitoxin (I) und Gitoxin (II) ist nur die Verknüpfungsart der Zucker noch



unsicher. Den vorläufigen Schlußstein der Isolierungsarbeiten bilden die 1935 publizierte Untersuchungen von STOLL und KREIS¹¹. Sie zeigten, daß die genannten Glykoside nicht als solche in den Digitalis-Blättern vorkommen, sondern in Form noch zuckerreicherer Derivate. Durch Fermente, die ebenfalls in den Blättern enthalten sind, werden letztere bei der Einwirkung von Wasser gespalten, wobei die kristallisierten Glykoside und Glucose entstehen. Durch Anwendung von Extraktionsmethoden, welche den fermentativen Abbau verhindern, gelang es STOLL und KREIS¹², auch die nativen Glykoside zu isolieren. Sie wurden als *Purpurea-Glykoside A* und *B* bezeichnet. Es handelt sich um leicht wasserlösliche Stoffe, die nicht kristallisieren. Daher ist die Reinigung sehr schwer, und sie sind weder als Standard-Substanzen noch zur Bereitung leicht dosierbarer, klinisch konstant wirkender Präparate besonders geeignet. Hingegen haben STOLL und KREIS¹³ bereits 1933 aus der verwandten Art *Digitalis lanata* drei Glykoside isoliert, die als Digilanide A, B und C bezeichnet wurden. Alle drei enthalten 1 Mol Essigsäure in Esterbindung, sonst sind die Digilanide A und B genau gleich gebaut wie die Purpurea-Glykoside A und B; auch die pharmakologische Wirkung ist nahezu gleich. Der Hauptvorteil der Digilanide ist aber, daß sie kristallisieren und sich unter Aufwendung der nötigen Mühe völlig reinigen lassen. Sie können daher in genau dosierbarer und konstanter Form angewendet werden und haben sich bekanntlich klinisch sehr gut bewährt.

Möglicherweise ist die Digitalis-Forschung damit noch nicht völlig abgeschlossen; 1948/49 haben japanische Forscher¹⁴ über ein saures Glykosid aus Digitalis-Blättern berichtet, das sich von Gitoxigenin ableitet und auch pharmakologisch besondere Eigenschaften zeigen soll.

¹¹ A. STOLL und W. KREIS, *Helv. Chim. Acta* 18, 120 (1935).

¹² A. STOLL und W. KREIS, *Helv. Chim. Acta* 18, 120 (1935).

¹³ A. STOLL und W. KREIS, *Helv. Chim. Acta* 16, 1049 (1933).

¹⁴ K. TAMURA, Y. KOBAYASHI und K. TOKITA, *Jap. Med. J.* 1, 206 (1948), *Chem. Abstr.* 44, 1650 (1950); M. ISHIDATE und T. TAKEMOTO, *Acta Phytochim. Jap.* 15, 201, 207, 213 (1949), *Chem. Abstr.* 44, 3512 (1950).

Dieses Beispiel soll ein Bild von dem Arbeitsaufwand vermitteln, der für die Isolierungsarbeiten in dieser Stoffgruppe oft geleistet werden muß. Ähnlich ist es bei verschiedenen Strophanthus-Arten, bei Scilla und anderen Glykosiddrogen gegangen.

Vorkommen

Stark herzwirksame Stoffe kommen vor allem in Pflanzen vor, einige, wie die Krötengifte, auch im Tierreich. Die wichtigsten Herzgifte pflanzlicher Herkunft sind, wie erwähnt, als Glykoside, d. h. als Verbindungen einer Komponente mit alkoholischer HO-Gruppe und einem oder mehreren Zuckern, erkannt worden¹⁵. In Tab. I werden einige bekannte Glykosiddrogen mit den wichtigsten daraus isolierten wirksamen Stoffen aufgeführt.

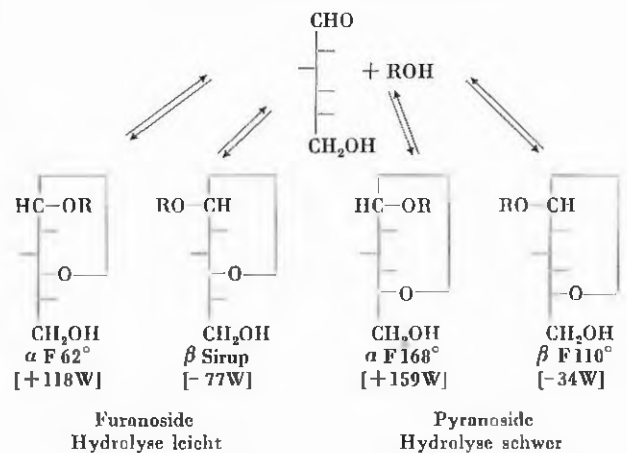
Tab. I. Wirksame Glykosiddrogen

<i>Digitalis purpurea</i>	Purpureaglykosid A, B, Gi-
<i>Digitalis lanata</i>	Digilanid A, B, C [talin
<i>Scilla maritima</i>	Scillaren A, B (amorph)
<i>Strophanthus gratus</i>	Ouabain
<i>Strophanthus kombé</i>	k-Strophanthosid
<i>Convallaria maialis</i>	Convallatoxin usw.
<i>Adonis vernalis</i>	Cymarin, Adonitoxin
<i>Helleborus niger</i>	Hellebrin

Die Glykosidbindung

Bekanntlich kann ein Zucker mit einem Alkohol im allgemeinen vier verschiedene Glykoside¹⁶ bilden, die man als α - oder β -Furanosid bzw. α - oder β -Pyranosid bezeichnet.

Die vier wichtigsten Glykosidformen



Die Umsetzung des Zuckers mit dem Alkohol (ROH) sowie die umgekehrte Reaktion, die Spaltung, wird durch Säure katalysiert. Es ist eine reversible Reaktion, und die zwei Glykosidtypen haben sehr verschiedene Stabilität. Die Furanoside bilden sich sehr rasch und sind sehr leicht wieder spaltbar. Die Pyranoside normaler Zucker bilden sich langsam und sind auch nur relativ schwer wie-

¹⁵ Es sind auch digitalisartig wirkende Alkaloide bekannt, wie die Erythrophleumalkaloide, die hier nicht besprochen werden.

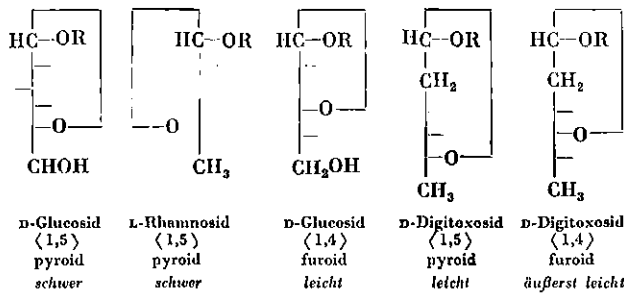
¹⁶ Glucoside sind Derivate der Glucose, Glykoside solche beliebiger Zucker.

der spaltbar. – Die Spaltung kann in vielen Fällen auch durch Fermente bewirkt werden. Diese fermentativen Spaltungen sind aber sehr konfigurationspezifisch, d. h. von den analogen Derivaten verschiedener Zucker werden oft nur ganz wenige durch ein Enzym angegriffen. Auch greift ein Enzym meistens entweder nur die α - oder nur die β -Form an.

2-Desoxyzucker

Besondere Eigenschaften zeigen die Glykoside der 2-Desoxyzucker, wie sie gerade in herzkactiven Glykosiden häufig vorkommen¹⁷, z. B. Digitoxose in den Digitalis-Glykosiden I und II. Hier bilden sich auch die Pyranoside sehr leicht und werden von Säuren auch

**Spaltbarkeit mit verdünnter Säure
(0,1-n bei 60°)**



wieder sehr leicht gespalten¹⁸. Bis vor kurzem ließen sich überhaupt nur solche digitaloiden Glykoside mit Säure ohne weitere Zersetzungen in die Komponenten zerlegen, die sich von 2-Desoxyzuckern ableiten, weil bei den anderen so drastische Bedingungen nötig sind, daß die steroide Komponente dabei zerstört wurde. – Dies ist für die Konstitutionsaufklärung von Glykosiden von fundamentaler Wichtigkeit; denn einer der ersten Schritte, die man bei der Konstitutionsaufklärung ausführt, ist die Spaltung in Zucker und alkoholische Komponente.

Die glykosidische Bindung zwischen Zuckern und Alkoholen, wie sie hier vorliegt, ist gegen Alkali recht beständig. Dagegen werden gewisse Phenolglykoside¹⁹ (z. B. viele Anthrachinonglykoside, wie sie in Abführdrogen vorkommen) von Alkali sehr leicht in Phenol und Anhydrozucker gespalten. Wenn auch die herzkactiven Glykoside von Alkali sehr leicht zerstört werden, so liegt dies daran, daß sie andere alkaliempfindliche Stellen im Molekül enthalten.

Prinzip der Strukturaufklärung

Wenn man sich über die Chemie eines Glykosids orientieren will, so sind im allgemeinen drei Dinge abzuklären:

- Bau des Zuckers, .
- Bau des Aglykons, d. h. der zuckerfreien Komponente, Verknüpfungsart der beiden.

¹⁷ Sonst kommt in der Natur noch die 2-Desoxy-D-ribose vor, und zwar in Nucleinsäuren.

¹⁸ Vgl. z. B. R. E. DERIAZ, W. G. OVEREND, M. STACEY und L. F. WIGGINS, J. Chem. Soc. 1949, 2836.

¹⁹ Vgl. E. M. MONTGOMERY, N. K. RICHTMYER und C. S. HUDSON, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1848 (1943).

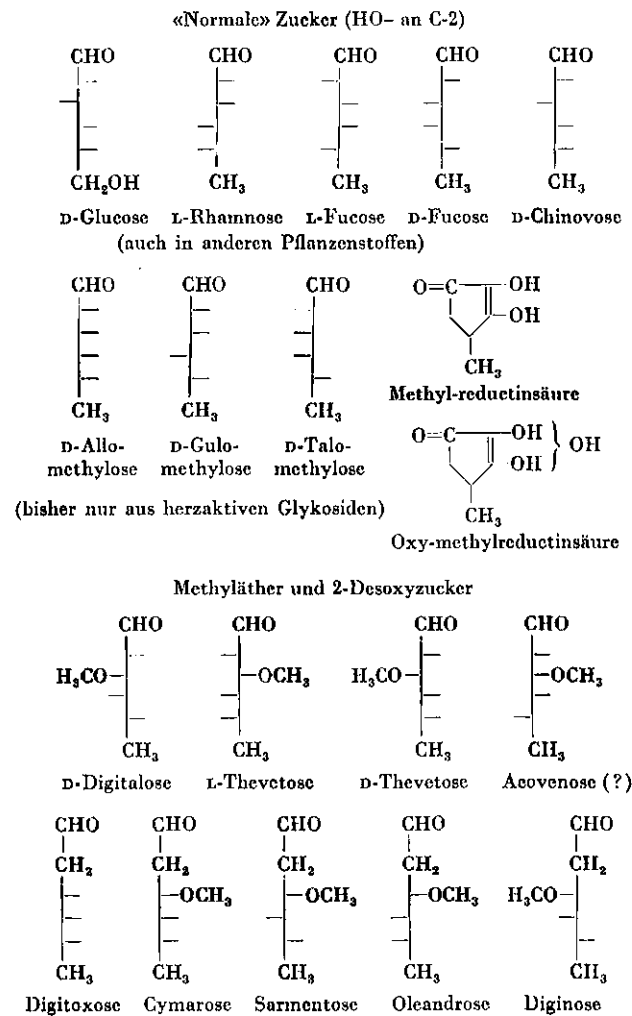
Zur Abklärung der ersten beiden Punkte wird gewöhnlich versucht, das Glykosid zu spalten und dann jeden Teil für sich zu untersuchen.

Es mag noch erwähnt werden, daß viele Glykoside wie das erwähnte Digitoxin mehr als einen Zucker enthalten. Dies kommt meistens so zustande, daß der glykosidisch gebundene Zucker selbst als alkoholische Komponente wirkt und an einer seiner HO-Gruppen mit einem zweiten Zucker glykosidisch verknüpft ist. Die nativen Digitalis-Glykoside enthalten sogar vier Zucker nach diesem Prinzip kettenartig aneinander verknüpft.

Die Zucker

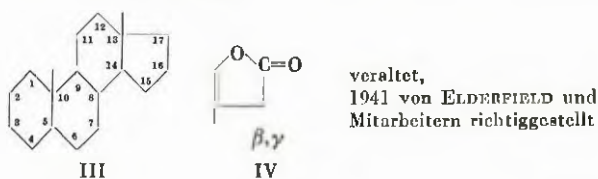
Während man im Tierreich hauptsächlich D-Glucose antrifft und anderen Zuckern, wie D-Galaktose, D-Ribose und 2-Desoxy-D-ribose, selten und nur in besonderen Zellbestandteilen begegnet, enthalten Pflanzen häufig auch D-Fruktose, D-Galctose, D-Mannose, L-Rhamnose, L-Fucose, D-Xylose usw. Die herzkactiven Glykoside zeichnen sich hierin durch besondere Vielfalt aus und enthalten oft Zucker, die sonst in der Natur noch nie angetroffen wurden (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Zuckerkomponenten herzkactiver Glykoside

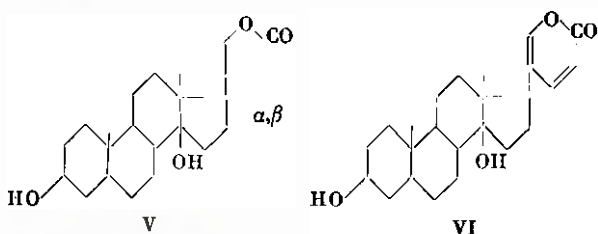


Die Aglykone

Die Aglykone oder Genine der wichtigsten pflanzlichen und tierischen Herzgifte sind vor allem durch die Arbeiten von WINDAUS und seinen Schülern, dann von JACOBS, WIELAND, STOLL, TSCHESCHKE, ELDERFIELD und anderen als Steroide erkannt worden (Numerierung des Steroidgerüsts: Formel III).



veraltet,
1941 von ELDERFIELD und
Mitarbeitern richtiggestellt



Digitoxigenin $C_{23}H_{34}O_4$
Digitalis-Strophanthus-Typ

Bufalin $C_{24}H_{34}O_4$
Scilla-Bufo-Typ

Sie enthalten somit das für die Sterine und Gallensäuren typische Vierringsystem, als besondere Merkmale aber einen ungesättigten Lactonring sowie eine HO-Gruppe in 14-Stellung. Je nach Art des Lactonringes können wir zwei Typen unterscheiden, nämlich den Digitalis-Strophanthus-Typ V mit einfach ungesättigtem Lacton-Fünfring (enthält total 23 C-Atome) und den Scilla-Bufo-Typ VI mit doppelt ungesättigtem Lacton-Sechsring (enthält total 24 C-Atome).

In der älteren Literatur findet man für den Digitalis-Strophanthus-Typ noch den β,γ -ungesättigten Lactonring IV. Die richtige Formulierung V ist 1941 von ELDERFIELD und Mitarbeitern²⁰ sowie von RUZICKA und Mitarbeitern²¹ durch Vergleich mit synthetischen Modellsubstanzen und besonders auf Grund des UV-Absorptionsspektrums aufgestellt worden. – Die Formulierung des Scilla-Bufo-Typs mit doppelt ungesättigtem Lacton-Sechsring VI ist zuerst von STOLL und Mitarbeitern²² für die Scilla-Glykoside in der heute anerkannten Form vorgeschlagen worden. Eines der bequemsten und sichersten Hilfsmittel, um rasch zwischen den zwei Typen zu unterscheiden, ist das UV-Absorptionsspektrum (Abb. 2).

Die Verbindungen des Digitalis-Strophanthus-Typs (V) zeigen ein Absorptionsmaximum bei ca. 217 $m\mu$ ($\log \epsilon$ ca. 4,24), diejenigen des Scilla-Bufo-Typs (VI) bei ca. 300 $m\mu$ ($\log \epsilon$ ca. 3,73), sofern sie keine anderen stark absorbierenden Gruppen besitzen.

²⁰ W. D. PAIST, E. K. BLOUT, F. C. UHLE und R. C. ELDERFIELD, J. Org. Chem. 6, 273 (1941).

²¹ L. RUZICKA, PL. A. PLATTNER und A. FÜRST, Helv. Chim. Acta 24, 716 (1941).

²² A. STOLL, A. HOFFMANN und A. HELFENSTEIN, Helv. Chim. Acta 18, 644 (1935).

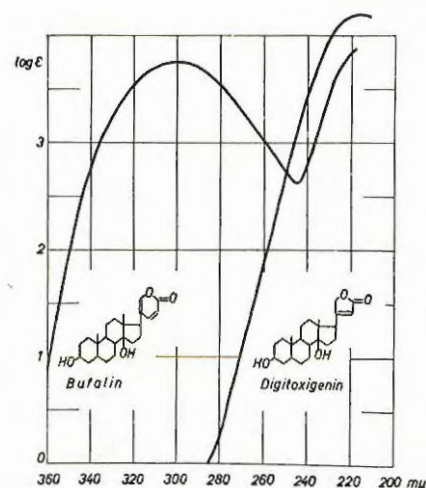
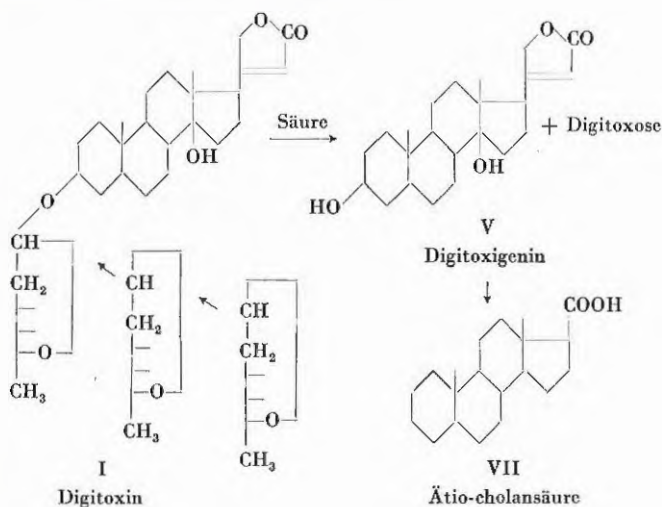


Abb. 2. Absorptionsspektren von Digitoxigenin (V) und Bufalin (VI)

Konstitutionsaufklärung

Die wichtigsten Grundlagen der Konstitutionsaufklärung mögen wieder am Beispiel des Digitoxins (I) erklärt werden.



Es handelt sich um ein Derivat eines 2-Desoxyzuckers, so daß die Spaltung mit Säure bereits unter sehr milden Bedingungen vor sich geht. Sie gibt kristallisierte Digitoxose²³ und das kristallisierte intakte Digitoxigenin V. Der Bau der Digitoxose wurde von MICHEEL²⁴ definitiv aufgeklärt und durch Synthese²⁵ bestätigt.

Der Bau des Digitoxigenins wurde nur sehr mühsam erschlossen. Den endgültigen Beweis für die Steroidnatur erbrachten JACOBS und ELDERFIELD²⁶ (1934) durch einen recht beschwerlichen Abbau, der zur Ätiocholansäure VII führte, ein Stoff, der aus Gallensäuren und anderen Steroiden erhältlich ist und dessen Konstitution gesichert war. Von den beiden fehlenden Hydroxylgruppen war die eine sekundär (acetylierbar, zu Keto-gruppe dehydrierbar) aus Analogiegründen in 3-Stellung

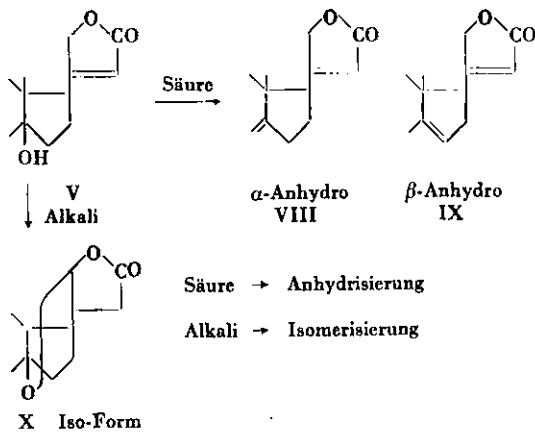
²³ H. KILIANI, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2116 (1892).

²⁴ F. MICHEEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 347 (1930).

²⁵ B. ISRLIN und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 27, 1203 (1944).

²⁶ W. A. JACOBS und R. C. ELDERFIELD, Science 80, 434, 533 (1934).

placiert. Die zweite war tertiär, ließ sich weder acetylieren noch oxydieren, aber durch Säure leicht als Wasser abspalten, wobei zwei isomere Anhydro-digitoxigenine VIII und IX entstanden.

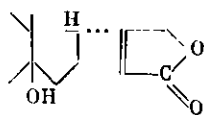
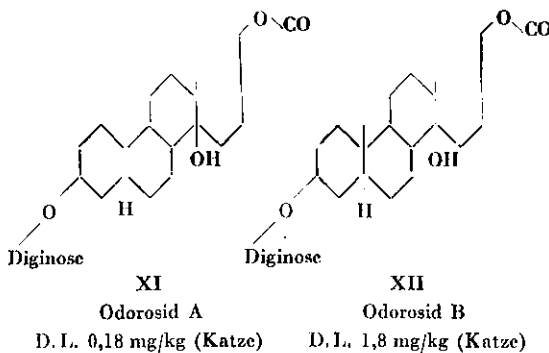


Eine durch Alkali leicht hervorgerufene Isomerisierung zu X, die für diese Gruppe typisch ist, zeigt, daß die letzte HO-Gruppe sich in der Nähe des Lactonringes befinden muß; daher wurde C-14 angenommen. Diese Formel konnte in der Folge völlig bestätigt und in den Details noch präzisiert werden²⁷.

Feinstruktur und räumlicher Bau

Kürzlich wurden von RANGASWAMI²⁸ aus *Nerium odorum* (einer in Indien und China wachsenden Oleander-Art) u. a. die Odoroside A und B isoliert. Durch Abbau konnte eindeutig gezeigt werden²⁹, daß sie sich ausschließlich durch Raumisomerie an C-5 unterscheiden

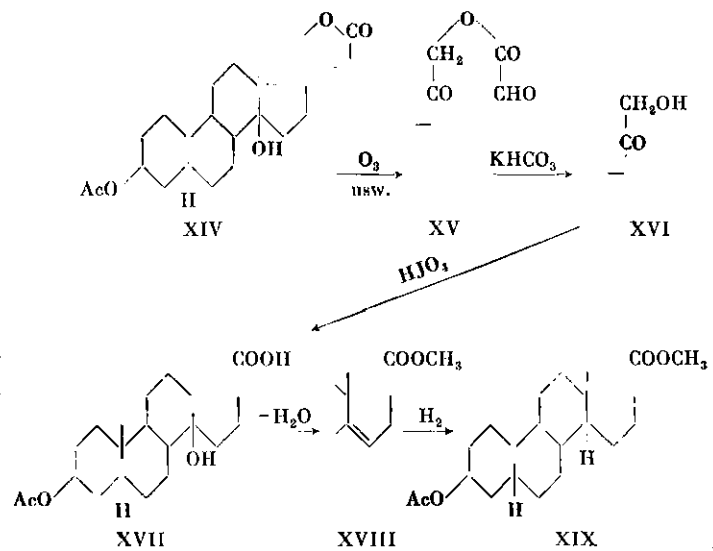
Biologische Wirksamkeit und räumlicher Bau



«Allo»-Glykoside (unwirksam)

(XI bzw. XII). Dieser geringe Unterschied bewirkt, daß Odorosid A an der Katze etwa 8–10mal stärker wirksam ist als Odorosid B. (Ein Glykosid, das wahrscheinlich dasselbe Aglykon besitzt wie Odorosid B, ist Uzarin³⁰; dieses zeigt ebenfalls nur schwache Herzwirksamkeit.) Noch krasser ist der Unterschied bei Raumisomerie an C-17. Es war schon lange bekannt, daß in gewissen Strophanthus-Samen Enzyme vorkommen, welche die herzaktiven Glykoside in die biologisch völlig unwirksamen «Allo-Formen» XIII umwandeln. Es wurde vermutet, daß es sich dabei um Raumisomere handelt. Am Beispiel des Allo-periplocymarins³¹ konnte bewiesen werden³², daß tatsächlich nur Isomerisierung an C-17 stattfindet. Dieser Unterschied bewirkt, daß die Alloglykoside überhaupt keine merkliche Herzwirksamkeit besitzen.

Für die Abklärung der Feinstruktur haben wir manchmal eine Reaktion benützt, die zuerst ausgearbeitet wurde, um digitaloide Aglykone in stereotype Hormone überzuführen (siehe unten).



Digitoxigenin-acetat XIV wird zunächst mit Ozon (bei – 80°) behandelt und das Ozonid reaktiv gespalten³³, wobei unter Aufspaltung des Lactonringes ein Glyoxylsäure-ester XV entsteht, der sich bereits mit KHCO₃ in der Kälte zum Ketol XVI verseifen läßt. Dieses gibt mit HJO₄ die Ätiosäure XVII. Diese Reaktionen verlaufen mit sehr guten Ausbeuten und unter so milden Bedingungen, daß jede Isomerisierung vermieden werden kann. Die Ätiosäure XVII ließ sich nach H₂O-Abspaltung und Hydrierung in 3β-Acetoxy-ätiocholan-säure-methylester XIX überführen, wodurch die Stellung und Konfiguration der sekundären HO-Gruppe eindeutig

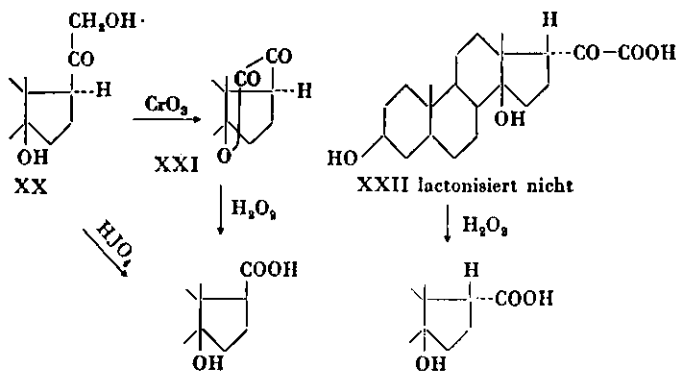
²⁷ K. MEYER und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 30, 1508 (1947).
²⁸ S. RANGASWAMI und T. REICHSTEIN, Pharm. Acta Helv. 24, 159 (1949).
²⁹ S. RANGASWAMI und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 32, 939 (1949).

³⁰ R. TSCHESCHE und K. BOHLE, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2252 (1935); vgl. auch R. TSCHESCHE, Z. physiol. Chem. 229, 219 (1934); Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 7 (1935).
³¹ Allo-digitoxigenin ist nicht bekannt.
³² P. SPEISER und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 30, 2143 (1947), 31, 622 (1948).
³³ K. MEYER und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 30, 1508 (1947).

festgelegt wurde; ebenso ist dadurch die Konfiguration an C-5 sowie an C-17 gesichert.

Mit Hilfe der als Zwischenprodukte auftretenden Ketole (XXI) war es aber auch relativ leicht möglich, eindeutig zu zeigen, daß die HO-Gruppe an C-14 und die Seitenkette an C-17 sich auf derselben Seite des Ringsystems befinden.

Beweis für 14-Iso- (14 β -) Konfiguration



Während eine Ketolgruppe ($-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$) durch CrO_3 sonst sehr leicht und quantitativ unter CO_2 -Verlust zur Carboxylgruppe oxydiert wird, erhielt man aus dem Ketol XX (XXI) ohne C-Verlust ein Ketolacton XXI. Eine solche Reaktion ist nur möglich, wenn sich die HO-Gruppe an C-14 und die Ketolseitenkette auf der gleichen Seite des Ringsystems befinden. – Das Ketolacton wird durch Alkali hydrolysiert, wobei gleichzeitig eine Isomerisierung an C-17 stattfindet. Die Ketosäure XXII lactonisiert nicht mehr. Es ergibt sich daraus, daß die Ringe C und D cis-Verknüpfung aufweisen. In diesem Punkt unterscheiden sich die herzwirksamen Aglykone prinzipiell von allen anderen bekannten natürlichen Steroiden. Wieweit dies für die Wirksamkeit wichtig ist, weiß man noch nicht genau, da Glykoside mit der umgekehrten 14 α -Oxy-Konfiguration bisher noch nicht bekannt sind.

Einfluß der Zucker auf die biologische Wirksamkeit eines herzaktiven Glykosids

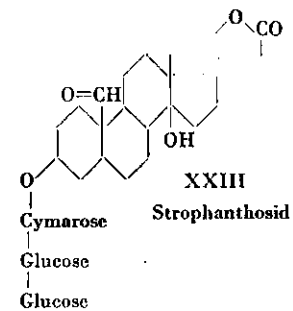
Ganz grob kann man folgendes sagen: Wenn nur ein Zucker anwesend ist, so ist die Wirksamkeit in erster Linie vom Aglykonanteil abhängig (vgl. Tab. 3).

Die verschiedenen Monoglykoside des Strophanthidins unterscheiden sich nur relativ wenig voneinander, auch wenn die Unterschiede nicht zu vernachlässigen sind. Ähnliches gilt von den Monoglykosiden des Digitoxigenins und anderer Aglykone.

Einen etwas größeren Einfluß hat meistens die Zahl der vorhandenen Zucker, und zwar in dem Sinn, daß bei steigender Zuckerzahl die Wirksamkeit meist merklich erniedrigt wird, mehr als dem steigenden Molekulargewicht entspricht.

Tab. 3. Monoglykoside: Gleiches Aglykon, verschiedene Zucker

	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg Katze <i>in vitro</i> ³⁴
Digitoxigeninderivate	
β -D-Glucosid (künstlich) . . .	0,1247 \pm 0,0119
Odosid A (D-Diginose) . . .	0,1859
Neriifolin (L-Thevetose) . . .	0,1961 \pm 0,0102
Somalin (D-Cymarose) . . .	0,2887 \pm 0,0171
Strophanthidinderivate	
Convallatoxin (L-Rhamnose) . . .	0,0790 \pm 0,0031
β -D-Glucosid	0,0913 \pm 0,0025
Cymarin (D-Cymarose) . . .	0,1101 \pm 0,0037



Strophanthosid XXIII, das Triglykosid aus *Strophanthus kombé*³⁵ läßt sich enzymatisch abbauen, wobei stufenweise das Diglykosid K-Strophanthin- β ³⁶ und das Monoglykosid Cymarin³⁷ erhalten wurden. Ähnlich kann man Thevetin und andere Polyglykoside abbauen. Aus Tab. 4 ist der Einfluß der Zuckerzahl auf die biologische Wirksamkeit bei gleichem Aglykon ersichtlich.

Tab. 4. Steigender Zuckergehalt am gleichen Aglykon

	Zucker	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg Katze <i>in vitro</i> ³⁸
Digitoxigenin	0	0,4591 \pm 0,0363
Neriifolin	1	0,1961 \pm 0,0102
Thevetosid	2	1,004 \pm 0,1114
Thevetin	3	0,889 \pm 0,0316
Strophanthidin	0	0,3250 \pm 0,0232
Cymarin	1	0,1101 \pm 0,0037
K-Strophanthin- β	2	0,1282 \pm 0,0031
Strophanthosid	3	0,1865 \pm 0,0111
Ouabagenin	0	0,2389 \pm 0,0234
Ouabain	1	0,1160 \pm 0,0027

³⁴ Messungen von Dr. K. K. CHEN, Indianapolis.

³⁵ A. STOLL, J. RENZ und W. KREIS, *Helv. Chim. Acta* 20, 1484 (1937).

³⁶ W. A. JACOBS, *J. Biol. Chem.* 57, 569 (1923); W. A. JACOBS und A. HOFFMANN, *J. Biol. Chem.* 67, 609 (1926).

³⁷ W. A. JACOBS und A. HOFFMANN, *J. Biol. Chem.* 69, 153 (1926); A. WINDAUS und L. HERMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 48, 979 (1915).

³⁸ Messungen von Dr. K. K. CHEN, Indianapolis.

Die Wirksamkeit des Aglykons wird durch Eintritt des ersten Zuckers meistens stark erhöht³⁹, weitere Zucker schwächen die Wirkung im allgemeinen. Dies ist nur eine grobe Regel, und es kommt noch stark auf Einzelheiten an.

Für die praktische Anwendung in der Medizin kommt es aber nicht nur darauf an, ein möglichst stark wirksames Präparat zu haben, da man bei einem schwächeren, wenn nötig, einfach die Dosis erhöhen kann. Die Polyglykoside haben viele Vorteile, u. a. auch denjenigen der besseren Wasserlöslichkeit. Über den wirklichen Wert entscheidet erst die ausgedehnte klinische Prüfung. Das bedingt Beobachtungen und Erfahrungen über sehr lange Zeit. Heute sind relativ wenig Glykoside in praktischem Gebrauch, sie erfüllen den Zweck, und es liegt anscheinend keine besondere Notwendigkeit vor, nach anderen zu suchen. Trotzdem besteht die Möglichkeit, daß einer der heute bekannten Naturstoffe oder ein neu gefundener, dessen Wirkung bisher nur im Tierexperiment oder bei gelegentlichen Vergiftungen am Menschen beobachtet wurde, sich einmal als besonders wertvolles Heilmittel entpuppen wird.

Überführung digitaloider Glykoside in steroide Hormone⁴⁰

Es gibt verschiedene, gut brauchbare Verfahren, um den Lactonring der Aglykone zu kürzeren Seitenketten abzubauen; durch weitere Operationen (Entfernung der 14-ständigen HO-Gruppe, Einführung von Doppelbindung usw.) kann man zu Hormonen der Steroidgruppe gelangen. Für die Herstellung der meisten dieser Hormone verfügt man jedoch über leichter zugängliche und billigere Ausgangsmaterialien, z. B. Cholesterin. Eine Ausnahme machen hierin nur die Hormone der Nebennierenrinde; von den sechs wirksamen Substanzen, die man aus diesem Organ isoliert hat, weisen vier Sauerstoff (Hydroxyl- oder Ketogruppe) am C-11 des Steringerüsts auf. Da eine Isolierung aus Nebennieren für praktische Zwecke ausgeschlossen ist, muß man nach anderen Ausgangsmaterialien suchen. Das Problem wurde besonders aktuell, als es sich zeigte, daß eines dieser Hormone, das Cortison XXIV, bei Gelenkrheumatismus dramatische Heilerfolge herbeiführt⁴¹. Bisher wird Cortison auf äußerst umständlichem Weg (etwa 40 Stufen) aus Desoxycholsäure hergestellt; diese trägt den Sauerstoff in 12- statt in 11-Stellung. Außer den genannten Hormonen kennt man bisher nur zwei Naturstoffe, die Sauerstoff in 11-Stellung tragen; es sind dies Gamabufotalin⁴² XXV und Sarmentogenin^{43,44} XXVI.

³⁹ Auch der Wirkungscharakter ist anders als der der Glykoside; besonders die Haltfestigkeit ist viel geringer.

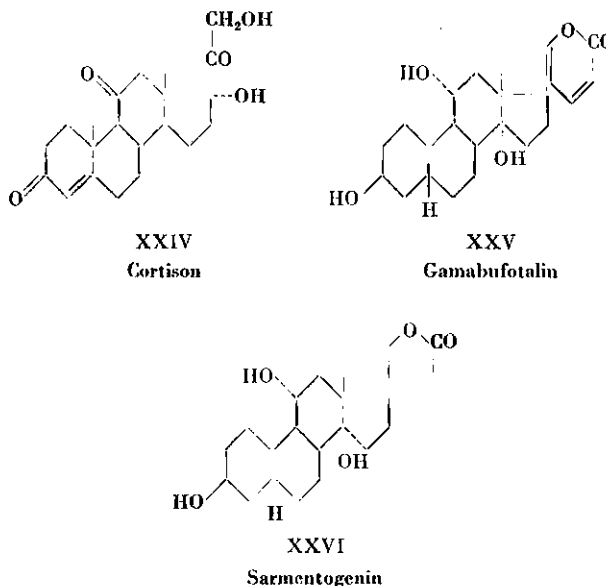
⁴⁰ Über diesen Abschnitt wurde bereits ausführlich berichtet: T. REICHSTEIN, *Chimia* 4, 21, 47 (1950), vgl. besonders S. 49.

⁴¹ P. S. HENCH, E. C. KENDALL, C. H. SLOCUMB und H. F. POLLEY, *Proc. Staff Meetings Mayo Clinic* 24, 181 (1949); 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 K. MEYER, *Helv. Chim. Acta* 32, 1599 (1949).

⁴³ W. A. JACOBS und M. HEIDELBERGER, *J. Biol. Chem.* 81, 765 (1929).

⁴⁴ A. KATZ, *Helv. Chim. Acta* 31, 993 (1948).



Das erstere findet sich im Sekret japanischer und chinesischer Kröten und ist daher zu schwer zugänglich. Das letztere kommt in Samen von *Strophanthus*-Arten vor. Man kennt bisher nur eine brauchbare *Strophanthus*-Art, die früher gelegentlich als Verfälschung anderer Arten auftauchte und die für *Strophanthus sarmentosus* gehalten wurde. Authentische Muster von *Str. sarmentosus* enthielten jedoch kaum Spuren von Sarmentogenin. Um die unbekannt richtige Art zu finden, mußten wir versuchen, uns botanisch kontrollierte Muster möglichst vieler afrikanischer und asiatischer *Strophanthus*-Arten zu beschaffen.

Bis jetzt haben wir von 18 *Strophanthus*-Arten Proben erhalten und untersucht, davon jedoch 5 wegen Materialmangels erst unzureichend. Von 8 weiteren Arten wurden die Samen, die in teilweise ungenügender Menge erhalten wurden, noch nicht untersucht. Von den in der Literatur beschriebenen afrikanischen Arten fehlen uns nur noch 10, so daß eine gewisse Aussicht besteht, das gestellte Pensum in absehbarer Zeit noch zu erledigen. Dann sollen die asiatischen *Strophanthus*-Arten auch noch untersucht werden.

Über die bisherigen Befunde kann ich mich, was Sarmentogenin XXVI betrifft, kurz fassen. In einigen der untersuchten Arten kommt es vor, aber entweder mit anderen Glykosiden gemischt, von denen es schwer zu trennen ist, oder in unzureichenden Mengen. — Wie es mit den uns noch fehlenden Sorten steht, kann natürlich noch nicht gesagt werden. Wir hoffen immer noch, Proben davon zu erhalten. Es ist aber kaum wahrscheinlich, daß eine davon als Quelle für Sarmentogenin in Frage kommen wird. Es sind teilweise sehr seltene Arten, und von einigen hat noch niemand eine reife Frucht gesehen.

Die Sarmentogenin produzierende *Strophanthus*-Art, deren Samen als Verfälschung benutzt wurden, kann keine solche Rarität sein. Wir sind jetzt nahezu

sicher, daß es sich um eine lokale Varietät handelt, die in der Literatur vielleicht zu Unrecht nicht als selbständige Art anerkannt ist. Wir hoffen aber, daß es sehr bald gelingen wird, sie zu kultivieren. Welchen Namen sie erhält, müssen dann die Botaniker entscheiden. Ob sie praktisch das hält, was wir wünschten, muß auch die Zukunft lehren. – Jedenfalls hat uns diese immer

noch etwas rätselhafte Pflanze dazu angeregt, ein äußerst interessantes pflanzenchemisches Gebiet in Angriff zu nehmen, das intensiv weiterbearbeitet werden soll und uns noch viele Jahre beschäftigen wird, auch wenn der ursprüngliche praktische Zweck vorher erfüllt sein wird. Jede genügend intensive Untersuchung von Naturstoffen führt zu Überraschungen.

Chronique Chronik Cronaca

Jubilare. Prof. Dr. W. R. HESS, der Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Zürich, feierte am 17. März seinen 70. Geburtstag. Im Oktober des Jahres 1949 wurde der Zürcher Gelehrte mit dem Nobelpreis für Physiologie und Medizin ausgezeichnet; damit fand eine über Jahrzehnte geführte großartige Forschungsarbeit ihre Krönung. Prof. W. R. HESS ist Ehrendoktor der Universitäten Bern und Genf und Träger des MARCEL-BENOIST-Preises.

Dr. P. URECH, bekannt namentlich durch seine Arbeiten auf dem Gebiet der kolorimetrischen Analyse des Aluminiums, feierte am 15. Februar das 25jährige Dienstjubiläum bei der Aluminium-Industrie-AG.

Habilitation. Als Privatdozent hat sich habilitiert an der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH Dr. WILLFRIED EPPRECHT, von Zürich, für «Kristallstrukturlehre, Kristallstrukturbestimmung».

JOHANNES HESS †. Am 3. Februar starb in München JOHANNES HESS im Alter von 73 Jahren. Seine Erfolge im Einsatz hydroelektrischer Energie zu chemischen Zwecken geben ihm internationale Bedeutung. Er ist der Erbauer des großen WACKER-Werkes für Acetylenchemie in Burghausen an der Salzach und war bis 1945 Leiter der Firma Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie GmbH, in München. Die Technische Hochschule München hat ihm im Laufe seines Wirkens zu ihrem Ehrendoktor, Ehrensator und Ehrenbürger ernannt. – JOHANNES HESS war Schweizer. Seine Eltern waren in Wald (Zürich) beheimatet. Um ihn trauert auch hier ein großer Freundeskreis. Seine Leistungen genießen in der schweizerischen chemischen Industrie einen hohen Ruf. JOHANNES HESS wurde geboren in Mühlau-Kyburg (Zürich). Nach dem Studium am Technikum Winterthur kam er mit neunzehn Jahren nach Nürnberg zur Firma Schuckert, wo er bald Mitarbeiter von ALEXANDER WACKER, dem Direktor der Firma, wurde. WACKER war der Gründer und Förderer vieler Calciumcarbidwerke, darunter auch der Lonza. Damals war durch die kontinuierliche Gestaltung der Carbiderzeugung gerade ein großer Fortschritt gelungen. Zur gleichen Zeit hatte aber auch das Acetylenlicht, bisher die wichtigste Verwendung für das Carbid, der elektrischen Beleuchtung endgültig das Feld überlassen. Die junge Industrie des Acetylens kämpfte um ihren Bestand. Neue Anwendungen mußten gesucht werden. HESS stand dabei bald an einer führenden Stelle. Die Organisation der Erforschung, Erzeugung und Verwendung einer langen Reihe von Verbindungen der Acetylenchemie ist sein Werk. Die industrielle Bedeutung des Tri- und Perchloräthylens, des synthetischen Acetaldehyds und seiner Derivate Essigsäure, Essigester, Aceton, Keten, Essigsäureanhydrid, von Vinylverbindungen und Kunststoffen ist eng mit den Leistungen der von ihm betreuten «WACKER-Chemie» verknüpft. Besonders hervorzuheben ist das von MARTIN MUCDAN gefundene Essigsäureanhydridverfahren, dessen industrielle Entwicklung HESS mit Weitblick und Ausdauer durchführte. Mit diesem eleganten Verfahren wurden die alten Synthesen über umständliche und verschwenderische Stoff-

umsetzungen durch das edlere Prinzip der direkten Energiezufuhr endgültig überwunden. Viele der unter seiner Leitung verwirklichten Verfahren waren bedeutend genug, um das Interesse der chemischen Industrien der Welt zu finden. HESS hat fast sein ganzes Leben in Deutschland zugebracht, doch besuchte er die Schweiz häufig und regelmäßig. Die Heimat mit ihren Verwandten und Freunden, ihren Naturschönheiten und nicht zuletzt die vorbildliche Entwicklung der schweizerischen Wasserkraftwirtschaft zogen ihn immer wieder an.

P. HALBIG

HANS LANDOLT †. Am 21. März starb in Turgi Dr. HANS LANDOLT, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Gesellschaft für Elektrochemische Industrie Turgi. LANDOLT wurde 1869 in Zürich geboren und hat dort die Primar- und Mittelschulen besucht. Nachdem er sich an der ETH zum Ingenieur-Chemiker ausgebildet hatte, doktorierte er an der Universität Zürich zum Dr. phil. Zur weiteren praktischen Ausbildung war Dr. LANDOLT drei Jahre in Frankreich und Deutschland tätig. 1897 trat er als Direktor in die Gesellschaft für Elektrochemische Industrie Turgi ein, die er während voller 54 Jahre leitete, zuletzt als Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates. Unermüdlich arbeitete er am Ausbau des Betriebes. Parallel mit der Entwicklung der Fabrik ging auch diejenige des Elektrizitätswerkes Schiffmühle. Aus kleinen Anfängen hat der Verstorbene das Unternehmen zu großem Ansehen gebracht.

Zusammenarbeit der EAWAG und der EMPA auf dem Gebiet wasserchemischer Untersuchungen

Einem internen Bedürfnis entsprechend und damit zugleich dem allgemeinen Wunsch nachkommend, es seien zwischen staatlichen Instituten Doppelspurigkeiten zu vermeiden, ist zwischen der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) an der ETH und der Hauptabteilung B der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt (EMPA) auf dem Sektor wasserchemischer Untersuchungen folgende Arbeitsteilung vereinbart worden: Die von der Hauptabteilung B der EMPA vorgenommenen wasserchemischen Untersuchungen betreffen alle Fragen irgendwelcher Einwirkungen von Wasser auf sämtliche Bau- und Werkstoffe (also Fragen der Korrosion von Wasser aller Art, des Korrosionsschutzes usw., hierunter speziell die Frage der Betongefährlichkeit von Wasser im Tief-, Stollen- und Wasserbau, der Eignung von Wasser als Anmachwasser u. dgl.), wie sämtliche Fragen, die mit der Verwendung von Wasser als Betriebsstoff in Form von Kesselspeise- oder Kühlwasser zusammenhängen. Für alle übrigen wasserchemischen Untersuchungen dagegen ist die EAWAG zuständig. Wir bitten, bei der Erteilung von Auftragsuntersuchungen auf dem Gebiete der Wasserchemie an die EAWAG bzw. an die EMPA dieser Regelung Rechnung zu tragen und sich im Bedarfsfall von vorneherein an jene Anstalt zu wenden, in deren Tätigkeitsbereich die geplante Untersuchung gemäß der vorstehend umschriebenen Abgrenzung fällt. Gleichzeitig sei darauf hingewiesen, daß sehr wohl die Möglichkeit besteht, eine Untersuchung durch die

beiden Institute gemeinsam ausführen zu lassen, so insbesondere dann, wenn sich erst im Verlaufe der Untersuchung Fragen ergeben, welche in das Tätigkeitsgebiet der andern Anstalt als der zunächst beauftragten fallen.

U. A. CORTI

E. BRANDENBERGER

Comité international de Thermodynamique et de Cinétique électrochimiques (C.I.T.C.E.)

Am Chemischen Institut der Universität Bern findet in der Zeit vom 6. bis 10. August 1951 die dritte Tagung des C.I.T.C.E. statt (vgl. *Chimia* 4, 189, 1950). Das Programm wird folgende Punkte umfassen:

1. Bericht über die Tätigkeit des «Comité».
2. Das elektrochemische Verhalten von Metallen und Metalloiden (Atlas von Potential/pH-Kurven, Polarisationskurven, elektrische Doppelschicht).
3. Verschiedene Anwendungen (Korrosion, allgemeine und analytische Chemie usw.)
4. Bericht und Diskussion über Fragen der Nomenklatur und Definitionen in der Elektrochemie.

Nähere Auskunft erteilt Prof. Dr. K. HUDER, Chemisches Institut der Universität Bern, Freiestraße 3.

Tagung der Technikums-Chemiker

Am 1. März 1951 hielt die Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT) in Basel ihre 4. ordentliche Generalversammlung ab. In seinem Bericht wies der Präsident darauf hin, daß im vergangenen Jahr die Zusammenarbeit mit dem Schweizerischen Chemiker-Verband bedeutend intensiviert worden ist. Es dokumentiert sich das in der Wahl je eines Vorstandsmitgliedes der VCT in den Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und in die Schweizerische Chemiker-Kammer. Die ständig zunehmenden Aufgaben der VCT haben heute Ausmaße erreicht, welche eine Vergrößerung des Mitgliederbestandes dringend erscheinen lassen. Der Vorstand erhielt deshalb von der Versammlung den Auftrag, die Mitgliederwerbung auf breiter Basis aufzunehmen. Im Anschluß an die Generalversammlung wurde von der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. der preisgekrönte Film «Wirkstoffe des Lebens» vorgeführt. Der in jeder Beziehung ausgezeichnete Film fand reges Interesse und sei auch an dieser Stelle bestens verdankt.

Dritter Petroleum-Weltkongreß

Vom 28. Mai bis 6. Juni 1951 findet im Haag der dritte Petroleum-Weltkongreß statt. Neben dem Organisationskomitee im Haag haben sich in 32 Ländern nationale Komitees gebildet, deren Aufgabe es ist, die Belange der einzelnen Länder zu koordinieren. Die Zusammensetzung und die Adressen dieser Komitees werden im Programm aufgeführt. Das Komitee für die Schweiz setzt sich aus folgenden Mitgliedern zusammen: Präsident: Prof. Dr. P. SCHLÄPFER; Sekretär: Dr. H. RUF. EMPA, Leonhardstraße 27, Zürich 1. Weitere Mitglieder: P.-D. Dr. M. BRUNNER, EMPA, Zürich, Vertreter der Wissenschaft; Dr. H. J. TSCHOPP, Riehen, Vertreter der Geologen; Dr. J. BOHNENBLUST, BBC, Baden, Vertreter der Industrie; Dir. ZOLLINGER, BP, Zürich, Vertreter der Importeure; Prof. WENGER, Genf, Vertreter der Interessen der welschen Schweiz. Am Petroleum-Kongreß werden neben den vier Hauptreferaten der Herren Prof. HUGEL, Prof. BROEZE, Dr. MURPHREE und Dr. LEE in der Zeit vom 29. Mai bis 6. Juni in den in zehn Sektionen unterteilten Fachgruppen Sitzungen abgehalten. An diesen werden von den Rapporteurs kurze Resümees der aus allen Ländern eingegangenen Beiträge vorgelesen, worauf Gelegenheit zur Diskussion besteht. Dieses abgekürzte Verfahren wird dadurch ermöglicht, daß allen zu den Vorträgen einer bestimmten Fachgruppe eingeschriebenen Teilnehmern der Text der Beiträge im voraus zugestellt wird. Die Referate mit anschließender Diskussion jeder Fachgruppe werden nachher auch gedruckt und können von den Teilneh-

mern zu reduziertem Preise erworben werden. Programme und Anmeldeformulare sind beim Sekretär der Nationalkomitees erhältlich.

DECHEMA

25 Jahre im Dienste der Apparatechnik

Die chemische Technik tritt im Weltbild der modernen Industrie von Jahrzehnt zu Jahrzehnt mehr in Erscheinung. Ihre gewaltigen Fortschritte beruhen gleichermaßen auf wissenschaftlichen Einsichten und technischem Können. Es gibt kaum ein lehrreicherer Beispiel für fruchtbare Gemeinschaftsarbeit als das Zusammenwirken der Chemiker und Ingenieure auf den mannigfaltigen Gebieten der chemischen Technik, der großen Kunst der stofflichen Umwandlung.

Diese Zusammenarbeit erfolgte nicht nur innerhalb der einzelnen Betriebe, sondern sie wurde auch im weiteren Kreise der Firmen untereinander und vor allem zwischen Herstellern und Benutzern der chemischen Apparate realisiert.

Ein solches Zusammenwirken von handwerklicher Erfahrung mit technischem Geschick und neuzeitlichen wissenschaftlichen Erkenntnissen findet sich z. B. auf dem Gebiet der Zerkleinerungstechnik. Durch Einführung der gegenläufig rotierenden Schlagstiftscheiben mit höchster Relativgeschwindigkeit gelangte man bis in das Gebiet der Ultraschallfrequenzen. Die hierdurch erzielten Mahlwirkungen erschlossen neue Verfahrensmöglichkeiten infolge der außerordentlichen Kornfeinheit. Darüber hinaus hat sich ergeben, daß unter Fortfall der Siebe und unter Ausnutzung der kinetischen Energie die austretende Mahlgutströmung zu einer unmittelbar anschließenden Spiralsichtung ausgenutzt werden kann.

Von gleicher Bedeutung waren viele andere Entwicklungen, wie z. B. die stopfbüchsenlose Wellenspaltichtung, die Drehfilter, die Zentrifugen für Flüssigkeiten und Gase, die Trocknungsapparate, insbesondere die Zerstäubungstrockner, die induktive Beheizung der chemischen Großapparate usw.

Alles das hätte nicht zustande kommen können ohne den anregenden und freimütigen Austausch der Erfahrungen aller derer, die an einer Förderung solcher Entwicklung interessiert sind. Daß es insbesondere in Deutschland zu einer solchen fruchtbaren Zusammenarbeit und darüber hinaus zu einem Zusammenschluß der interessierten Kreise gekommen ist, ist das Verdienst der Deutschen Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, die unter dem Namen DECHEMA bekanntgeworden ist. Die Tatsache, daß die alten Freunde der Dechema in aller Welt ihr trotz der Wirren vor und nach dem Zweiten Weltkrieg die Treue gewahrt haben, darf als die schönste Anerkennung und als ein Beweis für ihr wahrhaft internationales Ansehen und Wirken gelten.

Die Geschichte der Dechema begann vor genau einem Vierteljahrhundert im Jahre 1926, nachdem MAX BUCHNER schon 1918 hingewiesen hatte auf die Notwendigkeit einer Zusammenarbeit zwischen den Chemikern und Ingenieuren sowie auf die Notwendigkeit einer planvollen Forschung auf allen Gebieten des chemischen Apparatewesens, mit dem Ziel, auch hier theoretische Grundlagen zu schaffen, wie sie auf anderen Gebieten, wie z. B. des Maschinenbaues, schon lange vorlagen.

Die 25jährige Wiederkehr ihres Gründungsjahres ist der Anlaß, um in kurzen Zügen die Tätigkeit der Dechema zu kennzeichnen.

Durch ihre Ausstellungstagungen für chemisches Apparatewesen (ACHEMA) tritt die Arbeit der Dechema nach außen am stärksten in Erscheinung. Die Achema findet in Abständen von zwei bis drei Jahren gewöhnlich in Frankfurt a. M. statt. Das große Interesse, welches diesen Veranstaltungen ebenso von seiten der chemischen Industrie als Verbraucher von Apparaten entgegengebracht wird wie von seiten der apparatebauenden Industrie selbst, ist bedingt durch die Zielsetzung ihrer einzigartigen Tagungen: Förderung der Entwicklung des chemischen Apparatewesens durch Einzelbesprechungen zwi-

schen Herstellern und Gebrauchern am Objekt selbst (Apparat, Maschine, Meßgerät usw.).

Diese Einzelbesprechungen sind der kürzeste Weg für den apparatebenützenden Chemiker, um Fortschritte zu erfahren, die im Apparatebau gemacht worden sind, und daraus neue Wege zur Lösung der ihm gestellten Aufgaben abzuleiten. Gleichzeitig sind sie aber auch der sicherste Weg für den Apparatehersteller, um sich zu informieren, welche neuen Aufgaben an ihn von seiten der chemischen Technik gestellt werden und welche neuen Konstruktionen er ins Auge zu fassen hat. In lapidaren Worten hat C. WASSE¹ den Sinn dieser Beziehung zwischen Apparatebenützer und Apparatehersteller auf der Achema formuliert:

«Ausstellung heißt mitteilbares Messen der Kräfte, der Konkurrenz und des Ausgleichs. Kräfte, die befruchten, nicht zuletzt durch das Suchen nach Befruchtung.»⁴

Die Einzelbesprechungen der Tagungsteilnehmer vor den ausgestellten Gegenständen werden nachhaltig ergänzt durch Vortragsreihen über den Stand der Apparatechnik, durch Vorlesungszyklen für Studierende und durch Filmvorführungen zur Demonstration neuer Verfahren.

Das Achema-Jahrbuch dient zur Vorbereitung der Tagungsteilnehmer auf die Besprechungen, die sie zu führen beabsichtigen, und wird deshalb schon lange vor Beginn der Tagung kostenlos zur Verfügung gestellt. Es ist ein ausgezeichnetes literarisches Dokument der Fortschritte im chemischen Apparatewesen und konnte deshalb immer wieder einen allseitig anerkannten Erfolg im In- und Ausland verzeichnen.

Durch etwa 14000 Hinweise auf Bezugsmöglichkeiten von Apparaten und Apparateteilen, von Geräten und von Werkstoffen für Laboratorien und chemische Betriebe erhält dieses Buch große praktische Bedeutung. Weiten Raum nehmen im Achema-Jahrbuch die Leistungsberichte von Herstellerfirmen ein; den letzteren ist hier Gelegenheit geboten, in objektiver Form, ohne das Beiwerk einer Werbung, in der nüchternen Sprache des Technikers die Chemiker und Ingenieure auf wichtige Neuentwicklungen hinzuweisen. In Verbindung mit dem Bezugsquellenverzeichnis gewinnen diese Leistungsberichte an Überzeugungskraft. Das letzte Achema-Jahrbuch hatte einen Umfang von 700 Seiten im Format DIN A5.

Dechema-Monographien geben den Inhalt der wissenschaftlich-technischen Vorträge wortgetreu wieder, die anlässlich der von der Dechema veranstalteten Tagungen gehalten werden. Die Dechema-Monographien erfreuen sich einer jahrelang anhaltenden Nachfrage und bieten eine Fülle von Anregungen aus der Praxis für die Praxis. Sie sind der Niederschlag wichtiger wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen aus den Laboratorien und den Betrieben der Industrie.

Der Dechema-Erfahrungsaustausch ist der Weg, um durch eine schriftliche Diskussion überall dort eine Zusammenarbeit zu fördern, wo sie nützlich ist, und auf diese Weise sinnlose Mehrfacharbeit zu vermeiden. Der Dechema-Erfahrungsaustausch ist eine fortwährende Erörterung wichtiger Fragen aus allen Gebieten des chemischen Apparatewesens. Da der Dechema-Erfahrungsaustausch in Form loser Blätter erscheint, deren zweckmäßige Einordnung durch eine sinnvolle Systematik mittels Kennziffern ermöglicht wird, entsteht allmählich ein stets auf dem modernsten Stand gehaltenes Handbuch des chemischen Apparatewesens. Es werden sowohl umfassende Themen, wie z. B. die Destillationstechnik oder die Wärmeaustauscher, zur Erörterung gebracht, als auch Einzelfragen gestellt und beantwortet, welche sich in Laboratorien und Betrieben täglich erneut ergeben. Der Dechema-Erfahrungsaustausch ist die Dokumentation wissenschaftlich-technischer Erfahrungen und Erkenntnisse der Laboratoriumstechnik, der Meß- und Regeltechnik, der Betriebstechnik und der Werkstofftechnik.

¹ C. WASSE, Achema-Jahrbuch 1926/27, S. 58.

Die Dechema-Werkstofftabelle stellt das am weitesten fortgeschrittene Ergebnis des Erfahrungsaustausches dar. Den Grundstein zu diesem Werk hat E. RANALD gelegt. Die Tabelle berichtet über das Verhalten und die Verwendbarkeit von 38 Werkstoffen, die in der chemischen und Verbrauchsgütertechnik zum Bau von Apparaten und Maschinen verwendet werden, gegenüber 365 angreifenden Substanzen. Die Dechema-Werkstofftabelle stellt heute eine Sammlung von tausendfacher Erfahrung dar und hat auf allen Gebieten des Apparatewesens beste Dienste geleistet.

Es würde im Rahmen dieses Aufsatzes zu weit führen, noch die vielen anderen fruchtbaren Arbeitsergebnisse der Dechema im einzelnen zu erläutern. Sie seien deshalb nur in Stichworten angedeutet: 207 Normenblätter wurden von der Dechema geschaffen. 57600 DM wurden zur Förderung der Forschung im Jahre 1950 aufgewandt. Das Organ der Dechema, die «Chemie-Ingenieur-Technik», welches früher unter dem Namen «Die chemische Fabrik» erschien, ist seit dem Jahre 1927 zu einem Wegbereiter der bodenständigen Literatur des chemischen Apparatewesens in Deutschland geworden.

Die Informationstagungen sind ein neuer Typ wissenschaftlich-technischer Kongresse, welchen die Dechema entwickelt hat. Sie unterscheiden sich von den Veranstaltungen, wie sie bisher üblich waren, dadurch, daß nicht nur die Vorträge und Diskussionen vor einem Plenum, sondern vor allem auch die Einzelbesprechungen der Tagungsteilnehmer untereinander vorbereitet und ermöglicht werden. Zum Unterschied von den «Achemas» erfolgen aber die Einzelbesprechungen auf den Informationstagungen nicht am ausgestellten Objekt, sondern anhand von Plänen, Handmustern und kleinen Modellen. Auch diese Tagungen haben sich hervorragend bewährt; denn sie ersparen den Teilnehmern viel Zeit und Reisen. In drei Tagen ist es auf einer Informationstagung möglich, weit mehr Einzelbesprechungen zu führen, als in hundert Tagen durch Einzelreisen zu erledigen sind. Auch die diesjährige, vom 27. bis 30. Mai in Frankfurt a. M. stattfindende Informationstagung, die gemeinsam mit der Jahrestagung des Fachausschusses für Verfahrenstechnik des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet wird, verspricht nach der Zahl der vielen bereits vorliegenden Anmeldungen ein voller Erfolg zu werden. Das Programm erscheint Mitte Mai; es wird sowohl die zahlreichen Vorträge als auch die anwesenden Apparatefirmen nennen, die ihre besten Fachleute zu der Tagung entsenden.

Seit ihrem Bestehen hat die Dechema auf internationaler Basis gearbeitet und hat an diesem Grundsatz stets festgehalten. Es wäre für sie die schönste Jubiläumsgabe, wenn die ausländischen Fachkollegen an der zum 25jährigen Bestehen der Dechema veranstalteten Informationstagung in noch stärkerem Maße teilnehmen würden, als das schon in früheren Jahren der Fall war.

H. BRETSCHNEIDER, Frankfurt a. M., und
K. FISCHBECK, Heidelberg

Einladungen durch die Geschäftsstelle der DECHEMA,
Frankfurt a. M., Dechema-Haus, Rheingau-Allee 25

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Pfammatter Theodor, stud. chem., Eischoll VS
Rothfuß Ruth, cand. chem., Limmattalstr. 50, Zürich
Schärer Hans, dipl. Chem., Gagliardiweg 1, Zürich
Schumacher E., stud. chem., Flugzeugwerke, Emmen
von Tavel P., Dr., Theodor-Kocher-Institut, Freiestr. 1, Bern
Weil Sylvain, Dr., Brühlstr. 24, Biel

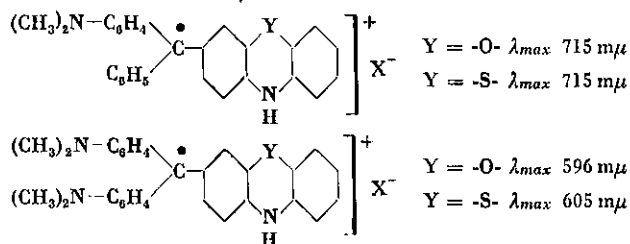
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Bern, 25. Februar 1951

R. WIZINGER und S. CHATTERJEE (Basel), *Beitrag zum Verteilungssatz der Auxochrome*

Bei der Kondensation von MICHLERSchem Keton mit Diphenylamin wird ein violetter, mit Thiodiphenylamin ein blauer Triphenylmethanfarbstoff erhalten. Der Einfluß des ringschließenden -S-Atoms auf die subjektive Farbe ist also ziemlich gering. Daher hat dieser seit 1885 bekannte Farbstoff keinerlei wissenschaftliches Interesse gefunden. Um so überraschender war nun die Beobachtung¹, daß bereits das auxochromfreie Benzophenon mit Thiodiphenylamin ein intensiv grünes Farbsalz gibt, während das Kondensationsprodukt mit Diphenylamin nur rot ist. Zur Abklärung der optischen Wirkung der zur -NH-Gruppe o-ständigen -S-Brücke wurden nun die Farbsalze aus Benzophenon, Methoxybenzophenon, Dianisylketon, Dimethylaminobenzophenon, MICHLERSchem Keton, Cumarin und Flavon einerseits, sowie Diphenylamin bzw. Methylthiodiphenylamin, Phenoxazin und Thiodiphenylamin andererseits in reiner Form dargestellt. Es ergab sich, daß - mit Ausnahme der Farbstoffe aus MICHLERSchem Keton - die Farbsalze aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin gegenüber denjenigen aus Diphenylamin bei ganz erheblich längeren Wellen absorbieren. Der bathochrome Effekt kann den außerordentlichen Betrag von 160 m μ erreichen! Die Farbstoffe besitzen sämtlich eine sehr breite Absorptionsbande, die bis ins Infrarot reicht; die Maxima liegen vielfach bei ca. 700 m μ . Dagegen haben alle drei Farbstoffe aus MICHLERSchem Keton ein Maximum bei nur 600 m μ ! Beim Übergang von den Farbstoffen mit einer Dimethylaminogruppe zu denjenigen mit zwei Dimethylaminogruppen tritt demnach ein hypsochromer Effekt von rund 110 m μ ein:



Dieser an Lösungen rund gleicher Intensität festgestellte Widerspruch findet seine Aufklärung bei der Berechnung der Molekularextinktion: Auch die Farbstoffe aus MICHLERSchem Keton und Phenoxazin bzw. Diphenylamin besitzen die breite, bis über 900 m μ reichende Absorptionsbande, sie ist aber überlagert von einem sehr steilen Maximum bei rund 600 m μ mit der gleichen Extinktion wie beim Diphenylaminfarbstoff.

Der Vortragende weist darauf hin, daß die neuen Farbsalze in Übereinstimmung stehen mit dem schon 1906 von H. KAUFFMANN ausgesprochenen «Verteilungssatz der Auxochrome»², der bisher nicht die verdiente Beachtung gefunden hat. Autoreferat

¹ R. WIZINGER, 1932.² Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 2722 (1906).

W. NOWACKI und R. SCHEIDEGGER (Bern), *Die Kristallstruktur von basischem Kupfernitrat*, Cu₄(NO₃)₂(OH)₆. Vgl. Mitt. I in Acta Cryst. 3, 472 (1950); die ausführliche Publikation II wird a. a. O. später erscheinen. Autoreferat

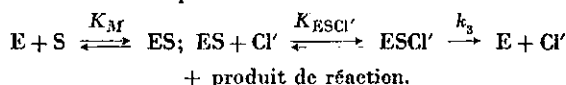
ED. H. FISCHER (Genève), *Comparaison des propriétés des α -amylases cristallisées*

La comparaison des propriétés des α -amylases cristallisées

de malt, bactérie, pancréas de porc, pancréas humain et de salive humaine montre que celles-ci varient régulièrement dans l'ordre indiqué, soulignant l'étroite parenté existant entre une protéine de même activité biologique du règne végétal et animal. Les amylases animales, pratiquement inactives en absence d'halogénures (Cl') ont toutes environ la même énergie d'activation (13 500 cal/mole).

Afin d'étudier le processus de cette activation par les halogénures, l'anion Cl' a été remplacé par Br' et I', et la réaction enzymatique, ralentie, investiguée. L'énergie d'activation est à peine diminuée par cette substitution. En admettant la formation d'un produit d'addition XCl' actif, ou X peut être soit l'enzyme E, soit le substratum S, soit le complexe enzyme-substratum ES, les constantes de formation de XCl', XBr' et de XI' ont été déterminées ainsi que leur chaleur de formation (réaction exothermique).

En constatant enfin que les constantes de MICHAELIS (K_M = dissociation de ES) sont identiques dans les trois cas, on en a déduit que l'anion devait se combiner directement au complexe enzyme-substratum et que la réaction globale devait s'effectuer selon l'équation:

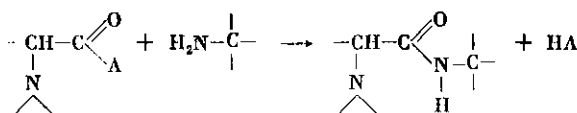


En conséquence, les différences de vitesse observées en présence de quantités suffisantes de Cl', Br' et I' pour saturer ES ne peuvent provenir que de leur effet sur k_3 , et

$$k_3 \text{Cl}' > k_3 \text{Br}' > k_3 \text{I}' \quad \text{Autoréfééré}$$

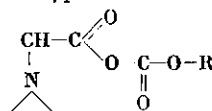
R. A. BOISSONNAS (Genève), *Synthèses peptidiques*

On sait que les anhydrides mixtes des acides aminés ou peptides dont le groupe amino est protégé réagissent en solution organique ou aqueuse avec les groupes amino libres d'acides aminés, de peptides ou de dérivés de ceux-ci en formant une liaison peptidique selon le schéma:



dans lequel A peut être -N₃⁺, -Cl⁻, -O·PO·(OR)₂³, -O·CO·C₆H₅⁴, -O·SO₂·ONR₄⁵, -O·P(OR)₂⁶. Il est nécessaire de neutraliser par une base l'acide (chlorhydrique, benzoïque, alkylphosphorique, sulfurique, alkylphosphoreux) libéré par la réaction, afin que celui-ci ne salfie pas le groupe amino qui doit réagir. La vitesse d'addition de la base est souvent déterminante et difficile à régler. L'emploi de tampons rend plus difficile l'isolement du produit de la réaction.

Nous avons trouvé qu'en faisant réagir dans un solvant organique le chloroformiate de méthyle ou d'éthyle sur le sel d'amine tertiaire (tri-n-butylamine) d'un acide aminé ou peptide dont le groupe amino est protégé, on obtenait immédiatement un anhydride mixte du type:

¹ CURTIUS, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3226 (1902).² FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2094 (1903).³ CHANTRENNE, Nature 164, 576 (1949); Biochem. Biophys. Acta, 4, 484 (1950); SHEEHAN et FRANK, Amer. Chem. Soc. 72, 1312 (1950).⁴ WIELAND, KERN et SEHRING, Ann. Chem. 569, 122 (1950).⁵ KENNER, Chem. & Ind. 1951, 15.⁶ ANDERSON, WELCHER et YOUNG, Amer. Chem. Soc. 73, 501 (1951).

Celui-ci, en milieu organique ou aqueux donne sur le champ, en présence d'un groupe amino libre, une liaison peptidique avec libération d'hydrogencarbonate de méthyle ou d'éthyle qui se décompose spontanément en méthanol ou éthanol et en anhydride carbonique gazeux. L'acide carbonique ou ses monoesters sont en effet des acides trop faibles pour donner des sels stables avec les groupes amino. Il n'est donc pas nécessaire dans ce cas d'ajouter une base au cours de la réaction ou de travailler en milieu tamponné puisque l'acide servant à former l'anhydride s'élimine de lui-même.

Par cette nouvelle méthode nous avons préparé divers dipeptides (phtalyl-glycyl-glycinate d'éthyle, carboxybenzoxy-d,l-alanylglycinate d'éthyle, phtalyl-glycyl-d,l-phénylalanine), ainsi qu'un tétrapeptide (phtalyl-glycyl-d,l-phénylalaninyl-glycyl-leucine) à partir de deux dipeptides, avec des rendements d'environ 70 % en produit purifié.

En présence d'ammoniac ces nouveaux anhydrides mixtes donnent de même des amides avec des rendements supérieurs à 90%.

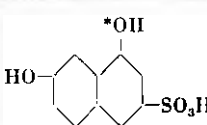
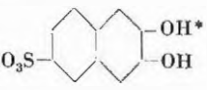
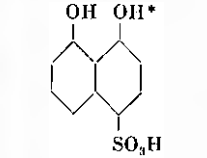
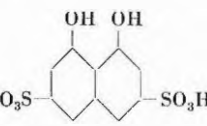
Autorésumé

H. ZOLLINGER (Basel), Zur Kenntnis der Dioxy-naphtalin-sulfosäuren

Die Dioxy-naphtalin-sulfosäuren (Dioxy-säuren) eignen sich zur Aufklärung aromatischer Reaktionsmechanismen und struktureller Fragen im Naphtalin, weil jeder der beiden gleichen funktionellen Substituenten (Hydroxyle) durch die Sulfogruppe *verschieden* beeinflusst wird. So verhalten sich nach A. LÉMAN¹ die zwei Hydroxyle des 1,7-Dioxy-naphtalins ungefähr gleichwertig, während in der 2,8-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure (Dioxy-G-Säure) sehr große Unterschiede im Reaktionsverhalten beobachtet wurden².

Die Aziditätskonstanten der Hydroxyle von vier Dioxy-säuren wurden potentiometrisch bestimmt (Tab. 1). Auf Grund der früher behandelten elektrostatischen Wirkungsweise der Sulfogruppe in Monoxy-naphtalin-sulfosäuren³ kann entschieden werden, welches Hydroxyl das saurere ist. Es ist in Tab. 1 mit einem Stern bezeichnet.

Tab. 1. Dissoziationskonstanten in Wasser (20°)

	pK_1	pK_2	pK_3
 Dioxy-G-Säure	8,61	10,21	
 Dioxy-R-Säure	8,24	12,13	
 Dioxy-S-Säure	5,33	>12,70	
 Chromotrop-Säure		5,53	>12,75

¹ C. R. Acad. Sci. 200, 1328 (1935), 202, 579 (1936), 210, 78 (1940) usw.

² Vgl. H. ZOLLINGER, Helv. Chim. Acta 33, 538 (1950).

³ Vgl. H. ZOLLINGER und W. BÜCHLER, Helv. Chim. Acta 33, 2002 (1950).

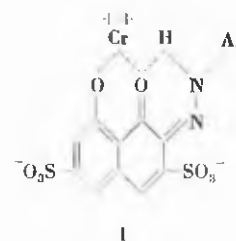
Interessant ist die Gegenüberstellung dieser pK -Werte mit denjenigen solcher Monoxy-säuren, bei denen die Stellung von OH- und Sulfogruppe dieselbe ist und die früher gemessen wurden (*l.c.*):

1. Die schwächer sauren Hydroxyle der Dioxy-säuren haben höhere pK -Werte wegen der elektrostatischen Wirkung der bereits dissoziierten ersten OH-Gruppe. Die Schwächung ist erwartungsgemäß bei kleinem Ladungsabstand ausgeprägter.

2. Auffallend ist der überaus saure Charakter des ersten Hydroxyls der beiden Perisäuren. Ihre Konstanten sind rund tausendmal größer als diejenigen vergleichbarer Monoxy-säuren. Bei der Dioxy-R-Säure (*o*-Stellung der Hydroxyle!) ist dieser Effekt auch vorhanden, aber in viel geringerem Ausmaße. Aus diesem Vergleich wie auch aus der Differenz $pK_3 - pK_2$ (bzw. $pK_4 - pK_3$) muß auf eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung in den Perisäuren geschlossen werden. In der Dioxy-R-Säure hingegen kann diese Brücke nur schwach sein.

Diese Messungen sind für die Aufklärung des Mechanismus der Azokupplung bei den Naphtolen wertvoll: 1,8-Dioxy-naphtalin-4-sulfosäure (Dioxy-S-Säure) koppelt bekanntlich in 2-Stellung; die Reaktion wird also durch das stärker saure Hydroxyl geleitet. Dies erlaubt den Schluß, daß als Kupplungspartner das Diazoniumion und das Naphtolion, aber nicht (oder nur mit viel geringerer Geschwindigkeit) das Diazohydroxyd mit dem undissoziierten Naphtol in die Reaktion eintreten. Die Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten war auf kinetischem Wege bisher nicht gelungen⁴. In der 2,8-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure liegen die Verhältnisse nur scheinbar umgekehrt: Die Sulfogruppe hemmt die Kupplung in 7-Stellung derart, daß die Reaktion in 1 meistens⁵ überwiegt.

Die durch die pK -Werte wahrscheinlich gemachte Wasserstoffbrücke in den Perisäuren erklärt fernerhin das Komplexbildungsvermögen der sogenannten Chromotrope (z. B. Chromotrop 2 R = 2-Benzolazo-1,8-dioxy-naphtalin-3,6-disulfosäure) mit Chromionen auf der Wollfaser. Andererseits ist die bedeutend schwächere Brücke in den entsprechenden Azoverbindungen der Dioxy-R-Säure die Ursache für die äußerst geringe Komplexbildungstendenz dieser Derivate bei der Chromierung auf der Wolle. Die Tatsache, daß im Gegensatz zu den Chromotropfarbstoffen die ungekuppelten Perisäuren auf der Faser ein viel geringeres Komplexbildungsvermögen zeigen, beruht darauf, daß im chelierenden Anion der Azoverbindungen (Hydrazonkonfiguration!) ein resonanzfähiges System der Kohlenstoffatome 1-9-8 mit den beiden Sauerstoffatomen vorliegt. Bei den freien Perisäuren dagegen ist eine Resonanz nur in einzelnen Grenzstrukturen möglich. Chromotropkomplexe lassen sich deshalb durch die Formulierung I wiedergeben. Man



sieht daraus, daß es sich um strukturell ähnliche Komplexe handelt wie diejenigen der Salicylsäureazo- und der Alizarin-Beizenfarbstoffe: alle sind Enolate von β -Dicarbonylverbindungen.

Autoreferat

⁴ R. WISTAR und P. D. BARTLETT, Amer. Chem. Soc. 63, 413 (1941); vgl. dagegen R. PÜTTER, Angew. Chem. A 63 (1951), im Druck.

⁵ Auf einige Ausnahmefälle (Kupplung in 5- und 7-Stellung) werden wir später in anderem Zusammenhang zurückkommen.

H. SCHWANDER und R. CERF (Strasbourg), vorgetragen von R. SIGNER (Bern), *Die Molekülgestalt von Natrium-Thymonucleinat in Lösung, ermittelt aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen*

Kolloide Lösungen starrer stabförmiger Teilchen oder deformierbarer geknäuelter Kettenmoleküle geben ähnliche Strömungsdoppelbrechungsphänomene. Durch Variation der Viskosität des Lösungsmittels kann aber zwischen den beiden Teilchenarten unterschieden werden¹. Messungen an sehr verdünnten Lösungen von hochmolekularem Natriumthymonucleinat² (3–20 mg Thymonucleinat in 100 cm³ Lösung) in Glycerin/Wasser-Mischungen mit einer sehr empfindlichen Apparatur³ zeigten die für starre Stäbe charakteristische Doppelbrechung. Die Teilchenlänge beträgt etwa 8000 Å, das Molekulargewicht etwa 800 000.

Eine Bestätigung der Stabform der Thymonucleinatteilchen ergibt sich aus der Strömungsdoppelbrechung wässriger Lösungen bei Variation der Ionenstärke. Lösungen mit konstantem niedrigem Thymonucleinatgehalt und variabler Kochsalzkonzentration (1 bis 10 000 mg NaCl in 100 cm³) geben denselben Gang der Orientierungswinkel mit dem Strömungsgradienten.

Die für Kettenmoleküle abnormale Starrheit der Thymonucleinatteilchen beruht wahrscheinlich auf besonderen Kräften zwischen benachbarten stickstoffhaltigen Gruppen längs der Polyesterhauptkette.

Autoreferat

¹ Vgl. R. CERF, Thèse présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Strasbourg 1950, J. Chim. Physique 47, 663 (1950), C. R. Acad. Sci. 226, 1586 (1948), 227, 1221, 1352 (1948).

² Vgl. R. SIGNER und H. SCHWANDER, Helv. Chim. Acta 32, 853 (1949), Helv. Chim. Acta 33, 1521 (1950).

³ Vgl. CH. SADRON, J. Phys. Radium (7) 7, 263 (1936), Arch. angew. Wiss. Techn. 3, 8 (1937); R. CERF, Rev. Optique Théor. Instr. 29, 200 (1950).

K. CLUSIUS und W. HAUSHEER (Zürich), *Stofftrennung durch Gegenstromelektrolyse*

Das im Folgenden beschriebene Verfahren erlaubt es, die Konzentration einer Elektrolytlösung zu ändern. Außerdem gestattet es, das Konzentrationsverhältnis von Kationen bzw. Anionen verschiedener Beweglichkeit in einem Gemisch verschiedener Elektrolyte zu verschieben. Dabei ist vorausgesetzt, daß an den Elektroden in stofflicher Hinsicht keine irreversiblen Sekundärprozesse stattfinden. Geeignet sind daher z. B. verdünnte Natron- und Kalilauge oder verdünnte Schwefel- und Perchlorsäure sowie deren Salze.

Die Trennapparatur besteht aus einem Trog, der in der Längsrichtung durch ein Diaphragma in zwei Hälften, den Anoden- und Kathodenraum, geteilt wird. Parallel zum Diaphragma stehen die Elektroden. Die Elektrolytlösung fließt mit konstanter Geschwindigkeit parallel zum Diaphragma zunächst durch den Kathodenraum, tritt darauf in den Anodenraum über und strömt nun in der entgegengesetzten Richtung durch den Anodenraum zurück. Der Strömungssinn kann auch umgekehrt werden. Unter der Einwirkung des angelegten elektrischen Feldes wandern die Ionen in bzw. entgegengesetzt zur Feldrichtung. Gleichzeitig erhalten sie durch die Strömung eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Feldrichtung. Dabei ist die im Feld wandernde Ionenmenge in erster Näherung ihrer örtlichen Konzentration proportional. Unter diesen Bedingungen erhält man theoretisch im Gleichgewicht eine exponentielle Konzentrationsänderung in der Längsrichtung des Trennraumes. Dies wird experimentell tatsächlich beobachtet. Die Konzentrationsänderung hängt von den Dimensionen der Apparatur, von der Feldstärke, von der Strömungsgeschwindigkeit und von der Größe der Beweglichkeiten der Ionen ab.

Je größer die Beweglichkeit eines Ions ist, um so größer ist seine Konzentrationsänderung im stationären Zustand. Unter-

wirft man also ein Elektrolytgemisch, z. B. von KOH und NaOH, dem Prozeß, so erhält man mit dem oben angegebenen Strömungssinn eine Anreicherung des schnelleren K⁺-Ions. Wird die Lösung in den Anodenraum zu- und aus dem Kathodenraum abgeführt, so ergibt sich eine exponentielle Konzentrationsabnahme und gleichzeitig eine Anreicherung des langsameren Na⁺-Ions gegenüber dem schnelleren K⁺-Ion. Für Anionen gilt *mutatis mutandis* Entsprechendes.

Wir erhielten bei unseren Trennversuchen mit wässrigen Lösungen von NaOH und KOH eine größte Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses Na/K von 0,76 auf 3,33. Das Verfahren eignet sich außerdem noch zur Konzentration äußerst verdünnter Elektrolytlösungen; Konzentrationsunterschiede von zwei Zehnerpotenzen waren leicht zu erreichen.

Autoreferat

E. SCHUMACHER und K. CLUSIUS (Zürich), *Scheidung polynärer Gasgemische im Trennrohr*

Es ist ein Kennzeichen aller Gegenstromtrennverfahren, daß sie keine quantitative Scheidung der ihnen unterworfenen Gemische erlauben. Stets bleibt die Trennapparatur teilweise mit Material gefüllt, dessen Zusammensetzung von der einen reinen Komponente A sich bis zu der anderen Komponente B kontinuierlich ändert. Die Ausdehnung dieses Übergangsgebietes hängt eindeutig von Apparaturparametern und Stoffeigenschaften ab. Gibt man jedoch eine dritte Komponente C zu, die so beschaffen ist, daß sie sich im Trennprozeß innerhalb der Übergangszone von A nach B anreichert, so gelingt es, diese zu beseitigen und bei geeigneter Dimensionierung der Trennanlage durch zwei Übergangszonen A → C und C → B zu ersetzen. Die Komponente C schiebt sich also räumlich zwischen die zu trennenden Stoffe ein, so daß man zwei binäre Gemische AC und BC erhält. C wird zweckmäßig so gewählt, daß es sich chemisch oder physikalisch von A und B leicht abtrennen läßt, wodurch eine quantitative Scheidung von A und B möglich wird.

Dieses Prinzip läßt sich bei vielen Trennverfahren, wie Rektifikation, Adsorption, Chromatographie, Diffusion, Zentrifugieren usw. anwenden. Wir benutzten es zunächst beim Trennrohr.

Modellversuche an Luft/Kr/X-Gemischen im Trennrohr zeigten, daß sich CO₂ zwischen Luft und Kr, SiF₄ zwischen Kr und X einschleibt. Nach Zerlegung und Absorption der Zusatzgase können Kr und X quantitativ in reinem Zustand gewonnen werden. Das Verfahren läßt sich zur Herstellung atomgewichtreiner Gase heranziehen, wozu schon kleine Mengen Rohgas reichen (Größenordnung 100 cm³).

Im kontinuierlichen Trennverfahren bringt die Anwendung geeigneter Zusatzgase mannigfache Vorteile, wenn es um die Isolierung kleinerer Mengen hochprozentiger seltener Isotope geht. In einer 10 m langen Trennanlage wurde die Abtrennung des im natürlichen Gemisch nur zu 0,33 % vorhandenen ³⁶A aus gewöhnlichem Argon untersucht. Das untere Ende der Apparatur steht mit dem Argonvorrat in Verbindung, während die Trennröhre selbst mit dem Zusatzgas gefüllt ist, wofür sich Deuteriumchlorid, d. h. die natürliche Mischung von D³⁶Cl und D³⁷Cl, besonders eignet. Der gesamte Argontransport durch die DCI-Schicht wird wöchentlich abgezapft und beträgt 26 cm³ 40 % ³⁶A. Außerdem wird hochprozentiges D³⁵Cl gewonnen. Durch Wiederholung des Verfahrens mit diesem Konzentrat wird die verlustlose Gewinnung von reinem ³⁶A möglich sein. Gleichzeitig wird ³⁶A in der Kolonne etwa dort zurückgehalten werden, wo das Verhältnis D³⁵Cl : D³⁷Cl = 1 : 1 erreicht wird. Auch die Gewinnung dieses noch selteneren Isotops, das nur zu 0,06 % im Argon vorkommt, erscheint denkbar.

Ein Zusatzgas bewirkt hauptsächlich dreierlei: 1. Verkleinerung der Einstellzeit der Anlage, da zu einer bestimmten Anreicherung etwa 10mal weniger Isotop transportiert werden muß. 2. Bessere Ausnutzung des Gasvorrats, so daß für eine bestimmte Menge Konzentrat nur ein Bruchteil des sonst er-

forderlichen Ausgangsmaterials nötig ist. Für seltene und kostbare Elemente kann dieser Umstand entscheidend sein. 3. Herabsetzung der Rückdiffusion, da die Absolutkonzentration der abzutrennenden Komponente dauernd niedrig gehalten werden kann.

Autoreferat

K. CLUSIUS und H. MEYER (Zürich), Über Flammen in Sauerstoff/Edelgas-Gemischen

Es wird über Versuche mit Amylacetat- und Wasserstoffflammen in Edelgas/Sauerstoff-Gemischen (He, Ne, A, Kr) berichtet. Ein einfaches Modell einer Diffusionsflamme läßt voraussehen, daß in Gasgemischen mit kleiner Diffusionsgeschwindigkeit die Flamme am größten ist. Da die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Molekülmasse abnimmt, muß man im Krypton die größten, im Helium die kleinsten Flammen erwarten, was der Versuch auch bestätigt. Die Flammen müssen eine um so langgestrecktere Gestalt annehmen, je dichter die «künstliche Atmosphäre» ist, da dann die Konvektion am stärksten hervortritt. Bei kleinen Drucken und Gasdichten haben alle Flammen die Tendenz, kugelig zu werden. Ferner sagt das Flammenmodell die Druckunabhängigkeit der Flammenhöhe in einem bestimmten Gase voraus, was angeht bei den Amylacetatflammen zutrifft, außer in Krypton/Sauerstoff-Gemischen, da dort bei einer Drucksenkung die Konvektion relativ am stärksten herabgesetzt wird.

Starkes Aufblähen der Flamme bei tiefem Druck wird mit einer Wasserstoffflamme in Helium/Sauerstoff-Atmosphären beobachtet. Man hat es hier mit einem Gasgemisch zu tun, in dem die Diffusionsgeschwindigkeit und die Wärmeleitfähigkeit sehr groß sind, die Reibung dagegen klein ist. Die Strömung des Wasserstoffes aus der Düse ergibt in diesem Falle eine Flamme, die nicht mehr bei tiefem Druck durch das obige Modell beschrieben werden kann, sondern sich hydrodynamisch qualitativ als Potentialströmung bestimmen läßt. Auf diesem Wege erhält man eine befriedigende Erklärung für die dann beobachtete Flammenform und das Aufblähen der Flamme bei tiefen Drucken.

Autoreferat

WERNER DEUSCHEL (Fribourg), Elektrisch geheizter Schmelzpunktapparat mit gekoppelter Anzeigevorrichtung für Temperaturregelung

Ein mit einer Heizwicklung umgebener Schmelzpunktblock üblicher Ausführung kann durch eine Regelvorrichtung mit kontinuierlich variablen Strömen versorgt werden. Mit der Handhabe der Regelvorrichtung ist eine Zeigerskala so verbunden, daß sie die Einstellbewegung derselben mitmachen muß. Auf dem Zeiger befindet sich eine Temperaturskala, die dem erreichbaren Temperaturintervall des Schmelzpunktblockes entspricht. Der Zeiger ist mittels einer Stellvorrichtung in seiner Längsrichtung gegen eine an der Handhabe fest angebrachte Nullmarke verschiebbar, womit er jederzeit auf die herrschende Raumtemperatur justiert werden kann.

Der Zeiger bewegt sich über ein Diagramm, das entsprechend den vom Schmelzpunktblock erreichten Temperaturintervallen aufgeteilt ist. Auf dem Diagramm befinden sich zwei Arten von Kurven: die eine Art entspricht der Erhitzungsgeschwindigkeit in Grad pro Minuten, welche der Schmelzpunktblock bei den auf dem Zeiger angegebenen Temperaturen erfährt und die andere Art von Kurven der Erhitzungsdauer in Minuten, die erforderlich ist, um den Schmelzpunktblock auf die am Zeiger angegebenen Temperaturen zu erhitzen. Durch ihre Anordnung und die Eichung auf die verwendete Regelvorrichtung in Verbindung mit der Heizwicklung des Schmelzpunktblockes ergeben sich folgende Eigenschaften:

1. Die zur Anheizung des Schmelzpunktblockes auf eine bestimmte Temperatur erforderliche Zeit kann bei jeder Stellung der Regelvorrichtung zu Beginn abgelesen werden. Der Beobachter kann somit während dieses Zeitraumes den Schmelzpunktapparat sich selbst überlassen.

2. Es ist möglich, den Schmelzpunktblock über einen größeren Zeitraum hinweg für jeden Wert der Temperaturskala auf einer gewünschten Temperatur konstant zu halten.

3. Die Temperatur des Schmelzpunktblockes kann bei jedem Wert der Temperaturskala mit einer gewünschten, genau definierten Erhitzungsgeschwindigkeit gesteigert werden.

Es kann also mit diesem Gerät jeder Schmelzpunkt mit einer genau definierten Erhitzungsgeschwindigkeit mühelos bestimmt werden, was bei den bisher üblichen mit der Flamme beheizten Flüssigkeitsbädern und Schmelzpunktblocken nur durch ständige Überwachung des Temperaturanstieges und fortlaufender Regulierung der Beheizung möglich war. Besonders vorteilhaft ist außerdem die Kenntnis der Anheizzeit auf eine bestimmte Temperatur und die Möglichkeit, den Schmelzpunktblock auf einer gewünschten Temperatur konstant zu halten.

Das Gerät hat sich während einer längeren Probezeit durch seine einfache Handhabung und Betriebssicherheit ausgezeichnet bewährt. Es ist Gegenstand eines Patentsanspruches.

Autoreferat

B. HARGITAY (Basel), Kryoskopie an 10^{-4} -mm³-Lösung

Schmelzt man eine Lösung in eine Glaskapillare von 30 μ Durchmesser ein, so kann das Auftauen der gefrorenen Lösung unter dem Polarisationsmikroskop genau verfolgt werden. Da Eis, festes Benzol, Essigsäure, Kampfer usw. doppelbrechend sind, verrät sich die letzte Spur der Kristalle durch Aufleuchten zwischen gekreuzten Nicols. Man bringt den Tropfen (1–0,1 γ) in einem Durchlaufthermostat zum Auftauen, wobei man die Temperatur auf 0,002° genau beobachtet. Bei den angeführten Dimensionen des Tropfens erübrigt sich das Rühren der Lösung, da die Diffusion innerhalb Sekunden Konzentrationsunterschiede von Verschwinden bringt. Das Nachhinken des Thermometers beträgt 0,002°. In Kapillaren, deren Durchmesser größer als 15 μ ist, spielt die Kapillarität keine wesentliche Rolle. Testversuche ergeben Resultate, die weniger als 1% von den Makrobestimmungen abweichen.

Autoreferat

F. GRÜN und R. MENASSÉ (Basel), Methode zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität an kleinen Substanzmengen

Es wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, in einfacher Weise die magnetische Suszeptibilität von kleinen Substanzmengen (einige mg bei diamagnetischen Stoffen, Bruchteile eines mg bei paramagnetischen Stoffen) zu bestimmen. Die Methode ist allerdings beschränkt auf Substanzen, aus denen sich etwa einprozentige (bei diamagnetischen) bzw. 0,02prozentige (bei paramagnetischen Substanzen) Lösungen herstellen lassen.

Als Lösungsmittel dienen dabei «unmagnetische» Lösungen, wie z. B. eine Lösung von ca. 2% CoSO₄ in Wasser (oder auch Lösungen von Komplexsalzen in organischen Lösungsmitteln), die die Eigenschaft haben, bei einer experimentell leicht bestimmbaren Temperatur, der «Schwebetemperatur» (S.-T.), wirklich unmagnetisch zu sein, d. h. die Suszeptibilität Null zu besitzen, während sie bei Erhöhung der Temperatur diamagnetisch, bei Temperaturerniedrigung paramagnetisch werden. Löst man in einer solchen Lösung die zu untersuchende Substanz, so kann man die durch diese Auflösung zunächst eingetretene Suszeptibilitätsänderung der Lösung durch eine Temperaturänderung kompensieren.

Die Differenz zwischen der S.-T. dieser Lösung und der S.-T. der Ausgangslösung, d. h. der unmagnetischen Lösung ohne den Zusatz, kann dementsprechend als Maß für die durch den Zusatz bewirkte Suszeptibilitätsänderung dienen. Die einer S.-T.-Änderung von 1° entsprechende Suszeptibilitätsänderung wird bestimmt, indem man durch Zusatz gemessener Wassermengen die Suszeptibilität der Ausgangslösung in angebbarer Weise verändert und gleichzeitig die entsprechenden S.-T.-Änderungen feststellt. Im Beispiel der CoSO₄-Lösung ent-

spricht 1° S.-T.-Änderung einer Suszeptibilitätsänderung von $2,4 \cdot 10^{-9}$.

In einem einfachen Apparat lassen sich die S.-T. auf 0,05° genau bestimmen.

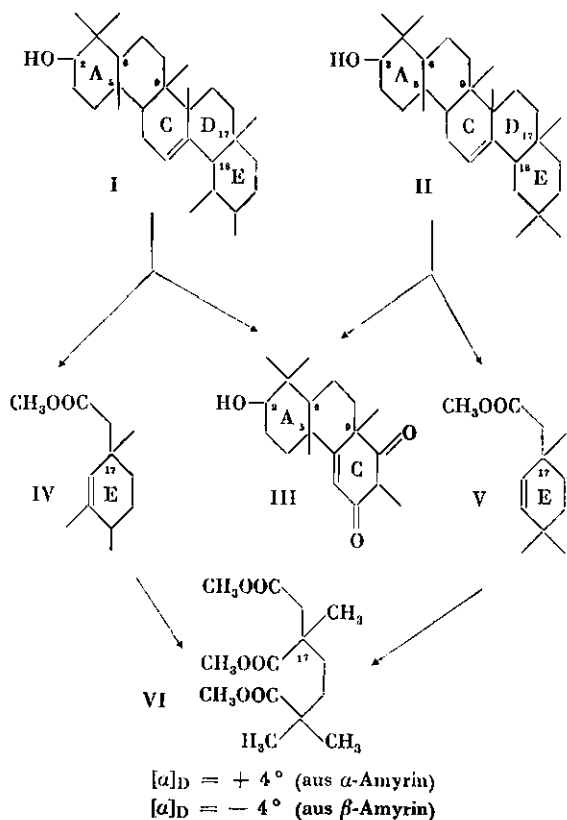
Da das ganze Verfahren eine Nullmethode ist, sind viele sonst störende Fehlerquellen (mangelnde Stromkonstanz, Benetzungsschwierigkeiten) ausgeschaltet. Autoreferat

J. HELLER (Zürich), *Die Eisenkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure und ihr Redoxpotential*. Kein Autoreferat eingegangen.

G. SCHWARZENBACH (Zürich), *Die Ferrikomplexe der Brenzcatechindsulfosäure*. Kein Autoreferat eingegangen.

O. JEGER, A. MEISELS und R. RÜEGG (Zürich), *Über die Konfiguration am Kohlenstoffatom 17 der pentazyklischen Triterpene*

Beim Abbau der isomeren pentazyklischen Triterpenalkohole α -Amyrin (I) und β -Amyrin (II) wurden früher das ungesättigte trizyklische Oxydiketon III sowie die isomeren ungesättigten Ester IV bzw. V isoliert. Daraus ließ sich die Identität der Konfiguration der C-Atome 2, 5, 6 und 9 im α - und im β -Amyrin folgern.



Im Zuge dieser Untersuchungen wurden nun aus den Estern IV und V auf einem eindeutigen Wege die beiden Antipoden des 2,5-Dimethylhexan-1,2,5-tricarbonsäure-trimethylesters (VI) bereitet. Darnach kann angenommen werden, daß in den beiden Amyrinen die strukturell übereinstimmende Verknüpfungsstelle der Ringe D/E (C-Atom 17) eine entgegengesetzte Konfiguration aufweist. Autoreferat

H. KUHN, R. STUPP und W. HUBER (Basel), *Analogieversuche mit schwingenden Membranen zur Ermittlung von Elektronenzuständen in Farbstoffmolekülen*

In vorangehenden Arbeiten¹ wurde gezeigt, daß Lage und Intensität der Absorptionsbanden organischer Farbstoffe auf Grund eines eindimensionalen Elektronengasmodells theoretisch ermittelt werden können. In jenem Modell blieben feinere Einflüsse unberücksichtigt; beispielsweise wurden im Falle eines Polymethinfarbstoffs die Auswirkungen auf die Lage des Absorptionsmaximums vernachlässigt, welche dadurch hervorgerufen werden, daß die Polymethinkette nicht geradegestreckt, sondern zickzackförmig gestaltet ist.

Um zu einer präziseren Beschreibung des Verhaltens der π -Elektronen eines derartigen Farbstoffs mit zickzackförmiger Elektronenwolke zu gelangen, wird die Modellvorstellung zugrunde gelegt, daß die π -Elektronen in einem der betrachteten Kette entlang sich erstreckenden Kasten von Zickzackgestalt eingeschlossen seien und daß die potentielle Energie im Innern des Kastens als konstant betrachtet werden könne.

Das unter dieser Voraussetzung sich ergebende Problem der theoretischen Ermittlung der Eigenwerte der Energie eines Elektrons in einem Kasten der beschriebenen Art führt nun allerdings auf große Schwierigkeiten in der mathematischen Behandlung. Es hat sich aber gezeigt², daß die gestellte Aufgabe zurückgeführt werden kann auf ein Problem, welches formal identisch ist mit der Frage nach den stationären Schwingungszuständen einer elastischen Membran (etwa einer Kautschukmembran), die in einem Rahmen eingespannt ist, welcher entsprechende Zickzackform besitzt wie der betrachtete Kasten. Aus den Eigenfrequenzen einer solchen Membran (welche durch Einwirkung von Schall auf die Membran und Beobachtung der sich einstellenden CHLADNI-Sandfiguren ermittelt werden können) lassen sich die Eigenwerte der Energie eines Elektrons im erwähnten zickzackförmigen Kasten ermitteln.

Im Falle von Molekülen, deren π -Elektronenwolke eine andere, beispielsweise kompliziert verzweigte Gestalt besitzt, können die Energieniveaus der π -Elektronen in analoger Weise durch Schwingungsversuche an entsprechend berandeten Membranen ermittelt werden.

Die bis dahin durchgeführten Versuche haben zu Ergebnissen hinsichtlich der Lage der für die Wellenlängen der Absorptionsmaxima maßgebenden Energieniveaus geführt, welche praktisch genommen übereinstimmen mit den Ergebnissen, die in den eingangs erwähnten Arbeiten auf Grund eindimensionaler Modelle erhalten wurden. Dies gilt sowohl für den Fall von Farbstoffen mit unverzweigtem Elektronengas³ als auch für Farbstoffe mit verzweigtem Elektronengas⁴. Autoreferat

¹ Siehe zusammenfassender Bericht in *Chimia* 4, 203 (1950).

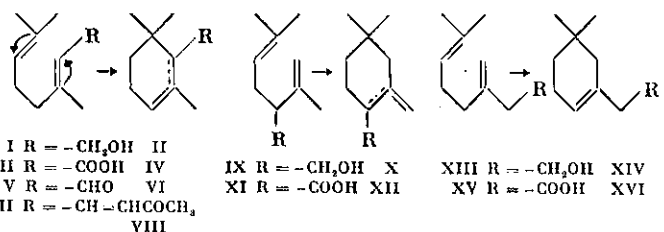
² *Z. Elektrochem.* 55, 220 (1951).

³ *Helv. Chim. Acta* 31, 1441 (1948).

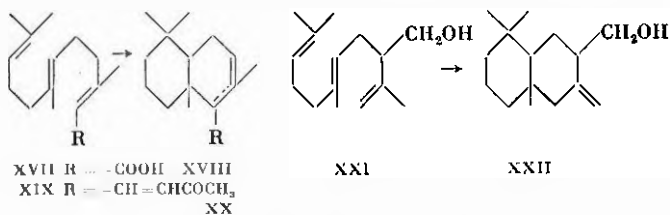
⁴ *Helv. Chim. Acta* 32, 2247 (1949).

H. SCHINZ (Zürich), *Zyklisationen bei den Terpenen*

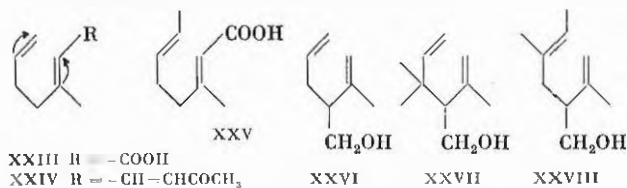
Bei der säurekatalysierten Zyklisation von Terpenverbindungen können zwei verschiedene Arten von Cycloprodukten entstehen, nämlich solche mit *Isopropyl-Seitenkette* und solche mit *geminaler Dimethylgruppe*. Wir haben die Bildung der zweiten Art, zu der bei den *Monoterpenen* die Cyclogeraniole, Cyclogeraniumsäuren, Cyclocitralc und die Jonone (II, IV, VI, VIII) gehören, näher untersucht. Die von uns aufgefundenen Verbindungen Cyclolavandulol, Cyclolavandulylsäure, Allo-cyclogeraniol, Allo-cyclogeraniumsäure (X, XII, XIV, XVI) gehören ebenfalls zur zweiten Art.



Bei den *Sesquiterpenen* waren bisher weder künstlich durch Zyklisation hergestellte noch natürlich vorkommende ringförmige Verbindungen der zweiten Art bekannt. Wir haben einige solcher Substanzen durch Ringschluß hergestellt: Bicyclo-farnesyssäure, Bicyclo-farnesyldenacetone, Bicyclo-sesquilandulol (XVIII, XX, XXII).

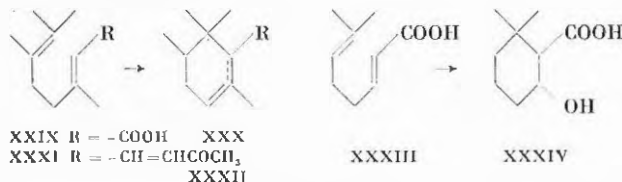


Wir konnten zeigen, daß die *endständige, geminale Dimethylgruppe* der aliphatischen Ausgangssubstanzen für das Zustandekommen der Zyklisation eine *entscheidende Rolle spielt*. Eine Reihe terpenartiger Modellschubstanzen, denen diese Gruppe fehlte oder die an der gleichen Stelle nur eine einzige Methylgruppe trugen, cyclisierten nicht. Es wurden Beispiele aus der Reihe vom Geranioltyp wie auch solche aus der Reihe vom Lavanduloltyp untersucht (XXIII, XXIV, XXV bzw. XXVI, XXVII, XXVIII).



Nach der elektronentheoretischen Auffassung des Zyklisationsmechanismus entsteht eine Brücke zwischen den C-Atomen an den Enden der Doppelbindungen nur dann, wenn diese C-Atome entgegengesetzt geladen sind. Die Doppelbindungen müssen also z. B. wie bei I polarisiert sein. Bei «verkehrter» Polarisation wie z. B. bei XXIII kann keine Zyklisation zu einem 6-Ring stattfinden. Die in diesem Fall mögliche Bildung eines 5-Rings wurde nicht beobachtet. Nicht nur die Richtung, sondern auch der Grad der Polarisation ist wichtig. Ist dieser zu gering, wie bei XXV, mißlingt die Reaktion.

Die durch die *gem. Dimethylgruppe* erzeugte Polarisation ist so stark, daß auch Verbindungen mit einer Methylgruppe am anderen Ende der gleichen Doppelbindung noch cyclisieren. Beispiele hierfür sind die *ν*-Methyl-geraniumsäure und das Pseudoiron (XXIX, XXXI), welche unter dem Einfluß starker Säuren in 6-Methyl-cyclogeraniumsäure bzw. Iron (XXX, XXXII) übergehen.



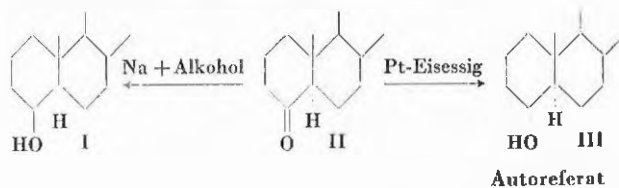
Es wurde noch der Einfluß des zur funktionellen Gruppe β -ständigen *Methyls* untersucht. Die Apogeraniumsäure XXXIII, der dieser Substituent fehlt, cyclisiert leicht. Man erhält aber nicht die erwartete, einfach ungesättigte Cyclohexensäure, sondern deren Hydrat, die gesättigte trans-Oxysäure XXXIV. In der Lavandulolreihe wurde das gleiche Phänomen beobachtet.

Autoreferat

H. H. GÜNTARD und M. KOHLER (Zürich), *Spektroskopische Eigenschaften von Carbonyldicyanid*. Kein Autoreferat eingegangen.

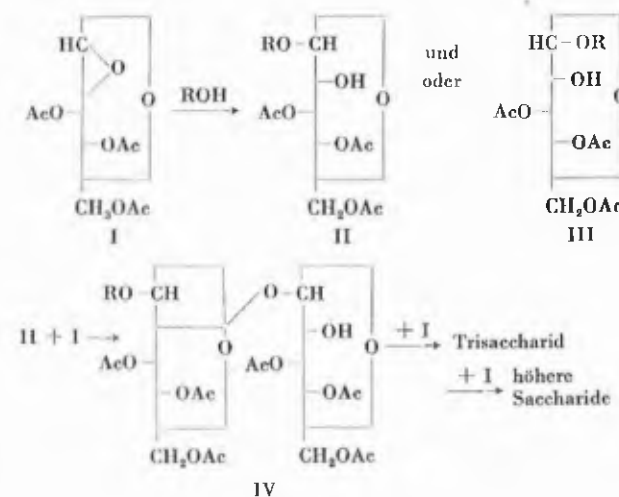
A. FÜRST und R. SCOTONI (Zürich), *Die Konfiguration der 4-Oxy-cholestone*

Die sterische Lage der Hydroxylgruppe in den epimeren 4-Oxy-cholestanen ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Wir haben nun auf eindeutige Weise bewiesen, daß demjenigen Epimeren, das aus 4-Keto-cholestan (II) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gebildet wird, die *4 β -Oxy-Konfiguration* (I) zukommt. Demzufolge ist der diastereomere, durch katalytische Hydrierung (Platin-Eisessig) aus dem Keton II zugängliche Alkohol das *4 α -Oxy-cholestan* (III).



E. HARDEGGER und H. LEEMANN (Zürich), *Synthesen mit 3,4,6-Triacetyl-glucoson* (BRIGL-Anhydrid)

Anlagerung von ROH (Alkohole, Phenole, Säuren) an BRIGL-Anhydrid (I) führt zu Derivaten der β - (II) oder α -Glucose (III) (BRIGL, HICKINDOTOM, HARWORTH, HARDEGGER). Die Öffnung des Äthylenoxydrings in I erfolgt somit stets zwischen O und C-1. Da II und III wieder je eine freie Oxygruppe aufweisen, können diese Monosaccharide mit I zu Disacchariden, z. B. IV, und dieses mit mehr I zu Tri- usw. zu höheren Sacchariden zusammentreten.



Die Anlagerungen werden von starken Säuren (z. B. H₂SO₄, H₃PO₄, p-TsOH) katalysiert; Basen haben sich bisher nicht bewährt.

1 Mol I und 1 Mol H₃PO₄ ergaben nach Verseifung der Acetylgruppen 45% Ausbeute an D-Glucose-1 α -phosphorsäure (CORN-Ester). Geraniol bzw. L-Menthol führten nach Acetylierung der Reaktionsprodukte in 30-, bzw. 40prozentiger Ausbeute zu den schon bekannten Tetraacetyl- β -D-glucosiden; daneben entstanden 20-30% nicht kristallisierte Disaccharidfraktion und 20-30% nicht destillierbarer Anteil (höhere Saccharide?). Oleansäure-methylester führte in gleicher Weise zu 20% α -D-Glucosid-tetraacetat vom Schmelzpunkt 112-115°, [α]_D = +110° (CHCl₃); daraus durch Verseifen das Oleansäure-methylester- α -D-glucosid vom Schmelzpunkt 200-202°, [α]_D = +85° (CHCl₃). Das zu Vergleichszwecken nach KÖNIGS und KNORR hergestellte Oleansäure-methylester- β -D-glucosid-tetraacetat schmolz bei 190-193°, [α]_D = +50°; das entacetylierte β -D-Glucosid schmolz bei 242-244°, [α]_D = +29°. Aus dem Reaktionsprodukt von β -1,2,3,6-Tetraacetyl-glucose und I konnte nach Acetylieren in 10prozentiger Ausbeute Cellobiose- β -octaacetat isoliert werden.

Das aus d,l- α -Tocopherol in 40prozentiger Ausbeute gewonnene Tetraacetyl-glucosid, $[\alpha]_D = +83^\circ$ (in Benzol), kristallisierte bisher nicht. Mit Phenolphthalein konnte in 3prozentiger Ausbeute ein kristallisiertes, nicht näher untersuchtes Mono-glucosid-tetraacetat erhalten werden.

Aus Vitamin A und aus Tribromäthanol (Avertin) gelang es bisher nicht, in analoger Weise Glucoside herzustellen.

Der sterische Verlauf der Anlagerungen an I zu β - bzw. α -Derivaten der Glucose ließ sich vorderhand nicht beeinflussen; soweit untersucht, waren die acetylierten Rohprodukte der Monosaccharidstufe mindestens 90% optisch rein.

Autoreferat

G. WOKER (Bern), Demonstration eines zerlegbaren Modells für den biochemischen Unterricht und seine Anwendungsmöglichkeiten

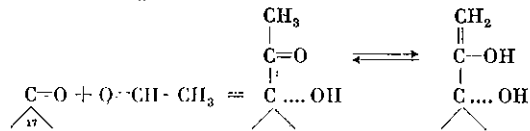
Das zur rascheren Darstellung verschiedener Anwendungsmöglichkeiten in mehrere Teile zerlegte und entsprechend umgebaute Modell stellte ursprünglich das β -Carotin dar. Es war bestimmt, die durch hydrolytische oder oxydative Spaltung der Doppelbindungen (mit Ausnahme der durch die vielfach gewundene Struktur des Polyenteils sterisch gehinderten, der Mitte zunächst stehenden beiden Doppelbindungen) entstehenden Verbindungen und deren sekundäre Umwandlungsprodukte (Sesquiterpene, Terpene, Kampfer) dem Studierenden auch auf dem Wege des Tastsinns geistiger Besitz werden zu lassen.

Über dieses ursprünglich gesteckte Ziel geht jedoch die Anwendbarkeit der dem Meccano-Prinzip verwandten Methode des Arbeitens am zerlegbaren Modell weit hinaus. Dies zeigen drei, verschiedenen Gebieten der biologischen Chemie entnommene Beispiele, die sich beliebig vermehren ließen.

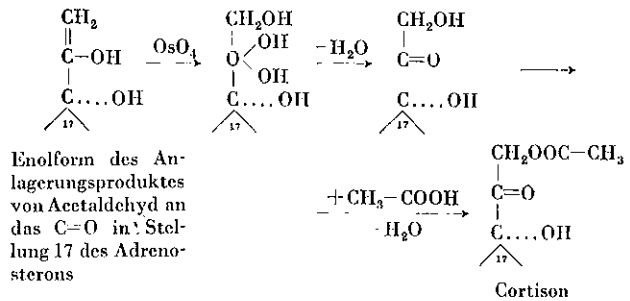
1. Beispiel: Anwendung in der Alkaloidchemie. Die üblichen Konstitutionsformeln für Conhydrin und Pseudoconhydrin werden den sehr engen Beziehungen dieser beiden Verbindungen nicht gerecht. Dreht man jedoch am Conhydrinmodell die Seitenkette nach innen, so kommt das am ersten C der Seitenkette befindliche OH der β' -Stellung des Piperidinkerns so nahe, daß ein Überspringen der Hydroxylgruppe in die β' -Stellung, entsprechend der Formel des Pseudoconhydrins von SPÄTH, begrifflich erscheint, wie auch der umgekehrte Platzwechsel von OH und H, unter Bildung des Conhydrins aus dem Pseudoconhydrin (Goldsalz). Ferner läßt sich die γ -Coniceinbildung durch Wasserabspaltung aus dem Conhydrin und Wasserstoffverschiebung, diejenige des β -Coniceins durch Wasserabspaltung aus dem Pipecolyläthylalkin, dem Zwischenprodukt der Coniinsynthese von LADENBURG aus Pipecolin und Acetaldehyd, die sich leicht am Modell zur Darstellung bringen läßt, wiedergeben. Auch die Coniinbildung aus β - und γ -Conicein durch Hydrierung und der Ringschluß zum δ -Conicein durch Wanderung des Wasserstoffs vom Stickstoff an die Doppelbindung und Verbindung des freien Seitenkettendes mit dem Stickstoff ist gut demonstrierbar, sowie die Dehydrierung des Pipecolylalkins zum Isopelletierin und damit der Übergang der Schierlings- in die Granatbaumrindenalkaloide. Deren wichtigster Vertreter, das Pseudopelletierin, das Kernhomologe des Tropinons, resultiert durch Umlegen der Seitenkette und dehydrierend vor sich gehenden Ringschluß, bei neben hergehender Methylierung.

2. Beispiel: Anwendung in der Steroidchemie. Es wird das - vorausgehend aus ungesättigten Fettsäuren mit mittelständiger Doppelbindung als Ausgangsmaterial über das Zibeton als Zwischenprodukt - aufgebaute Modell des Adrenosterons gezeigt und die Frage aufgeworfen, ob sich nicht von dieser Verbindung ausgehend das Cortison in Gegenwart gärender Zuckerlösungen bilden könnte, in denen ständig Acetaldehyd als Zwischenprodukt der Gärung disponibel ist. Unter dem Einfluß der Carboligase, die NEUBERG in der Hefe festgestellt hat, könnte sich der Acetaldehyd, nach Art der Acetoin-

these, an die C=O-Gruppe in Stellung 17 anlagern, im Sinne der Formulierung:



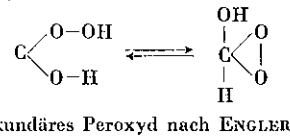
An die Enolform des Anlagerungsproduktes würden dann weiterhin 2OH, unter dem Einfluß von OsO_4 , addiert, unter Bildung des Ketonhydrats, das sofort weiter in das Keton selbst zerfallen dürfte, dessen Acetylierungsprodukt das Monoacetat Cortison darstellt, entsprechend der Formelfolge:



Enolform des Anlagerungsproduktes von Acetaldehyd an das C=O in Stellung 17 des Adrenosterons

3. Beispiel: Anwendung zur Demonstration der Biogenese der Kohlehydrate und Glykoside. Es wird am Modell die Stufenfolge der Kohlensäureassimilation gezeigt, unter der vereinfachten Annahme, daß das Chlorophyll nicht die ihm wahrscheinlich zukommende Rolle eines Zwischenreaktionskatalysators neben der eines Energietransformators spielt (wobei das Magnesiumatom, in gewisser Hinsicht ähnlich wie bei einer GRIGNARD-Reaktion, in die Reduktions- und Kondensationsphase eingreifen dürfte). Durch die Eigenart seiner Lichtabsorption und die damit zusammenhängende sensibilisierende Wirkung des Chlorophylls auf das stabile Kohlendioxyd $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ würde das

letztere in das labile, energiereiche Peroxyd $\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$ umgelagert, das H und OH des Wassers addiert unter Bildung eines sekundären Peroxyds



Durch spontanen oder katalytisch beschleunigten Zerfall gibt dieses sekundäre Peroxyd ein Molekül Sauerstoff ab, unter Bildung der ungesättigten Gruppe $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$, die nichts anderes ist als der tautomere Formaldehyd, der sich sofort zu polymerisieren vermag. Damit verbindet er die dem Formaldehyd selbst sicher zu Unrecht zugeschriebene Funktion eines ersten Assimilationsproduktes, unter Vermeidung der deletären Wirkung des Formaldehyds selbst, der die Aminogruppen der Proteine und der Aminosäuren unter Bildung SCHIFFScher

Basen ausschalten würde. Bei einem Polymerisat von $6\text{CH}-\text{OH}$ kommen sich die freien Enden, wie sich am Modell zeigen läßt, so nahe, daß sich der Ringzucker Inosit bilden kann, aus dem durch Wasserabspaltung in verschiedener Richtung eines der drei Triphenole entsteht, aus denen sekundär die übrigen Phenole hervorgehen können. Im vorliegenden Fall wurde die Bildung des Phloroglucins gezeigt. Es kann aber auch, simultan mit der Ringzuckerbildung, Stabilisierung durch Wasserstoffverschiebung vom einen Kettende zum andern eintreten, unter Bildung von Glucose, die weiter in Stärke oder durch Reaktion mit dem Phenol in ein Glykosid, wie das demonstrierte Phlorin, übergehen kann. Autoreferat

W. FEITKNECHT und H. ZBINDEN (Bern), *Protonenwanderung in Metallhydroxydkristallen*

Beim Studium der Oxydation der Hydroxyde von Mangan¹ und Eisen² wurde festgestellt, daß das zweiwertige Metall zum Teil in die dreiwertige Stufe übergehen kann, ohne daß eine Änderung des Kristallgitters eintritt. Diese Beobachtungen wurden gedeutet durch die Annahme, daß Elektronen und Protonen durch den Kristall diffundieren können und daß ein Teil der Hydroxylionen durch eine Protonenabwanderung in Sauerstoffionen übergeht.

¹ W. FEITKNECHT und W. MARTI, *Helv. Chim. Acta* 28, 129 (1945).

² W. FEITKNECHT und G. KELLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 262, 61 (1950).

Um zu prüfen, ob eine Protonenwanderung durch ein Hydroxydgitter stattfinden kann, wurde der Austausch der Protonen von Magnesiumhydroxyd gegen Deuteronen von schwerem Wasser bzw. der Austausch von D⁺ von Mg(OD)₂ gegen H⁺ von leichtem Wasser studiert. Die Feststellung des Austauschs erfolgte durch Bestimmung der Dichteänderung des schweren bzw. leichten Wassers in Suspensionen von Mg(OH)₂ in D₂O bzw. von Mg(OD)₂ in H₂O. Verwendet wurde ein gealtertes relativ grobkristallines Hydroxyd. In beiden Fällen wurde ein zuerst sehr rascher (ca. 60 % in einer Stunde), später langsamer werdender Austausch festgestellt. Die quantitativen Ergebnisse sind noch unvollständig; die Versuche sollen weitergeführt werden.

Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Verfahrens- und Laboratoriumstechnik

Unit Operations. Herausgegeben von G. G. BROWN. 611 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1950. Gebunden \$ 7.50.

In dem Werk «Unit Operations» behandeln zwölf Dozenten für Chemical Engineering und Metallurgical Engineering die Grundverfahren der chemischen Technik, wie Flotation, Sedimentation, Filtration, Zentrifugieren, Kristallisation, Adsorption, Extraktion, Destillation, Material- und Wärmetransport von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus, indem die theoretischen Grundlagen vorangestellt und anschließend die praktische Anwendung im technischen Maßstab behandelt werden. Das Buch richtet sich in erster Linie an Studierende der chemischen Verfahrenstechnik (Chemical Engineering) und setzt gründliche Kenntnisse der Physik und der chemischen Thermodynamik voraus. Die einzelnen Kapitel sind ergänzt durch Übungsbeispiele. Aber auch jeder Betriebschemiker und Verfahreningenieur wird dieses hervorragende Werk, das in die Hauptabschnitte «Solids», «Fluids», «Separation by Mass Transfer» und «Energy and Mass Transfer Rates» gegliedert ist, mit großem Nutzen zu Rate ziehen. Es weist 586 sehr instruktive Abbildungen auf.

Chemische Technologie. Handbuch in fünf Bänden. Herausgegeben von K. WINNACKER und E. WEINGAERTNER. Band 1: Anorganische Technologie I. 609 Seiten mit 315 Abbildungen und 91 Tabellen. Carl Hanser, Verlag, München 1950. Kartoniert DM 33.-, gebunden DM 37.-.

Das fünfbandige Werk umfaßt in Einzeldarstellungen das Gesamtgebiet der organischen und anorganischen Industrie einschließlich der Metalle. Daneben ist ein breiter Raum des Werkes den verfahrenstechnischen Grundlagen der chemischen Operationen gewidmet. Fachleute aus der Industrie beschreiben ihr jeweiliges Arbeitsgebiet mit seinen geschichtlichen, wirtschaftlichen, theoretischen und technischen Grundlagen. Ausgehend von den wirtschaftlichen Voraussetzungen und den Rohstoffverhältnissen, wird die geschichtliche Entwicklung der Verfahren beschrieben und anhand der theoretischen Grundlagen werden die jetzt gültigen technischen Prozesse dargestellt. Praktische Betriebs- und Verbrauchszahlen ermöglichen wirtschaftliche Vergleiche verschiedener Arbeitsprozesse. In- und ausländische Literaturangaben gestatten die Orientierung auf Spezialgebieten.

Der Band 1 der «Chemischen Technologie» bringt den ersten Teil der auf zwei Bände verteilten anorganischen Technik. Der Band wird eingeleitet durch ein ausführliches Kapitel von Dr. Ing. S. KIESSKALT, das die allgemeinen Prinzipien und die Grundverfahren der Verfahrenstechnik behandelt. Dr. Ing. W. GEISLER behandelt in seinem Beitrag «Das Wasser» die Aufbereitung der Trink- und Gebrauchswässer, mit Einschluß der Kesselspeisewässer und der industriellen Abwässer. In be-

zug auf die Behandlung industrieller Abwässer wären Hinweise auf neuere Literatur, besonders amerikanische, wünschbar. Im Kapitel «Luftverflüssigung und die Gewinnung von Sauerstoff» von Dr. phil. PH. SIEDLER werden im Anschluß an eine eingehende historische Entwicklung der Lufttrennungsvorgänge die modernen Ausführungsformen dargestellt. Im Kapitel «Edelgase» von Dr. phil. PH. SIEDLER wird erstmalig eine zusammenfassende Darstellung dieses Arbeitsgebietes gegeben. Dr. Ing. H. AUTENRIETH behandelt in seinem Beitrag «Die Kalisalze» die geologischen Vorkommen, die Theorie der Salzabscheidung und die technischen Gewinnungsmethoden der handelsüblichen Kaliverbindungen sowie ihrer Nebenprodukte, Brom usw. Im gleichen Sinne beschreibt Dr. Ing. F. HEINERTH im nächsten Kapitel die Gewinnung der Borverbindungen. Das umfangreiche Gebiet des Kochsalzes und der Alkalien wird von Dipl.-Ing. P. SCHENK eingehend beschrieben, wobei die Darstellung des Solvay-Prozesses im Vordergrund steht. Die große technische und volkswirtschaftliche Bedeutung des Chlors und seiner anorganischen Umsetzungsprodukte, insbesondere die Entwicklung des in Deutschland im Vordergrund stehenden Amalgamverfahrens, wird von Dr. phil. W. MÜLLER dargestellt. Der Beitrag «Das Fluor und seine anorganischen Verbindungen» von Dr. phil. CHR. AUMÜLLER gibt ein interessantes Bild dieser mit steigender Bedeutung sich entwickelnden Produkte. Schließlich werden von Dr. Ing. H. NEES «Die Perverbindungen» mit Einschluß der Herstellungsverfahren des Wasserstoffsuperoxyds behandelt.

Chemische Technologie. Handbuch in fünf Bänden. Herausgegeben von K. WINNACKER und E. WEINGAERTNER. Band 2: Anorganische Technologie II. 644 Seiten mit 271 Abbildungen und 104 Tabellen. Carl Hanser, Verlag, München 1950. Kartoniert DM 37.-, gebunden DM 41.-

Der zweite Band der «Chemischen Technologie» bringt die zweite Hälfte der anorganischen Technik. Damit wird in den ersten beiden Bänden des fünfbandigen Sammelwerkes eine geschlossene Darstellung des anorganischen Teiles erreicht, bis auf die im fünften Bande enthaltene Metallurgie. Im Namen- und Sachregister des zweiten Bandes ist der Inhalt der beiden ersten Bände zusammengefaßt. Band 2 beginnt mit den Schwefelverbindungen. Der Abschnitt «Phosphor» behandelt die Herstellung des Phosphors, der Phosphorsäure und ihrer Salze; bei den Düngephosphaten findet sich eine spezielle Würdigung der künstlichen Düngung. Im Kapitel «Stickstoffverbindungen» nehmen die Synthese des Ammoniaks und seine Verbindungen, ferner die Salpetersäure und ihre Salze einen bevorzugten Raum ein. Das Kapitel «Carbid, Kalkstickstoff und Siliciumcarbid» bringt insbesondere eine Darstellung des modernen Carbidofens. Unter den Mörtelbindstoffen werden die neuzeitlichen Baustoffe, insbesondere Gips, Kalk und Zement, sowie ihre Gewinnung und Anwendung beschrieben.

Der Beitrag «Chromverbindungen» behandelt die Bedeutung des Chroms im nichtmetallischen Sektor. Es wird die Herstellung der Chromate, ihre Verwendung in Oxydationsprozessen und ihre Regeneration beschrieben, ferner die dreiwertigen Chromverbindungen als Pigmente, Gerbstoffe usw. Im gleichen Sinne werden die Manganverbindungen behandelt. Im Kapitel «Mineralfarben» wird die Technik der Pigmentherstellung unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammengefaßt. In einem Unterabschnitt findet hier die Bestimmung der Teilchengrößen ihre besondere Würdigung. Schließlich behandelt der Abschnitt «Großoberflächige Stoffe» die Herstellung der Adsorptionsmittel, Aktivkohle, Ruß, Silikagel, Tonerde u. a., mit einer eingehenden Darstellung ihrer Verwendung in den verschiedensten Gebieten der chemischen Technik.

Die Ausstattung des 2. Bandes ist wie die des 1. Bandes sehr gut.

Chemisch-technische Arbeitsgänge und Apparaturen. Von B. WAESER. 3. Auflage. 196 Seiten. Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender, Berlin-Lichterfelde-West 1951. Gebunden DM 12.-.

Das nunmehr in dritter, vermehrter und verbesserter Auflage erschienene Hand- und Nachschlagebuch, das sich hauptsächlich an den Praktiker richtet, gestattet, sich schnell einen Überblick über irgendein technisch-apparatives Problem zu verschaffen. Es behandelt insbesondere auch die wichtigsten Fortschritte beim Rühren, Mischen, Kneten, Filtrieren, Lösen, Kristallisieren, Kühlen, Schmelzen, Rösten, Verdampfen, Destillieren, Schleudern, Sieben, Trocknen, Zerkleinern. Dabei werden die einzelnen Arbeitsgänge ihrem Wesen nach kurz skizziert, vielfach durch tabellarische Zusammenstellungen ergänzt und durch zahlreiche Literaturangaben bis in die jüngste Zeit vervollständigt, die ein weiteres Eindringen in das betreffende Gebiet ermöglichen. Es enthält auch ein Kapitel über Druck und Hochdrucktechnik, Katalysierprozesse und Gasreinigung, ferner Abschnitte über Meßgeräte und Werkstofffragen, und schließlich ein 22 Seiten umfassendes Bezugsquellenverzeichnis der Hersteller von Apparaten, Maschinen, Hilfsmaterialien usw., mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Deutschland.

Kleinste Drucke, ihre Messung und Erzeugung. Von R. JAECKEL. 302 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Bergmann, München 1950. Broschiert DM 39.60.

Die vorliegende, in der von W. MEISSNER herausgegebenen Sammlung «Technische Physik in Einzeldarstellungen» erschienene Monographie über die Physik des Hochvakuums behandelt insbesondere Pumpen und Meßinstrumente. Es ist entstanden im Zusammenhang mit der eigenen Tätigkeit des Verfassers, Dr. R. JAECKEL, Professor der Physik an der Uni-

versität Bonn und Leiter der Hochvakuumabteilung der Firma Leybold's Nachfolger in Köln-Bayental, und unter Mitarbeit von Dr. H. SCHWARZ sowie Dr. ELISABETH SCHÜLLER. Das Buch ist nicht nur für den Physiker, sondern ebenso sehr für den Chemiker, Pharmazeuten und Biologen äußerst wertvoll, weil es auf großer Erfahrung fußt.

Technique of Organic Chemistry. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. Volume III: Heating and Cooling, Mixing, Centrifuging, Extraction and Distribution, Dialysis and Electrodialysis, Crystallization and Recrystallization, Filtration, Solvent Removal, Evaporation, and Drying. 661 Seiten. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York und London 1950. Gebunden \$ 10.-.

Wie in der chemischen Verfahrenstechnik, so gibt es im chemischen Laboratorium eine Reihe von Grundoperationen, die bei den verschiedenen Versuchen immer wieder auftreten. Die im vorliegenden Buch von neun Autoren behandelten Methoden sind im Titel aufgeführt. Zuerst werden die theoretischen Grundlagen der einzelnen Operationen und hierauf Technik und Apparatives erörtert. Das sehr klar geschriebene Buch ist mit sehr instruktiven Abbildungen ausgestattet.

Technique of Organic Chemistry. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. Volume IV: Distillation. 668 Seiten. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York und London 1951. Gebunden \$ 14.-.

Der vierte Band der von A. WEISSBERGER herausgegebenen «Technique of Organic Chemistry» behandelt: «Theory», «Ordinary Fractional Distillation», «Extractive and Azeotropic Distillation», «Distillation of Liquefied Gases and Low Boiling Liquids», «Distillation under Moderate Vacuum», «Distillation under High Vacuum», «The Vacuum System» und «Sublimation». Die Gebiete wurden von neun Autoren bearbeitet, wobei die theoretischen Grundlagen, die auf dem Gebiet der Destillation besonders wichtig sind, sehr eingehend behandelt werden.

H. MOHLER

Technologisches Fachwörterbuch. Deutsch-Französisch, Französisch-Deutsch. Von K. STELLIORN. 420 Seiten. Verlag W. Girardet, Essen 1950. Gebunden Fr. 28.75.

Es handelt sich um ein Wörterbuch der Metallurgie und der Eisen-, Stahl- und Metallverarbeitung unter besonderer Berücksichtigung des Maschinenwesens, wobei der Verfasser von verschiedenen Industrieunternehmen fachlich unterstützt wurde.

Chemical Laboratory Experiments. Von G. W. WATT und L. F. HATCH. 185 Seiten. McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York, Toronto, London 1949.

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C.S.)

Allgemeine chemische Technik / Technique chimique générale

66.01... *Literaturberichte über Grundoperationen.* Ind. Eng. Chem. 43, 37-116 (1951). – Fortsetzung der letztjährigen Fortschrittsberichte (Chimia 4, 125, 1950) über die physikalischen Verfahren der chemischen Industrie. Ein Sonderdruck ist – ebenso wie von den früheren Berichtsreihen – zum Preise von 50 Cents vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street, N. W., Washington 6, D. C., U.S.A., erhältlich. C.S.

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

666.1/2... *Porzellanemail in der Technik.* F. B., Neue Zürcher

Ztg., Nr. 375, 21.2.1951. – Porzellanemail, ein anorganisches, glasartiges Material (Silikat), das bei Temperaturen zwischen 810 und 870°C auf Eisen oder Stahl aufgeschmolzen wird, hat erst in unseren Tagen den Höhepunkt seiner Verwendungsmöglichkeit erreicht, trotzdem es bereits in der Antike wohlbekannt war. Der entstehende Überzug hat eine glatte, glänzende Oberfläche und ist mit dem Metall mechanisch und chemisch verbunden. Nicht nur für Gegenstände des täglichen Verbrauchs, sondern auch für die Verwendung in der Industrie hat diese Oberflächenveredlung zunehmende Bedeutung erlangt. Während man früher undurchsichtiges, weißes Email durch Zusatz von Zinnoxid erzielte, wurde dieses durch Oxyde von Antimon, Zirkon und in jüngster Zeit vor allem durch Titanoxyd ersetzt (vgl. Chimia 4, 147, 1950). C.S.

Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Zehn Jahre Fortschritt in der Aluminium-Industrie.* F. HERRMANN, *Aluminium Suisse* 1, 5-12 (1951). – Auf dem Gebiet der Al-Herstellung und -Verarbeitung sind im Laufe der letzten zehn Jahre verschiedene beachtliche Fortschritte erzielt worden, von denen eine Auswahl aufgeführt und zum Teil in Bildern gezeigt wird, u. a.: selbstbackende SÖDERBERG-Elektroden, apparative Neuerungen im analytischen Labor, Stranggießen von Walzplatten, Al-Zn-Mg-Legierungen höchster Festigkeit sowie warmfeste SAP-(Sinter-Al-Pulver-)Werkstoffe, Formen von Al-Blech mit Kautschukrissen, Tiefziehen mit Folgewerkzeugen, Schutzgaslichtbogenschweißung ohne Flußmittel, Aluthermischweißung von Freileitungseilen, Araldit-Kleberverbindungen, Polieren nach dem Alupol-Tauchverfahren, Alodine-Oberflächenbehandlung, Schmelzemailüberzüge, eine aus Leichtmetall gebaute Straßenbrücke, ein freitragendes Leichtmetallkuppeldach von 110 m Durchmesser. A. KOLLER

669.71... *Werkstoffauswahl für das Anodisieren.* E. ZURBRÜGG, *Aluminium Suisse* 1, 17-26 (1951). – Je nach der beabsichtigten Verwendung können auf Al und Al-Legierungen durch anodische Oxydation unter passenden Bedingungen Oxydschichten mit bestimmten Eigenschaften erzeugt werden, z. B. besonders korrosions- oder abriebbeständige Überzüge oder zum Färben und Bedrucken geeignete Oxydschichten, u. a. zur Herstellung beschrifteter Metallschilder, Skalenscheiben u. dgl., oder zur Herstellung von Gegenständen mit vorwiegend Ziercharakter, wie z. B. farbige Fenster- und Bilderrahmen, Schaufenstereinfassungen usw. Es sind indessen nicht alle Aluminiumwerkstoffe gleichermaßen zur anodischen Oxydation geeignet. Die für die einzelnen Fälle gültigen Voraussetzungen, die an das Material zu stellenden Anforderungen bezüglich Zusammensetzung und Gefüge, Oberflächenvorbereitung sowie verschiedene grundsätzliche Fragen der anodischen Oxydation, Verhalten von Schweißverbindungen, Abdecken von Fremdmetalteinlagen usw. werden erörtert. A. KOLLER

669.74... *Les progrès récents dans la fabrication du manganèse électrolytique.* CH. TSCHAPPAT, Conférence donnée au XXIII^e Congrès de Chimie Industrielle à Milan, Septembre 1950. – Seuls les minerais de 35 % de manganèse au minimum peuvent être utilisés dans la fabrication directe de ferro-manganèse. Ceux à titre de 20 à 35 % servent le plus souvent à l'obtention de silico-manganèse et de Spiegel. Les minerais pauvres à moins de 20 % de manganèse sont pratiquement inexploitable par les procédés thermiques. Dans ces cas, on a réussi à obtenir un manganèse de grande pureté chimique par électrolyse en solution chlorhydrique ou sulfurique, les résultats pratiques ayant donné la préférence aux bains de sulfates. Le métal ainsi obtenu peut remplacer avantageusement les ferro-manganèses affinés et la manganèse aluminothermique dans tous les usages, plus spécialement dans la fabrication d'alliages spéciaux non ferreux et dans l'élaboration d'aciers à faible teneur en carbone, phosphore et silicium qui doivent en outre présenter des hautes qualités mécaniques. Cette réalisation est d'une importance capitale pour les pays fortement industrialisés et qui ne possèdent pas de minerais à haute teneur en manganèse, matière première indispensable pour la fabrication du ferromanganèse. Tel est le cas pour les Etats-Unis d'Amérique et la majeure partie des pays de l'Europe Occidentale. C. S.

Allgemeine organische Industrien
Industries organiques générales

661.71... *Butylen aus Äthylen.* II. A. CHENEY et al., *Ind. Eng. Chem.* 42, 2580-6 (1950). – In den letzten Jahren wurde der Verbrauch von normalem Butylen durch seine zunehmende Verwendung in der Fabrikation von Flugbenzin, synthetischem Kautschuk (über Butadien) und Chemikalien, wie Methyläthylketon, angeregt. Ein aussichtsreicher Weg zur Gewinn-

nung von Butylen bietet die Polymerisation des Äthylen. Unter geeigneten Bedingungen werden etwa 50 % des Äthylenes polymerisiert. Das Polymerisat enthält außer 75 % Butylenen noch 15 % Hexylene und 10 % höher siedende Olefine. C. S.

661.71... *Amylverbindungen aus Pentan.* R. L. KENYON et al., *Ind. Eng. Chem.* 42, 2388-401 (1950). – Die bei der Fraktionierung von Naturgasen erhaltenen Pentane dienen als Ausgangsprodukt für verschiedene technische Synthesen, von denen die des Amylalkohols über Amylchlorid und des Amylacetats durch Veresterung des Amylalkohols mit Essigsäure die wichtigsten sind. Bei dieser Veresterung entstehen als Nebenprodukte auch Pentene:



Die Pentene werden zum Alkylieren von Phenol und Naphthalin verwendet, unter Bildung der entsprechenden Amylderivate. Aus Amylchlorid kann man durch Einwirkung von Natriumhydrosulfid auch Amylmercaptan erhalten, wobei sich als Nebenprodukte auch Amylsulfid und Amyldisulfid bilden. C. S.

661.71... *Nitrile als selektive Lösungsmittel.* K. W. SAUNDERS, *Ind. Eng. Chem.* 43, 121-6 (1951). – Nitrile von der allgemeinen Formel $X-(CH_2)_n \cdot CN$, in welcher $n = 1-5$, $X = Cn, NR_1R_2$ OR, SR bedeutet, wobei die Natur von R beschränkt ist, erwiesen sich gegenüber den bisher für die Entfernung der aromatischen Anteile aus Erdölkohlenwasserstoffgemischen verwendeten selektiven Lösungsmitteln als überlegen. C. S.

665.1/3... *Trocknende Öle und Harze.* H. A. NEWBY et al., *Ind. Eng. Chem.* 42, 2538-41 (1950). – Zum Trennen von Fettsäuren nach ihrem Sättigungsgrad eignet sich die extraktive Kristallisation mit Harnstoff. Diese beruht darauf, daß beim Schütteln eines Fettsäuregemisches mit einer konzentrierten wässrigen oder alkoholischen Lösung von Harnstoff oder Verreiben mit festem Harnstoff sich mit den gesättigten Anteilen ein Addukt bildet, das von der ungesättigten Fraktion abfiltriert werden kann. Die gesättigten Säuren können aus dem Addukt durch Behandeln mit einem Wasserüberschuß wieder freigemacht werden. C. S.

665.54... *Selective Adsorption von Kohlenwasserstoffen.* G. SPENGLER und K. KRENKLER, *Erdöl und Kohle* 3, 120-4 (1950); nach *Chem. Ing. Techn.* 22, 464 (1950). – Für die selektive Adsorption von Kohlenwasserstoffen nach den Prinzipien der Chromatographie eignet sich engporiges Kieselgel zur Trennung gesättigter und ungesättigter Verbindungen, während Aktivkohle zur Trennung von Verbindungen verschiedener Molekülgröße, z. B. mit und ohne Seitenketten, geeignet ist. C. S.

665.54... *Synthetische Schmieröle.* B. II. SHOEMAKER, *Ind. Eng. Chem.* 42, 2414 (1950). – In den letzten zehn Jahren haben gewisse Ester und Polyglykoläther technische Bedeutung als synthetische Schmiermittel erlangt. In den USA wurden namentlich die Silicone, Fluorkohlenstoffe und Chlorfluorkohlenstoffe entwickelt. Dagegen werden dort keine viskosen Polymere von Äthylen oder Propylen hergestellt. Die ausgezeichnete Schmierwirkung, verbunden mit neuen Eigenschaften, wie Nichtentflammbarkeit der Silicone, der hohe Flammpunkt von Estern und die ausgezeichnete thermische Stabilität von Fluorkohlenstoffen machen die synthetischen Schmieröle besonders geeignet für Spezialzwecke. Für den allgemeinen Gebrauch sind diese Produkte aber zu teuer. C. S.

665.54... *Überblick über die deutschen synthetischen Schmiermittel.* W. A. HORNE, *Ind. Eng. Chem.* 42, 2428-36 (1950). – Die während des Zweiten Weltkrieges in Deutschland hauptsächlich in Mischung mit Mineralölen geringer Qualität oder für Sonderzwecke verwendeten synthetischen Schmiermittel lassen sich in zwei Klassen einteilen. Von diesen besteht die eine aus Kohlenwasserstoffen, wie Polymerisaten von Äthylen oder Gemischen höherer Olefine, die durch Kracken in der Dampfphase von Wachsen oder Gasöl erhalten wurden, sowie Kondensaten chlorierter Paraffine mit Naphthalin. Die Klasse

der Nichtkohlenwasserstoffe wird fast ausschließlich von Estern gebildet. Sebacin säureester ergaben den höchsten Viskositätswert, doch stand das notwendige Ausgangsmaterial nicht zur Verfügung. Es wurden deshalb sowohl Adipinsäure (aus Phenol) und Methyladipinsäure (aus Kresol) als auch Carboxylsäuregemische (durch Einwirkung von Natriumhydroxyd in der Wärme auf höhere Alkohole erhalten) verwendet. Als Alkohole diente ein Gemisch von Alkoholen mit Seitenketten von etwa C_6 bis C_{14} , das bei der Methanolsynthese als «Isobutylöl» erhalten wurde. Trimethyloläthan wurde durch Kondensation von Formaldehyd mit Propionaldehyd in alkoholischer Lösung gewonnen. C.S.

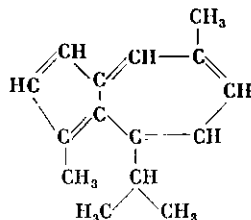
668.1... *Fetthydrolyse bei hohen Temperaturen*. A. STURZENEGGER und H. STURM, *Ind. Eng. Chem.* 43, 510-5 (1951). – Die Fettsäurehydrolyse bei Temperaturen über $220^\circ C$ nimmt ständig an technischer Bedeutung zu. Rindertalg, Kokosfett und Erdnußöl zeigten keine bemerkenswerten Unterschiede bei Temperaturen von $225-280^\circ C$. Die Hydrolyse war bei $280^\circ C$ in einer halben Stunde beendet, während sie bei $225^\circ C$ zweieinhalb Stunden benötigte. In Gegenwart von Zinkoxyd als Katalysator wird die Reaktion beträchtlich beschleunigt. C.S.

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

615.31... *Ionenaustausch*. R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem.* 43, 102-8 (1951). – Ionenaustauscher finden in der Medizin Anwendung in der Natriumreduktionstherapie, zur Behandlung von Geschwüren und zur Herabsetzung der akuten Toxizität von Atropin. C.S.

615.32... *Totalsynthese des β -Carotins I*. P. KARRER und C. H. EUGSTER, *C. R. Acad. Sci.* 230, 1920 (1950); *Helv. Chim. Acta* 33, 1172-4 (1950). – Zur Totalsynthese des β -Carotins, des Provitamins A, wurde ausgegangen von Octadien-(3,5)-dion-(2,7), $CH_3-COCH=CHCH=CHOC-CH_3$, das seinerseits durch Kondensation von Acetessigsäure mit Glyoxal erhalten wird (KARRER et al., *Helv. Chim. Acta* 32, 1013, 1949). Durch partielle Reduktion des erwähnten Diketons erhält man leicht die Dihydroverbindung, die man dann mit dem Dimagnesiumsalz eines Acetylenalkohols umsetzt. Damit ist das C_{44} -Kohlenstoffgerüst bereits erreicht. Es müssen nur noch die beiden Acetylenbindungen zu Äthylenbindungen hydriert und dann noch durch Wasserabspaltung die Alkoholgruppen entfernt werden, um das β -Carotin $C_{40}H_{56}$ zu erhalten. C.S.

615.32... *Weitere Erfahrungen mit der Chamazulenterapie asthmatischer Krankheiten im Säuglings- und Kindesalter*. S. BLAZSÓ, *Schweiz. med. Wschr.* 81, 110/1 (1951). – Der im Kamillenöl vorkommende Kohlenwasserstoff Chamazulen



ist bekannt für seine gute Wirkung bei Entzündungen und verschiedenen schmerzhaften Affektionen der Haut. Außer bei allergisch bedingter Migräne hat sich Chamazulen auch bei asthmatischen Krankheiten im Säuglings- und Kindesalter bewährt. C.S.

615.32... *Wie wirken Präparate aus «insektenfressenden» Pflanzen bei Krampf- und Keuchhusten?* T. GORDONOFF, *Schweiz. med. Wschr.* 81, 111-3 (1951). – Extrakte aus den fleischfressenden Pflanzen *Drosera rotundifolia* L. und *Pinguicula vulgaris* L. zeigten krampflösende Wirkung bei Krampf- und Keuch-

husten, was die alten Beobachtungen der Volksmedizin bestätigt. C.S.

615.36... *Krebs und Hypophyse*. II. K. WACHTEL, *Experientia* 6, 474/5 (1950). – Die Hypophyse scheint sowohl krebs-erregende als krebshemmende Prinzipien zu enthalten. Die Krebskrankheit dürfte mit einer Störung der hormonalen Hypophysenfunktion zusammenhängen. Aus Rinderhypophysenhinterlappen wurde nun ein Extrakt gewonnen, der an Krebskranken weitgehende Verkleinerung der Tumoren und Besserung des Allgemeinzustandes erzeugt. Diese beiden Wirkungen sind aber voneinander unabhängig und durch verschiedene Faktoren hervorgerufen. C.S.

615.36... *Zur Therapie des Ulcus ventriculi und des Ulcus duodeni. Klinische Erfahrungen mit Robuden 1944-1950*. II. SCHMASSMANN, *Schweiz. med. Wschr.* 81, 166-72 (1951). – Robuden, ein Gesamtextrakt aus der Schleimhaut und aus der Muskulatur des Dünndarms und des Magens, reagiert oft noch günstig auf chronische, indurierte Magen- und Darmgeschwüre oder in Fällen, die trotz Indikation aus irgendeinem Grunde nicht operiert werden können. Andererseits hat sich dieses Mittel auch für die Operationsvorbereitung des Geschwüres und die Beeinflussung von Beschwerden des operierten Magens als geeignet erwiesen. In manchen Fällen kann auch die Neigung zu Rückfällen durch regelmäßige vorbeugende Verabreichung von Dragées herabgesetzt werden. C.S.

615.36... *Ester der Nebennierenrindenhormone mit protrahierter Wirkung*. K. MIESCHER et al., *Helv. Chim. Acta* 34, 354-8 (1951). – Schon früher hat man beobachtet, daß die Wirkungsdauer des Desoxycorticosterons durch Veresterung der 21-ständigen primären Hydroxylgruppe statt mit Essigsäure mit höheren organischen Säuren, wie Palmitin- oder Benzoesäure, verlängert werden kann. Jetzt wird gezeigt, daß auch das Trimethylacetat des Desoxycorticosterons im Erhaltungstest gegenüber dem Acetat eine deutlich verlängerte Wirkung aufweist. C.S.

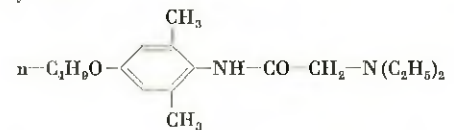
615.37... *Die Behandlung des Bronchialasthmas mit Asthmallerg*. A. SCHWARZMANN, *Schweiz. med. Wschr.* 81, 139-44 (1951). – Infektionen der Tonsillen, Zähne, Nebenhöhlen und etwa auch der Gallenblase wurden von verschiedenen Autoren für das Auftreten von manifesten Allergien, insbesondere von Bronchialasthma, verantwortlich gemacht. Eine ungleich größere Bedeutung kommt jedoch der bakteriellen Besiedlung bzw. den Infektionen der Atemwege zu. Man hat daran gedacht, mittels Vakzinen aus diesen pathogenen Mikroorganismen des Respirationstraktes eine erhöhte Resistenz gegen die Einwirkung dieser Bakterien zu schaffen und die durch die betreffenden Mikroorganismen hervorgerufene Sensibilisierung aufzuheben. In Annäherung an den chemischen Aufbau dieser bakteriellen Antigene konnte aber auch ein synthetischer Wirkstoff erhalten werden, der den Namen «Asthmallerg» erhielt. Die darin enthaltenen Protein- und Polysaccharidsubstanzen sind durch eingreifende Hydrolyse ihres spezifischen Charakters entkleidet worden, ohne dabei ihre biologische Wirksamkeit einzubüßen. Dieses Präparat verhielt sich in gewisser Hinsicht klinisch beim Asthmatiker gleichartig wie Sputumvakzine. Mit Asthmallerg können bei Jugendlichen und Erwachsenen günstige Heilerfolge erzielt werden, auch dort, wo neben der bakteriellen Ursache andersartige Allergene und neurovegetative Faktoren an der Aufrechterhaltung der klinischen Symptome beteiligt sind. C.S.

615.77... *Voraussetzung der bakteriziden Wirkung von Substanzen durch Bestimmung ihrer Affinität zu Wolle*. R. FISCHER et al., *Helv. Chim. Acta* 34, 210-22 (1951). – Die keimtötenden Mittel zeigen eine weitgehende Übereinstimmung ihrer keimtötenden Wirkung und ihrer Affinität zu Wolle. Auf dieser Beobachtung wurde eine Testmethode ausgearbeitet, welche an Stelle von Mikroorganismen 1 g Wolle verwendet. Dabei nimmt man für

grampositive Bakterien eine unveränderte, für gramnegative eine mit Soda abgebaute Wolle. Auf die wachstumshemmende Wirkung spricht diese Methode im Gegensatz zur Bakterienmethode nicht an, so daß also die rein bakterientötende Wirkung bestimmt werden kann. Bei der Suche nach antibakteriell wirksamen Produkten gestattet das neue Verfahren, eine engere Auswahl der Substanzen zu treffen, deren nachherige ausführliche bakteriologische Prüfung lohnenswert ist. C. S.

615.78... Über lokalanästhetisch wirksame Substitutionsderivate des Diäthylamino-acyl-anilids. J. BÜCHLI et al., Helv. Chim. Acta 34, 278-90 (1951). - Es konnte festgestellt werden, daß eine Kombination der Struktur des Xylocains mit der des

Phenacetins (dem außer seiner antipyretischen und antineuralgischen Wirkung auch bereits ein schwaches Anästhetisierungsvermögen zukommt), der Diäthylaminoacetylaminoyl-alkyläther



eine stark erhöhte lokalanästhetische Wirksamkeit besitzt. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse in den beiden Vormonaten ergeben folgendes Bild:

Warengruppe	Februar 1951	März 1951
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfümerien . . .	29 448	28 326
b) Chemikalien*	9 565	12 401
c) Farbwaren	24 575	26 794
d) Technische Fette, Öle usw.	1 390	2 091
Total	64 978	69 612
Zum Vergleich 1950 . . .	44 096	45 126

* Ohne Zollpositionen 1084-7

Die Exportzahlen halten sich auf beachtlicher Höhe, wobei offensichtlich zwei ganz verschiedenartige Faktoren dieses Ergebnis zeitigen. Einerseits ist die Belebung eine erfreuliche Folge der bedeutenden Liberalisierung des europäischen Warenverkehrs; zum andern ist sie aber zweifellos auch bedingt durch die wegen der gespannten weltpolitischen Situation überall gesteigerte Nachfrage, eine Nachfrage, die weniger einem marktmäßigen Bedarf als versorgungspolitischen Überlegungen der Abnehmerländer entspringt. Dieses zweite Element muß, wie günstig seine Auswirkungen momentan auch sind, mit Vorsicht bewertet werden und man darf ihm für die Beurteilung der künftigen Aussichten nicht zu viel Gewicht beimessen.

Die Kehrseite des weltweiten Warenhungers, der sich in den gesteigerten Exporten äußert, bekommt die Industrie auf dem Gebiet der Rohstoffversorgung täglich zu spüren. Eine ganze Anzahl von wichtigen Roh- und Hilfsstoffen sind zu internationalen Mangelwaren geworden, deren Beschaffung große Schwierigkeiten bereitet, von den damit verbundenen und zum Teil bedeutenden Preiserhöhungen ganz zu schweigen. Als ausgesprochen knappe Produkte sind zu bezeichnen Schwefel, Benzol und Benzoldestillate, Kupfer- und andere Buntmetallverbindungen, sowie eine größere Anzahl von organischen Lösungsmitteln und Weichmachern. Die meisten dieser Artikel unterstehen bereits der Exportbewirtschaftung seitens der Erzeugerländer oder auf internationaler Basis. Die Zuteilungen erfolgen mit größter Zurückhaltung, und es wird in erster Linie von der Entwicklung der internationalen Lage abhängen, ob es bei den bisherigen Maßnahmen bleibt oder weitere Verschärfungen zu erwarten sind.

Für das Gebiet der Wirtschaftsverhandlungen mit unseren wichtigeren Abnehmerländern kann aus der Berichtsperiode folgendes festgehalten werden:

Mit Großbritannien gelangten Mitte Februar Verhandlungen für die Regelung des Waren- und Zahlungsverkehrs bis Ende 1952 zum Abschluß. Dabei war, was unsere Exporte anbelangt, die Fixierung von Kontingenten nur für die britischerseits nicht oder nicht vollständig liberalisierten Positionen erforderlich. Im ganzen gesehen kann die getroffene Regelung als befriedigend bezeichnet werden, gelang es doch, für die in Betracht fallenden Gruppen (Farbstoffe, Pharmazeutika, synthetische Riechstoffe, Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel) Kontingente festzusetzen, die eine weitere regelmäßige Belieferung des britischen Marktes gewährleisten. Bei der gleichen Gelegenheit wurde auch eine Verständigung über Zahlungerleichterungen mit einigen Nichtsterlinggebieten erzielt. Die Bank von England erklärte sich bereit, bis zu einem gewissen Plafond Pfundzahlungen aus dem Erlös schweizerischer Exporte nach Iran, Thailand, Afganistan und Äthiopien entgegenzunehmen; diese Möglichkeit wird sich auf unsere Exporte nach diesen Ländern zweifellos günstig auswirken. Schließlich wurde bei den Verhandlungen auch versucht, britischerseits gewisse Zusicherungen für die Lieferung von Mangelwaren nach der Schweiz zu erhalten. Diese Bemühungen hatten indessen nur einen sehr bescheidenen Erfolg, mußte doch England unter Hinweis auf die eigene knappe Versorgung sich auf die Zusicherung einer wohlwollenden Prüfung schweizerischer Bezugswünsche beschränken, ohne irgendwelche Verpflichtungen eingehen zu können.

In bezug auf Dänemark ist die unveränderte Verlängerung des geltenden Abkommens um sechs Monate, d. h. bis 30. September 1951, zu bemerken, unter anteilmäßiger Erhöhung der Kontingente aus der abgelaufenen Vertragsperiode. Eine wesentliche Belebung unserer Ausfuhr nach diesem Land ist nicht eher zu erwarten, als daß sich Dänemark zu einer Ausdehnung der bis jetzt nur sehr dürftigen Liberalisierungsmaßnahmen entschließt.

Mit Finnland war unser Warenverkehr bisher darum notleidend, weil die schweizerischen Bezüge sehr zu wünschen übrig ließen. Das in letzter Zeit stark vermehrte Interesse für die Erzeugnisse der finnischen Waldwirtschaft, verbunden mit einem starken Preisanstieg, hat nun die Clearingalimentierung so verbessert, daß Anfang April eine Erhöhung sämtlicher Ausfuhrkontingente um ein Drittel vereinbart werden konnte.

Als gänzlich unbefriedigend ist die Situation beim Warenverkehr mit Deutschland zu bezeichnen. Wegen seiner stark passiven Zahlungsbilanz hat dieses Land, mit Billigung der Europäischen Zahlungsunion, Ende Februar eine fast totale Einfuhrsperre verfügt, durch welche, wenigstens bis heute, auch die Realisierung der schon im Januar durchgeführten

Ausschreibung verhindert worden ist. Auf welche Weise eine Wiederingangsetzung des Waren- und Zahlungsverkehrs erfolgen soll, steht im einzelnen noch nicht fest. Auf alle Fälle wird für längere Zeit mit einer drastischen Kürzung der deutschen Bezüge sowohl liberalisierter als nichtliberalisierter Waren gerechnet werden müssen. Dieser Rückschlag wird auch für die Exporte chemischer Erzeugnisse sehr nachteilige Auswirkungen haben und ist um so mehr zu bedauern, als er in einem Moment erfolgte, da man endlich glaubte, mit unserem nördlichen Nachbarland wieder zu einem einigermaßen geregelten Wirtschaftsverkehr gelangt zu sein.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques artificielles

Dow Corning Corporation, Midland (USA):

267692 (P 46). Solution d'une résine d'organo-siloxanes. Par condensation et hydrolyse d'un mélange en proportions déterminées d'un monométhylsilane, d'un monophénylsilane et d'un triméthylsilane.

268167 (P 46). Solution d'une résine de polysiloxanes. Par action d'un halogénure de méthylmagnésium et d'un halogénure de phénylmagnésium sur du tétrachlorure de silicium, et hydrolyse et condensation d'une partie du produit résultant.

269514 (P 46). Solution d'une résine d'organo-siloxanes. Par hydrolyse et condensation d'un mélange en proportions déterminées d'un monométhylsilane, d'un monophénylsilane et d'un monométhylmonophénylsilane.

269515 (P 46). Solution d'une résine d'organo-siloxanes. Par hydrolyse et condensation d'un mélange contenant des proportions déterminées d'un monométhylsilane, d'un monophénylsilane et d'un monométhylmonophénylsilane.

N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):

264611 (P 45). Préparation de copolymères à partir de monomères à vitesses de polymérisation divergentes. Pour obtenir un produit homogène, on maintient dans le mélange la proportion entre les monomères constante.

265518 (P 45). Dispersions aqueuses de polymères. On maintient la concentration du ou des monomères dans le système entre des limites déterminées.

266642 (P 46). Emulsions de substances polymérisées. La substance à polymériser est émulsionnée dans un milieu non acide, l'acidification étant effectuée après formation de l'émulsion.

266898 (P 42, 45, 46). Polymérisation de substances en émulsion. On opère en présence d'acide persulfurique ou d'un persulfate et d'une substance capable d'absorber l'oxygène.

268856 (P 46). Procédé de polymérisation en émulsion. Pour préparer l'émulsion on forme d'abord une masse gélatineuse de la substance à polymériser avec une solution d'un émulsifiant, masse que l'on dilue ensuite.

269182 (P 44). Polymérisation du chlorure de vinyle en émulsion. Le pH de la phase aqueuse de l'émulsion est amené à une valeur inférieure à 3 à l'aide d'acide nitrique.

269789 (P 45). Composition polymérisable. Mélange de phtalate diallylique et d'un méthacrylate d'alcoyle contenant 5 à 8 atomes de carbone.

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA):

266375 (46). Polymérisation d'une matière comprenant un nitrile acrylique. On met cette matière en solution aqueuse, avec un catalyseur apte à céder de l'oxygène.

271126 (P 44). Composition contenant un polyacrylonitrile. Cette composition renferme comme solvant ou plastifiant un composé présentant dans sa molécule au moins deux fois le radical $-\text{CH}=\text{C}=\text{N}$.

271127 (P 44). Composition contenant un polyacrylonitrile. Elle renferme comme solvant ou plastifiant un composé organique présentant dans sa molécule le groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$ et le groupe $-\text{C}=\text{N}$.

271128 (P 44). Composition contenant un polyacrylonitrile. Elle renferme comme solvant ou plastifiant un composé cyclique comprenant un noyau ayant de 4 à 7 atomes, dont l'un est un atome de soufre disposé entre deux atomes de carbone de ce noyau et appartenant à un groupe sulfoxy.

Société Rhodiaceta, Paris (France):

269517 (P 47). Solution d'interpolyamides. Elle renferme au moins deux interpolyamides différentes.

gen haben und ist um so mehr zu bedauern, als er in einem Moment erfolgte, da man endlich glaubte, mit unserem nördlichen Nachbarland wieder zu einem einigermaßen geregelten Wirtschaftsverkehr gelangt zu sein.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

269518 (P 47). Composition à base de superpolyamide. Elle renferme, incorporé à une superpolyamide et afin d'obtenir une haute stabilité, un sel de cuivre d'un composé organique ayant un atome d'hydrogène ionisable ou remplaçable.

271376 (P 48). Fabrication en continu de superpolyamides. On fait passer le mélange réactionnel dans une enceinte allongée, chauffée, dont la section transversale augmente au moins une fois par palier, de façon à obtenir à la sortie un mélange de vapeur d'eau et de superpolyamide fondue.

271942 (P 46). Solutions stables d'interpolyamides, obtenues par traitement d'interpolyamides avec de la formaldéhyde à un pH de 6 à 9. On opère en présence d'au moins un sel métallique.

American Cyanamid Company, New York (USA):

269797 (P 44, 45). Composition comprenant des constituants polymérisables. Elle contient une résine alkyde non saturée et une substance présentant un groupe $\text{CH}_2=\text{C}$ dans une chaîne aliphatique et exempte de doubles liaisons conjuguées.

269800 (P 41). Résine de triméthylol-mélatamine méthylée soluble dans l'eau. Par action d'alcool méthylique sur de la triméthylol-mélatamine, en milieu acide, neutralisation puis déshydratation de la solution obtenue.

270842 (P 46). Composition moulable, à partir de mélatamine et formaldéhyde. Le premier condensat est polymérisé en milieu alcalin (pH supérieur à 8) et le produit polymérisé est déshydraté également à partir d'un pH supérieur à 8.

The Distillers Company Limited, Edimbourg (Grande-Bretagne):

265202 (P 40, 41). Polymérisation d'halogénuures de vinyle seuls ou en mélange avec d'autres composés polymérisables. On opère à une pression au moins égale à la pression atmosphérique, en présence d'un dérivé peroxygéné d'un composé éthylénique à groupe carbonyle.

270261 (P 46, 47). Produit copolymérisé. Par polymérisation de β -méthoxybutyrate de vinyle et de chlorure de vinylidène, en mélange l'un avec l'autre, la teneur du mélange en méthoxybutyrate étant comprise entre 0,5 et 40 %.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New York (USA):

267397 (P 46). Composition contenant une résine vinylique (polymère ou copolymère de chlorure de vinyle). Elle renferme également une diestéramide de type déterminé, servant de plastifiant à la résine.

268166 (P 43). Copolymère de chlorure de vinyle et d'acrylonitrile soluble dans l'acétone. On polymérise 5,06 à 49 parties de chlorure de vinyle pour une d'acrylonitrile, cette proportion étant maintenue pendant toute la polymérisation.

International General Electric Company, Inc., New York (USA):

264612 (P 44). Mélange utilisable pour l'obtention d'un succédané du caoutchouc. Il comprend un élastomère de diméthylsiloxane et 1 à 6 % de peroxyde de benzoyle.

264917 (P 44). Mélange de résines à maturation et durcissement améliorés. Il comprend un organo-siloxane résineux et un catalyseur de durcissement (sel métallique d'un acide organique) soluble dans ce polysiloxane.

The Calico Printer's Association Limited, Manchester (Grande-Bretagne):

265850 (P 43, 44). Ester fortement polymérisé à structure cristalline. On le prépare en faisant réagir de l'éthylène-glycol sur de l'acide diphénoxyéthane-4,4'-dicarboxylique ou un dérivé fonctionnel de cet acide.

267394 (P 41). Ester fortement polymérisé à structure cristalline. On le prépare en faisant réagir de l'éthylène-glycol avec de l'acide téréphtalique ou un dérivé fonctionnel de cet acide.

Société Générale des Huiles de Pétrole, Paris (France):

265519 (P 46). Résine synthétique. On fait réagir ensemble du phénol, de l'huile rouge et de la formaldéhyde.

272260 (P 45, 46). Résine synthétique. On soumet à une polycondensation du phénol, de la formaldéhyde et un mélange des composés polycycliques se trouvant dans les goudrons et brais et qui distille, au moins dans sa majeure partie, au-dessus de 400°C.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):

265520 (P 46). Nouvelle résine organosilicique. Par hydrolyse d'un mélange de monométhyltrichlorosilicane et de triméthylchlorosilicane contenant 15 à 60 molécules du second pour 100 du premier.

American Viscose Corporation, Philadelphia (USA):

265848 (P 38). Préparation d'une éthyl-hydroxyéthyl-cellulose, insoluble dans l'eau et les solvants organiques, soluble dans les solutions très diluées de soude caustique. On part d'une hydroxyéthyl-cellulose faiblement éthérifiée que l'on traite en solution alcaline avec un agent éthylant, à une température ne dépassant pas 70°C.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

266104 (42). On fait réagir, pour obtenir une résine synthétique, de la mélamine et de la formaldéhyde avec un mélange de xylénols obtenu lors du traitement de goudron de houille.

Kinetic Chemicals, Inc., Wilmington (USA):

266106 (P 39). On polymérise du tétrafluoréthylène à une pression supérieure à la pression atmosphérique; on obtient une poudre ou gelée.

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):

266107 (P 46). Produit contenant un polysiloxane. On incorpore à un phényl-alcoyl-polysiloxane un mélange liquide de *o*-, *m*- et *p*-terphényle et on soumet le polysiloxane à une nouvelle polymérisation.

Produits Chimiques de Ribécourt, Paris (France):

266377 (P 46, 47). Matière plastique. On fait réagir de la vinyl-diaminotriazine avec du formol, d'abord en milieu faiblement alcalin puis en milieu acide.

Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):

266641 (46). Polymérisation du chlorure de vinyle en phase aqueuse contenant un émulsifiant, un composé peroxygéné et un sel de cuivre. On opère sous une pression partielle d'oxygène de 0,02 à 0,1 atm.

Corning Glass Works, Corning (USA):

266867 (P 44). Copolymère de mono-organo-siloxanes. On hydrolyse un mélange d'un monométhylsilane et d'un monophénylsilane et intercondense le produit d'hydrolyse.

Union Chimique Belge, Société Anonyme, Bruxelles (Belgique):

268168 (P 42, 43). Composition ininflammable contenant un caoutchouc. On mélange à une masse caoutchouteuse un produit colloïdal obtenu par hydrolyse d'un silicate organique et contenant une substance hydrofuge.

William Henri Holst, Silver Spring, et George Russel, Takoma Park (USA):

268538 (P 44). Composition de revêtement. Solution d'un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle et d'un copolymère acrylonitrile-chlorure de vinylidène.

British Resin Products Limited, Londres (Grande-Bretagne):

269801 (P 46, 47). Nouvelle résine. On fait réagir de la formaldéhyde avec de la triméthylène-trisulfone et chauffe le produit résultant.

Sandoz AG., Bâle:

270265 (49). Nouvelle matière artificielle. On imprègne du papier d'acétylcellulose avec une résine thermodurcissable et durcit la résine.

Petrocarbon Limited, Londres (Grande-Bretagne):

270843 (P 47). Nouveau polymère. On porte des vapeurs de *p*-xylol à une température de 700-1000°C; par refroidissement, il se précipite un polymère solide.

Parcofil Textil-Maschinenbau AG., Zürich:

270844 (48). Polymérisation en continu du caprolactame. Elle s'effectue dans un champ alternatif haute fréquence, entre deux parois parallèles d'une cellule étroite.

General Aniline & Film Corporation, New York (USA):

271125 (P 45). Polymérisation de composés acryliques α -halogénés. Pour obtenir des résines incolores, on incorpore au monomère une substance détruisant ou empêchant la formation d'halogénure d'oxalyle.

Standard Téléphone et Radio S. A., Zurich:

271372 (P 45). Composition plastique. Elle contient de l'éthyl-cellulose et, comme plastifiant, un polymère inférieur de l'alpha-méthyl-para-méthylstyrène ou un dérivé hydrogéné de ce polymère.

The Firestone Tire & Rubber Company, Akron (USA):

271656 (P 45). Mélange résistant à la chaleur en présence de fer et contenant un chlorure de polyvinylidène. Il renferme comme stabilisant un alcool polyvalent exempt de groupes hydroxyles tertiaires.

The Mathieson Alkali Works, New York (USA):

272259 (P 41). Nouvelle résine thermoplastique. On soumet à une polymérisation une fraction déterminée d'un mélange de dichlorostyrolènes isomères obtenu à partir d'éthylbenzène.

Alexandre Glazunov, Genève, André Tellier, Paris, et Daminiq Schucani, Genève:

272261 (47). Polymérisation de composés organiques en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur. On utilise de chlorure d'aluminium déshydraté, sous forme d'un liquide.

Utilisation de matières plastiques

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):

264607 (P 44). On moule un mélange de méthacrylate de méthyle monomère et d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'un halogénure de vinylidène, en provoquant la polymérisation du monomère.

264608 (P 44). On moule un mélange de méthacrylate de méthyle monomère et d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'un halogénure de vinyle, en provoquant la polymérisation du monomère.

264609 (P 44). Revêtement d'objets à l'aide de polymères de chlorure de vinyle. On utilise des polymères possédant une valeur *K* selon FIKENSCHEER d'au moins 70 (à 25° et dans la cyclohexanone).

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung, Lucerne:

265205 (49). Préparation d'objets plats résistant aux hautes températures. On utilise un lactame bicyclique comprenant un noyau d'au moins cinq atomes, que l'on polymérise et dont on forme l'objet.

Société Auxiliaire de l'Institut Français du Caoutchouc, Paris (France):

266376 (P 46). Objets en latex. On moule et laisse prendre du latex que l'on a fait mûrir sous l'action d'un ferment et auquel on a ajouté un composé oxygéné d'un métal bivalent du groupe II.

Société Rhodioceta, Paris (France):

267963 (P 47). Masses stratifiées. On imprègne des couches de filaments ou fibres avec une interpolyamide, comprime et chauffe les couches superposées.

271941 (P 46). Objets en superpolyamides colorés dans leur masse. On forme l'objet à chaud avec une superpolyamide traitée superficiellement avec un colorant qui, normalement est instable à chaud, mais qui diffuse sans altération dans la masse au cours de la conformation.

Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):

268539 (P 47). On forme des masses à l'aide d'une résine phénol-formaldéhyde que l'on durcit avec de l'hexaméthylènetétramine; on ajoute de l'acide borique à un stade choisi de la fabrication.

270841 (P 46). Objets tels que films, fibres, etc. Par coagulation d'une solution de matières protéiques et durcissement de l'objet formé en premier lieu. On utilise pour ce durcissement une solution de composition déterminée et traite l'objet pendant un temps déterminé.

The Calico Printer's Association Limited, Manchester (Grande-Bretagne):

269181 (P 43, 44). Produits façonnés tels que filaments, fibres, pellicules, etc. On part d'un ester fortement polymérisé d'un acide diphénoxyalcan-4,4'-dicarboxylique et d'un glycol; on forme une ébauche de l'objet et on l'étire à une température inférieure au point de fusion de la masse.

M. MARMIER

Die Bedeutung der Adsorption in der chemischen Technik*

VON HANS J. R. SCHÜTZE

Technisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

In den Vereinigten Staaten von Amerika wurden im Jahre 1943 etwa 200 Millionen kg Äthylalkohol, die einen Wert von rund 160 Millionen Franken darstellen, bei den verschiedensten Fabrikationsprozessen mit Hilfe der Adsorption wieder zurückgewonnen. Diese eine Zahl mag schon zeigen, welch wichtigen Platz die technischen Verfahren der Adsorption heute in der chemischen Industrie, vor allem in wirtschaftlicher Hinsicht, einnehmen.

Seit einigen Jahren wird das Adsorbieren wie das Filtrieren, Destillieren, Kristallisieren usw. bereits zu den sogenannten Einheitsoperationen, den «Unit Operations», wie die allgemein gebräuchliche englische Bezeichnung lautet, gezählt und ist damit von einem mehr speziellen Arbeitsverfahren zu einem allgemeinen Prinzip der Verfahrenstechnik geworden.

Bei der Adsorption liegen die Verhältnisse ähnlich wie auf zahlreichen anderen Gebieten der Technik: Erscheinung und Anwendung eines bestimmten Phänomens sind schon lange bekannt, ohne daß aber dessen innere Zusammenhänge erforscht sind, d. h. man arbeitet mit einem Prinzip auf rein empirische Weise. Sobald man dann aber auf wissenschaftlichem Wege den tieferen Ursachen der sich dabei abspielenden Vorgänge nachgeht, d. h. Grundlagenforschung betreibt, vervielfältigen sich die Anwendungsmöglichkeiten sofort gewaltig.

Ein besonders eindrückliches Beispiel bietet in dieser Richtung die Kontaktanalyse. Die chemische Industrie hat sich ihrer auf Grund rein empirisch gewonnener Kenntnisse schon seit langem in größtem Ausmaße und mit bestem Erfolg bedient, z. B. zur Herstellung von Ammoniak, Schwefelsäure, Methanol und anderen wichtigen Produkten. Eine systematische Erforschung dieses so wichtigen Gebietes ist aber auch heute noch nicht abgeschlossen und bleibt eine dringende Aufgabe der physikalischen Chemie.

Die Adsorptionsvorgänge gehören zu den sogenannten *Grenzflächenerscheinungen*, d. h. sie spielen sich an den Grenzflächen zweier verschiedener Phasen ab. Unter dem Begriff «Adsorption» versteht man allgemein die Anreicherung von Teilchen aus einer Phase niedrigeren thermodynamischen Ordnungsgrades an eine Phase von höherem thermodynamischen Ordnungsgrad.

Ein Beispiel möge diese allgemein gehaltene Definition etwas veranschaulichen.

Bringt man in einen abgeschlossenen Raum, der feuchte Luft enthält, ein gegenüber Wasserdampf aktives Adsorptionsmittel, z. B. Silikagel, so wird sich allmählich – die Geschwindigkeit dieses Vorganges hängt von verschiedenen Faktoren, wie Gasbewegung, Temperatur usw., ab – der Wasserdampf an dem Gel verdichten und die umgebende Luft wird, falls man genügende Mengen des Adsorptionsmittels verwendet, vollständig getrocknet. Dabei wird eine beträchtliche Wärmemenge, die sogenannte *Adsorptionswärme*, frei.

Auf welche Kräfte diese Erscheinung der Selektion und Konzentration in ihrem Ursprung zurückgehen, darauf kann in diesem Rahmen nicht näher eingegangen werden. Es sei lediglich erwähnt, daß diese sehr komplexer Natur sind und bis heute die tatsächlichen Zusammenhänge noch nicht restlos aufgeklärt werden konnten.

Soll das Adsorptionsmittel, d. h. im gewählten Beispiel das Silikagel, für einen neuen Trocknungsprozeß Verwendung finden, so ist dasselbe vorerst wieder in seinen ursprünglichen Zustand überzuführen. Dieser rückläufige Vorgang, die sogenannte «Desorption», erfordert nach dem Obengesagten eine Energiezufuhr. Eine Wiederbelebung ist durch alle solchen Maßnahmen möglich, die ein Konzentrationsgefälle zwischen Adsorbat und umgebender Phase bewirken, z. B. durch Abpumpen, d. h. durch Druckerniedrigung, durch Spülen mit Hilfsgasen oder durch Erhöhung des Desorptionsdruckes durch Erwärmung. In der Praxis wird man diese Verfahren zweckmäßig kombinieren.

Theoretisch sollten die Kurven der beiden Vorgänge, d. h. der Adsorption und der Desorption, zusammenfallen. Praktisch ist dies jedoch nicht der Fall, indem ähnlich wie bei der Magnetisierung und Entmagnetisierung des Eisens eine *Hysteresis* auftritt, deren Ursache zwar nicht völlig aufgeklärt ist, die aber zur Hauptsache in der Kapillarkondensation begründet sein dürfte.

Vom technischen Standpunkt aus können wir prinzipiell zwei Verfahrensarten der Adsorption unterscheiden:

1. die *statische Adsorption* und
2. die *dynamische Adsorption*,

deren charakteristische Merkmale in Tab. I zusammengefaßt sind. Es ist dazu einschränkend zu bemerken, daß, wie bei allen solchen Systematisierungen, diese Aufteilung nur für extreme Fälle Gültigkeit hat, während tatsächlich vielfach Übergänge zwischen beiden Verfahrensarten auftreten.

* Antrittsvorlesung, gehalten am 6. Mai 1950 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

Tab. 1. Verfahrenstechnische Unterschiede zwischen statischer und dynamischer Adsorption

Kennzeichnende Merkmale	Verfahrensart	
	statisch	dynamisch
Zustand der umgebenden Phase	ruhend	bewegt
Vereinigung von Adsorbens und Adsorbat durch	Diffusion	Strömung + Diffusion
Zerteilungsgrad des Adsorptionsmittels	pulverig	körnig
Aktivität	mittel	hoch
Adsorbat	nicht erwünscht	erwünscht
Regenerierung	keine oder geringe	notwendig

Bei der statischen Adsorption verlaufen die Vorgänge in einem System mit ruhenden Phasen, d. h. stationär lediglich unter dem Einfluß der Diffusion, während bei der dynamischen Adsorption sich diese Vorgänge im strömenden Medium abspielen.

Es liegt in der Natur der Sache, daß von diesen beiden Verfahren das statische zuerst zur technischen Anwendung gelangte, obwohl gewisse einfache Ausführungsformen der dynamischen Arbeitsweise schon lange bekannt waren. So findet sich z. B. in einer Sanskrit-Handschrift aus dem Jahre 200 v. Chr. folgende Vorschrift zur Wasserreinigung:

«Man tut gut daran, Trinkwasser in Kupferkesseln aufzubewahren, es dem Sonnenlichte auszusetzen und durch Holzkohle zu filtrieren.»

Das große technische Anwendungsgebiet der statischen Adsorption ist vor allem das der Klärung von Flüssigkeiten, wie es zunächst in der Zuckerindustrie und im Gärungsgewerbe Eingang fand. Die für diesen Zweck verwendeten Adsorptionsmittel, in der Hauptsache aktive Kohlen, gelangten ursprünglich in feiner Verteilung, d. h. als Pulver, zur Verwendung.

Die dynamische Adsorption begann erst in dem Augenblick technisch interessant zu werden, als es gelang, hochaktive Adsorptionsmittel von bestimmter einheitlicher Körnung herzustellen, die gleichzeitig auch eine gewisse mechanische Festigkeit aufwiesen, um z. B. in hoher Schichtung verwendet werden zu können.

Während bei der statischen Adsorption der adsorbierte Stoff in der Regel nicht die begehrte Komponente darstellt, liegen die Verhältnisse beim dynamischen Verfahren im allgemeinen gerade umgekehrt. Hier ist es das Adsorbat, das als wertvoller Bestandteil eines Gemisches zurückgewonnen werden soll. Dies bedingt wiederum einen Unterschied in der Verfahrensweise und auch in der Qualität, die an das Adsorptionsmittel gestellt werden. Bei der statischen Adsorption, z. B. bei der Klärung von Flüssigkeiten, genügen vielfach relativ geringwertige Adsorbentien, die im Überschuß angewendet und nach kurzem Gebrauch verloren gegeben werden können. Im Gegensatz dazu erfordert die dynamische Adsorption

hochaktive Adsorptionsmittel, die sich praktisch unbeschränkt regenerieren lassen.

Während, wie schon erwähnt wurde, über das Wesen der Adsorptionskräfte noch keine völlige Klarheit herrscht, ist die statische Adsorption als physikalisch-chemische Erscheinung teilweise schon gut erforscht. Noch im Anfangsstadium sind dagegen die theoretischen Erkenntnisse über die dynamische Adsorption, obwohl sich auch hier gewisse Ansätze zu zeigen beginnen.

Die bisherigen technischen Anwendungen der dynamischen Adsorption sind fast rein empirisch entwickelt worden. Es bietet sich daher der Forschung auf diesem Gebiet noch ein reiches, wenn auch nicht gerade einfaches Arbeitsfeld, um einigermaßen Licht in die verwickelten Fragen der Adsorptionsdynamik zu bringen.

Die heute industriell verwendeten Adsorptionsmittel lassen sich, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, in zwei Gruppen einteilen, nämlich in natürliche und künstliche. Zu den natürlichen Adsorbentien gehören die sogenannten Bleicherden, vielfach auch als Fuller-Erden bezeichnet, der Bauxit und die Grünsande, zu den künstlichen die Aktivkohle, das Silikagel, das Aluminogel und die sogenannten Ionenaustauscher.

Tab. 2. Die technisch wichtigsten Adsorptionsmittel

natürliche	künstliche
Bleicherden (Florida-Erde, Fuller-Erde)	Aktivkohle } Silikagel } Gemische Aluminogel }
Bauxit	
Grünsande (Kationenaustauscher)	Ionenaustauscher: Kationenaustauscher (Permutit, Wofatit, Amberlite, Kohle usw.) Anionenaustauscher (Wofatit, Amberlite)

Eine Sonderstellung nehmen die Basenaustauscher ein, da es sich bei den Vorgängen, welche sich an diesen Stoffen abspielen, nicht mehr um rein physikalische Erscheinungen handelt.

Auf die Herstellung der verschiedenen Adsorptionsmittel soll hier nicht näher eingetreten werden, dagegen seien bei der Besprechung der verschiedenen Anwendungen einzelne Hinweise gegeben.

Für eine praktische Behandlung des Stoffes ist es vorteilhaft, das Gebiet der Adsorptionstechnik nach einem anderen Gesichtspunkt einzuteilen, nämlich in die Adsorption aus Lösungen und in die Adsorption aus Gasen bzw. Dämpfen. Im ersten Fall handelt es sich um das Phasensystem fest-flüssig, im zweiten um das Phasenpaar fest-gasförmig.

Es sei zunächst das ältere Gebiet der Adsorption aus Lösungen, was praktisch identisch ist mit der Klärung und Entfärbung von Flüssigkeiten, behandelt.

Die hier verwendeten technisch wichtigsten Adsorptionsmittel, die auch mengenmäßig an der Spitze stehen,

Geruch-, Geschmack- und Farbstoffe zu entfernen, sondern auch Bakterien und Abfallstoffe zu binden. Darüber hinaus hat sie ferner die Fähigkeit, in gewissem Sinne katalytisch wirksam zu sein, z. B. bei der Überführung von elementarem Chlor in Chlorion bei Wässern, die infolge ihres hohen Gehaltes an organischen Stoffen einer Chlorierung unterworfen werden müssen.

Das anzuwendende Verfahren richtet sich nach dem Verschmutzungsgrad des Wassers. Bei relativ sauberen Wässern genügt eine rein adsorptive Behandlung mit Aktivkohle, bei einem Wasser mit viel organischem Ballast wird dasselbe mit Chlor, und zwar, um bei Schwankungen sicher zu gehen, mit einem Überschuss an solchem, versetzt und das restliche Chlor durch eine Nachbehandlung mit Aktivkohle in das unschädliche und geruchlose Chlorion übergeführt.

Die Schönung des Wassers, wie die adsorptive Behandlung von Flüssigkeiten oft auch bezeichnet wird, kann sowohl mit gekörnter wie mit der bedeutend billigeren pulverförmigen Kohle durchgeführt werden, was aber verschiedene apparative Vorrichtungen und Arbeitsweisen erfordert, die analog denen sind, welche in der Zuckerindustrie im Gebrauche stehen.

Ebenso wie für Trinkwasser eignet sich die Aktivkohle naturgemäß auch zur Reinigung von *Nutz- und Gebrauchswasser*, wie z. B. Entölung von Kondenswasser, Abscheidung von Lösungsmittelresten aus Kühlwässern, Entphenolung von Ammoniakwasser usw., wobei vielfach wertvolle Abfallstoffe zurückgewonnen werden können.

Weitere weniger bedeutende Anwendungsgebiete technischer Adsorbentien zur Adsorption aus Lösungen, wie die *Spiritusindustrie*, die *Weinbehandlung*, die *Stärke- und Glycerinindustrie*, die *Regenerierung hochwertiger Schmieröle*, die *Medizin* seien hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Die *chromatographischen Trennmethoden*, die bis jetzt hauptsächlich nur für wissenschaftliche Zwecke im Laboratorium benutzt wurden, dürften bald auch technisches Interesse gewinnen.

Das zweite wichtige technische Anwendungsgebiet der Adsorption, die *Adsorption in Phasensystemen fest-gasförmig*, ist, wie schon erwähnt, jüngeren Datums.

Während bei der Adsorption in Lösung noch relativ wenig-aktive Adsorptionsmittel, z. B. Naturprodukte, gebraucht werden können, kommen für die Adsorption aus der Gasphase nur noch künstlich hergestellte, hochaktive Produkte in Frage. Es sind dies die schon genannte Aktivkohle, das Silikagel und das Aluminogel, die fast nur geformt, d. h. in Körnern von 2–8 mm, Verwendung finden.

Über die Herstellung der Aktivkohle wurde bereits kurz das Wesentlichste gesagt. Die Darstellung des *Silikagels*, d. h. einer Form von besonders aktivem Siliciumdioxid, ist prinzipiell recht einfach und besteht in einer Umsetzung von Alkalisilikaten mit Mineralsäuren. Die technische Durchführung des Prozesses ist jedoch, wie wir bei der Entwicklung und Einführung eines solchen

Verfahrens für die schweizerische Industrie selbst feststellen konnten, ziemlich heikel, wenn Produkte von hoher und gleichmäßiger Qualität erzeugt werden sollen. Das Silikagel kommt normalerweise in zwei bis drei Formen in den Handel, als engporiges, mittelporiges und weitporiges Produkt, die adsorptionstechnisch verschiedenen angewandt werden.

Während das Silikagel fast in allen Industriestaaten fabriziert wird, erfolgt die Herstellung von *Aluminogel* sozusagen nur in Amerika, wo das Produkt unter der Bezeichnung «Activated Alumina» in den Handel kommt. Das angewandte Verfahren geht vom Trihydrat der Tonerde aus, das entweder als Nebenprodukt in Form der Krusten in den Ausrührkesseln beim *BAEYER-Tonerde-Verfahren* anfällt oder speziell dargestellt und anschließend durch eine saure Wäsche aktiviert wird. Derartige aktivierte Aluminiumoxydhydrate zeigen nicht den eigentlichen Gelcharakter, d. h. glasiges oder opakes Aussehen, muscheligen Bruch usw., wie z. B. das Silikagel. Solche Produkte lassen sich nur, und auch dann nicht leicht, durch Fällung aus Aluminiumsalzlösungen erhalten, was für eine großtechnische Produktion natürlich nicht tragbar ist. Sie könnten auf keinen Fall mit den auf dem ersterwähnten Wege hergestellten Sorten, deren Preis vergleichsweise unter demjenigen des Silikagels liegt, in Wettbewerb treten.

Auch *Kombinationen dieser drei Adsorptionsmittel* haben seit einiger Zeit Eingang in die Technik gefunden. Es sind dies meist Gemische von aktiver Kohle mit Silikagel, z. B. *Carbogel*, *Silicarbon*, oder von aktiver Kohle und Aluminogel, z. B. *Carboaluminogel*. Der besondere Vorteil dieser Produkte, die sich speziell zur Lösungsmittelrückgewinnung eignen, soll darin bestehen, daß eine Selbstentzündung der Kohle, wie sie möglicherweise bei Verwendung von reiner Aktivkohle als Folge von Wärmestauungen bei der Adsorption eintreten könnte, verhindert wird. Die im Gel stets enthaltene Feuchtigkeitsreserve gelangt in diesem Falle zur Verdampfung und bewirkt damit eine Herabsetzung der Temperatur. Außerdem soll der Gelanteil die Widerstandsfähigkeit der relativ weichen Aktivkohle gegen Abrieb wesentlich erhöhen.

Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Adsorption in gasförmiger Phase sind

1. die Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Lösungsmitteln,
2. die Trocknung von Gasen und
3. die Reinigung von Gasen.

In quantitativer Hinsicht weniger bedeutend sind noch zu nennen: die Anreicherung von Gasen mit Hilfe der Adsorption, die Gasspeicherung und die Kälteerzeugung.

Für die Konzentrierung bzw. die *Gewinnung dampfförmiger Lösungsmittel* stehen in der Industrie prinzipiell vier Methoden zur Verfügung: Tiefkühlung, Kompression, Absorption und Adsorption. Von diesen vier Verfahren, deren Anwendung naturgemäß von verschie-

sind die sogenannten *Bleicherden*. Diese in der Natur in verschiedenen Lagerstätten in großen Mengen vorkommenden Erden, die zur Hauptsache aus Magnesium/Aluminium-Silikaten bestehen, können u. U. direkt als Roherde ohne irgendwelche Aufbereitung gebraucht werden. In der Regel wird man dieselben jedoch veredeln, z. B. durch Waschen, Schlämmen, Sichten usw., oder auch durch eine thermische oder chemische Behandlung, z. B. mit Mineralsäuren, sogar aktivieren.

Das Hauptverwendungsgebiet für die Bleicherden ist die *Industrie der Öle und Fette*, wo sie sozusagen als Universalmittel zum Bleichen, Klären, Entwässern, Desodorisieren und Neutralisieren mineralischer, animalischer und vegetabilischer Fette und Öle gebraucht werden. Ihre Anwendung kann nach dem sogenannten *Kontaktprinzip*, d. h. statisch, oder nach dem dynamischen *Perkolationsverfahren* erfolgen. Beim ersteren wird das zu reinigende Gut mit der pulverförmigen Bleicherde durch Rühren eventuell bei erhöhter Temperatur in innigen Kontakt gebracht und nach der Behandlung abfiltriert. Beim zweiten Verfahren durchläuft das Öl eine Schicht des gekörnten Adsorptionsmittels, was verfahrenstechnisch wesentlich einfacher ist. Für die zweite Methode lassen sich jedoch nur die nicht aktivierten Produkte, die allein körnig hergestellt werden können, verwenden.

Die Bleicherden sind relativ billig und lassen sich 10–20mal regenerieren, meist durch eine thermische Behandlung oder auch durch Ausziehen mit Lösungsmitteln. Die aktivierten Erden, die nur in feinzerteiltem Zustand hergestellt werden können, sind etwa 4mal aktiver als die natürlichen Produkte, dafür aber auch bedeutend teurer, und haben außerdem den großen Nachteil, daß praktisch keine Möglichkeit besteht, dieselben zu regenerieren. In den Vereinigten Staaten wandern etwa 90 % der erzeugten Bleicherden in die Petroleumindustrie und etwa 10 % in die Industrie der Fette und vegetabilischen Öle.

Ebenfalls in großen Mengen, und zwar in ständig steigendem Maße, wird in der Petroleumindustrie, neuerdings auch in der Zuckerindustrie, ein weiteres Mineral, der *Bauxit*, gebraucht. Das thermisch aktivierte Produkt wird nach dem Perkolationsverfahren, d. h. nach dem dynamischen Prinzip, verwendet und übertrifft in gewissen Beziehungen sogar die Bleicherden, indem es z. B. dank seines Gehaltes an Eisenoxiden auch entschwebelnde Eigenschaften aufweist.

In der *Zuckerindustrie* werden seit über hundertfünfzig Jahren technische Adsorptionsstoffe, und zwar vor allem Kohle, zur Reinigung der Säfte angewandt. Die ursprünglich benutzte *Holzkohle* wurde um 1800 durch die weit wirksamere *Knochenkohle* verdrängt und diese seit 1910 noch durch die *Aktivkohle* ergänzt.

Die Knochenkohle, die, wie schon der Name sagt, aus Knochen fabriziert wird, kommt heute fast ausschließlich nur in gekörnter Form – bis Haselnußgröße – zur Anwendung, und zwar nach dem Perkolationsver-

fahren, d. h. die zu reinigende Lösung durchläuft eine etwa 4–9 m hohe Schicht des Adsorptionsmittels. Die Knochenkohle hat nicht nur die Fähigkeit, den Zuckerslösungen Farbstoffe zu entziehen, sondern entfernt gleichzeitig auch andere Stoffe, wie Salze anorganischer und organischer Natur. Während man früher bis 40 % Kohle, bezogen auf den eingeführten Zucker, benötigte, ist dieser Wert heute auf die Hälfte gesunken, was aber immer noch eine relativ große Menge darstellt.

Die Kohlen lassen sich etwa 200mal einer Regenerierung, die in einem Auswaschen, einer chemischen und anschließend einer thermischen Behandlung besteht, unterwerfen, doch sinkt die Aktivität naturgemäß ständig ab.

Die Knochenkohle wird durch einen einfachen Verkohlungsprozeß in Retorten aus entfetteten Knochen hergestellt und enthält demzufolge neben Kohlenstoff noch wesentliche Mengen an Calciumcarbonat und vor allem an Calciumphosphat.

Die vor ungefähr vierzig Jahren zum erstenmal entwickelten *Aktivkohlen* werden durch Erhitzen von verkohlter oder vorverkohlter organischer Substanz in Gegenwart von Aktivierungsmitteln hergestellt. Je nach Wahl des Ausgangsmaterials, des aktivierenden Prinzips, der allgemeinen Reaktionsbedingungen lassen sich heute Kohlen verschiedenster Qualität herstellen. Es können dabei vor allem zwei große Gruppen von Verfahren unterschieden werden:

1. solche, die feste oder flüssige Chemikalien bzw. ihre wäßrigen Lösungen zur Aktivierung verwenden, wie Zinkchlorid, Phosphorsäure usw., und
2. solche, die die Aktivierung mit Gasen oder Dämpfen, z. B. Wasserdampf, durchführen.

Der Nachteil des relativ hohen Verbrauchs an Knochenkohle beim Klären von Zuckersäften wurde durch die Einführung von Aktivkohle, was sich allerdings nur unter großen Widerständen vollzog, behoben. Für die Praxis ergaben sich zwei Verfahrensarten, das sogenannte *Einrühr- oder Einmischverfahren* mit gasaktivierten Kohlen und das *Schichtenverfahren* speziell mit Chlorzinkkohlen, die in ihrer Ausführung dem Kontakt- bzw. dem Perkolationsverfahren in der Erdölindustrie entsprechen.

Auch die Aktivkohlen lassen sich innerhalb gewisser Grenzen regenerieren, doch werden dabei nie mehr die ursprünglichen Aktivitätswerte erreicht. Die Frage der Wiederbelebung erschöpfter Kohle ist daher vor allem eine wirtschaftliche, und man trifft deshalb in der Zuckerindustrie vielfach auch eine Kombination der beiden Verfahren, d. h. Knochenkohle und Aktivkohle, an.

Ein ständig wachsender Verbraucher für Aktivkohle ist heute die *adsorptive Wasserreinigung*. Vor allem in Amerika hat in dieser Richtung eine rapide Entwicklung eingesetzt. Dank des universellen Adsorptionsvermögens der Kohle, das von keinem anderen Adsorptionsmittel erreicht wird, ist diese nicht nur fähig,

Geruch-, Geschmack- und Farbstoffe zu entfernen, sondern auch Bakterien und Abfallstoffe zu binden. Darüber hinaus hat sie ferner die Fähigkeit, in gewissem Sinne katalytisch wirksam zu sein, z. B. bei der Überführung von elementarem Chlor in Chlorion bei Wässern, die infolge ihres hohen Gehaltes an organischen Stoffen einer Chlorierung unterworfen werden müssen.

Das anzuwendende Verfahren richtet sich nach dem Verschmutzungsgrad des Wassers. Bei relativ sauberen Wässern genügt eine rein adsorptive Behandlung mit Aktivkohle, bei einem Wasser mit viel organischem Ballast wird dasselbe mit Chlor, und zwar, um bei Schwankungen sicher zu gehen, mit einem Überschuß an solchem, versetzt und das restliche Chlor durch eine Nachbehandlung mit Aktivkohle in das unschädliche und geruchlose Chlorion übergeführt.

Die Schönung des Wassers, wie die adsorptive Behandlung von Flüssigkeiten oft auch bezeichnet wird, kann sowohl mit gekörnter wie mit der bedeutend billigeren pulverförmigen Kohle durchgeführt werden, was aber verschiedene apparative Vorrichtungen und Arbeitsweisen erfordert, die analog denen sind, welche in der Zuckerindustrie im Gebrauche stehen.

Ebenso wie für Trinkwasser eignet sich die Aktivkohle naturgemäß auch zur Reinigung von *Nutz- und Gebrauchswasser*, wie z. B. Entölung von Kondenswasser, Abscheidung von Lösungsmittelresten aus Kühlwässern, Entphenolung von Ammoniakwasser usw., wobei vielfach wertvolle Abfallstoffe zurückgewonnen werden können.

Weitere weniger bedeutende Anwendungsgebiete technischer Adsorbentien zur Adsorption aus Lösungen, wie die *Spiritusindustrie*, die *Weinbehandlung*, die *Stärke- und Glycerinindustrie*, die *Regenerierung hochwertiger Schmieröle*, die *Medizin* seien hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Die *chromatographischen Trennmethode*n, die bis jetzt hauptsächlich nur für wissenschaftliche Zwecke im Laboratorium benutzt wurden, dürften bald auch technisches Interesse gewinnen.

Das zweite wichtige technische Anwendungsgebiet der Adsorption, die *Adsorption in Phasensystemen fest-gasförmig*, ist, wie schon erwähnt, jüngeren Datums.

Während bei der Adsorption in Lösung noch relativ wenig-aktive Adsorptionsmittel, z. B. Naturprodukte, gebraucht werden können, kommen für die Adsorption aus der Gasphase nur noch künstlich hergestellte, hochaktive Produkte in Frage. Es sind dies die schon genannte Aktivkohle, das Silikagel und das Aluminogel, die fast nur geformt, d. h. in Körnern von 2–8 mm, Verwendung finden.

Über die Herstellung der Aktivkohle wurde bereits kurz das Wesentlichste gesagt. Die Darstellung des *Silikagels*, d. h. einer Form von besonders aktivem Siliciumdioxid, ist prinzipiell recht einfach und besteht in einer Umsetzung von Alkalisilikaten mit Mineralsäuren. Die technische Durchführung des Prozesses ist jedoch, wie wir bei der Entwicklung und Einführung eines solchen

Verfahrens für die schweizerische Industrie selbst feststellen konnten, ziemlich heikel, wenn Produkte von hoher und gleichmäßiger Qualität erzeugt werden sollen. Das Silikagel kommt normalerweise in zwei bis drei Formen in den Handel, als engporiges, mittelporiges und weitporiges Produkt, die adsorptionstechnisch verschieden angewandt werden.

Während das Silikagel fast in allen Industriestaaten fabriziert wird, erfolgt die Herstellung von *Aluminogel* sozusagen nur in Amerika, wo das Produkt unter der Bezeichnung «Activated Alumina» in den Handel kommt. Das angewandte Verfahren geht vom Trihydrat der Tonerde aus, das entweder als Nebenprodukt in Form der Krusten in den Ausrührkesseln beim BAEYER-Tonerd-Verfahren anfällt oder speziell dargestellt und anschließend durch eine saure Wäsche aktiviert wird. Derartige aktivierte Aluminiumoxydhydrate zeigen nicht den eigentlichen Gelecharakter, d. h. glasiges oder opakes Aussehen, muscheligen Bruch usw., wie z. B. das Silikagel. Solche Produkte lassen sich nur, und auch dann nicht leicht, durch Fällung aus Aluminiumsalzlösungen erhalten, was für eine großtechnische Produktion natürlich nicht tragbar ist. Sie könnten auf keinen Fall mit den auf dem ersterwähnten Wege hergestellten Sorten, deren Preis vergleichsweise unter demjenigen des Silikagels liegt, in Wettbewerb treten.

Auch *Kombinationen dieser drei Adsorptionsmittel* haben seit einiger Zeit Eingang in die Technik gefunden. Es sind dies meist Gemische von aktiver Kohle mit Silikagel, z. B. *Carbogel*, *Silicarbon*, oder von aktiver Kohle und Aluminogel, z. B. *Carboaluminogel*. Der besondere Vorteil dieser Produkte, die sich speziell zur Lösungsmittelrückgewinnung eignen, soll darin bestehen, daß eine Selbstentzündung der Kohle, wie sie möglicherweise bei Verwendung von reiner Aktivkohle als Folge von Wärmestauungen bei der Adsorption eintreten könnte, verhindert wird. Die im Gel stets enthaltene Feuchtigkeitsreserve gelangt in diesem Falle zur Verdampfung und bewirkt damit eine Herabsetzung der Temperatur. Außerdem soll der Gelanteil die Widerstandsfähigkeit der relativ weichen Aktivkohle gegen Abrieb wesentlich erhöhen.

Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Adsorption in gasförmiger Phase sind

1. die Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Lösungsmitteln,
2. die Trocknung von Gasen und
3. die Reinigung von Gasen.

In quantitativer Hinsicht weniger bedeutend sind noch zu nennen: die Anreicherung von Gasen mit Hilfe der Adsorption, die Gasspeicherung und die Kälteerzeugung.

Für die Konzentrierung bzw. die *Gewinnung dampfförmiger Lösungsmittel* stehen in der Industrie prinzipiell vier Methoden zur Verfügung: Tiefkühlung, Kompression, Absorption und Adsorption. Von diesen vier Verfahren, deren Anwendung naturgemäß von verschie-

denen Faktoren technischer und wirtschaftlicher Art abhängt, beginnt sich das jüngste Glied, die Adsorption, immer weitere Gebiete zu erobern und ältere Verfahren zu verdrängen.

Für die Lösungsmittelgewinnung wird als adsorbierendes Agens vorzugsweise die Aktivkohle verwendet, obwohl sich auch die beiden anderen Adsorptionsmittel, vor allem aber Silikagel, für bestimmte Sonderzwecke eignen.

Die Verfahrensweise besteht in der Regel in einem Zyklus von vier Operationen:

1. Adsorption des Lösungsmitteldampfes,
2. Desorption des Lösungsmittels, z. B. durch Ausdampfen,
3. Trocknung des Adsorptionsmittels,
4. Kühlung des Adsorptionsmittels.

Dieser Zyklus kann auf drei Operationen reduziert werden, wenn statt der Desorption mit überhitztem Wasserdampf eine solche mit einem erhitzten Gas, und zwar wegen der Explosionsgefahr mit einem Inertgas, das im Kreislauf geführt wird, erfolgt, wie z. B. bei einem schweizerischen Verfahren zur Gewinnung von Benzol aus rohem Stadtgas.

Verfahrenstechnisch ist es ferner von Bedeutung, ob der Prozeß ein- oder zweistufig durchgeführt wird. Es geht dies am besten aus dem Diagramm in Abb. 1 hervor.

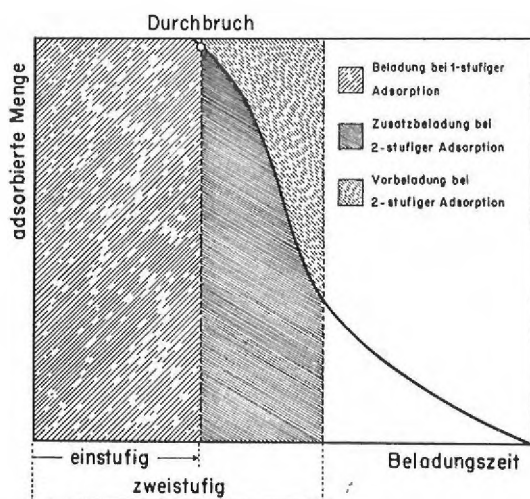


Abb. 1. Verlauf der Beladung bei ein- und zweistufiger Adsorption

Der in das Adsorptionsmittel eingeleitete Lösungsmitteldampf wird bis zu einem bestimmten Zeitpunkt, dem sogenannten Durchbruch, vollständig zurückgehalten. Dann tritt ein allmähliches Nachlassen der Wirkung ein. Die Fläche, die unterhalb der Kurve liegt, entspricht der tatsächlichen Beladung, die Werte über der Kurve geben den nicht aufgenommenen Lösungsmittelanteil wieder. Bei nur einstufiger Adsorption muß zur Vermeidung von Verlusten die Beladung beim Durchbruchpunkt abgebrochen werden, so daß das Aufnahmevermögen des Adsorptionsmittels daher nur schlecht

ausgenützt wird. Bei zweistufiger Adsorption kann die Beladung dagegen erheblich über den Durchbruch fortgesetzt werden. Die abgehenden Lösungsmitteldämpfe werden vom nachgeschalteten zweiten Adsorber aufgenommen und bilden dessen Vorbeladung.

Die Kapazität des Adsorbens ist um so günstiger, je tiefer die Temperatur bei der Adsorption gehalten wird. Bei sehr unreinen Gemischen, d. h. wenn in dem zu verarbeitenden Gas feste Verunreinigungen wie Schweröle, Staub usw. vorhanden sind, empfiehlt sich eine Vorreinigung durch Filter oder Abscheider, um die Lebensdauer des Adsorptionsmittels, die an und für sich sehr hoch ist, nicht unnötig zu verkürzen. Die Betriebskosten einer solchen Anlage sind als sehr niedrig anzusprechen. So betragen beispielsweise der Verbrauch für eine größere Aktivkohle-Anlage pro kg wiedergewonnenes Lösungsmittel

Dampf	2-3 kg
elektrische Kraft	0,1-0,2 kWh
Kühlwasser	70-80 Liter
Aktivkohle	1-2 g

Die Zahl der Industrien, die Lösungsmittel verarbeiten, ist in ständigem Wachsen begriffen, und so wird auch die adsorptive Lösungsmittelrückgewinnung eine fortwährende Zunahme erfahren. Weitgehend eingeführt ist das Verfahren in der Lackindustrie, bei der Fabrikation plastischer Massen, von Kunstseide, Kautschuk, Sprengstoffen, Farbstoffen, Arzneimitteln, organischen Zwischenprodukten usw.

Die früher durch Kompression oder durch Waschung mit Ölen durchgeführte Gewinnung von Gasolin aus Erdgas erfolgt heute fast ausschließlich mit Hilfe des Adsorptionsverfahrens. Die technische Durchführung der Benzinsynthese nach FISCHER-TROPSCH wäre wirtschaftlich kaum denkbar ohne die adsorptive Kondensation der leichten Kohlenwasserstoffanteile.

Für die Trocknung von Gasen eignen sich vorzugsweise die beiden anorganischen hydrophilen Adsorptionsmittel, Silikagel und Aluminogel. Gegenüber den alten bekannten chemischen Trocknungsmitteln haben diese Produkte zahlreiche Vorzüge: sie sind chemisch indifferent, sie besitzen eine große mechanische Festigkeit – vor allem Silikagel –, die sich bei der Adsorption und bei der Desorption nicht verändert und daher die Anwendung des Mittels in hohen Schichten gestattet. Sie sind mit einfachen Mitteln praktisch beliebig regenerierbar und nicht zuletzt besitzen sie ein ganz ausgezeichnetes Trocknungsvermögen.

Dank diesen bemerkenswerten Eigenschaften hat sich die adsorptive Gastrocknung rasch einführen können und wird heute in den verschiedensten Gebieten und Industrien angewendet.

Die Verfahrensweise der adsorptiven Trocknung ist ähnlich derjenigen der Lösungsmittelrückgewinnung, bzw. etwas einfacher, indem nur ein Zyklus von drei Operationen notwendig ist und das Adsorbat nicht zurückgewonnen werden muß. Er reduziert sich somit auf

1. Beladung (Adsorption),
2. Regenerierung (Desorption),
3. Kühlung.

Die Regenerierung erfolgt durch einfaches Erhitzen auf 150–250°, z. B. durch Heißluft, heiße Abgase oder Verbrennungsgase.

Neben ihrer Einfachheit zeichnet sich die adsorptive Gastrocknung durch ihre Wirtschaftlichkeit aus. Um z. B. 100 m³ Luft mit einem Gehalt von 17,3 g Wasser/m³, was beispielsweise einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% bei 20° entspricht, auf 0,2 g/m³ zu trocknen, sind erforderlich

beim Tiefkühlverfahren	150 PS, d. h. 635 000 cal,
beim Adsorptionsverfahren nur	170 000 cal.

Dabei ist beim Tiefkühlverfahren eine Abkühlung auf – 35° notwendig.

Da festgestellt wurde, daß sich das engporige Silikagel insbesondere zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsreste eignet, das weitporige Gel dagegen bei hohen Wasserdampfgehalten leistungsfähiger ist, ergeben sich für den praktischen Gebrauch gewisse Kombinationsmöglichkeiten.

Von den zahlreichen industriellen Anwendungen seien als die wichtigsten genannt:

Trocknung des Gebläsewindes von Hochöfen, womit eine Verbesserung der Roheisenausbeute erzielt wird, Bewetterung von Gruben, Trocknung der Preßluft für pneumatische Werkzeuge in Gruben, Trocknung bzw. Konditionierung von Luft in öffentlichen Gebäuden, in Anlagen der Nahrungsmittelindustrie, der Tabakindustrie, der Filmindustrie, in Lagerräumen für Kunstdünger usw.

Bei der *Reinigung von Gasen*, dem dritten wichtigen Anwendungsgebiet der hochaktiven Adsorptionsmittel, sind folgende zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. die Reinigung von technischen Gasen und
2. der Gasschutz.

Während im ersten Falle meist eine Wiederbelebung des erschöpften Adsorptionsmittels vorgenommen wird, ist dies beim Gasschutz, besonders beim individuellen Schutzmittel der Gasmaske, nicht möglich.

Die Verfahrensweise für die *Reinigung technischer Gase* ist wiederum im Prinzip sehr einfach. Das zu behandelnde Gas wird durch eine Schicht des körnigen Adsorbens geleitet, wobei sich die vorhandenen Verunreinigungen an der Oberfläche desselben anreichern. Nach Erschöpfung der Masse wird dieselbe ausgewechselt oder wenn möglich regeneriert, z. B. durch Ausdämpfen, Ausglühen oder durch Extraktion mit Lösungsmitteln. Als universelles Adsorptionsmittel wird hier meist Aktivkohle verwendet, obwohl sich auch Silikagel für gewisse Spezialzwecke sehr gut eignet.

Als Beispiele der technischen Gasreinigung seien genannt: Entfernung von Amylalkohol aus Gärungskohlensäure, von Arsenverbindungen aus Salzsäuregas, von

Schmierölresten aus komprimierten Gasen, Beseitigung übler Gerüche aus Luft, aus Nahrungsmitteln, Entdampfung von Getreidegut usw.

Auf das Gebiet des *Gasschutzes* kann im Rahmen dieser Ausführungen nicht im einzelnen eingegangen werden. Die verwendeten Adsorptionsmittel sind hauptsächlich Aktivkohle und Silikagel, das erstere meist imprägniert mit verschiedenen Metallsalzen zur Bindung der Giftstoffe, das letztere als Vorfilter zur Trocknung der Luft, da die mitgeführte Feuchtigkeit vielfach schädlich wirkt, d. h. die Aktivität der Kohle herabsetzt, wenn nicht gar vernichtet.

Die Anreicherung von Gasen beruht auf der Eigenschaft oberflächenaktiver Stoffe, aus einem Gasgemisch unter sonst gleichen Bedingungen den Anteil mit dem größeren Molekulargewicht bzw. mit dem höheren Siedepunkt stärker zu adsorbieren. Da diese Unterschiede vielfach nur gering sind, bedarf es meist einer mehrmaligen Adsorption und Desorption, um eine Zerlegung bzw. Trennung des Gemisches zu bewerkstelligen.

Ein Beispiel für eine solche Konzentrierung eines Gasbestandteiles in der Technik ist die Anreicherung von Schwefeldioxyd aus Industrieabgasen oder aus niedrigprozentigen Röstgasen mit Hilfe von Silikagel.

Die *Wasseraufbereitung* mittels *Ionenaustauschern* gehört streng genommen nicht mehr in das eigentliche Gebiet der Adsorption, doch findet man sie im Schrifttum meist den Adsorptionsmitteln zugeordnet, weshalb sie hier auch kurz besprochen werden sollen. Es handelt sich um eine sogenannte Austauschadsorption, bei der ein in der Lösung befindliches Ion nur unter Abgabe eines anderen von dem betreffenden Adsorber adsorbiert wird. Dieser Vorgang vollzieht sich in der Natur in ganz großem Maßstabe bei den meisten Tonmineralien, d. h. in unseren Böden.

Die zur Wasserenthärtung gebrauchten Ionenaustauscher besitzen, obwohl sie selbst in Wasser unlöslich sind, abspaltbare Ionen, die sie gegen im Wasser vorhandene andersartige Ionen auszutauschen vermögen. Durch Behandlung mit einer regenerierenden Lösung kann nach Erschöpfung der Masse wieder der ursprüngliche Zustand hergestellt werden.

Die ersten zur Wasserenthärtung verwendeten Ionenaustauscher waren die natürlichen Grünsande und die in ihrer Wirksamkeit verbesserten synthetischen Zeolithe. Es sind dies sogenannte Kationenaustauscher, welche ihre Natriumionen gegen die Calcium- oder Magnesiumionen der Härtebildner auszutauschen vermögen und hauptsächlich unter dem Namen Permutit bekannt wurden.

Eine zweite Gruppe bilden die Kohleaustauscher, die relativ jüngeren Datums sind. Die aus Kohle, Lignin usw. durch einen Aktivierungsprozeß beispielsweise mit Schwefeltrioxyd hergestellten Produkte besitzen die Eigenschaft, daß ihre aktiven Gruppen durch Säurebehandlung mit Wasserstoffionen ersetzbar sind, d. h. es gelingt die Metallionen aus einer Lösung vollständig

zu entfernen. Die Anwendung von Kohle austauschern wird vor allem dann vorteilhaft sein, wenn es sich darum handelt, die Alkalität eines Wassers herabzusetzen.

Die modernsten Produkte sind die Kunstharzaustauscher, die sowohl als Kationenaustauscher wie auch erstmals als Anionenaustauscher hergestellt werden. Durch eine Kombination der beiden Massen ist somit eine Totalentsalzung des Wassers möglich geworden.

Eine sehr bedeutende Rolle spielen die Adsorptionsmittel in der *Katalyse*, insbesondere in der heterogenen Gaskatalyse, indem sie vielfach als Träger für Kontakte dienen oder sogar selbst als Katalysatoren wirken können.

Im ersteren Fall haben sie vor allem zwei wichtige Funktionen zu erfüllen: Anreicherung der in Reaktion tretenden Komponenten an der Katalysatoroberfläche und Auflockerung, d. h. Vergrößerung der Kontaktfläche, dank ihrer porösen Struktur.

Daß *Adsorbentien* selbst als *Katalysatoren* wirken können, ist schon lange bekannt und wird auch technisch verwendet. Neben der schon erwähnten Entchlorung von Wässern sind es insbesondere verschiedene Verfahren zur Reinigung technischer Gase, wie z. B. das Entschwefeln von Gasen durch katalytische Oxydation von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff zu Schwefel und Wasser an Aktivkohle, wobei der gebildete Schwefel in verkaufsfähiger Form anfällt. Auch das Entchloren von Gasen kann in Gegenwart von Wasser katalytisch mit Aktivkohle durchgeführt werden. Ferner sei erwähnt die dehydratisierende Wirkung von aktiver Tonerde, wie sie z. B. für die technische Darstellung von Olefinen aus den entsprechenden Alkoholen angewandt wird.

Unter gewissen Umständen ist aber die katalytische Wirksamkeit eines Adsorptionsmittels auch nicht erwünscht. So konnten wir beispielsweise bei Sorptionsversuchen von Äthanol an Silikagel bei der Desorption mit Luft die Bildung von Essigsäure und Acetaldehyd feststellen, d. h. es tritt eine Reaktion ein, die üblicherweise nur in Anwesenheit von Vanadinkatalysatoren vor sich geht.

Überblickt man zusammenfassend die aufgezählten technischen Anwendungen der Adsorption, so erhält man den Eindruck, daß hier ein Verfahren vorliegt, das scheinbar vollständig erforscht und durchgebildet ist. Tatsächlich befindet sich jedoch das ganze Gebiet noch in voller Entwicklung. Es bietet sich somit der Forschung ein reiches Wirkungsfeld, indem noch zahlreiche Probleme – auf einige davon möchte ich im folgenden kurz hinweisen – ihrer Lösung harren.

Schon bei den *Methoden zur Beurteilung eines Adsorptionsmittels* zeigt es sich, daß diese noch keineswegs so ausgebaut und einheitlich sind, daß wirklich einwandfreie Vergleiche verschiedener Adsorbentien gezogen werden können. Wegen des großen Einflusses der Adsorptionsmittelbeschaffenheit auf den Verlauf des Adsorptionsprozesses sollte man diese genau kennen. Der sicherste Weg dazu ist natürlich der, das Adsorbens im Betrieb praktisch zu erproben. Er wird jedoch nur in den wenig-

sten Fällen gangbar sein, und zwar hauptsächlich aus wirtschaftlichen Gründen gemäß dem amerikanischen Leitspruch: «Make your mistakes on a small scale.» Es ist demzufolge notwendig, durch Untersuchungen im Laboratorium, die zum Teil recht umfangreich sein können, eine größere Zahl von Kenngrößen zu bestimmen, die das geprüfte Adsorptionsmittel möglichst vollständig charakterisieren und die vor allem auch gut reproduzierbar sein müssen. Diese Untersuchungen, die sich vor allem auf Adsorptionsmittel für die Verwendung in der Gasphase beziehen, sollten umfassen:

1. *Bestimmung physikalischer Daten* der Adsorbentien, wie Korngröße, Kornform, Kornzusammensetzung, Rütteldichte (Schüttgewicht), Härte, Hohlraumvolumen, wahre und scheinbare Dichte, eventuell pH-Wert und Benetzungswärme.

2. *Dynamische Bestimmung* der Adsorptionskapazität, der Adsorptionsgeschwindigkeit, des Rückhaltevermögens und der Resistenzzeit mit dem betreffenden Adsorbat.

3. *Statische Bestimmung* der Adsorptions- und Desorptionisotherme zur Ermittlung von Oberfläche, Porengröße, Porenzahl, Porenverteilung und Elementarkristallgröße.

4. Für *Sonderfälle* empfiehlt sich die Durchführung einer Röntgenanalyse oder eine elektronenmikroskopische Untersuchung.

Während die unter 1 und 2 aufgeführten Daten sich schon ziemlich allgemein zur Bewertung eingeführt haben, beginnt die Bestimmung der unter 3 genannten Kenngrößen erst in neuerer Zeit Eingang in die Adsorptionstechnik zu finden. Durch die *multimolekulare Adsorptionstheorie* von BRUNAUER, EMMETT und TELLER, die verschiedentlich modifiziert und ausgebaut wurde, ist uns heute ein wichtiges Hilfsmittel in die Hand gegeben, den Feinbau von Adsorptionsmitteln exakt zu erfassen. BRUNAUER und Mitarbeiter nehmen an, daß die der Adsorption und der Kondensation zugrunde liegenden Kräfte identisch, d. h. VAN DER WAALSSche Kräfte, sind und erweitern auf Grund dieser Hypothese die für monomolekulare Adsorption gültige LANGMUIRSche Gleichung unter vereinfachenden Voraussetzungen auf multimolekulare Adsorption. Die BET-Theorie, wie sie allgemein kurz genannt wird, gestattet alle fünf möglichen Isothermentypen (siehe Diagramme, Abb. 2) mathematisch zu erfassen, d. h. monomolekulare und multimolekulare Adsorption sowie Kapillarkondensation. Die bisherigen Theorien lieferten dagegen Gleichungen, die nur mit einem Typ übereinstimmen. Die Multimolekularadsorptionstheorie entspricht den tatsächlichen Verhältnissen am besten in mittleren Adsorptionsgebieten, d. h. vor und nach der Bildung einer einmolekularen Adsorptionsschicht. Sie wird in den Vereinigten Staaten bereits in ausgedehntem Maße zur Oberflächenbestimmung von Gelen, aktiven Kohlen, Gläsern, Pigmenten, Zementen usw. verwendet, um daraus Rückschlüsse auf Qualität, Aktivität usw. ziehen zu können.

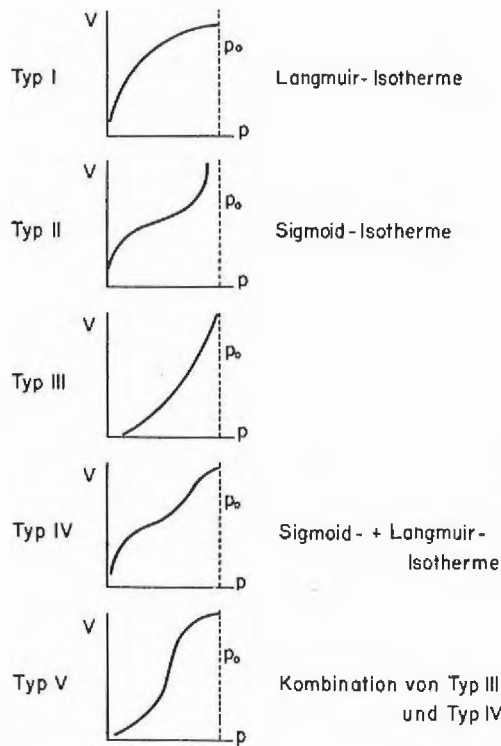


Abb. 2. Die fünf Isothermentypen der physikalischen Adsorption

Isothermengleichung für multimolekulare Adsorption nach
BRUNAUER, EMMETT UND TELLER

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

V = adsorbiertes Gasvolumen

V_m = Gasvolumen für einmolekulare Bedeckung

p = Adsorptionsdruck

p_0 = Sättigungs- bzw. Kondensationsdruck

c = Konstante

Ein weiteres wichtiges Problem, das für die Adsorptionstechnik von großer Bedeutung ist, besteht in der Übertragung des dynamischen Kleinversuches auf Betriebsgröße. Infolge der verwickelten Verhältnisse, bedingt durch Strömung und Adsorptionswärme, konnte bisher noch keine allgemeine theoretische Lösung dieser Aufgabe gefunden werden.

Dieses Problem der Übertragung eines Vorganges vom Kleinen ins Große ist für das Gebiet der chemischen Technik von ganz allgemeinem Interesse. Es drängt sich ganz automatisch die Frage auf, ob sich nicht auf Grund theoretischer Überlegungen gewisse Gesetzmäßigkeiten finden lassen, welche erlauben, bei dieser Übertragung bestimmte Voraussagen zu machen. Auf anderen Gebieten, z. B. in der Elektrotechnik, in der Strömungslehre usw., sind derartige Wachstumsgesetze bereits entwickelt worden.

DAMKÖHLER hat erstmals auf dieses Problem aufmerksam gemacht. Auf Grund ausgedehnter Untersuchungen kommt er unter Berücksichtigung der Einflüsse von Diffusion, Strömung und Wärmeübertragung zur Aufstellung von dimensionslosen Kenngrößen ähnlich der REY-

NOLDSSchen Zahl, die bei der Übertragung von Modellversuchen eines chemischen Prozesses auf großtechnische Verhältnisse verwendet werden können. WICKE hat auf Grund dieser Arbeiten versucht, solche Kenngrößen für die Adsorption aufzustellen, allerdings unter der einschränkenden Annahme des isothermen Verlaufes des Adsorptionsvorganges. Trotzdem dies natürlich nicht realisierbar ist, geben die im Kleinversuch ermittelten Werte doch brauchbare technische Hinweise für eine Übertragung ins Große.

Die Transponierung der Gleichung von NUSSELT für den Wärmeübergang zwischen festen Körpern und Flüssigkeitsströmen auf die Adsorption hat THIELE versucht und es scheint, daß in Bälde einige allgemein gültige Regeln aufgestellt werden können.

Es sei in diesem Zusammenhang auch hingewiesen auf die sogenannte *Adsorptionszone*, d. h. diejenige Adsorbenschichtlänge, innerhalb deren die Konzentration des Adsorbates von ihrem ursprünglichen Wert auf Null absinkt. Die Adsorptionszone, die übrigens von möglichst kleiner linearer Ausdehnung sein soll, und die Schichthöhe stehen zueinander in einer gewissen Beziehung, die sich vor allem hinsichtlich der Betriebskosten auswirkt. Auch hier ist es bisher nicht gelungen, die günstigsten Verhältnisse auf Grund von Regeln und Berechnungen vorauszubestimmen.

Ein weiteres verfahrenstechnisches Problem dürfte mit der Zeit ebenfalls aktuell werden, nämlich die *kontinuierliche Gestaltung des Adsorptionsprozesses*, der heute noch einen Chargenbetrieb darstellt. Eine gewisse Kontinuität kann allerdings schon durch eine Erhöhung der Zahl der Adsorptionseinheiten erzielt werden. In den Vereinigten Staaten sind in dieser Richtung bereits gewisse Versuche durchgeführt worden. Im sogenannten *Hypersorptionsverfahren* werden kohlenwasserstoffarme Naturgase mit einem bewegten Bett von Aktivkohle behandelt. Man gibt die vorgekühlte Kohle in den Gastrom, beläßt sie darin während einer optimalen Kontaktzeit, dann erfolgt Abscheidung, Ausdämpfung, Trocknung, Kühlung und die regenerierte Kohle kehrt in den Kreislauf zurück. Ein Analogon dieser Arbeitsmethode existiert bereits auf katalytischem Gebiete, nämlich in den Verfahren mit schwebendem Katalysator.

Viele ungelöste Fragen stellen sich auf dem Gebiete der *Mischadsorption*. Auch hier bietet eine theoretische Behandlung des Problems große Schwierigkeiten. Bisher wurden hauptsächlich nur binäre Gemische, wie z. B. Wasser/organische Lösungsmittel, zyklische Kohlenwasserstoffe/paraffinische Kohlenwasserstoffe usw., untersucht und nur einige wenige Dreistoffsysteme einer näheren Betrachtung unterzogen. Auf Grund dieser nicht sehr zahlreichen Arbeiten ergeben sich wohl einige allgemeine Regeln, doch ist man noch weit davon entfernt, genaue Angaben über die Adsorptionsverhältnisse machen zu können. So wird beispielsweise die Adsorption organophiler Dämpfe durch Anwesenheit von Wasser in ungünstigem Sinne beeinflusst, bei Aktivkohle werden

hydrophobe Verbindungen stärker angereichert als hydrophile, organische Verbindungen mit größerer Kettenlänge bevorzugt adsorbiert usw.

Kompliziert werden diese Erscheinungen noch dadurch, daß sich die Verhältnisse beim Übergang von der statischen zur dynamischen Adsorption meist verändern, wobei es u. U. zur sogenannten *Sorptionsverdrängung* kommen kann. Unter dem letzteren Phänomen versteht man die Verdrängung eines Adsorbates durch einen Überschuß eines leichter adsorbierbaren Stoffes, eine Erscheinung, die kein Analogon bei anderen Stofftrennungsvorfahren besitzt. Sie kann sich in günstigem oder ungünstigem Sinne auswirken. Ein Beispiel für den letzteren Fall ist die Rückgewinnung von Benzol mit Silikagel aus feuchten Gasen. Hier kann das adsorbierte Lösungsmittel durch das im Laufe des Adsorptionsvorganges aufgenommene Wasser allmählich ausgetrieben werden. – Nachdem man von diesem Prinzip in der Chromatographie und in der Ad- und Desorptionsanalyse von Kohlenwasserstoffen im Laboratorium bereits Gebrauch gemacht hat, versucht man es neuerdings auch in der Destillationstechnik anzuwenden, wobei die Adsorptionsmittelschicht analog einer Füllkörpersäule wirken soll.

Die zunehmende Anwendung der Adsorptionstechnik auf immer weiteren Gebieten bringt es mit sich, daß man in vermehrtem Maße, und zwar vor allem aus wirtschaftlichen Gründen, auch der Beständigkeit der Adsorptionsmittel besondere Beachtung schenkt. Die *Alterung der Adsorbentien*, die in der Regel mit einer Verminderung der adsorptionstechnischen Qualitäten einhergeht und über die bis jetzt noch wenig bekannt ist, kann auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Sie wird möglicherweise bedingt durch eine Abnahme der aktiven Oberfläche, durch Änderung der Porengröße, der Porenverteilung, der Porenzahl, durch Zunahme der Elementarkristallgröße usw. Die Lösung dieser Fragen dürfte einerseits Hinweise zur Herstellung besonders aktiver und resistenter Produkte geben, andererseits aber auch unsere Kenntnisse über das Wesen der Adsorption vermehren.

Ein Gebiet, das von seiten der Adsorption besonders befruchtet werden dürfte, ist das der *Katalyse*. Es ist

schon einmal kurz auf den engen Zusammenhang zwischen diesen beiden Gebieten hingewiesen worden. Neuere, zum Teil eigene Untersuchungen über die Prüfung der Wirksamkeit von Katalysatoren mittels Methoden zur Prüfung von Adsorbentien haben eine überraschende Parallelität zwischen Aktivität und Oberflächenentwicklung gezeigt. Es hat demnach den Anschein, daß die BET-Methode, mit welcher sich auf Grund der gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisotherme exakte und reproduzierbare Werte über den Feinbau berechnen lassen, ein besonders geeignetes Verfahren ist, um speziell ähnlich aufgebaute Kontakte miteinander zu vergleichen. Falls die bisherigen vielversprechenden Ergebnisse bestätigt und vor allem erweitert werden können, so ist uns hier ein Mittel in die Hand gegeben, das auf die Erforschung der Katalyse sehr befruchtend wirken dürfte.

EUCKEN hat unlängst in einem umfassenden Vortrag über die Kontaktkatalyse ebenfalls auf die Bedeutung der genauen Bestimmung der Oberfläche der Katalysatoren hingewiesen und die eigentlich erstaunliche Feststellung gemacht, daß in dieser Richtung noch relativ wenig Untersuchungen ausgeführt worden sind. Es scheint, als ob auch hier, ähnlich wie auf dem Gebiete der Adsorption, bisher nicht alle zur Erforschung möglichen experimentellen Methoden ausgeschöpft und vor allem genügend systematisch angewandt worden seien.

Die aufgeführten Beispiele ließen sich leicht vermehren. Es ist auf alle Fälle mit Bestimmtheit anzunehmen, daß eine verfeinerte Adsorptionstechnik sich auch sofort weitere Anwendungsgebiete erobern wird, u. U. sogar solche, die jetzt noch ganz abseits zu liegen scheinen.

Ich hoffe, mit meinen Ausführungen dargetan zu haben, wie eine ursprünglich sozusagen handwerksmäßige Arbeitsmethode, die zunächst fast ausschließlich zur Reinigung von Flüssigkeiten gebraucht, dann in der Folge zur Abtrennung und Rückgewinnung wirtschaftlich wertvoller Stoffe verwendet wurde, heute dank ihren universellen Anwendungsmöglichkeiten zu einem wichtigen Forschungsmittel der physikalischen Chemie und zu einem bedeutenden Verfahrensprinzip der chemischen Technik geworden ist.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrung

Prof. Dr. phil., Dr. Ing. h. c. H. STAUDINGER wurde anlässlich seines 70. Geburtstages am 23. März 1951 der Doktor der Naturwissenschaften ehrenhalber von der Universität Mainz verliehen. Bei dieser Gelegenheit wurden weiter überreicht die Urkunde über die Verleihung der MITSCHERLICH-Medaille durch den Verein der Zellstoff- und Papierchemiker-Ingenieure sowie eine Adresse der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Ferner wurden überreicht ein Festband der Zeitschrift «Die makromolekulare Chemie», herausgegeben von Frau Prof. Dr. E. HUSEMANN, und ein Sonderheft der finnischen Zeitschrift «Suomen

Kemistilehti», herausgegeben vom Verein der finnischen Chemiker, Helsinki. Am 21. März 1951 fand zu Ehren des Jubilars ein Festkolloquium in Freiburg statt, auf dem folgende Vorträge seiner Schüler gehalten wurden: Prof. Dr. T. REICHSTEIN (Basel), Chemie der herzaktiven Glykoside; Prof. Dr. R. SIGNER (Bern), Beobachtungen an Thyminucleinsäure; Prof. Dr. W. KERN (Mainz), Über methylierte Polyphenylene; Dr. A. W. SOHN (Mannheim), Zur Frage der natürlichen Oxycellulosen des Holzes; Dozent Dr. H. J. STAUDINGER (Mannheim), Beiträge zur Physiologie der Nebennierenrinde; Dipl.-Chem. M. HÄBERLE (Freiburg), Untersuchungen an Polyvinylchlorid.

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

Präsident/Président: Prof. Dr. H. MOHLER, Stadchemiker, 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

Aufnahmegesuche und Adreßänderungen sind der Geschäftsstelle zuzustellen. 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 Bureau. 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

Statuten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)

Association suisse des Chimistes (A. S. C.)

I. Name, Sitz und Zweck

Art. 1. Unter dem Namen «Schweizerischer Chemiker-Verband», in diesen Statuten als «SChV» bezeichnet, besteht ein am 4. Juli 1920 in Bern gegründeter Verein im Sinne der Artikel 60 ff. des Schweizerischen Zivilgesetzbuches.

Art. 2. Sitz des SChV ist der jeweilige Wohnort des Präsidenten.

Art. 3. Der Schweizerische Chemiker-Verband pflegt die wissenschaftlichen Belange der technischen und industriellen Chemie sowie die Vermittlung von Erfahrungen und Fortschritten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie. Er wahrt und fördert die Standesinteressen der Schweizer Chemiker.

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 Stimmgleichheit.

Bei Wahlen soll geheim abgestimmt werden; auf Beschluß der Generalversammlung kann offen gewählt werden.

Bei Stimmgleichheit 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.

Als Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer sind nur Schweizerbürger wählbar.

Auf je 100 Hochschulchemiker bzw. Technikunchemiker 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 Studenten- und Firmemitglieder 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.

Die Mehrheit der Schweizerischen Chemiker-Kammer muß aus Mitgliedern des SChV bestehen.

Art. 8. 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.

Soweit es sich dabei um Fragen handelt, welche ausschließlich oder überwiegend die Interessen der Hochschulchemiker oder der Technikunchemiker 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. Die Rechnungsrevisoren haben die Jahresrechnung und die gesamte Vermögensverwaltung des SChV zu prüfen und hierüber dem Vorstand zuhanden der Generalversammlung schriftlich Bericht zu erstatten.

Auf Antrag der Rechnungsrevisoren erteilt die Generalversammlung dem Kassier Décharge.

III. Mitgliedschaft

Art. 11. Der SChV besteht aus:

1. ordentlichen Mitgliedern,
2. Ehrenmitgliedern.

1. Ordentliche Mitglieder

Art. 12. Als ordentliche Mitglieder können aufgenommen werden:

a) *Einzelmitglieder:* Chemiker und Chemikerinnen sowie Vertreter verwandter Wissenschaften, die sich über genügende chemische Fachbildung ausweisen können, ebenso Studenten der genannten Wissenschaften. Diese Studenten genießen eine Ermäßigung auf dem Jahresbeitrag bis am Ende des Jahres ihres Studienabschlusses.

b) *Firmenmitglieder:* Firmen, welche die Bestrebungen des SChV unterstützen wollen. Diese zahlen einen höheren Jahresbeitrag als die Einzelmitglieder und üben das Mitgliedschaftsrecht durch einen Delegierten aus.

Ausländer können erst nach ununterbrochenem fünfjährigem Aufenthalt in der Schweiz dem SChV beitreten. Der Vorstand kann diese Frist ausnahmsweise abkürzen.

Jedes *Aufnahmegesuch* wird vom Vorstand endgültig entschieden. Vorgängig wird es im offiziellen Organe des Verbandes veröffentlicht.

Jedes Mitglied kann innert zwei Wochen, vom Datum der Publikation an gerechnet, beim Vorstände Gründe vorbringen, welche einen Kandidaten als unerwünscht erscheinen lassen. Wird die Aufnahme einem Gesuchsteller verweigert, so kann der Vorstand nach seinem Belieben demselben die Gründe hierfür mitteilen oder verweigern.

In gewissen Fällen kann der Vorstand *Studienausweise* verhängen.

2. Ehrenmitglieder

Art. 13. Ehrenmitglieder werden auf begründeten Antrag des Vorstandes in der Generalversammlung mit Zweidrittels-Mehrheit der abgegebenen Stimmen gewählt. Jedes Mitglied hat das Recht, dem Vorstand bezüglich Vorschläge zu machen. Die Ehrenmitglieder genießen alle Rechte der ordentlichen Mitglieder, bezahlen jedoch keinen Jahresbeitrag.

IV. Beiträge

Art. 14. Die Höhe der Jahresbeiträge wird von der Generalversammlung jeweils für das kommende Jahr festgesetzt.

Ordentlichen Mitgliedern, welche ihren Jahresbeitrag bis 1. März nicht bezahlt haben, wird das Verbandsorgan nicht mehr geliefert.

Im Laufe des Jahres eintretende Mitglieder haben für das laufende Jahr nur einen Beitrag *pro rata temporis* zu entrichten.

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 Ausschuß

Art. 16. Der *Austritt* aus dem SChV kann auf Ende des Kalenderjahres durch eingeschriebenen Brief an den Präsidenten zuhanden des Vorstandes erklärt werden. Das Austrittsgesuch wird nur angenommen, wenn der Austretende seine finanziellen Verpflichtungen erfüllt hat.

Art. 17. Der *Ausschuß* kann vom Vorstände gegen Mitglieder ausgesprochen werden, welche ihre Mitgliedspflichten verletzen, den Interessen des SChV entgegenarbeiten oder ihrer bürgerlichen Ehren und Rechte verlustig gehen. Gegen

einen solchen Entscheid des Vorstandes kann Berufung an die Generalversammlung eingereicht werden.

Der Ausschluß wird im offiziellen Verbandsorgan veröffentlicht.

Art. 18. Ausgetretene und Ausgeschlossene haben keinerlei Anspruch auf das Verbandsvermögen.

VII. Verwaltungsjahr

Art. 19. Als *Verwaltungsjahr* gilt das Kalenderjahr.

VIII. Statutenrevision

Art. 20. Diese Statuten können jederzeit ganz oder teilweise revidiert werden von einer zu diesem Zwecke einberufenen Generalversammlung. Jede Änderung muß von zwei Dritteln der anwesenden Mitglieder angenommen werden.

IX. Auflösung

Art. 21. Die *Auflösung* des SChV muß vom Vorstand oder von zwei Dritteln der Mitglieder beantragt werden; in diesem Fall ist der Antrag mindestens sechs Wochen vor der Generalversammlung schriftlich dem Präsidenten zuhanden des Vorstandes einzureichen.

Für den Auflösungsbeschluß ist die Dreiviertels-Mehrheit der an der Generalversammlung anwesenden Mitglieder erforderlich.

Die gleiche Versammlung entscheidet über die Verwendung des Verbandsvermögens.

X. Gesetzliche Bestimmungen

Art. 22. Soweit die Statuten über die Organisation und über das Verhältnis des Verbandes zu seinen Mitgliedern keine Vorschriften aufstellen, finden die Bestimmungen der Artikel 60 bis 79 des Schweizerischen Zivilgesetzbuches sinngemäße Anwendung.

XI. Schlußbestimmungen

Art. 23. Obige Statuten wurden in den Generalversammlungen vom 24. Juni 1950 und 21. April 1951 genehmigt. Sie ersetzen die Statuten vom 10. März 1946 und treten unverzüglich in Kraft.

Der Präsident:
Prof. Dr. H. MOHLER

Der Sekretär:
Dr. M. LÜTHI

Protokoll der Generalversammlung

Samstag, den 21. April 1951

Chemisches Institut der Universität Bern

Anwesend: 58 Mitglieder laut Präsenzliste. Vorsitz: Prof. Dr. H. MOHLER, Präsident des SChV.

Der Vorsitzende, Herr Prof. Dr. H. MOHLER, eröffnet die Versammlung um 10.15 Uhr mit einem Willkommensgruß an die erschienenen Mitglieder und Gäste. Im speziellen begrüßt er die Herren Prof. Dr. L. CHARDONNENS, Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. R. SIGNER von der Universität Bern, Herrn HEINZ SAUERLÄNDER und seinen Mitarbeiter, Herrn A. STEINMANN, sowie den etwas später eintreffenden Herrn Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, Präsident der Redaktionskommission der *Helvetica Chimica Acta*. Im weiteren dankt der Vorsitzende Herrn Prof. Dr. SIGNER sowie den Berner Behörden für die Überlassung des Versammlungs- und Kurslokales im Chemischen Institut der Universität Bern, Herrn Dr. M. LÜTHI für die Mitwirkung bei der Organisation der Tagung und den Herren Kursreferenten für ihre Mitarbeit und gibt bekannt, daß sich Herr Prof. Dr. FEITKNECHT wegen Erkrankung entschuldigt hat.

Nachdem gegen die Traktandenliste keine Einwendungen erhoben werden, schreitet die Versammlung zur Behandlung folgender Traktanden:

1. Protokoll der Generalversammlung 1950

Das in der *Chimia* publizierte Protokoll der Generalversammlung vom 24. Juni 1950 wird von der Versammlung genehmigt.

2. Bericht des Präsidenten

Der in der *Chimia* publizierte Bericht des Präsidenten wird von der Versammlung diskussionslos genehmigt.

3. Bericht der Geschäftsstelle und der Stellenvermittlung

Auch dieser in der *Chimia* publizierte Bericht wird stillschweigend genehmigt.

4. *Chimia*

Der gleichfalls in der *Chimia* publizierte Bericht des Präsidenten für das Jahr 1950 gibt dem Vorsitzenden dazu Veranlassung, die Mitglieder anzufragen, ob sie mit der Gestaltung der Zeitschrift einverstanden sind, und ersucht um Anregungen; zugleich verweist er auf die Schwierigkeiten, interessante Artikel aus der Industrie zu erhalten. Die Diskussion wird indessen nicht benützt und auch dieser Bericht einhellig genehmigt.

5. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren

Der Vorsitzende stellt fest, daß die Jahresrechnung 1950 den Mitgliedern zusammen mit der Einladung zur heutigen Generalversammlung zugestellt wurde. Entsprechend dem von Herrn Dr. E. JAAG verlesenen Bericht und Antrag der Rechnungsrevisoren wird die Rechnung einstimmig genehmigt. Im Namen der Versammlung spricht der Präsident dem Kassier, Herrn W. R. BURRI, sowie den Herren Rechnungsrevisoren den Dank für ihre Arbeit aus.

6. Budget und Jahresbeitrag

Das vom Kassier, Herrn W. R. BURRI, vorgelegte Budget, wird diskussionslos genehmigt.

Auf Antrag des Vorstandes beschließt sodann die Versammlung einstimmig, die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1952 in gleicher Weise festzusetzen wie für 1951, nämlich auf

Fr. 20.— für Einzelmitglieder,
Fr. 12.— für Studentenmitglieder,
Fr. 100.— für Firmenmitglieder.

7. Statutenrevision

Gemäß den in der Ausgabe der *Chimia* vom 15. März 1951 publizierten Anträgen des Vorstandes, welche vom Vorsitzenden verlesen werden und zu denen schriftliche Abänderungsanträge aus dem Mitgliederkreis nicht eingelaufen sind, faßt die Versammlung ohne Diskussion einstimmig folgende Beschlüsse:

- a) Artikel 3 der Statuten erhält folgende Neufassung: «Der Schweizerische Chemiker-Verband pflegt die wissenschaftlichen Belange der technischen und industriellen Chemie sowie die Vermittlung von Erfahrungen und Fortschritten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie. Er wahrt und fördert die Standesinteressen der Schweizer Chemiker.»
- b) Die bisherige französische Bezeichnung des Verbandes — «Association professionnelle suisse des Chimistes» — wird ersetzt durch die Bezeichnung «Association suisse des Chimistes.»

8. *Verschiedenes*

Der Präsident weist darauf hin, daß die vom Verband veranstalteten Kurse offensichtlich Anklang finden. Am Kurs über Potentiometrie nahmen im vergangenen Winter über 190 Chemiker teil; zu dem im Anschluß an die heutige Generalversammlung stattfindenden Kurs über Chromatographie haben sich über 100 Teilnehmer angemeldet. Es scheint also ein Bedürfnis für solche Kurse vorzuliegen. Der Vorstand des SChV ist bereit, im Herbst 1951 einen weiteren Kurs durchzuführen,

sofern dies gewünscht wird, und ersucht um Anregungen für das Kursthema.

Mit großer Mehrheit erklärt sich die Versammlung zunächst für die Durchführung eines Kurses im Herbst 1951.

In der darauf folgenden, lebhaft benützten Diskussion, an der sich die Herren SCHLEICHEL, Dr. ISLER, HÄBERLI, Dr. KELLER, Dr. CH. SCHWEIZER, BUCHER, GAMPER, Dr. AMMANN, Dr. FERRERO, Dr. BUNTZEN, COLOMB, Dr. FÄSSLER, Dr. ZIEGLER, Prof. Dr. SIGNER, STILLI und Prof. Dr. H. MOHLER beteiligen, werden als Kursthemata vorgeschlagen: Ultraschall – Absorptionsmessung – Kolloidchemie – Anwendung von Infrarot in der Technik – Ionenaustausch – Trocknung in der chemischen Industrie mit spezieller Berücksichtigung von Infrarot – Anwendung von Infrarot-Hochfrequenz in der chemischen Technik – Eiweißchemie – Sicherheitsmaßnahmen im Labor – Chemie der Hochpolymeren – Verhütung der Unfallgefahr im chemischen Betrieb mit Besichtigung von Sicherheitsmaßnahmen.

Zusammenfassend stellt der Präsident fest, daß das Gebiet der Absorption (Ultraviolett, Sichtbar und Ultrarot) im Vordergrund des Interesses zu stehen scheint und als nächstes Kursthema in Frage kommen dürfte, wobei die genaue Formulierung noch vorbehalten bleiben müßte. Für diesen Kurs wäre ein ganzer Tag – vorzugsweise ein Samstag – sowie als Tagungsort Zürich oder Basel vorzusehen. Die Versammlung stimmt dieser Auffassung zu.

Des weiteren stimmt die Versammlung dem Vorschlage des Präsidenten zu, zur Deckung der Kurskosten versuchsweise eine bescheidene Gebühr zu erheben, wobei, einer Anregung von Herrn Dr. CH. SCHWEIZER folgend, eine Abstufung zwischen Mitgliedern und Nichtmitgliedern erfolgen soll.

Eine aus der Mitte der Versammlung gemachte Anregung, es sollte durch Umfrage bei den Mitgliedern abgeklärt werden, welche Kursthemata gewünscht werden, findet keinen Anklang.

Schließlich erklärt sich die Versammlung mit überwiegendem Mehr für die Auffassung des Präsidenten, wonach Nichtchemiker zu Kursen des Verbandes nur ganz ausnahmsweise zugelassen werden sollten.

Um 11.30 Uhr kann der Präsident die Versammlung mit dem Dank an die erschienenen Mitglieder für ihre rege Mitarbeit schließen.

Der Protokollführer:
E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Vorträge und Demonstrationen über Chromatographie

Um 14.30 Uhr, im Anschluß an die Generalversammlung, folgten Vorträge mit Demonstrationen über Chromatographie im Chemischen Institut der Universität Bern. Es wurden folgende Themen behandelt: Prof. Dr. R. SIGNER, Chemisches Institut der Universität, Bern: Theoretische Grundlagen der Chromatographie; Dr. O. ISLER, Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel: Technik der Säulenchromatographie; Dr. P. VON TAVEL, KOCHER-Institut, Bern: Papierchromatographie. Ferner wurde ein Film über Chromatographie vorgeführt, der in verdankenswerter Weise durch die Société de Chimie Industrielle in Paris vermittelt worden war.

Zu diesen Vorträgen waren auch die Mitglieder der Berner Chemischen Gesellschaft sowie die Studierenden des Chemischen Institutes der Universität Bern eingeladen worden, so daß der Veranstaltung rund 150 Hörer beiwohnten. Die mit großem Beifall aufgenommenen Vorträge erscheinen in der *Chimia*. Herr P.-D. Dr. H. HOSTETTLER verdankte namens der Berner Chemischen Gesellschaft die Einladung.

Chemiker-Kammer

Die letztes Jahr ins Leben gerufene Chemiker-Kammer tagte am 20. April 1951 erstmals in Bern. Zum Vorsitzenden der Ständekommission für Hochschulchemiker wurde Prof. Dr. R. SIGNER, Bern, und derjenigen für Technikumschemiker W. EDINGER, Aarau, gewählt.

Gründung einer Sterbekasse des SChV

In einer an die Generalversammlung vom 21. April 1951 anschließenden Sitzung hat der Vorstand auf Grund längerer Vorarbeiten die Gründung einer Sterbekasse des SChV beschlossen und der Unterzeichnung eines Vertrages mit der «Herculia-Leben»-Lebensversicherungsgesellschaft in Zürich zugestimmt. Weitere Mitteilungen folgen.

Neue Mitglieder

Bruno Ebnetter, dipl. Chem., Rosenbergstr. 8, St. Gallen
Kurt Geiger, dipl. Ing.-Chem., Lindencham, Cham
Walter Kübler, dipl. Ing.-Chem., Sihlfeldstr. 150, Zürich 4

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich und Basler Chemische Gesellschaft

Sitzungen vom 8. und 9. November 1950

R. JAECKEL (Bonn), *Anwendung der Hochvakuumtechnik in der Chemie*

Der Physiker versteht unter Hochvakuum das Vakuumgebiet, in welchem die freie Weglänge vergleichbar oder größer wird als die Gefäßdimensionen. In der Technik betrachten aber manche schon ein Vakuum, das nur wenig unter dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe liegt, als Hochvakuum. Daher möchte der Vortragende unterscheiden:

Großvakuum = Drucke von 760 bis 1 Torr
Feinvakuum = Drucke von 1 bis 10^{-3} Torr
Hochvakuum = Drucke von 10^{-3} bis 10^{-6} Torr

Drucke unter 10^{-6} Torr sind heute noch ohne wesentliches technisches Interesse.

Die wichtigsten Pumpenarten für das Feinvakuumgebiet sind: die rotierenden Ölluftpumpen, die Booster, die Öl- oder Quecksilberdampfstrahlpumpen und die Ejektoren, die sich aus den Diffusionspumpen entwickelt haben.

Für das Hochvakuumgebiet verwendet man Diffusionspumpen. Bei der rotierenden Ölluftpumpe kommt der Pumpvorgang durch eine periodische Vergrößerung und Verkleinerung des Schöpfraumes zustande. Obwohl die Ölfüllung zur Dichtung beiträgt, muß die mechanische Passung der beweglichen Teile auf 0,01 mm genau sein. Die mit diesen Pumpen erreichbaren Endvakua liegen bei 10^{-3} Torr. Diese Pumpenart ist schon seit Jahrzehnten bekannt und wird in der elektrischen Industrie, z. B. zum Evakuieren von Glühlampenkolben, mit Erfolg verwendet. Wenn sie in der chemischen Industrie weniger beliebt ist, so liegt das daran, daß dort dampfhaltige Gase und Dämpfe abzusaugen sind, welche sich bei einer normal arbeitenden Ölluftpumpe während des Kompressionsvorganges kondensieren, dadurch das Endvakuum der Pumpe

verschlechtern und außerdem zu Korrosionsvorgängen und zu Verschmutzung Anlaß geben. Nach GAEDÉ läßt sich das vermeiden, indem, nachdem der Schöpfraum der Pumpe von der Vakuumseite abgesperrt ist, Außenluft in die Pumpe eingelassen wird. Damit wird erreicht, daß sich das Auspuffventil der Pumpe öffnet und daß die Dämpfe samt der zusätzlichen Luft ausgestoßen werden, bevor es zur Kondensation kommt. Voraussetzung hierfür ist ein Temperaturgefälle zwischen den eintretenden Dämpfen (maximal 30°) und der Pumpe (etwa 80°). Derartige Pumpen gibt es in Laboratoriumsausführung und für die technische Anwendung.

Die alte Frage, ob als *Treibmittelpumpen* Öldiffusionspumpen oder Quecksilberpumpen vorzuziehen seien, läßt sich nicht generell beantworten. Quecksilber hat den Vorteil der Oxydationsbeständigkeit und thermischen Stabilität, aber es hat bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von 10⁻³ Torr. Um ein niedrigeres Vakuum zu erreichen, ist eine Ausfriervorrichtung notwendig.

Die in den Öldiffusionspumpen verwendeten Treibmittel haben niedrigere Dampfdrucke, benötigen also keine Ausfriervorrichtung, aber die Treibmittel haben bei weitem nicht die Stabilität des Quecksilbers.

Es bietet heute keine technischen Schwierigkeiten mehr, so hohe Vakua zu erzielen, wie sie technisch notwendig sind, oder Pumpen mit entsprechender Saugwirkung zu bauen. Dagegen besteht zwischen den Arbeitsbereichen der rotierenden Öl-

pumpen und denen der Diffusionspumpen eine Lücke, die zu schließen man bestrebt ist durch Schaffung von Abarten der Diffusionspumpe (Abb. 1). Hierher ist zu rechnen der Booster, von welchem Abb. 2 eine Sauggeschwindigkeitskurve zeigt, und in noch höherem Maße die Quecksilber- und Öldampfstrahlpumpen, von welchen Abb. 2 ebenfalls einige Vertreter zeigt. Nun ist es zurzeit noch einfacher, mit Quecksilber als mit organischen Treibmitteln die Dampfstrahlpumpe technisch zu realisieren. In den Vereinigten Staaten geht allerdings die Tendenz dahin, die Quecksilberdiffusionspumpen durch Öldampfstrahlpumpen zu verdrängen.

Ein sehr wesentlicher Punkt für die Einführung der Feinvakuumentchnik in den chemischen Betrieben wird also die Entwicklung leistungsfähiger Öldampfstrahlpumpen sein, in Analogie zu den Wasserstrahlampfsaugern im Grobvakuumgebiet. Bezüglich der volumenmäßigen Förderung sind derartige Pumpen mit Pumpen mit mechanisch veränderten Schöpfräumen nicht zu schlagen, insbesondere nicht für große Leistungen.

Das Treibmittel soll 1. bei der Temperatur der Kühlfläche flüssig sein und einen möglichst niedrigen Dampfdruck haben (im Hinblick auf das Endvakuum), und 2. bei der Temperatur des Siedegeäßes einen möglichst hohen Dampfdruck aufweisen (im Hinblick auf das zulässige Vorvakuum). Ferner muß das Treibmittel gegen thermischen Zerfall und gegen Oxydation beständig sein. Forderungen 1 und 2 lassen sich nicht gleichzeitig erfüllen. Man muß sich also zu einem Kompromiß entschließen, je nachdem es sich um eine Diffusionspumpe oder um eine Dampfstrahlpumpe handelt.

Nebenstehende Tabelle zeigt die Zusammenstellung der heute gebräuchlichen Treibmittel für Öldiffusions- und Dampfstrahlpumpen.

Für Öldampfstrahlpumpen verwendet man in den Vereinigten Staaten Stoffe mit einer ähnlichen Konstitution wie «Narcoil» (in Deutschland «Clophen»).

Moderne Öldiffusionspumpen arbeiten nach dem Fraktionsprinzip, dessen Wirkungsweise aus der Abb. 3 zu ersehen ist.

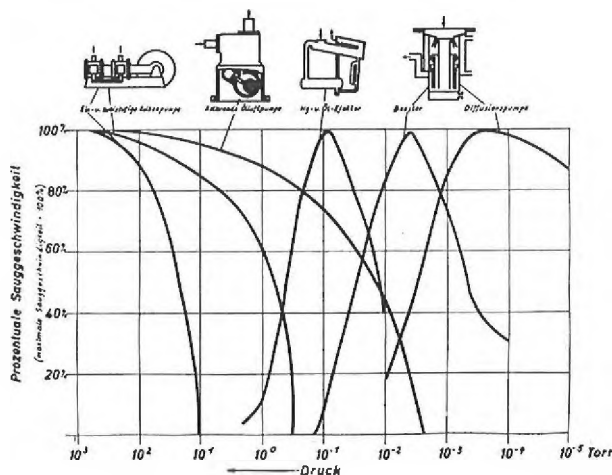


Abb. 1. Arbeitsbereiche verschiedener Vakuumpumpen

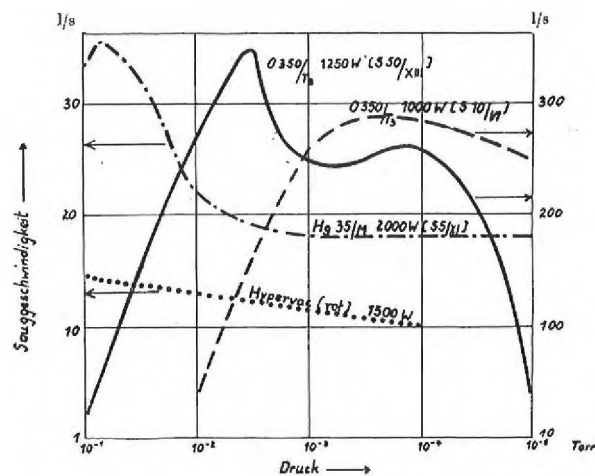


Abb. 2. Arbeitsbereiche verschiedener Treibmittelpumpen

- 350/T₃ 1000 W: Öldiffusionspumpe
- 350/T₃ 1250 W: Booster
- Hg 35/M 2000 W: Quecksilberdampfstrahlpumpe

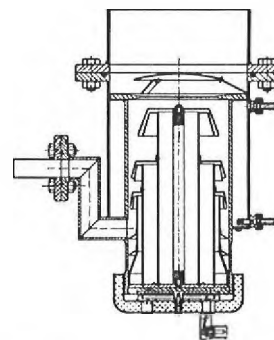


Abb. 3. Ölfraktionsdiffusionspumpe. Sauggeschwindigkeit 250 l/s. Endvakuum besser als 10⁻⁵ Torr

Die übereinanderliegenden, vakuummäßig hintereinandergeschalteten Strahlstufen stehen im Flüssigkeitsraum des Siedegeäßes miteinander in Verbindung. Das an dem äußeren Kühlwassermantel kondensierte Öl läuft zunächst in den äußersten Ring, d. h. also in das Siedegeäß der untersten Strahlungsstufe, die dem Vorvakuum am nächsten liegt. Dort verdampfen die leichtestsiedenden Anteile aus dem Öl. Der Rest des flüssigen Öls läuft in den mittleren Ring des Siedegeäßes. Dort verdampfen die höhersiedenden Anteile aus dem Öl und dienen zum Betrieb der mittleren Strahlstufe. In das Siedegeäß für die oberste, dem Hochvakuum am nächsten liegenden Strahlungsstufe gelangen nur die höchstsiedenden Anteile des Öls, also diejenigen, welche nach dem Abkühlen den niedrigsten Dampfdruck haben und darum das höchste Vakuum zu erreichen gestatten.

Tab. 1. Pumpentreibmittel

Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	Dichte g/cm ³	Molekulargewicht	Dampfdruck Torr	bei Temperatur °C	Endvakuum Torr	Bemerkungen und Quellenangabe
Apiezonöl A	Mischung von Kohlenwasserstoffen	0,87	350	10 ⁻⁴		10 ⁻⁵	J. YARWOOD, High Vacuum Technique Meßmethode unbekannt
Apiezonöl B		0,87	350	10 ⁻⁶		10 ⁻⁶	
Butylphthalate		1,046	278	10 ⁻² (10 ⁻⁶)	80 (20)	4 · 10 ⁻⁵ (10 ⁻⁷)	Distillation Products: in fraktionierenden Pumpen bei 25 °C gemessen (Werte): J. YARWOOD, siehe oben [Werte]: H. M. SULLIVAN, Rev. Sci. Instr. 19, 1 (1948)
Butylsebacate		0,933	314	10 ⁻² (10 ⁻⁶)	90 (20)	2 · 10 ⁻⁵ (10 ⁻⁵)	
Amoil	Amylphthalate	1,019	306			[7 · 10 ⁻⁶]	
Amoil S	Amylsebacate	0,921	343	10 ⁻² (10 ⁻²)	111 (20)	2 · 10 ⁻⁵ (2 · 10 ⁻⁵)	
Octoil	2-Äthyl-hexyl-phthalate	0,979	390			[2 · 10 ⁻⁷]	
Octoil S	2-Äthyl-hexyl-sebacate	0,91	426	10 ⁻² (10 ⁻⁸)	143 (20)	5 · 10 ⁻⁶ (5 · 10 ⁻⁸)	
Leybold-Öl F						3 · 10 ⁻⁶ (-)	Messungen in fraktionierenden Pumpen bei 20 °C (Werte): Messungen in ein- stufigen Pumpen Meßinstrument in beiden Fällen: Ionisationsmanometer IM 1
Leybold-Öl G						1,5 · 10 ⁻⁵ (5 · 10 ⁻⁵)	
Leybold-Öl H						2 · 10 ⁻⁸ (5 · 10 ⁻⁶)	
Narcoil 4101	Chemische Formelähnlich wie Pentachlor-diphenyl	1,54	326			5 · 10 ⁻⁵	National Research Corp. Messungen in fraktionierenden Pumpen mit McLEOD [Werte:] H. M. SULLIVAN, siehe oben
Narcoil 10						[2 · 10 ⁻⁵]	
Myvane 20	Mischung von Kohlenwasserstoffen	0,853				[10 ⁻⁶]	
K. B. Pumpfluid						10 ⁻²	Distillation Products für Öldampfstrahlpumpe KB-300
Silicone DC 702	Mischung von Siliconen	1,07	530	10 ⁻²	160	1 · 10 ⁻⁷	Dow Corning Corp. Messungen in einstufigen Glas- pumpen mit Ionisationsmano- meter (Dreistufige fraktionierende Pumpe) [Werte]: H. M. SULLIVAN, siehe oben
Silicone DC 703	„ „ „	1,09	570	10 ⁻²	200		
Aroclor 1254	Chemische Formel ähnlich wie Pentachlor-diphenyl	1,54	326				

Durch diese Fraktionierungswirkung der Pumpe ist gewährleistet, daß beim Vorhandensein oder bei der Entstehung von niedrigersiedenden Anteilen (z. B. bei Lufteinbrüchen) diese von der Hochvakuumstufe ferngehalten werden.

Derartige Pumpen sind gegen Lufteinbrüche weitgehend immun. Die Frage nach der Leistungsfähigkeit der einzelnen Pumpenmodelle ist nicht ohne weiteres zu beantworten. Die Saugleistungskurve hängt u. a. entscheidend ab von der Heizleistung, dem Treibmittel, dem Vorvakuum und von der Natur des abgesaugten Gases, z. B. ob Luft oder Wasserstoff.

Vakuummeßinstrumente

Dem in chemischen Laboratorien noch viel verwendeten Hochvakuummeßinstrument nach McLEOD hat der Vortragende vorzuwerfen, daß es nur den Partialdruck der Permanentgase richtig angibt, den Partialdruck von Dämpfen dagegen in unkontrollierbarer Weise mißt. Man sollte es nur zur Eichung

anderer Vakuummeter, deren Eichkurve nicht aus ihren Abmessungen bestimmbar ist, verwenden, dann aber mit reinen Gasen und unter sauberen Bedingungen.

Als Vakuummeter für das Feinvakuumgebiet kommen in Frage: das Alphanon und die Wärmeleitungsmanometer, speziell z. B. das thermoelektrische Vakuummeter. Bei den thermoelektrischen Vakuummetern hängt an der unteren Grenze ihres Meßbereiches die Temperatur der Thermoelemente und damit ihre Anzeige sehr stark ab von den Wärmestrahlungseigenschaften der Oberfläche, die sich im Betriebe stark verändern kann, und zwar aus folgendem Grunde: Für die Wärmeabfuhr maßgebend sind die Wärmeleitung durch das Gas, die Wärmestrahlung und die Wärmeleitung durch die metallischen Zuführungen, wobei die Wärmeleitung durch das Gas am unteren Ende des Meßbereiches nur ein paar Prozent ausmacht. Geringe Änderungen der Wärmestrahlungseigenschaft ändern also in erheblichem Maße die Eichkurve.

Frei von diesem Fehler ist das *Alphatron*. Es besteht aus einer Ionisationskammer, welche ein alphanukleares Präparat enthält. Die Zahl der Ionen, welche ein Alphateilchen erzeugt, hängt vom Druck in der Kammer ab. Die Ionenzahl ist also das Maß für das Vakuum. Sie kann so weit verstärkt werden, daß sie an einem Zeigerinstrument abgelesen werden kann.

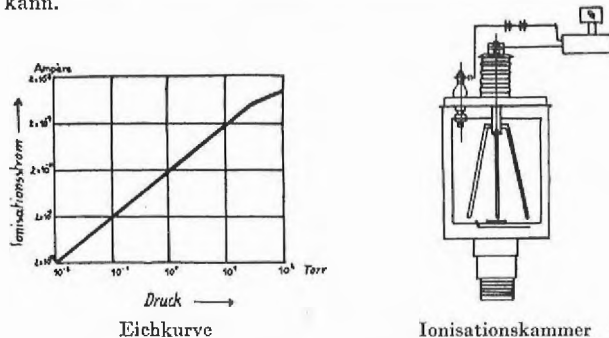


Abb. 4. *Alphatron*. Meßbereich 10 bis 10^{-8} Torr

Als geeignete Vakuummeßinstrumente für das Hochvakuumgebiet stehen das *Ionisationsmanometer* und das *Philips-Vakuummeter* zur Verfügung. Zur quantitativen Vakuummessung ist nur das Ionisationsmanometer geeignet, dessen Meßvorrichtung aus einem elektronenemittierenden Glühdraht, einem Gitter und einer zylinderförmigen Anode besteht. Eine besonders empfindliche Schaltung erhält man, wenn das Gitter positiv und die Anode negativ gegen den Glühdraht aufgeladen werden. Die Elektronen erzeugen auf dem Wege zur positiv geladenen Elektrode durch Stoß Ionen, deren Anzahl ein Maß für das Vakuum ist. Nach Verstärkung läßt sich diese an einem Zeigerinstrument ablesen. Voraussetzung dabei ist, daß der Elektronenstrom automatisch konstant gehalten wird, wie das bei modernen Schaltungen üblich ist. Da der Elektronenstrom aber von der Gasbeladung der Kathode und damit vom Druck abhängig ist, sind hierfür besondere Regelvorrichtungen erforderlich. Abb. 5 zeigt, wie der verstärkte Elektronenstrom auf eine Röhre zurückwirkt, welche ihrerseits die Heizung des Glühfadens und somit den Elektronenstrom steuert. Eine automatische Abschaltvorrichtung sorgt dafür, daß beim Anwachsen des Druckes in der Meßröhre über das zulässige Maß hinaus der Glühfaden automatisch abgeschaltet wird.

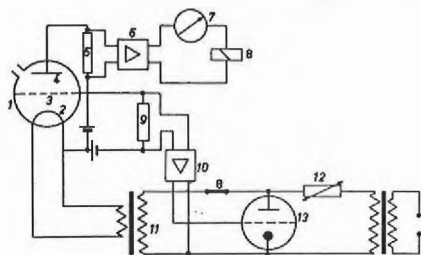


Abb. 5. Schaltschema eines Ionisationsmanometers mit automatisch stabilisiertem Elektronenstrom

Da aber der Glühfaden infolge von Alterungserscheinungen schließlich durchbrennt, enthält die Röhre eine Rolle von Wolframdraht, die es gestattet, mit Hilfe einer Spannzange einen neuen Glühdraht einzuziehen.

Das *Philips-Vakuummeter* ist ein sehr robustes Instrument von beschränkter Genauigkeit. Es hat sich für technische Zwecke gut eingeführt. Zwischen zwei in zu messenden Vakuum befindlichen Elektroden wird eine Gleichspannung von etwa 2000 Volt angelegt. Diese würde normalerweise bei Drucken unter 10^{-3} Torr noch keinen mit einfachen Mitteln meßbaren Strom durchlassen. Durch die Wirkung eines Magnetfeldes wird aber die

Ionisation soweit vergrößert, daß ein mit einem Zeigerinstrument meßbarer Strom fließt.

Alle vorstehenden Meßinstrumente können auch als schreibende und registrierende Instrumente gebaut werden. Sie lassen sich mit den an sich bekannten elektrischen Reglern koppeln, um bei der Erreichung bestimmter Skalenwerte irgendwelche Vorgänge, wie das Öffnen oder Schließen von Ventilen usw., auszulösen.

So ist es möglich, eine Vakuumapparatur durch Druckknopfbedienung einzuschalten, so daß zunächst die Grobpumpe, dann die Feinpumpe eingeschaltet und die Pumpen bei einem eventuellen Luftbruch in der umgekehrten Reihenfolge wieder ausgeschaltet werden.

Zur Feststellung von Undichtigkeiten in Vakuumapparaturen genügt es nicht, die Apparatur auszupumpen und dann den Druckanstieg zu messen. Dieser kann nämlich auch durch Gasabgaben innerhalb des Vakuumraumes oder durch das Verdampfen kleiner Substanzmengen bedingt sein. Die Frage nach der Gasart ist also entscheidend.

In Amerika ist dafür ein – allerdings teures – Verfahren üblich. Man sprüht die zu prüfende Apparatur außen mit Helium ab und schaltet zwischen die Apparatur und die Pumpe ein Massenspektrometer. Das Auftreten der Heliumlinie deutet auf Undichtigkeit.

Ein wesentlich einfacherer Weg ist von PENNING in Eindhoven beschrieben worden, welcher darauf beruht, daß das *Philips-Vakuummeter* nicht nur ein Vakuummeßinstrument, sondern wegen seiner Gasauflösung auch eine Pumpe ist. Verbindet man ein ausgepumptes und zugeschmolzenes *Philips-Vakuummeter* über ein erwärmtes Palladiumröhrchen mit der auszupumpenden Apparatur und besprüht diese von außen mit wasserstoffhaltigen Gasen, so steigt der Druck im *Philips-Vakuummeter*, sobald Wasserstoff durch das Palladiumröhrchen eindringt. Der eingedrungene Wasserstoff verschwindet in kurzer Zeit wieder durch die Gasauflösung des *Philips-Vakuummeters*.

Vakuumanwendungen in der Chemie

Destillation. Im Fein- bzw. Hochvakuum destilliert man thermisch empfindliche Substanzen bei möglichst niedriger Temperatur und also auch bei niedrigem Dampfdruck. Da die maximal verdampfte Substanzmenge unter diesen Umständen klein ist, ist man daran interessiert, sie auch wirklich als Destillat zu erhalten. Die Molekulardestillation oder Kurzwegdestillation arbeitet daher bei der Bedingung, daß sowohl der Restgas- als auch der Dampfdruck so niedrig sind, daß zwischen der Verdampfer- und der Kondensationsfläche praktisch keine Molekularzusammenstöße im Dampfraum erfolgen, welche die Dampfmoleküle auf die Verdampferfläche zurückwerfen könnten. Die Drucke liegen bei 10^{-3} Torr.

Eine genauere Prüfung der Destillationsbedingungen zeigt aber, daß die Bedingung des zusammenstoßfreien Weges nur für die Restgasmoleküle, nicht aber für die Dampfmoleküle notwendig ist. Nur diese werden an der Kondensationsfläche reflektiert und können Impulse auf die Verdampferfläche zurückübertragen. Die Stöße der Dampfmoleküle üben im statistischen Mittel keinen Impuls auf die Verdampferfläche aus.

Bei der *Freiwegdestillation* ist daher der Restgasdruck von der gleichen Größenordnung wie bei der Molekulardestillation, der Dampfdruck aber kann um mehrere Zehnerpotenzen höher sein und bis zu 1 Torr betragen. Daraus ergeben sich wesentlich größere Durchsätze bzw. kleinere Apparate.

Sowohl bei der Molekulardestillation als auch bei der *Freiwegdestillation* ist der Trennfaktor gering. Es findet ja keine Rektifikation statt, sondern es kommt nur der Unterschied in der Verdampfungsgeschwindigkeit der zu trennenden Stoffe zur Wirkung. Hierzu kommt noch, daß die freie Oberfläche, von welcher die Verdampfung erfolgt, an der flüchtigeren Substanz verarmt, da die Diffusion innerhalb der Schicht nicht ausreicht, um diese Oberflächenverarmung auszugleichen.

Die Kosten betragen für einen Ofen mit einer Charge von etwa 20 kg ungefähr DM 2,- pro kg.

Anwendungsgebiete für Hochvakuum-Hochtemperaturöfen sind u. a.: die Darstellung von Metallen (Mg, Ca, Li, Ba, Ti, Zr), Trennung von Metallen (z. B. Zn und Pb durch Destillation), Schmelzen und Gießen (z. B. Mo), Sintern von Metallen (z. B. Ta und Ni), Sintern von hochtemperaturbeständigen Legierungen und Magnetlegierungen. E. HERZOG

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 6. Dezember 1950

R. TSCHESCHÉ (Hamburg), *Was wissen wir über den antibakteriellen Wirkungsmechanismus der Sulfonamide?*

Von den früheren Hypothesen über die Wirkungsweise der Sulfonamide hat einzig die Verdrängungstheorie von Woods noch Bedeutung. Es ließ sich zeigen, daß die wesentliche biochemische Störung bei Bakterien die Hemmung der Folsäuresynthese ist (LAMPEN, TSCHESCHÉ). Die Bakterien lassen sich nach ihrem Verhalten gegen Sulfonamide in Gruppen einteilen. Gruppe 0 ist unempfindlich gegen Sulfonamide, da diese nicht in das Innere der Bakterien eindringen können, wie durch S^{35} markierte Sulfonamide gezeigt wurde (LACASSAGNE). Die Gruppe A zerfällt in zwei Untergruppen: bei A_I ist die Sulfonamidinhibition durch p-Aminobenzoesäure und durch p-Aminobenzoylglutaminsäure aufhebbar, bei A_{II} außerdem zu etwa 50% durch Thymin. In der ganzen Gruppe A tritt durch Pteroylglutaminsäure keine Beeinflussung der Sulfonamidwirkung ein (WEYGAND). In der Gruppe B dagegen ist die Hemmung durch Pteroylglutaminsäure voll aufhebbar, wie zu erwarten ist, wenn man annimmt, daß die Störung der Folsäuresynthese die einzige Ursache der Wachstumsstörung ist. In diesem Falle genügt eine bestimmte kleine Menge Folsäure, um die Wirkung von bis zu $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Sulfadiazin aufzuheben. Eine gleiche Menge Folsäure benötigen die Bakterien der Gruppe C, um auf folsäurefreiem Nährboden zu wachsen. Diese Gruppe C ist durch Sulfonamide überhaupt nicht beeinflussbar, da bei ihnen kein Aufbau von Folsäure stattfindet.

Über die chemische Natur der Unterbindung der Pteroylglutaminsäuresynthese bestehen zwei Auffassungen. Nach FORREST und WALKER soll in den Bakterien Redukton gebildet werden, welches sich mit p-Aminobenzoesäure oder p-Aminobenzoylglutaminsäure zusammenlagert. Dieses Reduktionsprodukt soll dann mit einem geeigneten Pteridin-derivat zu Folsäure zusammentreten. Der Vortragende dagegen nimmt an, daß in den zur Folsäuresynthese befähigten Bakterien 2-Amino-6,9-dioxypteridinaldehyd-8 auftritt, welcher normalerweise mit p-Aminobenzoesäure oder 1-Aminobenzoylglutaminsäure zu einer SCHIFFSchen Base zusammentritt, welche dann zum Vitamin hydriert wird. In Gegenwart von Sulfonamiden entstehen nach FORREST und WALKER Sulfonamidanaloga der Pteroylglutaminsäure, die aber keine nennenswerten antibakteriellen Wirkungen zeigen. Nach TSCHESCHÉ wird der gebildete Pteridinaldehyd durch Bildung einer schwerlöslichen SCHIFFSchen Base der Folsäuresynthese entzogen.

Wie der Vortragende zeigte, ist der 2-Amino-6,9-dioxypteridinaldehyd-8 ein Wachstumsfaktor für *Streptococcus faecalis* R auf folsäurefreiem Nährboden, aber nur, wenn man ihn zusammen mit dem Nährmedium sterilisiert. Kalt zugegeben dagegen ist er unwirksam oder sogar wachstumshemmend. Es ist anzunehmen, daß beim Sterilisieren eine Umsetzung mit der Glycose des Nährmediums eintritt. Ähnliches gilt für eine Reihe anderer Pteridine.

In der Gruppe A der Bakterien (*B. coli*) ist außer der Störung der Folsäuresynthese auch noch eine Hemmung des Aufbaues von Methionin, Threonin, Serin, Tryptophan und der Purine zu beobachten. Diese Feststellung ist nicht nur durch die verminderte Folsäurebildung zu erklären, welche für die Bildung

dieser Vitamine notwendig ist. Es muß mindestens bei *B. coli* einen nur p-Aminobenzoesäure-abhängigen Prozeß geben, da sonst die mangelnde Aufhebbarkeit der Sulfonamidhemmung durch Pteroylglutaminsäure nicht verständlich sein würde. Darauf weisen auch die Versuche von LAMPEN und Mitarbeitern hin, daß ein durch genetische Umwandlung nicht mehr zur p-Aminobenzoesäuresynthese befähigter Stamm *B. coli* mit Pteroylglutaminsäure nicht zu wachsen vermochte, wohl aber, wenn man p-Aminobenzoesäure dem Nährmedium zufügte. Mit den erwähnten Wachstoffsstoffen ist eine fast völlige Aufhebung der Sulfonamidhemmung bei *B. coli* bis zu $25 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Sulfathiazol möglich – bei größeren Mengen wird noch mindestens ein weiterer biochemischer Prozeß gestört, dessen Natur aber nicht abgeklärt werden konnte. Bei der Gewöhnung an Sulfonamide wird dieser von dem Bakterium in unbekannter Weise zunächst überwunden, so daß die Beeinflussung der Sulfonamidhemmung durch Pteroylglutaminsäure deutlich wird. E. HERZOG

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 7. Dezember 1950

L. KOFLER (Innsbruck), *Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffgemische*

Die Aufstellung von Schmelzdiagrammen und die Untersuchung von Zweistoffgemischen ist in den letzten Jahren durch zeit- und materialsparende Methoden wesentlich einfacher und zuverlässiger geworden. Insbesondere ermöglicht die von A. KOFLER ausgearbeitete «Kontaktmethode» mit einem einzigen mikroskopischen Präparat in wenigen Minuten eine qualitative Analyse eines organischen Zweistoffsystems. Dabei läßt man die zwei Stoffe zwischen Deckglas und Objektträger schmelzen und wieder erstarrten und beobachtet dann die Mischzone unter dem Heizmikroskop. Dabei kann man bei Temperaturänderungen alle Erscheinungen ablesen, die in den Schmelzdiagrammen des betreffenden Systems ihren Ausdruck finden.

Wenn die beiden Stoffe miteinander ein einfaches Eutektikum bilden, so sieht man bei Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols beim Erreichen der eutektischen Temperatur aus der Mischzone einen Streifen herausschmelzen. Bilden zwei Stoffe miteinander eine Verbindung, so treten beim Erwärmen eines Kontaktpräparates nacheinander zwei eutektische Schmelzonen auf; dazwischen bleibt die Verbindung zunächst als fester Streifen erhalten, der erst bei Erreichen der Schmelztemperatur verschwindet. Die Fähigkeit zu lückenloser Mischkristallbildung (Typus I, II und III, nach ROOZEBOOM) läßt sich im Kontaktpräparat an dem isomorphen Fortwachsen erkennen, d. h. an dem Weiterwachsen der Kristallisationsfront einer Komponente in der Schmelze der andern ohne Phasenwechsel.

Nachdem mittels der Kontaktmethode die Grundform des Diagramms festgestellt ist, werden zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse an einigen geeigneten Mischungen die Punkte der primären Kristallisation bestimmt. Dies kann nach den alten klassischen Methoden, auf dem Heizmikroskop oder auf der Heizbank geschehen.

Zur Bestimmung auf dem Heizmikroskop wird die Mischung zwischen Deckglas und Objektträger durchgeschmolzen, abgekühlt und dann auf dem Heizmikroskop zwischen gekreuzten Nicols bis zum Schmelzen der letzten Kristalle erhitzt.

Am einfachsten gestaltet sich die Bestimmung bei Verwendung der Heizbank. Die Heizbank besteht im wesentlichen aus einem langen, schmalen, einseitig elektrisch geheizten Metallkörper, auf dessen Oberfläche die Temperatur von ca. 265° bis 50° annähernd linear abfällt. Streut man ein Substanzgemisch auf die Heizbank in einem schmalen Längsstreifen auf, so kann man einerseits die Klarschmelzgrenze, die dem Punkt der primären Kristallisation der betreffenden Mischung entspricht, und andererseits den Beginn des Schmelzens bei

Bezüglich der Verdampfungsfläche gibt es zweierlei prinzipiell verschiedene Konstruktionen. Die eine wird als «fallender Film» bezeichnet. Bei dieser rieselt die zu verdampfende Substanz an einer senkrechten oder schrägen Fläche herunter. Die andere wird als «rotierende Scheibe» oder «rotierender Kegel» bezeichnet. Bei diesen dreht sich die Verdampferfläche und nimmt einen Film des zu verdampfenden Gutes mit. Dabei verteilt sich das Material besser auf der Verdampfungsfläche und verweilt kürzere Zeit auf der beheizten Fläche.

Freiwegdestillationsanlagen und Molekulardestillationsanlagen werden von Laboratoriumsgrößen bis zu einem Durchsatz von 1000 kg/h gebaut. Sie arbeiten bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 2000 °C und dienen zur Destillation von Stoffen von einem Molekulargewicht zwischen 200 und 1200. Sie dienen zur Trennung von Monomeren und Dimeren bei Polymerisaten, zur Anreicherung von Vitaminkonzentraten aus tierischen und pflanzlichen Ölen, zum Desodorieren von Nahrungsmitteln, zur Destillation von Fettsäuren aus pflanzlichen Ölen und zur Raffination von Fettsäuren, zur Reinigung von Weichmachern, zur Destillation von Standölen für die Lackfabrikation und zur Destillation von Glyceriden.

Eine Anlage für einen Durchsatz von 50 kg/h erfordert an Betriebskosten und Amortisation etwa DM -16 je kg.

Trocknung. Es kommen in Frage: 1. das unmittelbare Absaugen der Dämpfe mittels einer Pumpe, 2. das Ausfrieren der Dämpfe zwischen Pumpe und Trockner oder die chemische Bindung der Dämpfe mittels hochhygroskopischer Substanzen. Angewendet wird die Fein- und Hochvakuumtrocknung bei der Trocknung in Trommel- und Taumeltrocknern, für die Trocknung und Entgasung in Imprägnieranlagen. Für sehr temperaturempfindliche Stoffe verwendet man die Gefrier-trocknung. Bei letzterer erfolgt die Trocknung durch Sublimation im gefrorenen Zustand. Hierbei werden die Stoffe thermisch äußerst schonend behandelt, und überdies erhält man wesentlich leichter lösliche Präparate als beim Eintrocknen von Flüssigkeiten.

Es hat Laboratoriumsapparate, welche das Arbeiten mit kleinsten Mengen, z. B. das schonende Entwässern histologischer Präparate, gestatten, Apparate mit einem Durchsatz von etwa 1 kg Eis pro Stunde für die pharmazeutische Industrie und Großapparate mit einem Durchsatz von 100 kg Eis pro Stunde für Gebrauchsgüter, wie Orangensaft, Kaffee usw. Die Kosten pro kg verdampftem Eis richten sich nach der Größe der Anlage. Sie betragen bei stündlicher Verdampfung von 1 kg Eis bei 0,05 Torr etwa DM 4.50 pro kg verdampftem Eis, was nur bei relativ teuren Präparaten tragbar ist. Bei Großanlagen mit stündlicher Verdampfung von 100 kg Eis bei ca. 1 Torr gehen die Kosten herunter bis auf DM -12.

Schmelzen, Sintern und Entgasen. Wir unterscheiden Hochvakuum-Hochtemperaturöfen mit Widerstandsheizung und solche mit Induktionsheizung. Letztere erfordern teure Hochfrequenzaggregate und müssen von Fall zu Fall durch Zuschalten von Kapazitäten der jeweiligen Körnung des Schmelzgutes angepaßt werden. Sie haben auch höhere Energieverluste, aber sie gestatten schnelleres Hochheizen und Abkühlen der Chargen und der gesamten Einheit. Abb. 6 zeigt einen Graphitringofen der Firma Degusa. Zur Beheizung dient ein Zylinder mit übereinandergeschichteten Graphitringen, bei welchen der Übergangswiderstand zwischen den einzelnen Ringen für die Stromstärke maßgebend ist. Zum Schutz des Vakuumbehälters, die im Tiegel und in Graphitringofen über 2000 °C erreichen können, sind eine große Zahl von Strahlungsschutzblechen zwischen Ofen und Vakuumbehälter angebracht. Der Tiegel hat im Grunde eine Öffnung, welche mit einem Stöpsel aus dem zu schmelzenden Material geschlossen ist. Während des Schmelzens befindet sich dieser Stöpsel in der Zone niedrigerer Temperatur. Zum Gießen wird der Tiegel angehoben, so daß der Stöpsel herauschmilzt.

Abb. 7 zeigt einen widerstandsbeheizten Ofen mit Molybdänbändern als Widerstandsmaterial. Auch dieser Ofen weist zahl-

reiche Strahlungsschutzbleche auf. Die ganze Einheit des Ofens mitsamt den Schutzblechen kann zum Ausguß des Schmelzgutes in die seitlich angebrachten Kokillen gekippt werden.

Bei dem Induktionsofen Abb. 8 ist der Graphittiegel in unmittelbarer Nähe von der wassergekühlten Induktionsspule umgeben, so daß sich Strahlungsschutzbleche erübrigen. Das Loch im Tiegelboden ist durch einen Stöpsel verschlossen, der von außen angehoben werden kann.

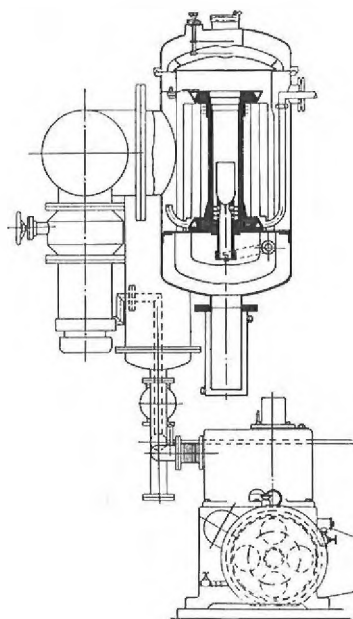


Abb. 6. Graphitring-Hochvakuummelzofen. Tiegelinhalt bis zu einem Liter. Temperaturen über 2000 °C

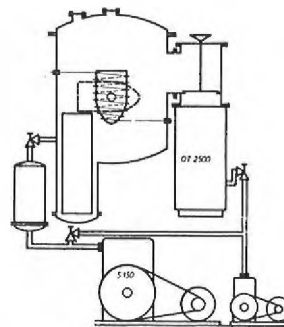


Abb. 7. Hochvakuummelzofen mit Molybdänwiderstandsheizung

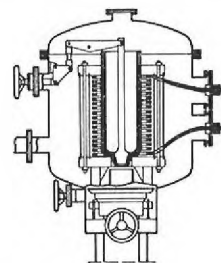


Abb. 8. Induktions-Hochvakuummelzofen

Alle genannten Ofenarten arbeiten mit einem Restgasdruck von etwa 10^{-4} Torr.

Für den kontinuierlichen Betrieb können die Widerstandsöfen mit Ein- und Austrittsschleusen versehen werden. Man vermeidet so, daß der ganze Ofen für jede neue Charge abgekühlt und wieder aufgeheizt werden muß.

der eutektischen Temperatur an dem «Feuchtwerden» des Pulvers erkennen. Auf diese Weise läßt sich in Verbindung mit der Kontaktmethode das Schmelzdiagramm eines Zweistoffsystems in ungleich kürzerer Zeit als mit anderen Methoden feststellen. Umgekehrt kann durch einen Kontrollversuch auf der Heizbank eine vorliegende Mischung (z. B. Arzneimittel, Sprengstoffe usw.) rasch in bezug auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung geprüft werden.

Durch Heranziehung unserer Glaspulvermethode ist eine weitere Vereinfachung der Mikrothermoanalyse möglich. Diese Methode dient zur Feststellung der Lichtbrechung eines geschmolzenen Stoffes. Man wählt zum Einstreuen in das mikroskopische Präparat aus der Glaspulverskala, die 24 Pulver verschiedener Lichtbrechung enthält, jenes Glas, das noch eben einen niedrigeren Brechungsexponenten als die umgebende Schmelze besitzt. Durch Erwärmen des Präparates wird, da der Brechungsexponent flüssiger Stoffe beim Erhitzen abnimmt, die Lichtbrechung von Glaspulver und Schmelze immer mehr angeglichen, bis bei Gleichheit die Glassplitter in der Schmelze verschwinden. Das verwendete Glaspulver und die Gleichheitstemperatur sind für jede Schmelze charakteristisch. Bei Mischungen zweier Stoffe liegen die Gleichheitswerte mit steigender Konzentration auf einer geraden Linie. Dieses Verhalten macht es möglich, die prozentuale Zusammensetzung eines Zweistoffgemisches zu bestimmen.

Die Kombination der Glaspulvermethode mit der Kontaktmethode besteht darin, daß man in ein Kontaktpräparat das entsprechende Glaspulver einstreut und dann die Gleichheitstemperatur in dem gewünschten Bereich bestimmt, z. B. in der eutektischen Zone oder Maximum bei Vorliegen einer Verbindung. Auf diese Weise lassen sich quantitative Bestimmungen ohne Wägung durchführen.

Während des Vortrages wurden mikroskopische Filmaufnahmen an Kontaktpräparaten vorgeführt, durch die die verschiedenen Arten von Schmelzdiagrammen leichtverständlich zur Anschauung gebracht wurden. Außerdem wurde auf der Heizbank anhand der Klarschmelzgrenze bei einem Gemisch von Pyramidon und Phenacetin eine Gehaltsbestimmung durchgeführt.

Autorferat

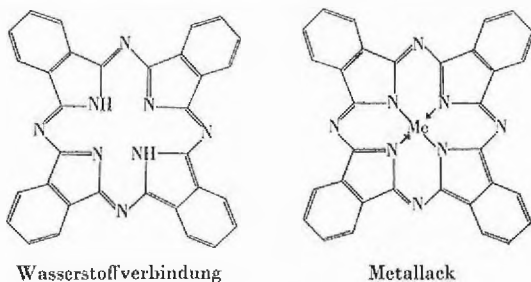
Chemische Gesellschaft Zürich / Basler Chemische Gesellschaft

Sitzungen vom 13. und 14. Dezember 1950

N. H. HADDOCK (Manchester), *Some Aspects of the Chemistry of Phtalocyanine Pigments and Dye-stuffs*

Phtalocyaninkupfer ist der erste und bis jetzt einzige türkisblaue Pigmentfarbstoff von guter Echtheit.

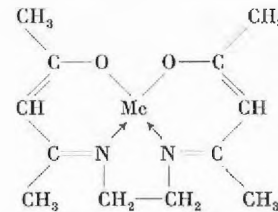
Die Struktur der Phtalocyanine ist sehr genau aufgeklärt worden, chemisch durch LINSTEAD und physikalisch durch ROBERTSON, in dessen Röntgendiagrammen die Lage jedes C- und N-Atoms erkennbar ist. Durch Messung der magnetischen Anisotropie wurde außerdem festgestellt, daß das Molekül fast genau in einer Ebene liegt.



Die angegebene Strukturformel gibt Rechenschaft über die wesentlichen chemischen und koloristischen Eigenschaften. Sie bietet eine Reihe von Resonanzmöglichkeiten, was die große

Beständigkeit erklärt. Überdies bieten die zentrale Lage des Metallatoms und die Tatsache, daß es durch Hauptvalenzen und durch Nebenvalezen mehrfach an Stickstoff gebunden ist, Gewähr für die Beständigkeit der Lacke.

Mit Alkali- und Erdalkalimetallen bilden die Phtalocyanine Salze mit Ionenbindung. Diese sind leicht durch verdünnte Säuren spaltbar, sie sind nichtflüchtig und unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Dagegen liefern Metalle, wie Kupfer, Eisen oder Kobalt, Verbindungen von ganz anderem Charakter. Diese sind unzersetzt flüchtig, löslich in Kohlenwasserstoffen und beständig gegen verdünnte Säuren. Sie verhalten sich wie Komplexverbindungen mit kovalenten Bindungen des Metalls an Stickstoff, z. B. wie die Metallverbindungen der SCHIFFSchen Base aus Äthylendiamin und Acetylaceton.



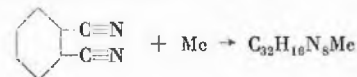
Die Mehrzahl der Phtalocyaninlacke dieses Typus sind gegen verdünnte und gegen konzentrierte Säuren beständig, doch gibt es Ausnahmen, die nur gegen verdünnte Säuren beständig sind. Nach LINSTEAD sind es Lacke von Metallen, deren Atomradius nach oben oder unten stark von dem Werte 1,35 Å abweicht, so daß sie sich nur schwierig in den Raum in der Mitte des Phtalocyaninmoleküls einpassen.

Bis jetzt sind folgende Metallphtalocyanine hergestellt worden:

- Gruppe 1: Na, K, Li, Cu, Ag
- Gruppe 2: Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Ba, Hg
- Gruppe 3: Al
- Gruppe 4: Sn, Pb
- Gruppe 5: Va, Sb
- Gruppe 6: Cr, Mo
- Gruppe 7: Mn
- Gruppe 8: Fe, Co, Ni, Pt, Pa

Es kommen fünf Darstellungsmethoden in Betracht:

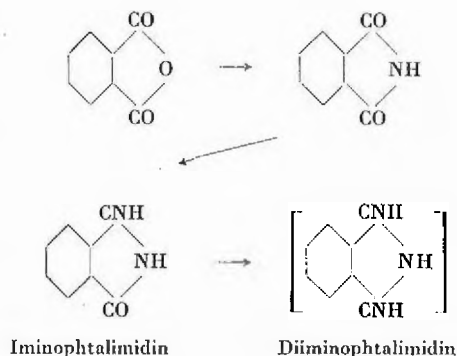
1. Phtalonitril und Metalle:



Co, Cu, Zn, Be und andere normalerweise zweiwertige Metalle reagieren leicht, wenn man sie fein pulverisiert, mit Säure anätzt und dann mit Phtalonitril erwärmt. – Al, Cr, Va und Fe reagieren schwer. Edelmetalle reagieren überhaupt nicht. – Metallfreies Phtalocyanin kann gewonnen werden durch Erhitzen von Phtalonitril mit organischen Substanzen, die leicht Wasserstoff abgeben. – Bemerkenswert ist, daß als Nebenreaktion ein Trimeres des Phtalonitrils gebildet wird analog dem Trimeren aus Benzonitril.

2. Phtalsäure und Harnstoff. Man erhitzt eine Mischung von Phtalsäureanhydrid, Phtalimid, Phtalsäureester oder phtal-saurem Ammonium mit Harnstoff, Metall oder Metallsalzen und Katalysatoren, wie Ammoniummolybdat oder Ammoniumvanadat. Als Metalle kommen in Betracht Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Sn und Al.

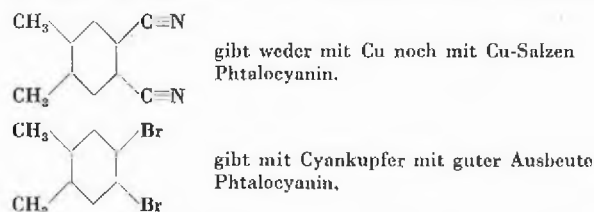
Alkali und Erdalkalimetalle sowie Cd- und Hg-Salze reagieren nicht. Die Harnstoffmethode ist besonders geeignet für die Herstellung säurebeständiger Phtalocyaninmetallverbindungen. Die gleichen Metalle ergeben nach anderen Methoden weniger säurebeständige Phtalocyanine. Der Chemismus dieser Reaktion ist nicht ganz aufgeklärt; es scheint aber, daß der Harnstoff selbst und nicht etwa seine Hitzezersetzungsprodukte mit dem Phtalsäureanhydrid reagiert. Es entsteht zunächst Phtalimid:



Jedes dieser Produkte reagiert mit Harnstoff unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak. Das eingeklammerte Diiminophthalimidin ist sehr zersetzlich und konnte bis jetzt nicht gefaßt werden, ebensowenig ein anderes Zwischenprodukt. Insbesondere erscheint die intermediäre Bildung von Phthalonitril ausgeschlossen.

3. *Aus o-Cyanobenzamid.* *o*-Cyanobenzamid ist gleichwertig mit Iminophthalimidin. Es handelt sich also um eine Variante des Harnstoffverfahrens.

4. *Aus o-Dihalogenverbindungen.* Wie DIESBACH und WIED 1927 zeigten, gibt *o*-Dibrombenzol und Cuprocyanid in Pyridin einen blauen Körper, welcher später als Phthalocyanin identifiziert wurde. – Die Reaktion zwischen aromatischen *o*-Dihalogeniden und Cuprocyanid dient ziemlich allgemein zur Herstellung von Kupferphthalocyaninen. Man könnte die intermediäre Bildung von *o*-Cyanhalogenbenzol und von *o*-Dicyanbenzol annehmen, und dieses mag in der Mehrzahl der Fälle stimmen. Dem steht aber eine merkwürdige Tatsache entgegen:



5. *Einführung von Metall in vorgebildetes Phthalocyanin.* Diäthylphthalocyanin ist alkohollöslich und setzt sich leicht mit Metallen und Metallsalzen um. Die Methode dient zur Herstellung von Metallphthalocyaninen, die auf anderem Wege nicht erhältlich sind, wie u. a. diejenigen von Ag und von Hg. – Chloraluminiumphthalocyanin kann aus Phthalocyanin und Aluminiumchlorid in Pyridin gewonnen werden. Bleiphthalocyanin setzt sich beim Erhitzen mit Cupro- oder Cuprisalzen um.

Soweit die wasserunlöslichen Phthalocyanine. Es folgen die Versuche, zu wasserlöslichen, für die Textilfärberei oder -druckerei geeigneten Farbstoffen zu kommen.

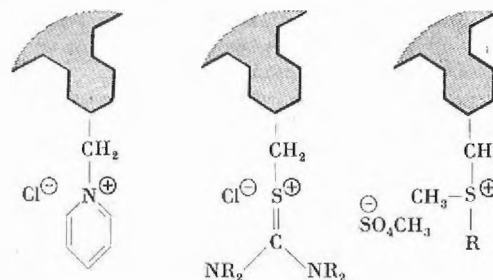
1. *Sulfosäuren.* Phthalocyanin und viele Phthalocyaninmetallverbindungen wurden sulfiert und als Baumwollfarbstoffe geprüft. Im Handel sind Durazolblau 8GS (I. C. I.) und Chlorantitürkisblau GGL (Ciba); beides sind außergewöhnlich lebhafte substantive Blau von sehr guter Lichtechtheit, aber mäßiger Waschechtheit.

2. *Verküpfung.* Es ist nicht allgemein bekannt, daß alle wasserlöslichen Phthalocyanine mit Hydrosulfit und Lauge verküpfbar werden können und durch Luftoxydation das ursprüngliche Produkt zurückbilden. Praktisch verwendbar ist das Verfahren nicht, da starke Überreduktion eintritt, so daß man nur einen Bruchteil des verwendeten Farbstoffes wiederbekommt. – Auch manche wasserunlösliche Phthalocyanine sind verküpfbar, doch wird ein großer Teil des Farbstoffes in der Küpe zerstört. Es sind auch Phthalocyanine hergestellt worden, welche verküpfbare Gruppen enthalten, wie z. B. Anthrachinon. Bemerkens-

wert ist, daß die Scottish Dyes, Ltd., das seinerzeit zufällig entdeckte Eisenphthalocyanin nur weiter prüften, weil sie herausgefunden hatten, daß es sich aus der Küpe färben läßt. – Die von der I. C. I. patentierten Leukoschwefelsäureester (Indigosome) aus Phthalocyaninen sind noch in näherer Prüfung auf praktische Verwendbarkeit. Ein vor kurzem veröffentlichtes Patent der I. G. Farben beansprucht Kobaltphthalocyanine, welche hydrophile Gruppen enthalten, als Küpenfarbstoffe. Die Haltbarkeit in der Küpe soll gut sein.

3. *Schwefelfarbstoffe.* Es zeigte sich, daß Phthalocyanine, die Mercaptan-, Thiocyan- oder Xanthogengruppen enthalten, wie Schwefelfarbstoffe aus dem Schwefelnatriumbade gefärbt und durch Luftoxydation entwickelt werden können. In dieser Reihe kam man nach Überwindung verschiedener Schwierigkeiten zu brauchbaren lebhaft grünen Schwefelfarbstoffen von hoher Licht- und Waschechtheit. Ob sie im Handel sind, wurde nicht gesagt.

4. *Phthalocyanine mit tertiären oder quaternären ionisierbaren Substituenten.* Der Versuch, tertiäre oder quaternäre ionisierbare Substituenten direkt in den Phthalocyaninkern einzuführen, führte zu wasserlöslichen Produkten, welche aber praktisch nicht verwendbar sind, teils weil sie in der Druckfarbe ausfallen, noch bevor sie den Stoff durchdringen konnten, teils weil sie sich zu schwer fixieren ließen. Führte man aber die gleichen Substituenten so ein, daß sie durch ein aliphatisches Zwischenglied vom Phthalocyaninkern getrennt sind, so entstehen vielversprechende Druckfarbstoffe, welche bei der I. C. I. intern als Omniumfarbstoffe bezeichnet werden.



Die koloristische Ausarbeitung erwies sich als ungewöhnlich mühsam. Es ging dabei um drei Probleme: 1. um die Verdickung. Alle Verdickungsmittel mit reduzierenden oder sauren Bestandteilen, wie «British Gum» und arabischer Gummi, wirken fählend; man ist also auf Stärke, Tragant und Johannesbrotkernmehl angewiesen. 2. Die Produkte sind sehr empfindlich in bezug auf den *pH*-Wert der Druckfarbe in jedem Stadium des Prozesses. Das führte zur Anwendung von Puffergemischen, wie Essigsäure/Natriumacetat, Milchsäure/Natriumacetat usw. Dadurch wurde erreicht, daß die Produkte durch kurzes Dämpfen oder trockenes Erhitzen auf 105°C fixierbar wurden. 3. Weitere umfangreiche Versuche betrafen die Kombination mit Farbstoffen anderer Klassen. Als bestes Produkt der Reihe erwies sich der Farbstoff aus Chlormethylkupferphthalocyanin und Thioharnstoff, welcher unter der Bezeichnung «Alcian Blue» im Handel ist. Alcian-Blau ist in erster Linie Druckfarbstoff, läßt sich aber auch auf Baumwolle und künstliche Cellulosefasern färben.

E. HERZOG

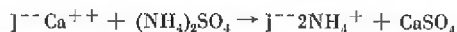
Naturforschende Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 24. Januar 1951

E. DEUEL (Zürich), *Über den Aufbau und die Wirkungsweise von Ionenaustauschern*

Die erste Beobachtung über Ionenaustausch stammt aus dem Jahre 1845. Damals interessierte sich der Gutsbesitzer THOMPSON für die Frage, ob der Boden Ammoniak festzuhalten vermöge. Er sprach darüber mit dem Chemiker SPENCE, und dieser füllte ein Gemisch von Ackererde und festem Ammonium-

sulfat in ein langes Glasrohr und ließ destilliertes Wasser durch diese Schicht fließen. Zu seinem Erstaunen enthielt das Filtrat statt des erwarteten leichtlöslichen Ammonsulfates das schwerlösliche Calciumsulfat. SPENCE und seine Zeitgenossen waren sich über den Mechanismus dieser Reaktion nicht im klaren, obwohl gegen 1850 bereits genug bekannt war, um auf die Existenz von Ionen in einer Lösung zu schließen. Tatsächlich wurde aber die Ionentheorie erst mehr als dreißig Jahre später von ARRHENIUS aufgestellt. Heute würde man die Reaktion etwa folgendermaßen symbolisieren:



Für diese Umsetzung sind die negativ aufgeladenen Ton- und Humuspartikel des Bodens verantwortlich.

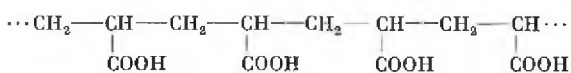
In einer verdünnten Elektrolytlösung, z. B. einer Kochsalzlösung, besteht keine feste, orientierte Bindung zwischen Kation und Anion. Man kann keinem bestimmten Na^+ ein bestimmtes Cl^- zuordnen. Trotzdem herrscht, wie DEBYE und HÜCKEL zeigten, keine statistische Unordnung. Die Salzlösung besitzt eine bestimmte Struktur, da sich im Mittel mehr negative Cl^- -Ionen als Na^+ -Ionen um jedes Na^+ -Ion gruppieren. Je höherwertiger, d. h. je stärker aufgeladen, das Anion ist, um so mehr Kationen werden sich um es versammeln, aber auch hier haben wir keine orientierte Bindung zwischen Kation und Anion. So nimmt die Orientierung zu in der Reihenfolge $NaCl < Na_2SO_4 < Na_3(PO_4)_3 < Na_4(P_2O_7)_4$. Ist das Anion noch größer und noch stärker aufgeladen, so kann man von einem Polyelektrolyten sprechen. Aus elektrostatischen Gründen ist ein vielwertiges Anion von einem ganzen Schwarm von Kationen umgeben. Ein solches Riesenanion wird seinen Kationenschwarm stets mitnehmen. Ist es so groß, daß es abzentrifugiert werden kann oder daß es sedimentiert, so reißt es die Kationen mit. Ein solches unlösliches aufgeladenes Partikel ist zum Ionenaustausch befähigt.

Ein Kationenaustauscher in der Wasserstoffform ist eine unlösliche Säure oder «Festsäure». Es gibt auch riesige, stark positiv aufgeladene Kationen, die unlöslich sind und an deren Oberfläche ein Anionenaustausch erfolgen kann. Ionenaustauscher sind demnach unlösliche feste Substanzen mit dissoziationsfähigen Gruppen. Erwünscht sind große äußere und vor allen Dingen innere Oberfläche. Diese kann bei Natur- und Kunststoffen mehr als 500 m² pro Gramm betragen. Die Austauschkapazität beträgt bis zu 1000 Milliäquivalenten pro 100 g Austauschpulver. In einem solchen Pulver hat man eine extrem hohe Ionenkonzentration, oft 2- bis 10fach normal. Beispiele von Austauschern: Kaolin, Zeolithminerale, Aluminosilikate (technisch Permutit genannt), Tonminerale, Humusstoffe.

1935 gelang es ADAMS und HOLMES, künstliche organische Ionenaustauscher zu synthetisieren, und zwar sowohl Kationen- als auch Anionenaustauscher. Es sind dies Kunstharze, deren Eigenschaften innerhalb weiter Grenzen variiert werden können. Erwünscht ist ein lockeres poröses Maschenwerk mit großer innerer Oberfläche. Verwendet man ein bifunktionelles Monomeres, wie z. B. Acrylsäure, so kann durch Polymerisation entweder ein Ringgebilde oder aber ein Fadenmolekül entstehen, dessen Länge theoretisch unbegrenzt ist.

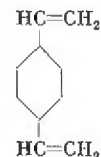


polymerisiert zu

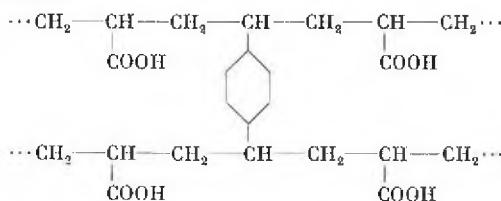


Verwendet man aber ein tri- oder multifunktionelles Monomeres, so erhält man ein dreidimensionales Netz, welches aber für den Ionenaustausch zu kompakt ist. Setzt man dem difunktionellen Monomeren kleine Mengen eines tri- oder tetrafunktionellen Monomeren zu, so kann man eine beliebig lockere

Vernetzung erreichen. Ein derartiges Monomeres ist Divinylbenzol (tetrafunktionell).



Es erzeugt Querverbindungen zwischen benachbarten Fadenmolekülen.

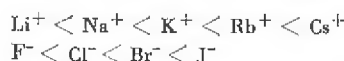


Auf diese Weise läßt sich ein beliebig weitmaschiges Netzwerk herstellen, was praktisch gleichbedeutend ist mit einem stark quellbaren Produkt. An Stelle der schwach sauren Carboxylgruppen lassen sich auch andere aktive Gruppen in das Kunstharz einbauen, wie die stark saure Sulfogruppe, die schwach basische Aminogruppe oder die stark basische Trialkylammoniumgruppe.

Der Ionenaustausch wird erst interessant, wenn es gelingt, aus einem Ionengemisch Ionen selektiv anzureichern oder voneinander zu trennen. Hierfür kann die Lösung mit dem Austauscherpulver geschüttelt werden. Meist aber führt man, wie in der klassischen Chromatographie, eine Perkolationsdurch.

Zunächst läßt man sich die Ionen oben in der Schicht fixieren. Dann löst man sie mit einem fremden Ion ab. Da die Ionen verschieden fest am Austauscher haften, werden sie nacheinander verdrängt und können schließlich in der abfließenden Lösung mehr oder weniger scharf getrennt aufgefangen werden. Die Trennungsschärfe ist von den Eigenschaften der Ionen abhängig und läßt sich bis jetzt aus ihrer Konstitution nur teilweise ableiten. Immerhin weiß man, daß die folgenden Eigenschaften wesentlich sind: Hydratation, Polarisierbarkeit, Größe, Komplexbildungsvermögen, Ladung.

Ionen werden erfahrungsgemäß um so stärker absorbiert, je weniger sie hydratisierbar und je leichter sie polarisierbar sind. Es gelten die lyotropen Ionenreihen nach HOFMEISTER



Bemerkenswert ist, daß sich auch isotope Ionen anreichern lassen. Nach TAYLOR und UNREY (1938) wird Li^6 stärker aufgenommen als Li^7 .

Im allgemeinen haftet ein Ion um so fester, je größer es ist. Andererseits kann der Austauscher nach WIEGNER nur Ionen aufnehmen, welche kleiner sind als seine Poren. Makroionen werden von den gewöhnlichen Austauschern nicht fixiert. So werden Aminosäuren aufgenommen, aber kein Eiweiß; Phosphat, aber kein Polymetaphosphat. Der Extremfall wäre eine Reaktion zwischen einem Kationenaustauscher und einem Anionenaustauscher. Man ist heute bestrebt, schwach vernetzte und stark gequollene Gallerten zu synthetisieren, welche auch Makromoleküle eindiffundieren lassen.

Die Ionentrennung läßt sich durch Komplexbildner steigern. Man laugt z. B. Kationen mit Ammoniumcitrat aus. Diejenigen Ionen, welche stabile lösliche Citratkomplexe bilden, werden leichter abgelöst. So gelang die Trennung der nahe verwandten dreiwertigen seltenen Erden. Ähnlich können auch Radium von Barium, und Americium von Curium getrennt werden.

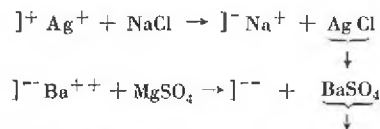
Eine besondere Stellung nehmen H^+ - und OH^- -Ionen ein, die auch durch Elektronenpaarbildung sehr stark festgehalten werden können. Der Ionenaustauscher liegt dann als schwach dissoziierte Säure bzw. Base vor. So absorbiert ein Harzaus-

tauscher mit schwach sauren COOH-Gruppen H-Ionen viel selektiver als ein Austauschere mit stark sauren $-SO_3H$ -Gruppen.

Schwach dissoziierte Harzsäuren oder -basen quellen stark auf beim Übergang in die stark dissoziierten Salze. Dies ist auf die gegenseitige Abstoßung der gleichsinnig geladenen Netzwerkelemente zurückzuführen. Die Änderung des Harzvolumens ist für den Austausch wichtig. Schon lange ist bekannt, daß ein Ion um so fester am Austauscher haftet, je höherwertiger es ist; verschiedenwertige Ionen lassen sich daher leicht trennen. Man erkennt, daß das Harz mehrwertige Ionen um so selektiver aufnimmt, je verdünnter ihre Konzentration in der Lösung im Vergleich zu der Konzentration im Harz ist. Die Selektivität für mehrwertige Ionen ist auch um so größer, je weniger das Harz gequollen ist, je stärker vernetzt es ist und je höher die Austauschkapazität ist, d. h. je enger die Ladungsstellen auf dem Harz beieinanderliegen.

Zur Ionentrennung braucht man jedoch nicht immer das Gleichgewicht abzuwarten. Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche vom Gleichgewicht völlig unabhängig ist, kann auch zur Trennung herangezogen werden. Kleinere Ionen werden rascher als große aufgenommen. Für die Ionentrennung lassen sich zahlreiche Faktoren variieren, u. a.: Austauschermenge, Partikelgröße, Konzentration der Lösung, Fließgeschwindigkeit, Temperatur. Viel hängt auch vom Geschick des Untersuchers ab. Als Anwendungsbeispiele wurden angeführt: Entsalzen von Wasser durch Kationen- und Anionenaustauscher nacheinander oder – noch wirkungsvoller – in Mischung. Auf diese Weise kann man Leitfähigkeitswasser gewinnen. Kolloide Lösungen und Lösungen von Nichtelektrolyten, wie Zucker, können rasch entionisiert werden. Blut kann *in vitro* von Ca-Ionen befreit werden und gerinnt dann nicht mehr. Kuhmilch kann durch teilweise Wegnahme der Kationen und Anionen der Mutter-

milch angeglichen werden. Zur Trinkbarmachung von Meerwasser wurden Spezialpermutite hergestellt, welche ausschließlich unlösliche Reaktionsprodukte ergeben.



Durch Perkolation über einen starken Anionenaustauscher kann Natronlauge von Carbonat befreit werden. Es ist gelungen, mit Ionenaustauschern alle Aminosäuren voneinander zu trennen, sowohl für analytische als auch für präparative Zwecke.

Auch in der Natur spielt der Ionenaustausch eine große Rolle. So kann ein Kation durch Ionenaustausch von einem Eiweißmolekül zum anderen wandern. Wir müssen es uns versagen, die vielen Beispiele aus der biologischen Chemie und der Medizin im einzelnen aufzuführen.

Aber nicht nur Ionenaustausch, sondern auch andere Reaktionen lassen sich durch Einbau reaktionsfähiger Gruppen in Kunstharze beeinflussen, so Oxydations-Reduktions-Reaktionen durch Verwendung von Vinylhydrochinon.



Dieses Arbeitsgebiet erscheint noch vielversprechend. Es wird eine Aufgabe der Zukunft sein, immer selektiver wirkende Adsorptionsmittel zu synthetisieren.

E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Chemische Koordinationstheorie. Von FR. HEIN. 683 Seiten. S. Hirzel Verlag, Zürich 1950. Gebunden Fr. 44.—

Ein zusammenfassendes Werk über komplexe Verbindungen fehlt seit langem. F. HEIN'S «Chemische Koordinationstheorie» ist berufen, diese Lücke auszufüllen. In einem ersten größeren Abschnitt werden die Methoden und Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen über komplexe Verbindungen behandelt und für die Ermittlung der Konstitution ausgewertet, wobei vor allem auch die Frage der Isomerien zur Sprache kommt. Die Erörterung der Valenzkräfte, durch die die Komplexverbindungen zusammengehalten werden, entspricht den neuesten Vorstellungen. Der entsprechende Abschnitt zeigt aber, daß offenbar hinsichtlich der Nomenklatur noch keine einheitliche Klärung stattgefunden hat, wird doch der Begriff «Nebenvalenzkräfte» durchaus im Sinne von WERNER benutzt. Die Beziehung zwischen Komplexchemie und Kristallbau wird relativ kurz behandelt. Dagegen wird den Komplexverbindungen mit organischen Liganden und organischen Verbindungen höherer Ordnung (Molekülverbindungen) ein relativ großer Platz eingeräumt. Auch die Bedeutung von Komplexen für Wissenschaft und Technik, insbesondere als Katalysatoren und in der chemischen Analyse, kommen ausführlich zur Besprechung. Bei letzterer fehlen allerdings die in neuerer Zeit so wichtig gewordenen Komplexe. Das Buch schließt mit einem Kapitel über die Komplexnatur und die Besonderheiten der Hetero- und Isopolysäuren.

Das Werk gibt ein treffendes Bild der Chemie der molekularen Komplexverbindungen. An den Stellen, wo auch Verbindungen höherer Ordnung zur Sprache kommen, die nur im kristallisierten Zustand existieren, zeigt sich deutlich die Schwierigkeit, diese nach gleichen Gesichtspunkten beschreiben zu wollen. Trotz dieser Einschränkung füllt, wie schon erwähnt, das Werk von F. HEIN eine große Lücke aus und stellt

in zweckmäßiger Systematik das riesige und heute sehr aktuelle Tatsachenmaterial der Komplexchemie zusammen.

W. FEITKNECHT

Introduction to Agricultural Biochemistry. Von R. A. DUTCHER, C. O. JENSEN und P. M. ALTHOUSE. 502 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, London 1951. Gebunden \$ 6.—

Bei der Gewinnung von pflanzlichen und tierischen Produkten in der Landwirtschaft spielt sich eine große Anzahl biochemischer Prozesse ab. Diese Vorgänge vom wissenschaftlichen Standpunkt zu behandeln, ist das Hauptanliegen des vorliegenden Lehrbuches. Im ersten, allgemeinen Teil wird ein Überblick über die Entwicklung der Chemie, besonders der Agrarchemie, gegeben und außerdem der Aufbau der biologisch wichtigsten organischen Verbindungen erläutert. Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Vorgängen beim Wachstum der Pflanze. Es werden nicht nur die Prozesse bei der Keimung und dem pflanzlichen Stoffwechsel behandelt, sondern auch Boden, Düngemittel und Pflanzenschutzmittel anschaulich besprochen. Die biochemischen Vorgänge im tierischen Organismus werden im umfangreichen dritten Teil erörtert (Futtermittel, Verdauung, Chemie von Blut und tierischen Geweben, Vitamine, Energiestoffwechsel, Stoffwechsel von Kohlehydraten, Fetten, Eiweißen und Mineralstoffen). Als Ergänzung folgt zum Schluß eine Anzahl Tabellen über Nahrungsbedarf von Mensch und Tier sowie über die chemische Zusammensetzung verschiedener wichtiger Nahrungs- und Futtermittel. Interessant, wenn auch nicht besonders gründlich, ist das Kapitel «Farm Chemurgy», das sich mit der Verwertung von landwirtschaftlichen Produkten, besonders von Abfallprodukten, in der Industrie befaßt (z. B. Haferspelzen zur Furfurolverwertung, Wachs aus Zuckerrohrabfällen usw.). Das ori-

ginelle Lehrbuch berücksichtigt die neuesten Forschungsergebnisse und ist durchwegs fesselnd geschrieben. H. DEUEL

Ion Exchange Resins. Von R. KUNIN und R. J. MYERS. 212 Seiten, 104 Figuren. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, London 1950. Gebunden \$ 4,75.

Ionenaustauschharze werden in immer steigendem Maße im Laboratorium und in der Industrie benutzt. Die vorliegende zusammenfassende Darstellung über diese Materialien bringt zunächst einen historischen Überblick über den Ionenaustausch, beginnend mit ARISTOTELES. Anschließend wird die physikalische Chemie des Kationen- und Anionenaustausches diskutiert. Hier wäre wohl eine etwas eingehendere theoretische Betrachtung erwünscht. Die Synthese der Austauschharze wird kurz behandelt; die Abbildung von mit Apparaten beladenen Laboratoriumstischen verrät leider nur wenig von den Herstellungsmethoden. Es folgt eine Liste der Ionenaustauscher des Handels. Sehr ausführlich werden die zahlreichen Verwendungsarten dieser Materialien besprochen. Große Entwicklungsmöglichkeiten bietet sicher die Gemischtbett-Entionisierung. Für den Technologen sind besonders die letzten beiden Kapitel über die Charakterisierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Austauschharze und über die Erstellung und die Arbeitsweise von Ionenaustauschanlagen von Interesse. — Die beiden Autoren, Chemiker der Rohm & Haas Company, Philadelphia, haben selbst wertvolle Pionierarbeit auf dem Gebiete der Ionenaustauscher geleistet. Wissenschaftler und Ingenieure sind ihnen für die kompetente, lebhaft geschriebene Übersicht zu Dank verpflichtet. (615 Literaturzitate.)
H. DEUEL

Der Weg in die Technik. Erforschen, Beherrschen, Dienen. Herausgegeben von W. REIST. 250 Seiten. Verlag Mensch und Arbeit, Zürich 1950. Gebunden Fr. 13,80.

«Man darf die Behauptung wagen, daß sich die moderne Technik erst von dem Augenblick an so fieberhaft entwickeln konnte, wo die Grundlagen des christlichen Glaubens zutiefst erschüttert waren und die religiöse Energie sich nun in säkularisierter Form mit ganzer Wucht als werktätiges Selbsterlösungsstreben in technischen Erfindungen und Konstruktionen zu entladen suchte. Aus dieser letztlich religiösen Wurzel, nicht aus einem profanen Machtstreben, leitet sich die explosionsartige Entfaltung der modernen Technik seit der älteren Neuzeit im Abendland her. Zugleich hängen aber auch alle jene verheerenden Folgen unlösbar damit zusammen, deren letzte schauerliche Steigerung wir im zweiten Weltkrieg erlebten» (D. BRINKMANN). «Die Mechanisierung der Arbeit, der Gütererzeugung, des Verkehrs ändert vieles im Leben. Sie macht den Menschen freier, gibt ihm Zeit, vermittelt ihm Wissen und Schönheit. Sein Leben entfaltet sich individuell und er tritt damit in eine neue und schwerwiegende Verantwortung ein» (W. REIST). Diese beiden Zitate sind dem Buch von W. REIST entnommen; sie lassen sofort erkennen, daß mit dem Versuch des Herausgebers, den Weg in die Technik in seinen hauptsächlichsten Verzweigungen durch bewährte Fachleute, Beamte, Wissenschaftler und Praktiker, Ingenieure, Konstrukteure und Erfinder aufzuzeigen, mehr bezweckt wird als eine bloße Berufsberatung. Nach einer kurzen Einführung von Dir. O. ZIPFEL, dem Delegierten für Arbeitsbeschaffung, wird das Werk unter dem Titel «Die Technik als Werkzeug des Menschen» von W. REIST sinnvoll eingeleitet, und es schließt mit drei ethisch fundierten Artikeln von Prof. Dr. D. BRINKMANN, Prof. Dr. E. BRUNNER und Ing. W. REIST. Dazwischen finden sich Beiträge über die Wege zu den verschiedenen technischen Berufen sowie über einzelne Berufsbilder. Der Chemiker wird sich besonders für die Darstellung des Chemikerberufes von Dir. Dr. E. ZIEGLER interessieren, die unter den Abschnitten «Forschen», «Führen», «Verantwortung» nicht nur fachlich vielseitig und interessant ist, sondern auch den Faktor Mensch in den Vordergrund stellt. Gesamthaft liegt ein äußerst wertvolles Buch vor, das den Weg in

die Technik zuverlässig weist und dem bereits Berufstätigen ein guter Ratgeber sein wird.
H. MOHLER

Mensch und Wissenschaft. Die Entstehung und Entwicklung der Naturwissenschaften aus den sozialen Bedürfnissen. Ein Buch zur Weiterbildung. Von L. HOGGEN. Zwei Bände mit 668 und 759 Seiten. Herausgeber der deutschen Ausgabe J. H. WILD. Artemis-Verlag, Zürich 1948/50. Gebunden Fr. 45.— pro Band.

Das Werk von LANCELOT HOGGEN, Professor an der Universität Birmingham, vermittelt eine Gesamtschau über das heutige naturwissenschaftliche Wissen und es richtet sich an alle, die ein Interesse am Werden und Wesen unserer Zeit haben. Der Verfasser hat sich zur Aufgabe gemacht, die Entwicklung der Naturwissenschaften aus den sozialen Bedürfnissen heraus aufzuzeigen, wobei ein eigentliches Lehrbuch der Naturwissenschaften entstanden ist. Der Leser wird durch ein weites Gebiet geführt: Von der Erkenntnis von Raum und Zeit zur Erforschung des Alls und den Kräften, die es beherrschen, dann vom Makrokosmos zurück zum Mikrokosmos; es folgen Kapitel über Erfindungen, Welt der Atome, Überwindung von Hunger und Krankheit, Mikrobenjäger, ökologische Planung der menschlichen Lebensverhältnisse usw. Der leichtfaßliche Text ist bereichert durch sehr instruktive Abbildungen (insgesamt 871), und jedem Kapitel sind Aufgaben, die zur Vertiefung des Gelesenen dienen, beigelegt. Einen breiten Raum nimmt auch die Chemie ein. Die deutsche Ausgabe wurde durch rund 100 Abbildungen ergänzt und der Quellenachweis bei Zitaten zum Teil neu bearbeitet. Die englischen Maße wurden in das CGS-System umgerechnet. Schließlich wurde ein neues Kapitel des Verfassers, «Beyond the Atom», berücksichtigt und ein Beitrag von Dr. O. HUBER und Dr. P. PREISWERK über Kernreaktionen beigelegt. Das Werk vermittelt eine erstaunliche Fülle vielseitigen und exakten Wissens, und darin dürfte seine große Bedeutung liegen. Denn nicht beipflichten kann man dem Verfasser beim Versuch, die Entstehung der Wissenschaften *nur* auf soziale Bedürfnisse zurückzuführen, wie auch die Hauptstärke des Werkes weniger in den darin vertretenen philosophischen Aspekten als im gewissenhaften Zusammentragen von wissenschaftlichen Tatsachen liegt. Die Übersetzung ist sehr sorgfältig und die Ausstattung der deutschen Ausgabe im Lexikonformat vorzüglich.
H. MOHLER

Zum Weltbild der Physik. Von C. F. WEIZSÄCKER. 4. Auflage. 185 Seiten. S. Hirzel Verlag, Zürich 1949. Gebunden Fr. 11.—.

Die bekannte Schrift, die aus Vorträgen entstanden ist, wurde in der vorliegenden vierten Auflage durch zwei neue Aufsätze: «Naturgesetz und Theodizee» und «Das Experiment», erweitert. Die Tiefe der Gedanken des Verfassers ergibt sich gerade in diesem letzten Aufsatz: «Solange dem Forscher die Aufmerksamkeit auf das Menschliche bei jedem seiner Experimente nicht ebenso verständlich geworden ist wie die Sauberkeit in der technischen Durchführung, kann von der Wissenschaft kein Heil kommen. Es kommt auf eine Sinneswandlung an.»
H. MOHLER

Etudes de philosophie des sciences. Festschrift zum 60. Geburtstag von FERDINAND GONSETH. 175 Seiten. Editions du Griffon, Neuchâtel 1950. Broschiert Fr. 12.—.

Am 22. September 1950 feierte der bekannte Mathematiker und Philosoph an der ETH Zürich seinen 60. Geburtstag, zu welchem Anlaß aus Initiative einiger seiner Schüler eine Festschrift herausgegeben wurde, zu der eine Reihe führender Gelehrter Beiträge geliefert haben, nämlich die Herren G. BACHELARD, P. BERNAYS, M. BESSO, G. BOULIGAND, CH. CLERC, P. DESTOUCHES-FEVRIER, J.-L. DESTOUCHES, E. DUPRÉEL, B. ECKMANN, F. FIALA, S. GAGNEBIN, R. HAINARD, H. KÖNIG, P. NOLFI, CH. PERELMAN, J. PIACET, G. PÔLYA, J. ROSSEL. Die Schrift bietet demjenigen, der sich mit philosophischen Fragen in ihrer Bedeutung zur Wissenschaft befaßt, wertvolle Anregungen.
H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678.11... *Kunststoffe aus natürlichem Kautschuk*. G. SALOMON et al., Ind. Eng. Chem. 43, 315-9 (1951). - Bekanntlich gerinnt der Latex bei saurer Reaktion. Unter Zusatz gewisser Emulgierungsmittel, wie nichtionisierten Stabilisatoren oder kationischen Seifen, kann aber auch mit Säuren ein stabilisierter Latex erhalten werden. Dieser eignet sich für die Gewinnung verschiedener Kautschukderivate, die früher nur aus Kau-

tschuklösungen oder festem Kautschuk erhalten wurden, wie Chlorkautschuk, Kautschukhydrochlorid, zyklisierter Kautschuk usw. C. S.

678.77... *Harzartige Butadien-Styrol-Mischpolymerisate*. J. D. D'LANNE et al., Ind. Eng. Chem. 43, 319-24 (1951). - Durch Verändern der Mischverhältnisse von Butadien und Styrol werden außer GR-S auch andersartige harzartige Mischpolymerisate erhalten, die als Verstärker für natürlichen und synthetischen Kautschuk, stoßsichere Massen, Schutzanstriche und Latexfarben geeignet sind. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Zur Chemiewirtschaft der Schweiz im Jahre 1950

Der Konjunkturrückgang im ersten Halbjahr des verfloßenen Jahres, der unter dem Einfluß des Korea-Krieges in der zweiten Jahreshälfte in eine Hochkonjunktur überging (Chimia 5, 69, 1951), hat sich nach dem Wirtschaftsbericht 1950 der Schweizerischen Bankgesellschaft auf den einzelnen Gebieten der chemischen Industrie wie folgt ausgewirkt:

In der *Farbstoffindustrie* konnte während den ersten sieben Monaten des Jahres der Absatz wohl mengenmäßig auf Vorjahreshöhe gehalten werden. Wertmäßig trat dagegen eine Verminderung um etwa 10 % ein. Besonders die der Konkurrenz ausgesetzten Produkte mußten dem Zwang zu Preisreduktionen am stärksten nachgeben. Ihre Preise waren bereits auf einem solchen Tiefstand angelangt, daß sich die Industrie zur Ablehnung von Aufträgen gezwungen sah, als der Krieg im Fernen Osten einen allmählichen Umschwung brachte. Die Nachfrage nach Farbstoffen belebte sich auf dem ganzen Weltmarkt, und der Absatz der Basler Farbstoffindustrie ist deshalb im zweiten Halbjahr sowohl mengen- als auch wertmäßig erheblich gestiegen; die Gesamtexporte für das Jahr 1950 dürften denn auch trotz der Schwäche der ersten sieben Monate diejenigen des Vorjahres sowohl mengen- als auch wertmäßig übersteigen. Immerhin wurden von der neuesten Konjunktorentwicklung nicht alle Farbstoffe in gleicher Weise erfaßt, sondern ausgesprochen nur diejenigen Farbstoffklassen, die zum Färben der verschiedenen Cellulose- und vollsynthetischen Fasern Verwendung finden. Absatzschwierigkeiten bot aber in den großen Absatzländern, wie Frankreich, England, Italien und den meisten außereuropäischen Ländern, die Kontingentierung. Bei anderen Staaten, wie Italien, kommen noch prohibitive Zölle dazu. In der zweiten Jahreshälfte bereitete auch die Beschaffung von Roh- und Zwischenprodukten wieder Sorgen.

Als weniger konjunkturrempfindlich erwiesen sich die *chemisch-pharmazeutischen Produkte*. Ihre Ausfuhr konnte auch im ersten Halbjahr nicht nur gehalten, sondern gegenüber dem Vorjahr sogar gesteigert werden. Andererseits hatte die um die Jahresmitte einsetzende erhöhte politische Spannung nicht die gleiche Absatzsteigerung zur Folge wie z. B. bei den Farbstoffen, trug aber merklich zur Belebung des Geschäftes bei.

Der Inland- und Auslandabsatz für *Schädlingsbekämpfungsmittel* kann sowohl für Haushalt- als auch für Landwirtschaftsprodukte als befriedigend bezeichnet werden, da der Schädlingsbefall sich als relativ stark erwies und die Verbraucher über keine Lager mehr verfügten. Seit Juli/August verschwanden

den England und die USA fast vollständig von den Exportmärkten.

Im Tätigkeitsbereich der *Elektrochemie* und der *Elektrometallurgie* hielt in der ersten Hälfte des Berichtsjahres der Konjunkturrückgang an, der in seinen Auswirkungen durch den weiter verschärften Wettbewerb mit ausländischen Konkurrenzprodukten auf dem Schweizer Markt verstärkt wurde. Gegen Mitte des Jahres ließ dieser Druck ausländischer Erzeugnisse, vorerst infolge des Ausbleibens amerikanischer Angebote, allmählich nach. In den letzten Monaten ergab sich mehr und mehr eine konjunkturelle Wiederbelebung. Die Wiederbelebung der Industrie führte namentlich in den Branchen, für welche die elektrische Kraft ein wesentlicher Rohstoff ist, zu einer außergewöhnlichen Inanspruchnahme der Energiewirtschaft. Diejenigen Werke, welche keine eigene Zentrale besitzen, hatten zeitweise Mühe, sich genügend Strom - und wenn - zu günstigen Preisen zu besorgen, was sich im internationalen Wettbewerb um so nachteiliger auswirken muß, als das Ausland zum Teil über weit billigere Energie verfügt, eine Wechselbeziehung, die bei der Schaffung neuer Zentralen bedacht werden möge. In der Industrie der Chlorate und Perchlorate hat sich die Absatzlage, wenn auch zu gedrückten Preisen, gebessert und die Ausfuhr vermehrt. Ein gleiches gilt von der Erzeugung von Wasserstoffsperoxyd. Mit Chlor war der Schweizer Markt gut versorgt. Dieses Jahr konnten erstmals wieder Ausfuhren getätigt werden. In der Aluminiumindustrie unterblieb in der zweiten Jahreshälfte die Aluminiumzufuhr praktisch vollständig. Der Schweizer Markt wurde daher vermehrt mit Schweizer Metall versorgt. Der Export von Aluminiummetall hat sich erhöht, derjenige von Halbzeug hielt sich auf Vorjahreshöhe. Auch die Erzeugung von Magnesium profitierte von der allgemeinen Lage. Bei den Produkten des elektrischen Ofens ergab sich ein ähnliches Bild. In Ferrolegierungen und Schleifmitteln hat verschärfter Wettbewerb wieder verstärkter Nachfrage Platz gemacht. Die Ausfuhr konnte sich auf Vorjahreshöhe halten. - In Calciumcarbid mußte wegen der handelspolitischen Lage die Ausfuhr praktisch zum Stillstand kommen; infolge des außerordentlichen Konkurrenzkampfes waren die Preise auf dem Weltmarkt auf ein Niveau gefallen, das dieser Industrie keinerlei Gewinnmargen mehr ließ. Der Inlandabsatz erfuhr gegen Ende des Jahres eine weitere Belebung. In Acetylen-derivaten war während des größeren Teils des Jahres der Wettbewerb mit ausländischen Erzeugnissen besonders stark. Schließlich ergab sich auch hier eine Belebung der Nachfrage. Ein gleiches gilt für Thermoplasten auf Vinylbasis. Für diese

stieg die Nachfrage infolge der ins Stocken geratenen Versorgung mit Natur- und Kunstkautschuk wieder auf die Höhe der letzten Kriegsjahre. Sie kann aus inländischer Erzeugung mengen- und qualitätsmäßig ohne Schwierigkeiten befriedigt werden. Die Stickstoffindustrie meldete für das abgelaufene Jahr einen Stillstand in der rückläufigen Nachfrage der einheimischen Landwirtschaft. Eine zeitbedingte Belebung hat auch der Absatz in technischen Stickstoffprodukten erfahren. Die Stellung auf den traditionellen Exportmärkten für Dünger konnte weiter ausgebaut werden, wenn auch unter großen Schwierigkeiten und Opfern. In Methanol, Formaldehyd und Harnstoff hat sich der Bedarf auf dem Schweizer Markt in der zweiten Hälfte des Jahres erheblich vermehrt. Im Export von Harnstoff belebte sich die Nachfrage in den letzten Monaten wieder. Im ganzen endet das Jahr 1950 für die schweizerische Elektrochemie und Elektrometallurgie mit verbesserten Ausichten.

Die erste Hälfte des Jahres 1950 brachten den *Kunststoff*-preßwerken einen weiteren Rückgang der Auftragsbestände und des Beschäftigungsgrades. Infolge der zahlreichen Neugründungen in diesem Industriezweige besteht einerseits ein arges Mißverhältnis zwischen dem inländischen Bedarf und der Leistungsfähigkeit der vorhandenen Preßwerke. Andererseits sind auch nach der Abwertung viele Länder nicht mehr in der Lage, qualitativ hochwertige Kunststoffprodukte bei uns zu kaufen. Hinzu kommt, daß der Schweizer Markt aus dem Auslande mit Bedarfsgegenständen aus Preßstoff und Plastic zu sehr niedrigen Preisen geradezu überschwemmt wurde. Dies führte dazu, daß viele kleinere Firmen, die nicht mehr leistungsfähig genug waren, ihre Betriebe schließen mußten und unter den übrigen ein harter Preiskampf einsetzte. Ab Mitte des Jahres ist dann auch hier eine fühlbare Besserung des Beschäftigungsgrades eingetreten; allerdings ist es noch nicht gelungen, die Verkaufskosten den teureren Produktionskosten und den erhöhten Rohstoffpreisen anzupassen.

Für die schweizerische *Kautschuk-* und *Thermoplastindustrie* ist es zunächst von Bedeutung, daß sich innert Jahresfrist die Londoner Notierung für die übliche Kautschukqualität «smoked sheets» von $10\frac{1}{8}$ d/lb. (August 1949) auf 48 d erhöhte; Mitte November 1950 wurden für prompte Verschiffungen über 70 d erzielt: Preise, wie sie innert der letzten 25 Jahre, die Mangelperiode des Zweiten Weltkrieges eingeschlossen, nie registriert wurden, obschon die Weltproduktion an Naturkautschuk zurzeit größer ist als je und die Erzeugung von synthetischem Kautschuk in raschem Wiederaufbau begriffen ist. Die in den letzten Monaten eingetretene starke Nachfragesteigerung erstreckt sich auf alle Gebiete der kautschukverarbeitenden Industrie. Am ausgeprägtesten tritt sie wohl im Pneusektor und im Bereich der isolierten Drähte und Kabel in Erscheinung. Hier ist die Lage insofern besonders kritisch, als sich zu den Schwierigkeiten hinsichtlich des Rohkautschuks noch die ernste Sorge um die Sicherstellung der Kupferversorgung gesellt.

In der *Thermoplastindustrie* vollzog sich der Geschäftsablauf erheblich ruhiger. Verknappungserscheinungen wurden keine beobachtet, und die Preise blieben bisher stationär. Besonders in den Artikeln des direkten Konsums («Folien» für Bekleidung und Haushalt) sowie im Kunstledergeschäft kämpften die einheimischen Hersteller gegen eine leistungsfähige ausländische Konkurrenz. Immerhin dürfte die Grenze der Aufnahmefähigkeit unseres Marktes noch nicht erreicht sein. Die Einfuhr von dünnen Folien und von in der Lederwarenindustrie und im Polstergewerbe zu immer größerer Bedeutung gelangenden eigentlichen «Plastics» hat noch einmal zugenommen.

Für die schweizerische *Kunstseidenindustrie* stand das erste Halbjahr auch deutlich im Zeichen der Rückbildung der Konjunktur. Die schon im Vorjahr festgestellte Schrumpfung des Absatzes machte sich im In- und Ausland weiterhin geltend. In der zweiten Hälfte des Jahres änderte sich die Lage vollständig; die Steigerung der Nachfrage führte in wenigen Wo-

chen zum Verkauf der vollen Produktion auf Monate hinaus. Durch diesen Umschwung entstand bei verschiedenen Rohstoffen und Hilfsmaterialien eine erst zu nehmende Verknappung mit empfindlichen Preissteigerungen. Eine starke Zunahme hat 1950 die Nachfrage und die Fabrikation von Cord-Rayonne für die Herstellung von Autopneu erfahren. Dieser junge Zweig der Industrie ist für die Landesversorgung von ganz besonderer Bedeutung. Von der Rayonne- und Fibranneproduktion wurden je etwa ein Drittel im Inland und zwei Drittel im Ausland abgesetzt.

Während in der *Textilveredlungsindustrie* nur anerkannte Qualitätsleistungen die Erzielung eines gewissen Mehrpreises im Export ermöglichen, verbesserte sich die Beschäftigung der an Wichtigkeit im Vordergrund stehenden Rayonfärbereien und -druckereien bis zum Herbst 1950 nur sehr unwesentlich. Dasselbe wurde bei den vorwiegend für den Inlandmarkt arbeitenden Baumwollbleichereien und -färbereien festgestellt. Günstigere Ausblicke zeigte demgegenüber die Veredlung von Baumwollfeingeweben sowie von Seidengeweben. Die Stickerei-Veredlung hat sich überraschend gut gehalten. Im ganzen entspricht der in der Stückveredlung im ersten Semester 1950 erzielte Umsatz genau jenem der entsprechenden Vorjahresperiode. Doch entfielen innerhalb der gesamten Stückveredlungsindustrie umsatzmäßig mehr als 60% auf diejenigen Arbeitsbereiche, in denen der Geschäftsablauf bis dahin nicht voll zu befriedigen vermochte. Bei den Rayonfärbereien und den Druckereien dürfte der hauptsächlich Grund hierzu in der gegenwärtigen Moderichtung liegen, die weder die gefärbten Kunstseidengewebe noch den Druck im allgemeinen favorisiert. Die Gunst des Marktes hat sich sehr deutlich den baumwollenen Kleiderstoffen zugewandt, eine Entwicklung, die schon im Vorjahr den amerikanischen Markt mit aller Macht und seitdem auch andere Absatzgebiete erfaßte. Im Berichtsjahr erlangte der zollfreie Textilveredlungsverkehr zwischen Deutschland und der Schweiz beträchtliche Bedeutung. Der Veredlungsverkehr mit allen andern Ländern steht an Bedeutung erheblich dahinter zurück.

Das Problem der Rohgewebeausfuhr hat seit dem Vorjahr an seiner Tragweite nichts eingebüßt. Sowohl bei den Baumwoll- wie bei den Seiden- und Kunstfasergeweben ist der Anteil der roh exportierten Gewebe noch einmal gestiegen. Die durch die Verschärfung der weltpolitischen Spannungen im Sommer 1950 ausgelöste Unruhe auf den Rohstoffmärkten blieb auf die Textilveredlungsindustrie nicht ohne Rückwirkungen. Zahlreiche Kostensteigerungen, insbesondere aber die Mitte Oktober eingetretene 10prozentige Preiserhöhung auf den Farbstoffen, nötigen zu Korrekturen vorweg jener Farb- und Drucktarife, die im Herbst 1949 unter dem Drängen der Exportkundschaft ohne Äquivalent hatten reduziert werden müssen.

Die *Seifenindustrie* muß rund 96% der von ihr gebrauchten Öle und Fette importieren. Die Preise dieser für die Seifenindustrie wichtigsten Rohmaterialien sind seit dem Monat Juni stark gestiegen, wogegen die Fertigprodukte vorerst nur unwesentlich erhöht wurden. Auch die Herstellung synthetischer Waschmittel, die Petrolderivate und Fette als Ausgangsmaterial haben, ist fast vollständig auf Importe der Rohstoffe angewiesen.

Die Einfuhr von Waschmitteln war unbedeutend, da die Inlandprodukte qualitativ besser sind und zudem auch billiger zu stehen kommen. Der Zollschatz des einheimischen Produktes ist nur gering.

Die vermehrte Vorratshaltung brachte der Seifenindustrie in den letzten vier Monaten des Berichtsjahres eine erhebliche Absatzsteigerung.

Auf dem schweizerischen *Papiermarkt* bewirkten die zunehmenden internationalen Spannungen im Frühjahr 1950 eine Belebung, die in der Folge durch den Ausbruch und den Verlauf des Korea-Krieges noch gesteigert wurde. Bei der Beschaffung neuen Rohmaterials im Ausland zeigten sich zunehmende Schwierigkeiten, da inzwischen nicht nur das fertige Papier,

sondern ebenso sehr die Papierstoffe Holz und Cellulose zu Mangelartikeln in der Welt geworden waren. Ob die Papierholzlieferungen seitens der schweizerischen Waldwirtschaft im vorgesehenen Rahmen möglich sein werden, steht noch nicht fest, weil auch die Nachfrage nach Nutz- und Brennholz stark gestiegen ist. Auf den 1. November 1950 haben das inländische Holz und die inländische Cellulose Aufschläge erfahren, durch welche die vor einem Jahr erfolgten Abschläge wieder wettgemacht worden sind.

Im ersten Halbjahr ging der Verkauf in der *Gerberindustrie*, mit Ausnahme einiger speziell begehrter Ledersorten, verhältnismäßig schleppend und zum Teil nur mit Preisopfern vor sich; im zweiten Halbjahr erfuhr der Absatz eine sehr starke Steigerung. Es kann davon ausgegangen werden, daß eine Tendenzänderung auch ohne den Ausbruch des Korea-Krieges gekommen wäre, weil sich einerseits bereits eine Verringerung

des Angebotes und andererseits eine Vermehrung des Bedarfes geltend gemacht hatte. Der Korea-Konflikt ließ aber den Umschwung in viel ausgeprägterem Maße in Erscheinung treten. Der Lederverkauf bereitete daher keine Sorgen mehr; dagegen war die Beschaffung der notwendigen Rohware mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Zwar bildete nach wie vor das inländische Gefälle das Rückgrat der Versorgung. Daneben mußten aber, wie immer, erhebliche Mengen aus dem Auslande beschafft werden, was deshalb schwierig war, weil die europäischen Staaten ihre Ausfuhrverbote wieder verschärft haben, und auf den wenigen überseeischen Märkten, die für uns in Betracht kommen, die Preisentwicklung stürmisch nach oben ging. Um das Lederpreisniveau in der Schweiz nicht zu sehr ansteigen zu lassen, wird es daher nötig sein, die Preisausgleichskasse, die auf Ende 1950 aufgehoben werden sollte, wenn auch in geänderter Form, aufrechtzuerhalten.

Ch. SCHWEIZER

Nouveaux brevets suisses · Neue Schweizer Patente · Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

268842 (47). Aus diazotiertem 2-Amino-1-benzyloxy-4-tert.-anilbenzol und 1-p-Toluolsulfoylamino-8-oxynaphtalin-3,6-disulfonsäure. Auf Wolle blaurote Töne.

270538 (47). Aus diazotiertem 4'-Tertiäramyl-4-chlor-2-aminodiphenyläther und 2-Oxynaphtalin-6,8-disulfonsäure. Orange Töne auf Wolle.

270541 (48). Aus diazotierter Dehydrothio-p-toluidindisulfonsäure und 1-Acetoacetyl-amino-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol. Auf Baumwolle grünstichig gelbe Töne.

270834 (49). Aus einem diazotierten 2-Amino-dichlor-1,1'-diphenyläther und einem 1-(Sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. Auf Wolle, Seide, Nylon und Leder echte Töne.

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

a) Primäre Dis- und Polyazofarbstoffe

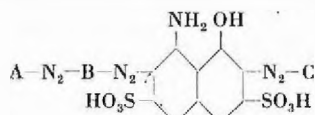
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

268534 (48). Disazofarbstoff aus 1,3-Dioxybenzol, 2-(3'-Diazo-4'-oxy)-phenylchinolin-4-carbonsäure und 4'-Nitro-4-diazo-diphenylamin-2-sulfonsäure. Auf Leder volle rotbraune Töne.

b) Sekundäre Dis- und Polyazofarbstoffe

J. R. Geigy AG., Basel:

271370 (48). Schwarze Lederfarbstoffe der Formel



worin bedeuten: A = Rest eines unsulfierten primären 1,3-Diamins der Benzolreihe, B = Rest eines tetrazotierten substantiven 4,4'-Diaminodiphenyls, C = Rest einer diazotierten Aminobenzolsulfonsäure.

c) Harnstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

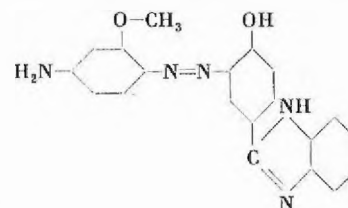
269176 (45). Disazofarbstoff, durch Verknüpfen von 2 Mol des Aminoazofarbstoffes aus einem diazotierten O-Ester der 1-Amino-8-oxynaphtalin-3,6-disulfonsäure und 1-Amino-2-methoxy-5-tert.-butylbenzol mit Phosgen zum Harnstoff und Abspalten des Säurerestes. Rote Töne auf Baumwolle.

d) Stilbenfarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

269177 (48). Kondensation von 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure mit 4-Nitrozimtsäure. Echte orange Töne auf Baumwolle.

272833 (49). Der Farbstoff, erhältlich durch Kondensation von 1 Mol 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure mit 2 Mol des Farbstoffes der Formel



wird mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt; dabei wird die Methoxygruppe aufgespalten. Wasch- und lichtechte braunviolette Töne.

Sandoz AG., Basel:

272569 (44). Durch Kondensation von 4,4'-Dinitrostilben- oder 4,4'-Dinitrodibenzyl-2,2'-disulfonsäure mit aromatischen Verbindungen, die im Kern die Gruppe $\text{N} \begin{matrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{matrix}$ enthalten (X = Alkyl oder substituiertes Alkyl, Y = H oder einen durch Alkali gegen H austauschbaren Rest). Reine, leuchtende Töne auf Baumwolle.

3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

268854 (48). Durch Kupferung des Farbstoffes, erhältlich durch Kupplung von 2 Mol diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-4-carbonsäure-N-methyltaurid mit dem Kondensationsprodukt aus 1 Mol Cyanurchlorid, 2 Mol J-Säure und 1 Mol Anilin. Echte rubinrote Töne.

272570 (48). Aus 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylamin-7,7'-disulfonsäure, 4-Diazo-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarbonsäure und 4-Diazo-2-methyl-5-methoxy-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure. Auf Baumwolle nachgekupfert echte blaue Töne.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

270832 (48). Trisazofarbstoff; chromiert oder gekupfert echte schwarze Töne. Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-4'-oxy-3'-carboxyazobenzol mit Aminohydrochinondimethyläther, Weiterdiazotieren und Kuppeln mit 2-Amino-8-oxynaphtalin-6-sulfonsäure.

Durand & Huguenin AG., Basel:

271651 (48). Durch Umsetzung von Nitro-monoazofarbstoffen $\text{A-N}_2\text{-B-NO}_2$ mit Aminodiarylketonen D-CO-E-NH_2 (A und D = o-Oxy-carboxyaryleste, B und E = Aryleste) in alkalischem Medium. Im Chromdruck auf Baumwolle orange bis braune Drucke, auf oxydischen Schichten auf Aluminium echte Goldtöne.

General Aniline & Film Corp., New York:

271932 (P 46). Durch Kupplung von 3,3'-Dimethoxy-4,4'-tetrazodiphenyl mit je 1 Mol 1-Amino-8-oxynaphtalin-4,6- und -2,4-

disulfonsäure und Erhitzen des Disazofarbstoffes mit zwertigen Cu-Ionen, zwecks Eliminierung der Methylgruppen und Kupferung. Echte blaue Töne.

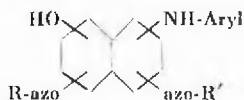
b) Für Wolle

Imperial Chemical Industries Limited, London:

268843 (P 47). Aus diazotierter 5-Sulfoanthranilsäure und 1-(p-4'-Chlorphenoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. Nach dem Chromatverfahren echte hellgelbe Töne.

Sandoz AG., Basel:

268844 (48). Durch Behandlung von Azofarbstoffen der Formel



worin der Naphtalinrest wenigstens eine kerngebundene HSO₃-Gruppe aufweist, Aryl eine zu NH freie Orthostellung besitzt und R-azo und OH sowie R'-azo und NH-Aryl in Orthostellung stehen, mit Säuren. Echte Färbungen auf Wolle.

270833 (49). Monoazofarbstoffe. Aus einem 1-Oxy-2-diazobenzol-sulfonsäure-phenylamid und einem eventuell in der Carbonsäureamidgruppe durch CH₃ substituierten 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid. Chromiert echte rote bis bordeaux Töne.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

270539 (48). Aus diazotierter 2-Aminobenzol-5-sulfonsäure-N-methylanilid-1-carbonsäure und 1-(3'-Sulfamido)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Nachchromiert sehr echte braunstichig gelbe Töne.

270540 (48). Behandlung des Farbstoffes aus diazotiertem 2-Alkoxy-5-methoxy-1-aminobenzol und 1-Oxynaphtalin-3,6-disulfonsäure mit chromabgehenden Mitteln, wobei der -O-Alkylrest abgespalten wird. Echte blaue Töne.

270542 (48). Aus diazotiertem 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol und 2-Acetylamino-4-methoxy-1-oxybenzol. Nachchromiert echte braunolive Töne.

4. Andere Azofarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

269509 (48). Farbstoff für Fette, Öle, Harze und Wachse: aus diazotiertem 1-Amino-2,4-dimethylbenzol und 1-(2',5'-Dichlor)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

270831 (48). Einwirkung von 2 Mol eines Chloressigsäuresulfonsäure-Halogenids auf den Farbstoff aus 2,5-Dichlor-1-diazobenzol und 1-(2'-Oxy-3'-naphtoylamino)-2-methoxybenzol. Wasserlösliche Verbindung, auf Zugabe von Alkalien den unlöslichen Ausgangsfarbstoff wieder abspaltend. Für Zeugdruck.

272830 (48). Aus 1-Acetoacetylamino-4-acetylamino-2-chlor-5-methoxybenzol und 1-Diazo-2-methoxy-5-chlorbenzol.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

272832 (49). Zum Färben von Gummi und Polyvinylchlorid in blauroten Tönen geeignetes Pigment. Aus 2 Mol 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon mit insgesamt 1 Mol von tetrazotiertem o-Dianisidin und 3,3'-Dichlorbenzidin, wobei die Menge an tetrazotiertem Dianisidin 25-95 Molekularprozent der Gesamtmenge an Aminen beträgt.

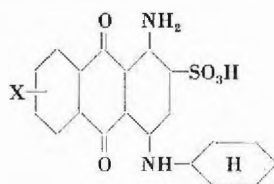
B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

266373 (43). Kondensation von 6- oder 7-Halogen-anthraquinon-derivaten mit austauschbaren Substituenten in 1- und 4-Stellung, mit mehrkernigen aromatischen Aminen und Sulfonierung der Kondensationsprodukte. Sehr schöne Abendfarben.

266892 (48). Farbstoff der Formel



X = H, Halogen oder SO₃H. Wolle, Seide und Nylon können in schwefelsaurem Bade gefärbt werden.

270543 (48). Kondensation von 1-Amino-3-phenoxyanthrachinon mit Bz. 1-Brombenzanthron und Sulfonierung. Echte rotbraune Töne.

271934 (49). Anthrachinonverbindungen, welche in den 1- und 4- oder 1- und 5- oder 1- und 8-Stellungen bewegliche Substituenten besitzen, werden mit einem 4-Amino-4'-halogendiphenyläther umgesetzt und das Kondensationsprodukt sulfoniert. Die 1,4-Verbindungen färben Wolle, Seide und Nylon grün, die übrigen rot bis violett.

2. Farbstoffe für Acetatseide

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

267956 (47). Einseitige Veresterung von 1-Amino-2-(β-oxy)-äthoxy-anthrachinon mit Bernsteinsäureanhydrid. Orange Farbtöne.

3. Küpfenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

General Aniline & Film Corporation, New York:

267391 (P 45). Aus 4-Aminoanthrachinon-2,1-benzacridon und p-Chlorbenzoylchlorid.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

270835 (47). Durch p-Chlorbenzoylieren von 4-Aminoanthrachinon-2,1(N),1',2'(N)-naphtacridon. Echte blaugraue Töne auf Baumwolle, auch zum Druck geeignet.

272571 (47). Acylierung von 1-Benzoylamino-4-amino-6-chlor-anthrachinon mit einem funktionellen Derivat der 3-Methylsulfonbenzol-1-carbonsäure. Echte rote Töne auf Baumwolle.

272572 (48). Durch Benzoylieren von 5-Amino-isophtaloyl-di(1'-anthrachinonyl)-amid. Auf Baumwolle echte gelbe Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

271652 (P 47). 4,8-Diamino-1-benzoylaminoanthrachinon wird mit 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäurechlorid di-acyliert, worauf die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert werden. Auf pflanzlichen Fasern rotviolette Töne.

b) Anthrimide und Carbazole

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

271933 (48). Carbazolringschluß im Farbstoff aus 1 Mol 5,8-Dichlor-1,2-benzanthrachinon und 2 Mol 4-Amino-1,1'-dianthrimid. Auf Baumwolle echte olivgraue Töne.

c) Andere Ringsysteme

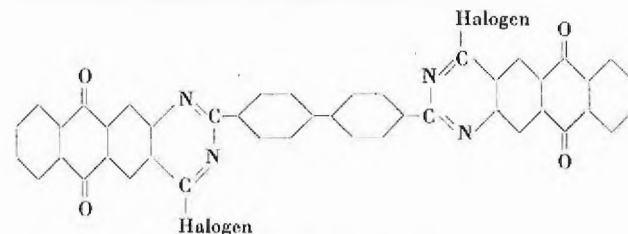
Cincinnati Chemical Works Incorporated, Norwood, und Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

268846 (P 46). Äther von Dibenzanthronen, durch vorsichtige Reduktion eines Dioxo-dibenzanthrons und Alkylierung, letztere in Gegenwart eines Säure neutralisierenden Mittels.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

270836 (48). Umsetzung von 4-Halogen-6,7-phthaloylchinazolinen, die in 2-Stellung durch einen mindestens zwei Ringe aufweisenden Arylrest substituiert sind, mit verküpfbaren Aminen, z. B. Aminoanthrachinonen und Aminoanthrachinon-benzolacridonen.

272252 (48). Aus 2 Mol 4-Aminoanthrachinon-2,1(N)-benzolacridon und 1 Mol des Di-chinazolins der Formel



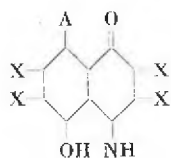
Auf Baumwolle Halogen echte gelbgrüne Töne.

C. Andere Farbstoffe

1. Naphtochinone

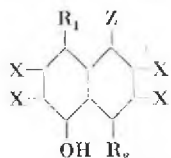
Sandoz AG., Basel:

267690 (48). Wasserlösliche Farbstoffe für Celluloseacetat, Nylon usw., durch Halogenierung der Farbstoffe aus 5-Amino-8-oxy-1,4-naphtochinon-1-imin und Aminen.

271653 (48). Naphthochinonimide der Formel

worin A = NH₂ oder OH,
X = H oder Halogen.

Aus Verbindungen der Formel



worin X = H oder Halogen,
Z = OH oder eine -O-Chinongruppe,
R = -N-Aryl oder NO₂,
R = -N-Aryl oder eine -O-Chinon-
gruppe,

durch Behandlung mit reduzierenden und darauf mit oxydierenden Mitteln. Farbstoffe für Acetatseide und Superpolyamide.

272831 (49). Durch Kondensation von 5-Amino-8-oxo- bzw. 5,8-Dioxy-1,4-naphthochinonimin mit aromatischen Aminoazoverbindungen. Für Acetatseide und Nylon.

2. Phthalocyanine

Imperial Chemical Industries Limited, London:

268849 (P 44). Umsetzung von Kupfer-tri-(chlor-methyl)-phthalocyanin mit Tetramethylthioharnstoff. Auf Baumwolle hellblaue Töne.

3. Phthalene

Imperial Chemical Industries Limited, London:

268848 (P 47). Rotvioletter Wollfarbstoff. Durch Sulfonieren von 3,6-Di-(*o*-cyclohexylamino)-fluoran zur Monosulfonsäure.

271116 (P 47). *Idem*, zur Disulfonsäure.

4. Schwefelfarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

267958 (48). Durch Behandlung von praktisch reinem 1,5-Dinitro-naphthalin mit Alkalipolysulfidlösungen bei über 200°C und in Gegenwart von Cu-Salzen, während mindestens 5 Stunden.

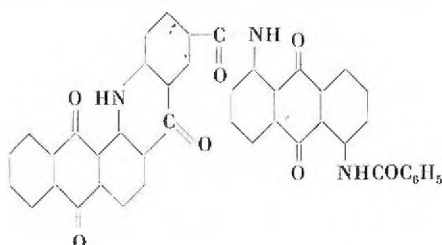
5. Leukoester

Imperial Chemical Industries Limited, London:

267116 (P 47). Reduktion des durch Alkalischnmelze von 3-Pyrazol-anthronyl-9-(1-aminoanthrachinonyl)-benzanthron erhältlichen Farbstoffes mit einem Metall und Sulfatierung in Gegenwart eines organischen, sich von einem sekundären Amin ableitenden Amids. Echte graue Töne.

267392 (P 47). Behandlung von Leukoderivaten verküppbarer Substanzen mit SO₃, und zwar in Gegenwart eines organischen, sich von einem sekundären Amin ableitenden Säureamids und einer Stickstoffbase mit einer Dissoziationskonstanten von nicht weniger als 10⁻⁷ bei 25°C.

267393 (P 47). Sulfatierung des Farbstoffes der Formel



in Gegenwart eines organischen Amids, welches am Amidstickstoff einen Kohlenwasserstoffrest trägt. Echte rotorange Töne auf Baumwolle.

267957 (P 47). Durch Reduktion verküppbarer Verbindungen mit Metall und Sulfatierung, wobei die Reduktion in Gegenwart einer Aminoverbindung, die mit Kupferhydroxyd in wässrigem Medium eine Koordinationsverbindung zu bilden vermag, erfolgt.

268847 (P 47). Reduktion von Trichlor-3',4'-phthaloylacridon mit einem Metall und Sulfatierung in Gegenwart eines sich von einem sekundären Amin ableitenden Amids. Echte violette Färbungen.

272251 (P 47). Durch Reduktion verküppbarer Verbindungen mit einem Metall und Sulfatierung mit einem Salz der Chlorsulfonsäure in einem inerten flüssigen Medium und in Abwesenheit einer freien organischen Base. Die Produkte sind zum Färben und Drucken geeignet.

6. Pigmente

American Cyanamid Company, New York:

267959 (P 46). Pigmentgemisch, bestehend aus 5-75% eines violetten Halogen-iso-dibenzanthrons und 95-25% eines blauen Phthalocyanins. Zur Herstellung von Farben. Lacken und Emailen geeignet.

Boris Sol Berkman und Sophia Sol Berkman, Chicago:

271654 (P 44). Licht- und oxydationsbeständige, submikronische, aus Pflanzenpigmenten, Chromoproteinen und Lipoiden bestehende Partikel, geeignet zum Färben von Nahrungsmitteln. Pigmenthaltige Partikel kolloid gelöst enthaltendes Hydrosol anfällt, aus welchem die ungelösten Stoffe und der Hauptteil des Dispersionsmittels entfernt wird.

Kunstseide

Lastrafil Limited, Valley Mills, Nelson:

266869 (P 47). Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kunstfäden, insbesondere «starkem» Gara, bei welchem der aus der Spinnöse austretende Faden in schraubenförmigen Schleifen über ein Paar «Schräg»-Walzen geführt wird. Zur Vermeidung von Schwierigkeiten beim Anlaufenlassen wird der Faden in besonderer Art über Galetten geführt, deren Durchmesser und Oberflächenbeschaffenheit derart sind, daß der nasse Faden bei einem Berührungswinkel bis 180° leicht über die Galette gleitet, dagegen nicht mehr gleitet, wenn der Berührungswinkel um 350° herum liegt.

Institut International Financier, Eschen:

268135 (47). Herstellung spinnfähiger Viscoselösungen durch Eintragen von Zellstoff in ein inniges Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Natronlauge.

268499 (47). Herstellung leichter Cellulosefasern aus Viscose- oder Kupferoxydammoniakcelluloselösungen. Zwecks Bildung von Hohlräumen in den Fasern wird in Anwesenheit von Polycarbonsäureestern als Emulgatoren in der Spinnlösung ein Gas fein verteilt.

North American Rayon Corp., New York:

269141 (P 40). Herstellung von Viscosefäden. Zur Verhinderung der Krustenbildung an der Spinnöse wird dem sauren Spinnbad ein oberflächenaktives Polymerisat eines Alkylendioxyds einverleibt.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

269469 (P 44). Herstellung von Proteingespinnst durch Spinnen in saure, salzhaltige Bäder, Strecken, Stabilisieren und Unlöslichmachen des Gespinnstes. Das Strecken erfolgt in wässrigen, das Quellen des Gespinnstes fördernden Medien bei einem pH-Wert, der dem isoelektrischen Punkt des Proteins gleich ist, bei einer unterhalb der Erweichungsgrenze des Gespinnstes liegenden Temperatur; das so gestreckte und gequollene Gespinnst wird unter Spannung in einem dehydratisierenden und härtenden Medium stabilisiert und hierauf in einem sauren, konzentrierten, salzhaltigen Formaldehydbad unlöslich gemacht.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York:

269470 (P 43). Faden, bestehend aus einem Kunstharz, welches hergestellt ist durch Copolymerisation eines Vinylhalogenids mit Acrylnitril, wobei das Copolymerisat 45-80% Vinylhalogenid enthält.

Société Rhodiaceta, Paris:

269471 (P 48). Herstellung von gleichmäßigen, feinen Fäden aus Polymeren, z. B. Nylon. Die aus der Schmelze geformten Fäden werden als Bündel abgekühlt und verfestigt.

The Calico Printers' Association Limited, Manchester:

270796 (P 41). Herstellung von Fäden und Filmen, durch Verspinnen einer Schmelze eines hochpolymeren Terephthalats eines Glykols HO(CH₂)_nOH und Verstrecken des erkalteten Produktes.

Courtaulds Limited, London:

271617 (P 48). Herstellung von Viscosefäden unter Verwendung von Schwefelsäure, ein Metallsalz und Öl enthaltenden Bädern. Zur Verhinderung harter Ablagerungen auf Fährungen, Walzen und Rollen wird ein Emulgiermittel für das Öl mitverwendet, das erhalten wurde durch Umsetzung von 2-12 Mol Äthylendioxyd mit 1 Mol eines langkettigen Fettalkohols.

E. MEYER

Amalgamchemie, die Zukunft des Amalgamverfahrens

Von Dr. JACQUES FLECK

Krebs International Engineering Corp., Zürich

Die rapide Entwicklung der chlorverbrauchenden Industrien in Amerika läßt voraussehen, daß die in der Chloralkali-Industrie verfahrensbedingte Gebundenheit der Chlorproduktionen an eine äquivalente Ätzalkali-Erzeugung zu einer Übersättigung des Ätzalkalimarktes und damit zu einer ernstlichen Bedrängnis dieses Industriezweiges führen muß, wenn es nicht gelingt, den Ätzalkalibedarf in gleichem Maße zu erhöhen.

Die Aussichten in dieser Richtung müssen als gering angesehen werden, wenn man in Betracht zieht, daß die ebenso stürmische Entwicklung der Netzmittelindustrie nicht nur einen gewichtigen Ätzalkalikonsumenten, die Seifenindustrie, auszuschalten, sondern eine direkte Konkurrenz durch Abfallätzalkalien zu bilden droht.

Unter diesem Gesichtswinkel scheint es nicht überraschend, daß die Polemik über den Wert der beiden die Chloralkali-Elektrolyse beherrschenden Verfahren-

arten:
das Diaphragmenverfahren und
das Amalgamverfahren

nicht wie bisher unter ausschließlicher Berücksichtigung der Chloralkali-Industrie so geführt wird, als ob es sich um grundsätzlich gleichartige Produktionsmethoden handeln würde, sondern daß Stimmen laut zu werden beginnen¹, die den besonderen Möglichkeiten des Amalgamverfahrens Rechnung zu tragen suchen, indem sie die Betrachtungen über den engen Rahmen der Chloralkali-Industrie hinaus ausdehnen.

Dieser Kurswechsel in der Betrachtungsweise kann als die Auswirkung des Beginns einer neuen Phase in der Entwicklung des Amalgamverfahrens gedeutet werden. Sie wurde durch seine bisherigen Erfolge eingeleitet, die nicht zuletzt mit der Veröffentlichung der in Deutschland gesammelten reichen Erfahrungen in ihrem wirklichen Umfange bekannt geworden sind, und hat seither durch die Fortschritte auf dem Gebiete der Amalgamchemie Impulse erhalten, die die Zukunft der Chloralkali-Industrie entscheidend zu beeinflussen versprechen.

Im nachstehenden soll von der Bedeutung der Alkalimetallamalgame als Grundlage neuer Produktionsverfahren, also jenem Teilgebiet der Amalgamchemie die Rede sein, das die Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren direkt berührt.

¹ MACMULLIN, *Diaphragm vs Amalgam Cells for Chlorine Caustique Production*, Chem. Ind. 1947, 41-50; *By-Products of Amalgam Type Chlorine Cell 1*, Chem. Eng. Progr. 46, 440-55 (1950). - R. J. HÄFELI, *Chimia* 5, 85-7 (1951).

Wir erinnern zunächst daran, daß das charakteristische Merkmal des Amalgamverfahrens in der zirkulierenden Quecksilberkathode liegt, und seine grundsätzliche Eigenart darin besteht, daß es die Entladung des Alkalimetallions als Metall und dessen Isolierung in der leicht handlichen Form des Amalgams gestattet. Somit führt die eigentliche Elektrolyse des Alkalichlorids nach dem Amalgamverfahren primär zur Bildung von Chlor an der Anode und Alkalimetallamalgame an der Kathode. Die Zersetzung des Alkalimetallamalgame mit Wasser zu Alkalihydroxyd und Wasserstoff unter Regenerierung des Quecksilbers geschieht in einer besonderen von der Elektrolyse unabhängigen und räumlich getrennten Phase und kann somit als erste großtechnische Anwendung einer in das Gebiet der Amalgamchemie einschlagenden Reaktion angesehen werden.

Die Möglichkeit der elektrolytischen Absecheidung der Alkalimetalle in wäßriger Lösung ist im vorstehenden als selbstverständlich angenommen worden, obgleich sie zur Stellung des Wasserstoffs und der Alkalimetalle in der Spannungsreihe in krassem Widerspruch steht. Sie kann offenbar nur bestehen, wenn die Alkalimetallionen bei elektropositiveren Potentialen zur Entladung gebracht werden können als die Wasserstoffionen. Diese Bedingung ist an der Quecksilberkathode insofern erfüllt, als an ihr einerseits die Wasserstoffionen wesentlich oberhalb (mit Überspannung) und die Alkalimetallionen so weit unterhalb ihres Normalpotentials (mit Unterspannung) entladen werden, daß ihre gegenseitige Stellung in der neuen, nur für Quecksilberkathoden gültigen Spannungsreihe vertauscht ist. Diese Veredlung - im elektrochemischen Sinne - der Alkalimetalle durch ihre Auflösung im Quecksilber ist nichts anderes als eine der Folgen des Verlustes an freier Energie, die sie durch die Auflösung im Quecksilber erleiden. Der Verlust an freier Energie durch die Amalgamierung, für den die Amalgamierungswärme als Maß angesehen werden kann und der außer den Alkalimetallen nur noch den Erdalkalimetallen eigen ist, bestimmt im wesentlichen die Bedeutung, die den Alkalimetallamalgame in industrieller Hinsicht zuerkannt werden muß.

In der Tat ist es nur so möglich, Alkalimetalle mit unvergleichlich geringem Energie-Aufwand verhältnismäßig leicht und in einer Form herzustellen, die nicht nur das reine Metall in der Mehrzahl seiner Anwendungen zu ersetzen gestattet, sondern darüber hinaus die Durchführung von neuen Prozessen ermöglicht, an die bisher

wegen der ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit des reinen Metalls nicht gedacht werden konnte.

Die Reaktionsfähigkeit der Amalgame wird ähnlich wie die der reinen Metalle von ihren elektrochemischen Potentialen bestimmt, nur daß jene stärker beeinflussbar sind als diese, weil sie bei gegebener Temperatur nicht nur von der Konzentration (oder richtiger der Aktivität) des betrachteten Metalls in der Lösung, sondern auch von seiner Konzentration (Aktivität) im Quecksilber abhängig sind.

Da der Einfluß beider Konzentrationen auf das Amalgampotential, der NERNSTschen Beziehung entsprechend, zahlenmäßig gleich ist, sind unter den möglichen Amalgampotentialen jene wertgleich, die einem gegebenen Verhältnis dieser Konzentrationen entsprechen.

Das elektrochemische Potential eines Amalgams, das Amalgampotential, ist vereinbarungsgemäß der Potentialwert, der sich zwischen dem Amalgam und der Lösung eines Metalls einstellt, wenn dessen Konzentration in beiden gleich, d. h. wenn das Konzentrationsverhältnis 1, ist. So definiert, sind die Amalgampotentiale der direkten Messung als die Halbstufenpotentiale polarographisch aufgenommener Stromspannungskurven zugänglich.

Es kann in diesem Zusammenhang nicht eindringlich genug auf die große Bedeutung der von HEYROVSKY begründeten Polarographie hingewiesen werden, liegen doch in den Arbeiten dieses Forschers und seiner Schüler die Grundlagen der Amalgamchemie und der Amalgammetallurgie verankert. Der enge Zusammenhang der zwischen diesem, der analytischen Auswertung elektrochemischer Vorgänge an tropfenden Quecksilberelektroden dienenden Wissenszweig und den industriellen Anwendungen der Amalgame hat lange gebraucht, um in seinem wirklichen Umfange erkannt zu werden. Es ist HORN, einem der erfolgreichsten Förderer der Amalgammetallurgie, zu verdanken, als Erster² die Aufmerksamkeit der an der industriellen Anwendung der Amalgame interessierten Kreise auf die Erkenntnisse über die Eigenschaften der Amalgame, die durch die Polarographie erschlossen wurden, und die Anregungen gelenkt zu haben, die aus diesen Erkenntnissen für die weitere Entwicklung amalgamchemischer und amalgammetallurgischer Industrieverfahren geschöpft werden können.

Die chemischen Reaktionen, zu denen Amalgame befähigt sind, lassen sich in zwei Gruppen einreihen:

- solche, bei denen das Quecksilber nur als Verdünnungsmittel des Metalls wirkt und die auf die Zersetzung des Amalgams unter Regenerierung des Quecksilbers hinauslaufen, und
- solche, bei denen Quecksilber unmittelbar an den Vorgängen teilnimmt und die zur Bildung eines anderen als des ursprünglichen Amalgams führen.

Aus dem Vergleich der Amalgampotentiale untereinander und mit den Normalpotentialen der Metalle (Tab. 1) ergibt sich, daß den Reaktionen der ersten Art im Falle der Alkalimetalle eine besondere Bedeutung zukommt. In der Tat sind diese Metalle in wäßriger Lösung überhaupt nur als Amalgame und in dieser Form mit erheblich geringerem Energie-Aufwand herstellbar als die reinen Metalle. Außerdem bedingt der Verlust an freier Energie durch die Auflösung im Quecksilber eine willkommene Milderung der sonst zu heftigen Reaktionsfähigkeit, was die wesentlich größere Handlichkeit der Amalgame und die Möglichkeit der leichten Steuerung ihrer Reaktionen im Gefolge hat.

Tab. 1. Amalgampotentiale (Halbstufenpotentiale) und Normalpotentiale bezogen auf Normal-Kalomelektrode

Kation	Amalgampotential	Normalpotential	Über (+)- bzw. Unter- spannung (-) der Ent- ladung am Quecksilber ³
Li ⁺	-2,31	-3,24	-0,93
Ca ⁺⁺	-2,23	-3,1	-0,87
K ⁺	-2,17	-3,21	-1,04
Na ⁺	-2,15	-3,0	-0,85
Sr ⁺⁺	-2,13	-3,0	-0,87
Cs ⁺	-2,09	-3,21	-1,12
Rb ⁺	-2,07	-3,21	-1,14
NH ₄ ⁺	-2,07		
Ba ⁺⁺	-1,94	-3,10	-1,16
Mg ⁺⁺	-1,90	-3,15	-1,25
Al ⁺⁺⁺	-1,70	-1,97	-0,27
H ⁺	-1,60	-0,28	+1,32
Mn ⁺⁺	-1,55	-1,31	+0,24
Cr ⁺⁺	-1,42	-0,84	+0,58
Fe ⁺⁺	-1,33	-0,72	+0,61
Co ⁺⁺	-1,23	-0,54	+0,69
Ni ⁺⁺	-1,09	-0,51	+0,58
Zn ⁺⁺	-1,06	-1,05	+0,01
In ⁺⁺⁺	-0,63	-0,62	+0,01
Cd ⁺⁺	-0,63	-0,69	-0,06
Tl ⁺	-0,50	-0,62	+0,12
Sn ⁺⁺	-0,47	-0,42	-0,05
Pb ⁺⁺	-0,46	-0,41	-0,05
Sb ⁺⁺⁺	-0,21	-0,15	-0,06
Bi ⁺⁺⁺	-0,03	-0,05	+0,02
Cu ⁺⁺	-0,03	+0,06	-0,09

Dementsprechend gehören die weitaus meisten technischen Anwendungen der Alkalimetallamalgame zu dieser Reaktionsgruppe. Wir nennen als Beispiele:

- die Zersetzung des Alkali-Amalgams mit Wasser zu Alkalihydroxyd und Wasserstoff;
- die Anlagerung von Metalloiden oder Metalloxyden, die Anionen zu bilden vermögen, wie Schwefel, Brom, Jod, Schwefeldioxyd, Chlordioxyd und Stickstoffdioxyd, und die zur Herstellung der entsprechenden Salze führt, d. h. Sulfide, Bromide, Jodide, Hydro-sulfite, Chlorite und Nitrate, wobei die Anlagerung über Zwischenstufen erfolgen kann;

³ Ohne Berücksichtigung der effektiv möglichen Amalgamkonzentration.

² HORN, Österr. Chem.-Ztg. 49, 16, 60, 102 (1948).

- die Bildung von Alkoholaten;
- die Oxydation zu Peroxyden, namentlich Wasserstoff-superoxyd;
- die Erzeugung von naszierendem Wasserstoff für Hydrierungen (Fetthärtung) und Reduzierungen organischer Körper (Azo- zu Hydrazokörpern u. a. m.) sowohl in wäßriger als auch - und besonders - in wasserfreier Phase.

Die Reaktionen der zweiten Gruppe werden im wesentlichen von der relativen Stellung der Amalgame in ihrer Spannungsreihe beherrscht, sind aber durch die Abhängigkeit der Potentiale sowohl von der Amalgam- wie der Lösungskonzentration in weiten Grenzen beeinflussbar. Für den Verlauf solcher Reaktionen gelten die von HÖHN aufgestellten Grundsätze:

1. Das Potential eines Amalgams, unabhängig von seiner Konsistenz (homogen-flüssig oder homogen-breiförmig), wird an jeder Stelle seiner Oberfläche durch seinen unedelsten (elektronegativsten) Bestandteil, und nur durch diesen, bestimmt.
2. Entsprechend dem Streben der Amalgame, positivere Potentiale zu erhalten, verlaufen alle jene Amalgamumsetzungen selbständig, die eine Änderung des Potentials im positiven Sinne im Gefolge haben.
3. Ein Amalgam ist nicht nur zu Umsetzungen unfähig, die sein Potential unedler, also elektronegativer, machen, sondern auch zu solchen, welche sein Potential nicht verändern.

Die Reaktionen, die mit Umsetzungen in der Quecksilberphase, also mit einem regelrechten Metallaustausch zwischen Amalgam und Lösung, verlaufen, spielen in der Amalgammetallurgie eine ausschlaggebende Rolle

und stellen eine wertvolle Bereicherung metallurgischer Arbeitsmethoden dar.

Für rein chemische Verfahren hat diese Gruppe von Umsetzungen bisher nur in einzelnen Fällen praktische Bedeutung erlangen können. Aber auch für Reaktionen dieser Art müßten die Alkalimetalle, dank ihrer Stellung an der Spitze der Spannungsreihe der Amalgame, berufen sein, eine besonders wichtige Rolle zu spielen, wenigstens solange es sich um Umsetzungen in neutraler oder alkalischer Lösung handelt.

Als Beispiel solcher Reaktionen sei die Ausscheidung von Eisen aus Ätzalkalilaugen genannt, die durch Behandlung der Lauge mit dem entsprechenden Alkalimetallamalgam fast mühelos und ohne nennenswerten Aufwand durchgeführt werden kann, während alle bisher versuchten anderen Methoden als ungenügend wirksam oder zu kostspielig verworfen wurden.

Mit den vorstehenden Betrachtungen ist versucht worden, die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeiten der Amalgamchemie zu lenken, soweit sie die Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren direkt betreffen.

Man kann erwarten, daß die durch die bisherigen beachtlichen Erfolge in der industriellen Verwertung der Amalgame angeregten weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete nicht nur neue Produktionsverfahren erschließen, sondern besonders auch die Erkenntnisse über das Wesen der Amalgame weiter bereichern werden.

Daraus ergeben sich für das Amalgamverfahren im Rahmen der Chloralkali-Industrie Perspektiven, die seine Bedeutung weit über die des Diaphragmenverfahrens hinausheben.

Einige neuartige Ergebnisse der Polymerisationschemie

Zugleich ein Beitrag zur Begriffsbestimmung der Polymerisation

Von Dr. WALTER BAUER, Beratender Chemiker, Darmstadt

Auf der Kunststoff-Tagung 1950 in München wurde im Anschluß an den Vortrag von R. GÄTH¹ in einer Diskussionsbemerkung mitgeteilt, daß im Gegensatz zu den bekannten Beobachtungen auf dem Gebiet der Polymerisation substituierter Äthylene, wonach ein Kettenabbruch einer Polymerisationsreaktion unwiderruflich ist, ein stufenweiser Aufbau von Polymerisaten gelingen sei. Wegen des offensichtlichen Interesses, das diese Bemerkung ausgelöst hat, soll über die entsprechenden Versuchsergebnisse, die 1949 schon einmal vorgetragen wurden², im folgenden berichtet und ihre Rückwirkung auf den Begriff der Polymerisation erörtert werden. Dabei sollen einige weitere Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, die im Zusammenhang mit dem angeschnittenen Problem von Bedeutung sind. Diese Versuche wurden

vor etwa zehn Jahren von W. BAUER in seiner früheren Tätigkeit als Leiter einer Forschungsabteilung der Röhm & Haas GmbH., Darmstadt, begonnen und nach seiner Trennung von dieser Firma zur Klärung einiger Punkte weitergeführt. An ihnen ist sein früherer Mitarbeiter F. GÖTZ beteiligt. Eine an sich erwünschte weitere Durcharbeitung konnte und kann voraussichtlich vom bisherigen Bearbeiter nicht durchgeführt werden.

Begriff der Polymerisation

In der chemischen Literatur werden die Begriffe Polymerisation und Kondensation nicht befriedigend unterschieden.

Eine erste Definition der Polymerisation

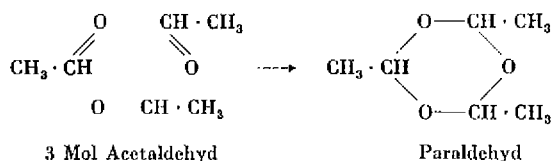
In Einschränkung einer ursprünglich viel zu weit gefaßten Definition wird die Polymerisation jetzt meist als ein Vorgang der Vereinigung gleicher oder artgleicher

¹ Siehe Kunststoffe 41, 1-6 (1951).

² Vortrag von W. BAUER im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt am 3. Mai 1949.

Moleküle bezeichnet, bei dem Valenzausgleich zweier oder mehrerer Doppelbindungen eintritt, ohne daß eine Atomverschiebung stattfindet.

Als Beispiel kann die Polymerisation von Acetaldehyd zu Paraldehyd angeführt werden:



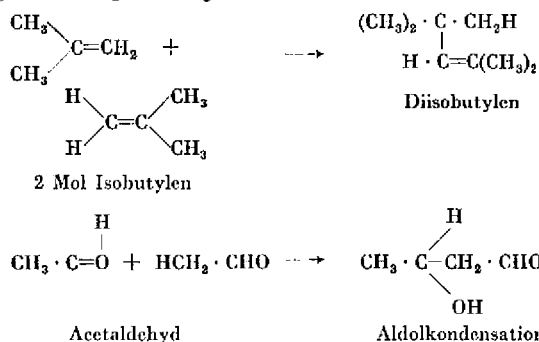
Eine erste Definition der Kondensation

Als Kondensation bezeichnet man meist die Vereinigung von Molekülen unter Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen, die als Wasser, Chlorwasserstoff, Alkohol, Ammoniak usw. ausgeschieden werden, während sich die Molekülreste meist zu einem Produkt höheren Molekulargewichts vereinigen.

Diese Definition des Begriffes der Kondensation findet sich vorzugsweise in der Kunststoffliteratur.

Eine zweite Definition der Kondensation

Die Kondensation wird aber auch als die Vereinigung gleicher Moleküle unter Atomverschiebung definiert, wie folgende Beispiele zeigen:



Diese Definition findet sich vorzugsweise in den Lehrbüchern der organischen Chemie, wie bei KARRER oder LANGENBECK, wobei die erstere Definition überhaupt nicht erwähnt wird, während ihr bei HOLLEMAN-RICHTER eine Fußnote gewidmet ist. In dieser Fußnote wird der Begriff der Kondensation im wesentlichen verallgemeinert, während er sonst dem Begriff der Polymerisation untergeordnet wird. So wird die Kondensation im Sinne der zweiten Definition auch als kondensierende Polymerisation bezeichnet.

H. STAUDINGER hat sich schon vor Jahrzehnten dafür eingesetzt, daß der Begriff der Kondensation auf die erste Definition beschränkt sein soll. In seinem Lehrbuch der organischen Chemie weist W. SCHLENK auf den geringen Erfolg solcher Bemühungen hin und glaubt nicht an eine erfolgreiche Umbenennung der traditionsgeheiligten Bezeichnung Aldolkondensation in Aldolpolymerisation. Er schließt sich deshalb dem allgemeinen Gebrauch an, den Begriff der Kondensation stets im Sinne der zweiten Definition zu gebrauchen. Aber

auch Kunststoffachleute haben sich der Auffassung SCHLENKS praktisch angeschlossen.

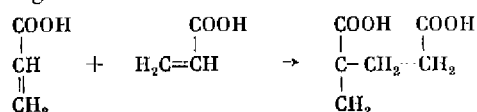
Eine dritte Definition der Kondensation und eine zweite der Polymerisation

W. KERN, ein Schüler STAUDINGERS, hat 1942 seine Auffassung etwa folgendermaßen dargelegt³:

Wird aus einfachen niedermolekularen Stoffen durch eine Kette von Einzelreaktionen ein makromolekularer Stoff gebildet und ist die Isolierung von Zwischenstufen möglich, so spricht man von Polykondensation. Erfolgt die Bildung des makromolekularen Stoffes aber über radikalartige Zwischenstufen (Makroradikale) durch eine Kettenreaktion, wobei Zwischenstufen ohne Aufhebung des weiteren Wachstumsvermögens nicht isoliert werden können, so spricht man von Polymerisation. Stufenreaktionen gibt es nur bei der Kondensation. Hierdurch unterscheiden sich Polykondensation und Polymerisation nach KERN wesentlich.

C. ELLIS bestimmt die Begriffe der Polymerisation und Kondensation im Sinne der ersteren Definitionen, äußert sich aber im speziellen Fall der Acrylester etwa folgendermaßen⁴:

Bei der Entstehung der hochpolymeren Acrylharze kann eine Kettenreaktion im Sinne STAUDINGERS angenommen werden. Dies wird verständlich gemacht durch die Tatsache, daß die monomere Verbindung aus dem Polymerisat abdestilliert werden kann, aber es sind keine Anzeichen von der Bildung dimerer oder trimerer Produkte vorhanden. Die niederen Polymeren sind durch Kondensationsmittel wie Natriummethylat hergestellt worden. Ihr Bildungsprozeß wird einem völlig verschiedenen Prozeß zugeschrieben, nämlich der Wasserstoffwanderung von einem Molekül zur Sättigung der Doppelbindung eines zweiten Estermoleküls im Sinne der Gleichung:



Der Prozeß mag auch zu etwas höheren Polymeren führen, aber es ergeben sich keine gesättigten Polymerisationsprodukte von hohem Molekulargewicht. Die Bildung der ungesättigten niedermolekularen Verbindung beruht in diesem Fall in einer Aufspaltung eines Moleküls in einen Wasserstoffrest und in einen ungesättigten Alkylrest, die sich an je ein weiteres Molekül anlagern. So hergestellte Polymerisate unterscheiden sich augenscheinlich von hochmolekularen Acrylverbindungen, so daß die Annahme eines verschiedenen Bildungsmechanismus völlig berechtigt erscheint.

So weit die Ansicht von ELLIS. Beachtlich erscheint, daß dabei die niedermolekularen Produkte als mit einem Kondensationsmittel hergestellte *Polymeren* bezeichnet werden.

³ W. KERN in *Chemie und Technologie der Kunststoffe* von R. HÖWINK, Bd. 1, S. 6 (1942).

⁴ C. ELLIS, *Synthetic Resins*, Bd. 1, S. 42, und Bd. 2, S. 1071 (1935).

Polymerisationsmechanismus der Acrylester

Die von ELLIS erwähnten Niederpolymeren wurden von PECHMANN und O. RÖHM durch Einwirkung von Natriummethylat auf Acrylester erhalten; sie sind insbesondere in der Dissertation des letzteren beschrieben. Natriummethylat kam in äquivalenter Menge zur Einwirkung auf Acrylester. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure sind etwa 10% des Acrylesters in sein Dimeres und Trimeres übergeführt. RÖHM führt die unzulängliche Ausbeute auf Verluste durch Bildung des hochpolymeren Lichtpolymerisates zurück, ohne letzteres näher zu beschreiben.

Die beiden Autoren nehmen an, daß sich Natriummethylat an die ungesättigte Gruppe anlagert. Gegen diese Annahme bestehen Bedenken, da durch Ansäuern einer solchen Anlagerungsverbindung der β -Methoxypropionsäureester gebildet werden müßte, was bisher nicht festgestellt werden konnte.

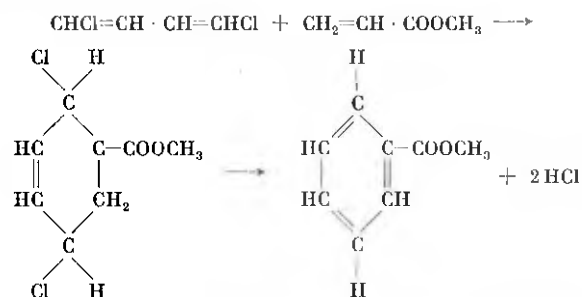
Zur Aufklärung dieser verschiedenen Fragen, insbesondere der Feststellung des Hauptreaktionsproduktes, wurden die Versuche experimentell nachgearbeitet. Dabei ergab sich folgendes: Polymerisationsprodukte entstehen in einer Ausbeute von etwa 70%; davon ist etwa die Hälfte ätherlöslich, der Rest essigesterlöslich. Der ätherlösliche Teil enthält die niedermolekularen Anteile, also Dimeres und Trimeres, in einer Ausbeute von etwa 10%, wie von RÖHM angegeben. Neben weiteren flüssigen höheren Polymeren entsteht aber ein bisher noch nicht beschriebenes festes sprödes Produkt, das sich von dem bekannten Lichtpolymerisat stark unterscheidet.

Letzteres stellt bei Zimmertemperatur bekanntlich ein weichgummiähnliches, elastisches Material dar. Dem Experimentator, der die Langsamkeit der Lichtpolymerisation wie auch der Peroxydpolymerisation kennt, fällt die außergewöhnliche Geschwindigkeit auf, mit der sich hier bei Verwendung von Natriummethylat und Schwefelsäure das Polymerisationsprodukt bildet. Es handelt sich augenscheinlich um eine Ionenkettenpolymerisation.

Bei der Nacharbeit der Versuche von RÖHM wurde festgestellt, daß die Anlagerungsverbindung des Natriummethylats an den Acrylester sich als festes Pulver in fast quantitativer Ausbeute isolieren läßt. Sie besitzt eine schwach gelbliche Farbe und scheint unverändert haltbar zu sein. Offensichtlich ist sie monomer und liefert beim Ansäuern augenblicklich Polymerisationsprodukte. Eine technische Anwendung dieses Vorganges ist bisher nicht durchgeführt. Aus der Verseifungszahl des spröden Polymerisats ergibt sich ein etwas zu hohes Äquivalentgewicht. Diese Unstimmigkeit ist nicht geklärt, auch sind einige sonstige Untersuchungen nicht ausgeführt, wie die Ermittlung des Durchschnittsmolekulargewichtes der verschiedenen höherpolymeren Produkte. Auch die geplante Konstitutionsermittlung der Natriummethylatanlagerungsverbindung konnte nicht

durchgeführt werden. Uns liegt die Vermutung nahe, daß das Natriummethylat an die Carboxylgruppe angelagert ist, so daß ein Orthoesterderivat vorliegen könnte. Die Anlagerung von Natriumalkoholat konnte übrigens nicht nur bei dem Methylester der Acrylsäure durchgeführt werden, sondern mit steigender Schwierigkeit auch bei den höheren Estern. Auch andere ungesättigte Verbindungen ergaben isolierbare Anlagerungsverbindungen, so insbesondere die Methacrylester, die aber stundenlang auf dem Wasserbad erhitzt werden mußten, bis die überstehende Lösung praktisch frei von monomeren Ester war. In einigen Fällen trat Polymerisation als konkurrierende Reaktion störend auf. Auch die an sich bekannte Umesterung wurde beobachtet, wenn die Alkoholgruppe im Alkoholat von der des Esters verschieden war. Die auf diesem Weg gewonnenen höherpolymeren Methacrylester zeigten ziemlich gute Verseifbarkeit. Dies war überraschend, weil bekanntlich die im Licht und mit Peroxyd erhaltenen Methacrylpolymerisate praktisch völlig unverseifbar sind.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, daß bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Methacrylester nicht nur niedere, sondern auch mittlere und höhere Polymere entstehen. Eine solche Bildung von Polymerhomologen ist bei Polymerisationsreaktionen allgemein festzustellen, nur haben wir hier den auch theoretisch vorstellbaren Fall, daß sich auch Dimere und Trimere unter den Reaktionsprodukten befinden. Das Kennzeichen einer Polymerisation ist die Tatsache, daß sich zwei oder mehrere ungesättigte Moleküle miteinander vereinigen. Wenn sich nur zwei ungesättigte Moleküle vereinigen, so besitzt das Additionsprodukt noch stark ungesättigten Charakter, der aber immer geringer wird, je größer die Zahl der sich vereinigenden Moleküle ist. Im Grenzfall oder in besonderen Fällen, wie dem einer Ringbildung, werden so gesättigte Verbindungen erhalten. Die Polymerisation hat grundsätzlich nichts damit zu tun, ob gesättigte oder ungesättigte Verbindungen entstehen. Es erscheint auch sekundär, ob das Reaktionsprodukt sich durch Atomverschiebung bildet, wie dies im Fall der Bildung des dimeren Acrylesters der Fall sein muß, oder nicht. Dies soll für den Fall der Polymerisation des Acetaldehyds betrachtet werden. Wir unterscheiden bei der Polymerisation die Startreaktion, die Wachstumsreaktion und die Abbruchreaktion. Wenn die gewählten Reaktionsbedingungen so sind, daß nach Start und Wachstum von drei beteiligten Molekülen gemäß der oben gegebenen Gleichung Paraldehyd entsteht, so hat sich ein völlig gesättigtes Produkt gebildet. Eine besondere Abbruchreaktion, gegebenenfalls mit Atomverschiebung, ist nicht erforderlich, weil hier unter Ringbildung die Stabilisierung des Moleküls eintritt. Wenn dagegen unter anderen Bedingungen das angeregte Molekül sich nur mit einem zweiten Molekül verbindet, so kann das Additionsprodukt nicht dauernd im angeregten Zustand verbleiben,



Tetrachlorbuten nimmt leicht Chlor auf und gibt hierbei außer dem bereits in der Literatur beschriebenen kristallinen Hexachlorbutan ein bisher unbekanntes flüssiges Hexachlorbutan als strukturisomere Verbindung. Sie bildet sich in einer Menge von etwa zwei Teilen auf drei Teile festes Material und war zu erwarten, weil im Hexachlorbutan zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind. Dieses flüssige Isomere ergab bei der verschiedenartigsten Weiterverarbeitung die erwarteten Umsetzungen. Es sei hier eingeschaltet, daß wir beim dimeren Trichloräthylen kein Chlor anzulagern vermochten.

Das trimere Dichloräthylen zeigt folgende Werte:

- Chlorgehalt = 72,5% (gef.)
- D_{20} = 1,554
- n_D^{20} = 1,540
- D.E. = 5,15
- Kp 15mm = 154–156°C

Um zu zeigen, wie sich die Umsetzung des Dichloräthylens ändert, wenn bei 30°C statt bei Siedetemperatur gearbeitet wird, sei folgender Versuch beschrieben:

60 kg trans-Dichloräthylen wurden mit 600 g Benzoylperoxyd versetzt und drei Wochen auf 30°C erwärmt. Nach einigen Tagen beginnt Ausflockung eines Niederschlages, der zum Schluß filtriert und mit Methanol ausgewaschen wird. Es wurde 1 kg ausgeflocktes, festes Polymeres erhalten. Durch Fraktionierung des Filtrates werden 43,8 kg Monomeres zurückerhalten, das zu 36% in das cis-Isomere verwandelt ist. Durch Vakuum- bzw. Vakuumwasserdampfdestillation werden 2 kg vom Schmelzpunkt 80–85°C erhalten. Der Rückstand ließ sich mit Methanol in 4,2 kg zähflüssiges Produkt und 1 kg weißes Pulver zerlegen, welches mit dem ausgeflockten Produkt nicht identisch ist, weil es bei 188 bis 191°C schmilzt, während das ausgeflockte Produkt nicht schmilzt.

Wird die Peroxydmenge geändert, so ändert sich das Verhältnis von Dimerem zu höheren Polymeren nach folgender Übersicht:

Peroxydmenge	Verhältnis von Dimerem zu höheren Polymeren
1%	4 : 3
2%	1 : 1
5%	9 : 10

Von dem uns hier besonders interessierenden polymerisationschemischen Standpunkt aus ist es von Bedeutung, daß bei der Polymerisation ungesättigter Halogenverbindungen ein polymerhomologes Gemisch erhalten wird, das in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer unterschiedliche Zusammensetzung zeigt. Dies steht im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen bei Polymerisationsreaktionen. Folgendes wurde festgestellt:

Bei vierzehntägiger Polymerisationszeit des Dichloräthylens wurde eine Gesamtausbeute von 45% an Polymerisationsprodukten erhalten, darunter etwa 30% Dimeres. Bei vierwöchiger Polymerisationszeit war die Gesamtausbeute 50%, und zwar waren jetzt nur 10% dimer, 6% trimer, 6% tetra- und pentamer, 6% hexamer und höher, soweit die Produkte noch flüssig sind, und 3% festes Polymerisat. Aus diesem Versuchsergebnis ergab sich, daß das zunächst nach vierzehn Tagen in einer Menge von 30% entstandene Dimere weiter reagiert hatte, so daß es nach vier Wochen nur in einer Menge von 10% vorhanden war. Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverlaufes wurde in einem Versuch von vornherein dimeres Dichloräthylen zugegeben und vier Wochen auf 60–80°C erhitzt. Angewandt wurden je 100 g Monomeres und Dimeres. Erhalten wurden:

- bei normalem Druck abdestilliert 71 g Monomeres
- bei 15 mm Druck und 80–85°C 95 g Dimeres
- bei 15 mm Druck und 140–160°C 18,4 g Trimeres
- Rückstand 5,5 g

Bei diesem Versuch ist also die Menge an Dimerem fast konstant geblieben, doch hat sich Trimeres in etwas höherer Ausbeute gebildet als ohne Zusatz von Dimerem. Auch hieraus ergibt sich die aktive Beteiligung des Dimeren am Polymerisationsprozeß.

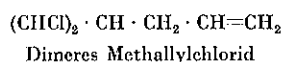
Im Hinblick auf den langsamen Verlauf der Dichloräthylenpolymerisation nach der Methode des Blockpolymerisationsverfahrens war es naheliegend, eine Beschleunigung durch Anwendung des bekanntlich im allgemeinen rascher verlaufenden Emulsionspolymerisationsverfahrens zu versuchen. Damit sind wir aber nicht zum Ziel gekommen. Auch tertiäre Amine ergaben nicht die erhoffte Beschleunigung, sie wirkten im Gegenteil hemmend. Eine Redoxkatalyse wurde nicht versucht.

Trichloräthylen zeigt unter gleichen Bedingungen geringere Polymerisationsneigung und gibt als Hauptreaktionsprodukt das Dimere. Aus Mischungen von Dichloräthylen und Trichloräthylen lassen sich Mischpolymerisate herstellen.

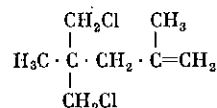
Durch dieses Polymerisationsverfahren ist eine große Zahl neuer Verbindungen zugänglich geworden, ohne daß es bisher zu einer technischen Entwicklung gekommen wäre. Wenn man die Hochpolymeren mit Wachs vermischt, so erhält man Produkte, die einen hohen Schmelzpunkt und geringe Entflammbarkeit besitzen. Wenn Mischungen der hochpolymeren Dichloräthylenprodukte mit chlorierten Naphtalinen, Nibrenwachs,

Haftax und Halowachs hergestellt werden, so erhält man knethbare Mischungen.

Nach Hinterlegung von Patentanmeldungen zeigte es sich, daß auch die *Dr. A. Wacker GmbH.* in München als eine der Herstellerfirmen der fraglichen Monomeren sich kurz vor uns mit dieser Peroxydpolymerisation beschäftigt hatte. Diese Arbeiten waren aber beschränkt auf die Anwendung von Druck und kürzere Reaktionszeiten, so daß praktisch nur das Dimere erhalten wurde. Bei dem von uns bevorzugten drucklosen Arbeiten ließen sich weitergehende Ergebnisse erzielen. Danach ist das Dimere nur das Hauptreaktionsprodukt in einem Gemisch von polymerhomologen Verbindungen, das auch feste Polymerisate enthält. Aus der Reihe unserer Polymerisationsarbeiten seien noch die Versuche über Allylchlorid und vor allem Methallylchlorid herausgegriffen. Die Lichtpolymerisation von Allylchlorid war seinerzeit bekannt. Wir stellen fest, daß Methallylchlorid schon bei längerem Stehen im Zimmer in beachtlichem Ausmaß polymerisiert. Weiter stellten wir fest, daß beide Verbindungen mit Peroxyden polymerisiert werden können. Allylchlorid gibt hierbei unter Druck überwiegend die dimere Verbindung, ohne Druck unter Hinnahme einer mehrwöchigen Polymerisationsdauer vorzugsweise höherpolymere Produkte. Das dimere Allylchlorid ist wahrscheinlich ein 3,3-Bischlormethyl-1-butan gemäß der Konstitution des dimeren Methallylchlorids.



Das Methallylchlorid gibt beim Arbeiten ohne Druck nahe dem Siedepunkt des Monomeren in mehreren Tagen fast nur Dimeres bei einer Ausbeute von etwa 35%⁶. Im Gegensatz zum Dichloräthylen konnte Methallylchlorid in wäßriger Emulsion schon in wenigen Stunden mit gleicher Ausbeute polymerisiert werden. Bleitetraäthyl war nach unseren Versuchen dabei ohne Wirkung. Neuerdings haben die Amerikaner WILZBACH, MAYO und VAN METER unsere Arbeiten weitergeführt. Bei kombinierter Anwendung von Bleitetraäthyl und Licht erhielten sie Ausbeuten von 79% an dimerem Methallylchlorid, dessen Konstitution sie als die eines 2-Methyl-4,4-bischlormethyl-1-penten



Dimeres Methallylchlorid

ermittelten. Diese Formel ergab sich als eine von den vorhandenen acht Möglichkeiten aus der Unverseifbarkeit mit Piperidin, alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischer Lauge, so daß das Chlor in Vinyl- oder Neopentylbindung vorliegt. Durch Ozonisieren in Ameisensäure wurde kein Chlorion gefunden und die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ erhalten. Carbonylabkömmlinge und

Jodoformbildung zeigten, daß ein Methylketon vorliegt. Die Isopropenylgruppe war damit als Struktureinheit des Dimeren festgelegt, und die Trägheit der Chloratome war nur durch Neopentylbindung zu erklären. So blieb nur obige Formel. Ein weiterer Beweis: Das Dimere oder sein Ozonisierungsprodukt gaben mit rauchender Salpetersäure bei 80° eine kristalline Säure mit der Äquivalenzzahl 171. Diese Säure gab mit überschüssiger Lauge zwei Chlorionen. Das Hydrolyseprodukt war Dihydroxypivalinsäure. Es liegt also eine Dichlorneopentylgruppe vor⁷. Die Dimerisation des Methallylchlorids kommt also wie beim Dichloräthylen darauf hinaus, daß sich ein Molekül in den Chlorrest und einen organischen Rest spaltet und daß dann die Spaltstücke sich an ein zweites Molekül Methallylchlorid anlagern. Diese Anlagerung kann hier in zweierlei Weise erfolgen. Tatsächlich erfolgt sie entgegen der MARKOWNIKOWschen Regel für die Anlagerung von Halogenwasserstoff an ungesättigte Verbindungen. Auch hier liegt also der Peroxydeffekt vor⁸. Der Chlorrest lagert sich somit an das Kohlenstoffatom an, welches mit den meisten Wasserstoffatomen versehen ist.

Das dimere Methallylchlorid läßt sich nach unseren weiteren Feststellungen unter Verwendung anorganischer Halogenverbindungen als Katalysatoren, wie sie für FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen bekannt sind, erneut dimerisieren, so daß das tetramere Methallylchlorid erhalten wird. Diese Polymerisation verläuft bei Anwendung von BF_3 praktisch quantitativ.

Das tetramere Methallylchlorid ist eine hochsiedende Flüssigkeit, die bei 4 mm Hg bei etwa 205–207° siedet und ein spezifisches Gewicht von 1,131 bei 20°C besitzt gegen 1,0622 für das Dimere und 0,933 für das monomere Methallylchlorid. Beim Übergang von Monomerem zu Dimerem tritt also eine Volumverminderung von 12,2% ein, und beim Übergang von Dimerem zum Tetrameren eine solche von 6,07%. Bei diesen beiden Polymerisationsprodukten ist somit das Produkt aus Molekulargewicht und Volumverminderung praktisch konstant. Es ist anzunehmen, daß das Tetramere eine dem Dimeren völlig entsprechende Konstitution besitzt.

Das neu vorgelegte Versuchsmaterial zeigt, daß unter Arbeitsbedingungen, die für die Polymerisation als Vereinigung gleicher oder artgleicher Moleküle unter Valenzausgleich zweier oder mehrerer Doppelbindungen kennzeichnend sind, je nach den Polymerisationsbedingungen und der Natur des Monomeren die verschiedensten Ergebnisse erhalten werden können. Dabei ist bekannt, daß vorzugsweise Hochpolymere erhalten werden können, die frei von Dimeren, Trimeren usw. sind, wie dies beim Lichtpolymerisat des Acrylsäuremethylesters und vieler anderer der Fall ist. Bei der Polymerisation des Acrylsäuremethylesters mit Natriummethylat entstehen

⁷ K. E. WILZBACH, F. R. MAYO, R. VAN METER, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4069–72 (1948).

⁸ Vgl. W. BAUER, U.S. Pat. 1540748 (Äthylendihalogenide) vom 26. April 1922.

⁶ W. BAUER und F. GÖTZ, U.S. Pat. 2338893.

aber nicht nur die bisher beschriebenen niederen Polymeren, sondern auch mittlere und höhere Polymere. Demzufolge bilden sich polymerhomologe Mischungen, die Dimere und Trimere enthalten. Soweit Dimerisation usw. erfolgt, ist der Vorgang der Atomverschiebung im allgemeinen eine zwangsläufige Folge, der keine Veranlassung geben sollte, von Kondensation zu sprechen und dadurch Verwirrung hervorzurufen. Wenn der Acrylester mit Peroxyd andere Reaktionsprodukte liefert als mit Natriummethylat und Schwefelsäure, so liegt im ersten Fall eine Radikalkettenpolymerisation und im zweiten Fall eine Ionenkettenpolymerisation vor. Es kann wegen des Unterschiedes im zweiten Fall nicht von einer Kondensation gesprochen werden. Weiter wurde gezeigt, daß im Fall der ungesättigten halogenhaltigen Verbindung von der Art des symmetrischen Dichloräthylens niedere Polymere entstehen, die *stufenweise* höherpolymerisiert werden können. Gemeinsames müßte getrennt werden, wollte man den Vorgang im Fall des Dichloräthylens im Sinne der dritten Definition als Kondensation bezeichnen. Denn Dichloräthylen wird als ungesättigte Verbindung mit einer Doppelbindung mit Peroxyd als Beschleuniger in gleicher Weise behandelt wie Acrylsäureester. Andererseits gibt Acrylsäureester bei Anwendung von Natriummethylat in Verbindung mit Schwefelsäure ein ähnliches polymerhomologes Gemisch, wie wir es im Fall des Dichloräthylens mit Peroxyd-

schleuniger erhalten. Die Entstehung eines polymerhomologen Gemisches ist aber nicht kennzeichnend für den Begriff der Polymerisation. Sie wird zwar meist beobachtet.

Wir haben jedoch auch Ausnahmen kennengelernt – wie die Entstehung des dimeren symmetrischen Dichloräthylens unter Druck und erhöhter Temperatur und vor allem die fast quantitative Bildung des tetrameren Methallylchlorids aus dem Dimeren mittels BF_3 .

So definieren wir also folgendermaßen: *Die Polymerisation ist eine Vereinigung gleicher oder gleichartiger Moleküle, die unter Valenzausgleich zweier oder mehrerer Doppelbindungen vor sich geht.*

Nach dieser Definition sprechen wir von einer *Aldolpolymerisation* trotz der skeptischen Betrachtung von SCHLENK und hoffen, daß diese Bezeichnung sich schließlich durchsetzt. Denn, wenn obige Betrachtungen richtig sind, so ist der Begriff der Aldolkondensation überaltert, und eine junge Generation von Chemikern wird ihn fallen lassen. Sie wird die Kondensation nach der ersten Definition festlegen und sie dadurch wesentlich von der Polymerisation unterscheiden.

Die beschriebenen Versuche mögen nicht allein zur Klärung von Begriffen, sondern auch zur Kenntnis der synthetischen Möglichkeiten beitragen. Viele neue Substanzen sind zugänglich, und die Frage ihres Einsatzes dürfte eines Tages ihre Lösung finden.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Der CAMERON-Preis pro 1951 für praktische Therapeutik der Universität Edinburgh wurde gemeinsam den Professoren Dr. TADEUS REICHSTEIN, Professor für pharmazeutische Chemie an der Universität Basel, und Dr. EDWARD CALVIN KENDALL, Professor für Biochemie an der Mayo-Stiftung der Universität Minnesota, verliehen. Die beiden Professoren erhielten den Preis in Anerkennung für ihre wissenschaftlichen Forschungen, die zur Herstellung des Heilmittels Cortison geführt haben.

Die Nobelpreisträger Prof. Dr. P. KARRER, Universität Zürich, Prof. Dr. L. RUZICKA, ETH Zürich, sowie Prof. Dr. W. R. HESS, Universität Zürich, wurden zu korrespondierenden Mitgliedern der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Die Universität Turin verlieh sechs ausländischen Gelehrten in Anerkennung ihrer «Verdienste um das Wohl der Menschheit» den Ehrendokortitel, darunter Prof. Dr. P. KARRER, Universität Zürich.

Universität Basel

Der Regierungsrat hat P.-D. Dr. FR. GRÜN einen Lehrauftrag über das Gebiet «Physikalische Chemie der Flüssigkeiten und der festen Stoffe mit besonderer Berücksichtigung der hochmolekularen Verbindungen» erteilt. Ferner verlieh er P.-D. Dr. H. KUNN Titel und Rechte eines außerordentlichen Professors der Basler Universität.

Schweizerischer Technischer Verband

Die von über 200 Mitgliedern besuchte 41. Delegiertenversammlung des Schweizerischen Technischen Verbandes stimmte

einem Abkommen zwischen SIA, STV, BSA und Verband der beratenden Ingenieure über die Führung eines Berufsregisters der Ingenieure, Architekten und Techniker zu. Die wichtigste Neuerung ist die Möglichkeit, daß tüchtige Technikumsabsolventen als Ingenieure und Architekten neben den Hochschulabsolventen anerkannt werden können.

Dechema-Informationstagung

Zusammen mit der 25-Jahr-Feier der DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) und der Eröffnung des Dechema-Hauses in Frankfurt fand vom 27. bis 30. Mai die Zweite Informationstagung dieser Gesellschaft in Frankfurt statt. Sie wurde von etwa 2500 Teilnehmern besucht.

Der Vorsitzende der Gesellschaft, Bergwerksdirektor Dr. H. BROCHE, Essen, führte in seiner Eröffnungsansprache aus, daß die Entwicklung der chemischen Technik auf ihr gegenwärtig hohes Niveau ohne das chemische Apparatewesen nicht möglich gewesen wäre. Der Chemiker müsse heute mit dem Werkstoff-Fachmann, dem Physiker und dem Ingenieur eng zusammenarbeiten.

Als Vertreter der hessischen Landesregierung wies Regierungsdirektor Dr. FROUWEIN auf die Schwierigkeiten hin, die heute immer noch trotz Aufhebung gewisser Produktionsbeschränkungen in der chemischen Industrie bestünden.

Prof. Dr. H. MOHLER, Zürich, sprach im Namen der ausländischen Teilnehmer.

Prof. Dr. P. JORDAN, Hamburg, hielt einen Vortrag über «Gestalt und Geschichte des Kosmos».

An Ehrungen wurden ausgesprochen: Ing. J. FREE, Düsseldorf, DECHEMA-Vorsitzender 1947–1950, wurde die Ehren-

mitgliedschaft der DECHEMA verliehen. Dr. H. BRETSCHNEIDER, geschäftsführendes Vorstandsmitglied der DECHEMA, Ehrensensator der TH Karlsruhe, wurde die Würde eines Ehrensensators der TH Darmstadt verliehen. Zum ersten Male auch wurde die DECHEMA-Medaille verliehen, und zwar an Prof. E. KIRSCHBAUM, Karlsruhe (Forschungsarbeiten über chemi-

sche Betriebsapparate), Dr. B. LANGE, Berlin (neuartige Laboratoriumsgeräte), Prof. Dr. M. PIER, Heidelberg (katalytische Hochdruckhydrierung), und Dr. E. RABALT, Mannheim (Werkstoffe des chemischen Apparatewesens).

Auf die Fachvorträge kommen wir zurück.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Neue Mitglieder

Bigler Felix, cand.ing.chem., Berninastraße 26, Zürich 57
 Birchler W. Dr., Erlenbachstraße 16, Einsiedeln
 Escher Kaspar Dr., Lägernstraße 14, Wallisellen ZH
 Rellstab-Roth Margrit Dr., Wabernstraße 73, Bern
 Straub Ernst, stud.chem., Technikumstraße 8, Burgdorf

Schaffhauser Bernard, dipl. Chemiker, c/o Rhône-Poulenc, 82, rue du Rhône, Genève 3

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Eidgenössische Technische Hochschule

ROBERT-GNEHM-Vortrag vom 20. Februar 1951

C. A. COULSON (London); *The Theorie of Conjugated Molecules*

Jede Diskussion über konjugierte Verbindungen beginnt damit, die Elektronen in zwei Gruppen einzuteilen. Die erste Gruppe enthält diejenigen, deren Wellenfunktionen in bezug auf die Ebene des Moleküls symmetrisch sind. Die zweite Gruppe enthält diejenigen, deren Wellenfunktionen antisymmetrisch sind. Die Elektronen der ersten Gruppe sind verantwortlich für die einfachen Bindungen (auch σ -Bindungen genannt) zwischen den Atomen, und sie bilden Elektronenwolken. Jede von diesen besteht aus zwei Elektronen, und die Ladungsdichte ist in der Gegend jeder einzelnen Bindung lokalisiert. Die Elektronen der anderen Gruppe sind verantwortlich für die charakteristischen Eigenschaften dieser Moleküle. Man nennt sie π -Elektronen, und sie können nicht in irgendeiner einzelnen Bindung lokalisiert werden. Man kann sie auch als «bewegliche» Elektronen bezeichnen. Mit diesen π -Elektronen befaßt sich die Theorie. In Anbetracht ihrer andersartigen Symmetrie nimmt man allgemein an, daß sie unabhängig von den σ -Elektronen behandelt werden können.

Es gibt zwei grundverschiedene Annäherungsmethoden, welche man im allgemeinen braucht, die Elektronen zu besprechen. Die eine geht vom Standpunkt des Chemikers aus, die andere vom Standpunkt des Physikers. Sie heißen Resonanzmethode und Methode der molekularen Elektronenbahnen. Glücklicherweise geben diese beiden verschiedenen Annäherungsmethoden in vielen Fällen fast identische Ergebnisse. Dies spricht für die Gültigkeit beider. Die Übereinstimmung ist besonders gut für Resonanzenergie, Bindungsabstände und freie Valenzkräfte, wenn man sich auf Moleküle beschränkt, die keine ungeradzahlige Ringe erhalten. Sie ist bei weitem nicht so gut, wenn es um die angeregten Zustände dieser Moleküle geht, und selbst wenn es sich um den Grundzustand von Molekülen mit ungeradzahlichen Ringen handelt.

Sie geht von der Annahme aus, daß die Paarung der Spins zweier Elektronen einer Bindung zwischen den Atomen entspricht, auf deren Elektronenbahnen sie sich befinden, und schreibt alle Möglichkeiten auf, bei welchen die π -Elektronen gepaart werden können.

Jede einzelne Möglichkeit der Paarung wird als Struktur bezeichnet und kann durch eine Wellenfunktion dargestellt werden ($\Psi_1, \Psi_2, \dots \Psi_k$). Diese Strukturen sind entweder erstens KEKULÉsche Strukturen, bei welchen alle Bindungen

zwischen benachbarten Atomen stattfinden, oder zweitens angeregte Strukturen, die eine oder mehrere «lange Bindungen» enthalten, d. h. Bindungen zwischen nicht benachbarten Atomen, oder drittens schließlich polare Strukturen, bei welchen manche Atome 2 π -Elektronen tragen und andere gar keines. Beispiele sind:



1

KEKULÉ



2

DEWARs angeregtes Benzol



3

Pyridin

Wir stellen die Wellenfunktionen der π -Elektronen als eine lineare Kombination dar:

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots c_k \Psi_k$$

Die Koeffizienten c_1, c_2 usw. müssen durch Auflösen eines Satzes von simultanen Gleichungen ersten Grades gefunden werden. Sodann multipliziert man mit einer geeigneten Konstanten, so daß die Summe

$$c_1^2 + c_2^2 + \dots c_k^2 = 1$$

wird. Wir bezeichnen c_1^2 als das Gewicht der Struktur 1 usw. Aus den Gewichten aller Strukturen können wir die Bindungsgröße, die Bindungsabstände und die freien Valenzen berechnen sowie auch die Resonanzenergie.

Im Falle von Naphtalin, von welchem die Atomabstände durch Röntgenstrahlenanalyse genau bekannt sind, liegt die Übereinstimmung fast innerhalb der experimentellen Genauigkeit.

Die Hauptschwierigkeit ist, daß bei größeren Molekülen die Anzahl der zu berücksichtigenden Strukturmöglichkeiten enorm groß wird. Im einfachsten Falle des Benzols kommt man mit 5 aus, für Naphtalin sind es 42 und für Anthracen 429!

Wie Mme PULLMANN zeigte, wird für große Moleküle das Gesamtgewicht der stärker angeregten Strukturen sehr bedeutend, in Anbetracht ihrer großen Anzahl. Das heißt, daß Betrachtungen, welche sich vor allem auf die KEKULÉ-Formen stützen, nicht zuverlässig sein können.

Ein zuverlässiger Weg, auch die polaren Strukturen in ähnlicher Weise zu behandeln, hat sich bis jetzt nicht gefunden. Sehen wir von einigen wenigen von DR. CRAIG behandelten einfachen Kohlenwasserstoffen ab, so sind alle bis jetzt versuchten Methoden weitgehend empirisch.

Die andere Auffassung verdanken wir vor allem HUND, HÜCKEL, MOLLIKEN und LENNARD-JONES. Diese gehen von den molekularen Elektronenbahnen aus. Wir nehmen an, daß dieselbe Art der Beschreibung sich für Moleküle wie für Atome verwenden läßt. So stellen wir bei einem Atom die erlaubten Elektronenbahnen $1s, 2s, 2p \dots$ fest und sagen dann, welche Bahn durch Elektronen besetzt ist und durch wie viele. Bei Molekülen tun wir dasselbe, obwohl in Anbetracht des Verlustes der Kugelsymmetrie die Einordnung in s, p, d -Bahnen nicht mehr gültig ist. Der Hauptunterschied ist, daß in den Atomen die Elektronenbahnen monozentrisch sind und in den Molekülen polyzentrisch.

Wenn wir die π -Elektronen betrachten, so können wir jede Molekülelektronenbahn als die arithmetische Summe der Atom-elektronenbahnen betrachten, also

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots + c_n\Phi_n,$$

wobei $\Phi_1 \dots$ usw. die Atomelektronenbahnen der n Atome und $c_1 \dots$ usw. Konstanten sind, welche für jedes einzelne Atom aus einer Reihe von Gleichungen ersten Grades zu berechnen sind. Jede Elektronenbahn trägt zu der Gesamtladung an π -Elektronen jedes Kernes bei und auch zur Bindungsgröße bei jeder Bindung. Die Beiträge sind aber verschieden, weil zu jeder Molekülelektronenbahn ein anderer Satz von $c_1, c_2 \dots$ usw. gehört.

Wird Ψ mit einer gewissen Konstante multipliziert, so daß $c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1$ ist, dann trägt ein Elektron in der molekularen Elektronenbahn Ψ einen Beitrag c_i^2 zur Gesamtladung des Atomes r bei, und $c_r c_s$ zur gesamten Bindungsgröße der Bindung $r-s$. Die Berechnungen der c_i 's benötigen gewisse Resonanzintegrale, welche die Stärke der Bindung messen, und gewisse COULOMB-Kerne, die die Elektronegativität jedes Atomes messen. So werden Heteromoleküle fast ebenso leicht behandelt wie reine Kohlenwasserstoffe. Verschiebungen der Ladungen bei Substitutionen können berechnet werden, im allgemeinen in Übereinstimmung mit der chemischen Reaktivität.

Ultraviolette Absorptionsspektren kommen von einem Elektron, das von einer erlaubten Bahn auf eine andere springt. Übereinstimmung mit dem Experiment ist zufriedenstellend, trotzdem viele Einzelheiten nicht erklärt werden konnten.

So sind die zwei Methoden ganz verschieden. Die erste benützt Strukturen, Schemas von Elektronenpaarung und Resonanz, die zweite benützt polyzentrische Bahnen.

Beide Methoden können stark verfeinert werden, doch reichen die bisherigen Erklärungen nicht aus, sie zu beschreiben. Aber fast immer gibt es einen oder zwei Parameter, die sehr schwer genau zu berechnen sind und die gewöhnlich mit Hilfe des Experiments bestimmt werden. Für große Moleküle scheint die zweite Methode definitiv die bessere von beiden zu sein, weil sie sich mit Problemen befassen kann, besonders über Reaktivität und Substitution, die die erste Methode nicht zu lösen vermag.

E. HERZOG

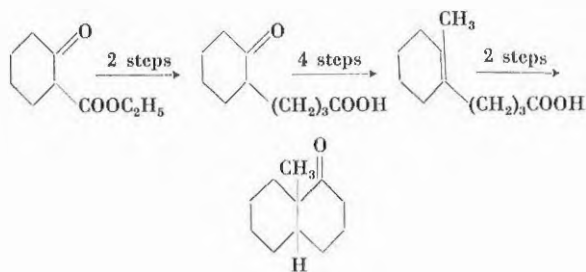
Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung von 22. Februar 1951

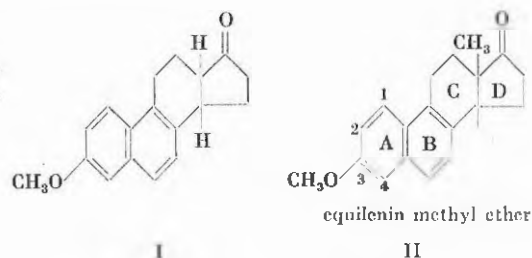
W. S. JOHNSON (University of Wisconsin, Madison, USA), *Studies Relating to the Total Synthesis of Steroids* (The Problem of Angular Methylation)

One of the major problems in the total synthesis of steroid-like structures is the production of fused ring systems containing the angular methyl group. For the most part this objective has been realized by cyclization methods exemplified by the COOK and LAWRENCE synthesis of *cis*-9-methyl-1-decalone¹:

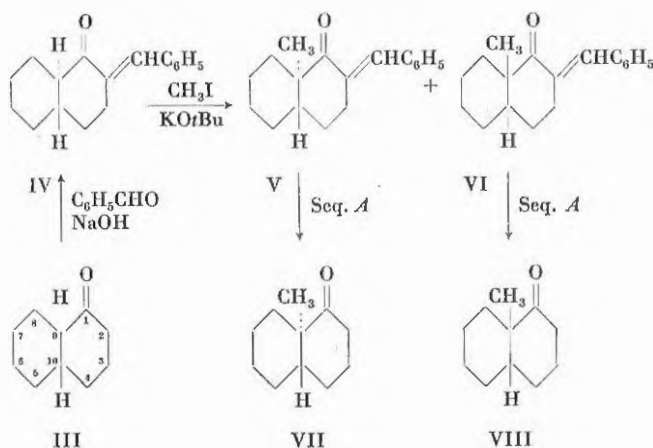
¹ COOK and LAWRENCE, J. Chem. Soc. 1937, 817.



The relative availability of a number of steroid types lacking the angular methyl group, e.g. *nor*-equilenin methyl ether (I)²; indicates the potential value in a process which would permit the direct introduction of the angular methyl group, e.g. I \rightarrow II.



Mono-methylation of 1-decalone (III) with sodium amide and methyl iodide unfortunately attacks mainly the 2-position³. In order to direct the methylation to the 9-position the reactive methylene group at 2 may be protected by condensation with benzaldehyde. Methylation of the benzylidene derivative IV thus gives an easily separable mixture of crystalline diastereoisomers VI (*cis*) and V (*trans*) in a ratio of about 3 to 1⁴.

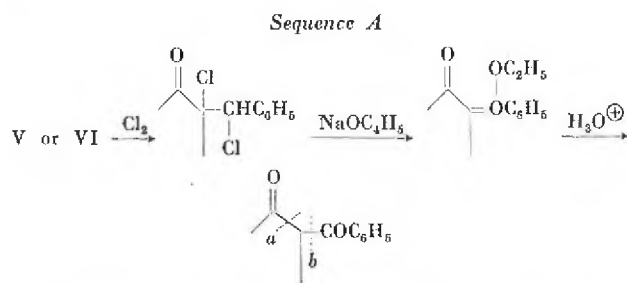


The benzylidene group can be removed by reaction sequence A. Alkaline hydrolysis of the resulting β -diketone gives the 9-methyl-1-decalone (VII or VIII) and sodium benzoate (cleavage b). Some ring cleavage (a) also occurs giving a keto acid. The number of laboratory operations for this process are small, since the intermediate products need not be isolated. Thus in a single day's work 10.2 g (71% yield) of VIII was prepared from 22.0 g of VI. The yield in the *trans* series V \rightarrow VII is lower (26%), because of considerable cleavage (a) to the keto acid, which, however, can be recycled to the β -diketone.

² KOEBNER and ROBINSON, *ibid.* 1938, 1994.

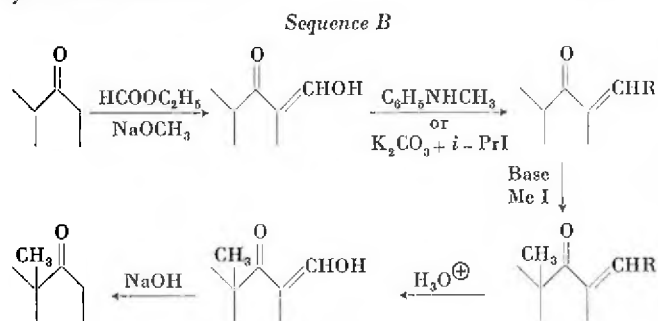
³ Cf. HALLER and CORNUBERT, Bull. Soc. Chim. [4], 41, 367 (1927).

⁴ JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1317 (1943).

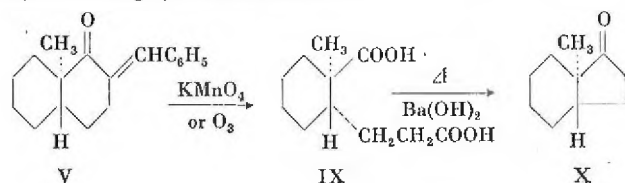


The above scheme has been applied to the methylation of *nor*-equisilenin methyl ether (I)⁶, the piperonylidene instead of the benzylidene protecting group being used. In the chlorination step the 4-position is also attacked so that the product is the 4-chloro derivative of II (rings C/D probably *cis*).

Other protecting groups that have been used successfully in the angular methylation scheme are the methylanilinomethylene (sequence B, R = N(CH₃)C₆H₅)^{5,6} and the isopropoxy methylene [sequence B, R = OCH(CH₃)₂]⁷. Both of these approaches avoid the halogenation step. Condensation of the cyclic ketone with ethyl formate gives the hydroxymethylene ketone which is treated either with methylaniline^{5,6} or with potassium carbonate and isopropyl iodide⁷. Methylation of the resulting product proceeds with more difficulty than in the benzylidene sequence, and requires a stronger base⁷. Acid hydrolysis regenerates the hydroxymethylene group which is cleaved with alkali to give exclusively the methylated ketone. Both methods give a mixture of VII and VIII in about 50% yield from 1-decalone.



Separation of the mixture can be effected by taking advantage of the fact that the *trans* forms the semicarbazone considerably more rapidly than the *cis* form⁴. The methylanilino methylene method⁶ gives predominantly the *cis*, while the isopropoxymethylene method⁷ favors the *trans* isomer. In the case of *nor*-equisilenin methyl ether (I) both methods give exclusively isoequisilenin methyl ether (II) having the unnatural configuration (C/D *cis*). When 1-hydrindanone is methylated by the methyl anilinomethylene method, only *cis*-8-methyl-1-hydrindanone is obtained⁵, and it therefore appears likely that it will not be possible to obtain 6/5 rings fused in the natural (*trans*) configuration by these direct methods. A more promising approach to this configuration is found in the degradation of the 6/6 *trans* ring system as follows⁸:



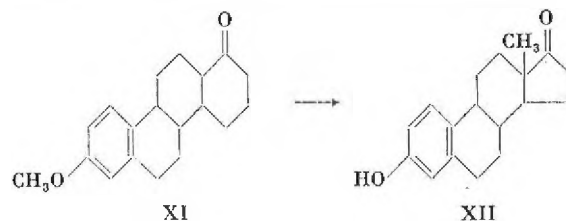
⁵ BIRCH, JAEGER and ROBINSON, J. Chem. Soc. 1945, 582.

⁶ BIRCH and ROBINSON, *ibid.* 1944, 501.

⁷ JOHNSON and POSVIC, J. Amer. Chem. Soc. 67, 504 (1945), 69, 1361 (1947).

⁸ JOHNSON, *ibid.* 66, 215 (1944).

The 2-benzylidene-*trans*-9-methyl-1-decalone (V) is oxidized to the dibasic acid IX which on cyclization gives *trans*-8-methyl-1-hydrindanone (X). This scheme has been applied to the readily accessible methoxyketododecahydrochrysenone XI to give estrone (XII) and there of its stereoisomers⁹.



⁹ JOHNSON, BANERJEE, SCHNEIDER and GUTSCHE, *ibid.* 72, 1426 (1950).

Autoreferat

Internationale Kautschuk-Latex-Tagung

Auf Einladung des Internationalen Kautschukbüros, Sektion Schweiz, fand am 4. April 1951 im Kongresshaus in Zürich eine internationale Kautschuk-Latex-Tagung statt. Die Internationale Kautschuk-Stiftung ging von der Initiative der Kautschukpflanzer in Indonesien, Malaya und Indochina aus, welche die gesamten Kosten durch eine Abgabe pro Tonne exportiertem Rohkautschuk aufbringen. Dachorganisation ist das «International Rubber Development Committee» in London. Diesem unterstehen vier gleichberechtigte Stiftungen: «The British Rubber Development Board» in London mit Zweigstellen in Kuala Lumpur (Malaya), Südafrika, Australien und Amerika. Das «Institut Français du Caoutchouc» in Paris mit Zweigstelle in Indochina. Das «Badan Penyelidikan Karet Indonesia» in Bogar (Java) und die «Rubber Stichting» in Delft, mit Zweigstellen in Brüssel, Stockholm und Zürich. Sowohl in den Produktionsländern als in den hauptsächlich gummiverbrauchenden Ländern bestehen Laboratorien und Versuchsanstalten mit dem Ziele, einerseits die Rohgummikultur zu verbessern und andererseits die Gummiverarbeitung zu fördern und neue Anwendungsgebiete für Naturkautschuk aufzufinden. Für die Kautschukverarbeiter ist der Dienst gratis. Die Stiftungen verfolgen keinen Erwerbzzweck und befassen sich mit Verkaufs- und Preisproblemen lediglich im Rahmen allgemeiner Marktbeobachtungen. Es geht um die Förderung der Kautschukverwendung als Ganzes.

Etwa 90 % der Kautschukweltproduktion fällt auf Ostasien und stammt von dem Baume *Hevea brasiliensis*, welcher 1830 durch die Engländer aus seiner südamerikanischen Heimat nach Indien verpflanzt worden ist. Andere Provenienzen und andere zur Gummigewinnung herangezogene Pflanzen haben höchstens lokale Bedeutung. Obwohl die Hauptmenge des geernteten Kautschuks in Gestalt von geräuchertem Rohgummi oder in Form von Kreppgummi in den Handel kommt, konzentriert sich die Forschung auf die Verwendung von Latex, da dieses erst vor etwa dreißig Jahren erschlossene Gebiet noch in voller Entwicklung begriffen ist. Es ist nicht beabsichtigt, die übliche trockene Verarbeitung des Kautschuks zu konkurrenzieren, denn die aus Latex gewonnenen Produkte haben zum Teil ganz andere Eigenschaften, sondern es geht um eine Ausweitung des Kautschukkonsums.

An der Tagung wurden folgende Vorträge gehalten:

Dr. E. LEEMANN (Zürich), Einführung.

Dr. I. R. HOUWINK (Delft), Die Vorteile der industriellen Latex-Verwendung. Die wirtschaftlichen Möglichkeiten zur Latex-Verwendung.

B. GODEFROY (Paris), La situation économique du marché du latex dans le monde. Les avantages de l'incorporation du latex dans les revêtements routiers.

Dr. G. M. KRAAY (Delft), *Die Konstitution des Latex. Latex-Typen auf dem Markt. Die Herstellung von Schaumgummi* (s. Autoreferat).

Ir. J. VAN HOUWENINGE (Delft), *Ebonit aus Latex, Herstellung und Eigenschaften*.

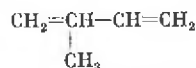
M. LEPETIT (Paris), *La fabrication d'objets moulés à partir du latex*.

M. GIGER (Paris), *Temperaturempfindlichkeit des Latex. Die Verstärkung von Latex. Füllstoffeinfluß*.

Außerdem wurden zwei Tonfilme gezeigt, von denen der eine Vorgänge auf der Kautschukplantage und die Vorgänge bei der Latex-Koagulation betraf. Der zweite Film zeigte den Transport von Latex vom Tankschiff im holländischen Seehafen bis zum schweizerischen Rheinschiff.

Wir begnügen uns damit, einige den Chemiker interessierende Absätze aus den Vorträgen der Herren KRAAY (s. Autoreferat), LEPETIT und GIGER wiederzugeben.

Der Latex ist eine Emulsion von Polymeren des Kohlenwasserstoffes Isopren



Diese bilden Kügelchen von 0,5–2 μ Durchmesser, welche in lebhafter BROWNScher Bewegung sind. An der Grenzschicht zwischen der Kautschuk- und der wäßrigen Phase sind Lecithin- und Eiweißkörper adsorbiert, welche die Kohlenwasserstoffkette, den Kautschuk und die polare Gruppe der wäßrigen Phase zukehren. Diese Zwischenschicht spielt eine große Rolle für die Stabilität des Latex. Außerdem sind in der wäßrigen Phase Zucker und Eiweißstoffe vorhanden, welche ebenfalls stabilisierend wirken. Andererseits hat es Mineralbestandteile, darunter Mg^{++} -Ionen, welche bei der sogenannten spontanen Koagulation eine Rolle spielen. Die Serumphase ist ein sehr günstiger Nährboden für Bakterien, die sich stets im geernteten Latex finden und chemische Reaktionen verursachen, welche die Eigenschaften des Latex ungünstig beeinflussen. Durch einen Zusatz von 1,5–2 % Ammoniak zur wäßrigen Phase können diese Veränderungen unterbunden werden.

Da der Latex im Rohzustande 60 % Wasser enthält, versuchte man ihn für den Transport zu konzentrieren. Eindampfen bereitet enorme Schwierigkeiten wegen der Koagulation der im Serum enthaltenen Eiweißstoffe. Trotzdem gelang es, durch starke Stabilisierung mit Soda und Seife ein Produkt von hoher Viskosität und geringem Wassergehalt zu erlangen. Nach einem anderen Verfahren, welches eine geschlossene Apparatur verwendet, wird Revertex T mit 60 % Trockensubstanz erhalten. Eine zweite Möglichkeit ist das Aufrahmen. Hierfür werden dem Latex hochmolekulare Stoffe zugesetzt, welche eine reversible Agglomeration des Kautschuks zu größeren Teilchen verursachen. Der Mechanismus dieses Vorganges ist noch unaufgeklärt. Eine dritte Möglichkeit ist das Zentrifugieren, welches im Gegensatz zum Aufrahmen ein kontinuierliches Arbeiten ermöglicht. Beide Verfahren liefern einen Latex, welcher weniger Serumbestandteile enthält als der eingedampfte.

Während des Krieges gelang es, eingelagerte Latex-Vorräte jahrelang gebrauchsfähig zu erhalten. Es kam darauf an, den Ammoniakverlust zu ersetzen, durch periodisches Rühren die Rahmbildung hintenan zu halten und das Einfrieren zu verhindern. Dabei haben sich unterirdische Zisternen am besten bewährt. Die verwendeten Behälter können aus Eisen sein oder aus Beton; in beiden Fällen sind sie durch eine Paraffinschicht zu schützen.

Von Natur hat der Latex ein pH von etwa 7, wobei die Kautschukteilchen negativ aufgeladen sind. Durch den Ammoniakzusatz wird der pH-Wert erhöht. Säuert man an, so koaguliert der Latex normalerweise. Säuert man aber besonders stabilisierten Latex schnell an, so bleibt der Kautschuk in

Suspension, ist aber jetzt positiv aufgeladen. Es hat also sowohl im alkalischen als auch im sauren Bereich eine Region, innerhalb welcher die Suspension beständig ist. Dazwischen liegt ein kritischer Bereich, wo Ausfällung erfolgt. Verwendet man als Stabilisierungsmittel eine kationaktive Seife, so gelingt es, sogar eine alkalisch reagierende Suspension zu erhalten, in welcher die Kautschukteilchen positiv geladen sind. Hierdurch erlangen die Gummiteilchen die Fähigkeit, sich an negativ geladene Oberflächen, z. B. an Textilfasern, anzulagern, im Gegensatz zu den negativ geladenen Teilchen des normalen Latex. Auf die sich hieraus im Textilgebiet ergebenden Möglichkeiten wurde jedoch nicht näher eingegangen.

Im Gegensatz zur üblichen «trockenen» Kautschukverarbeitung, welche schwere Maschinen und kostspielige Formen braucht, kommt die Latex-Verarbeitung mit einfachen Vorrichtungen und mit leicht herzustellenden Gips- und Blechformen aus. Je nach dem Fall sind es Tauchformen, von welchen die fertigen Stücke, z. B. Gummihandschuhe, abgezogen werden, oder Hohlformen zum Ausgießen. Die Koagulation erfolgt entweder durch Eintrocknen, durch Wasserentzug durch die poröse Gipsform, durch Zusatz eines Koagulators, oder schließlich durch Erwärmen. Für letzteres Verfahren ist der Handels-Latex zu stabil. Ein ziemlich beträchtlicher Zusatz eines Ammoniumsalzes macht ihn wärmeempfindlich. Dieses Ammoniumsalz muß aber aus dem Formstück wieder herausgewaschen werden, bevor man es trocknen und vulkanisieren kann.

Dieses wird durch ein elegantes Verfahren des «Institut Français du Caoutchouc» (Paris) vermieden. Die im Latex enthaltenen stabilisierend wirkenden Proteine usw. werden durch eine mehrtägige Behandlung mit einem Pancreas-Präparat abgebaut. Sodann werden die notwendigen Zusätze beigefügt. Die in Gips- oder Blechformen gegossene Masse wird sodann je nach der gewünschten Wandstärke mehr oder weniger lange auf 70–80°C erwärmt. Dann wird die überschüssige Masse zur weiteren Verwendung ausgegossen, das gallertartige Formstück wird aus der Form genommen, getrocknet und anschließend vulkanisiert. Die naß hergestellten Formstücke schwinden beim Trocknen um etwa 13 %, die Formen müssen also entsprechend größer vorgesehen werden. Immerhin ist die Maßgenauigkeit weniger gut als bei trocken hergestellten Formstücken.

Bei trocken hergestellten Kautschukwaren erreicht man durch Verwendung von Gasruß als Füll- und Färbemittel eine beachtliche Festigkeitssteigerung. Bei Latex-Artikeln ist dies nicht der Fall. Dagegen läßt sich hier durch Kombination des Latex mit einer kleinen Menge Resorcin-Formaldehydharz eine Verbesserung erzielen.

Füllstoffe, Weichmacher, Vulkanisationsmittel usw. werden in der Latex- wie in der trockenen Kautschukindustrie verwendet. Zur Preisfrage ist zu bemerken, daß Latex teurer ist als Rohgummi. Dafür ist die Verarbeitung einfacher und erfordert keinen so beträchtlichen Kapitalaufwand. Wie sich das im Einzelfalle auswirkt, ist verschieden je nach der Größe der mehr oder weniger komplizierten Form der herzustellenden Gegenstände und vor allem je nach der Größe der Fabrikationspartie. So zeigte eine graphisch dargestellte Preiskalkulation, daß bei der Massenherstellung eines kleinen elektrotechnischen Installationsartikels die Herstellung aus Latex-Bakelit bei einer Auflage von bis zu 10000 Stück billiger zu stehen kam als das Pressen aus dem viel billigeren Bakelit. Erst bei mehr als 10000 Stück machte sich die Herstellung der teuren Bakelitpreßform bezahlt. E. HERZOG

Dr. G. M. KRAAY, *Die Zusammensetzung und die Reaktionen des Latex*

1. *Die Zusammenstellung.* Der im Latex enthaltene Kautschukkohlenwasserstoff besteht aus sehr kleinen Teilchen von der Größenordnung eines Mikrons, welche in einem wässrigen

Serum von nahezu neutraler Reaktion dispergiert sind. Das stabilisierende System besteht ursprünglich aus Eiweiß und ein wenig Lecithin. Das Serum enthält Protein, freie Magnesium- und Phosphationen und höhere Fettsäuren in gebundener Form. Das Serum ist ein günstiges Milieu für die Entwicklung von Bakterien.

2. *Die Konservierung.* Die Konservierung zwecks Lagerung des Latex geschieht mit Ammoniak, 1 N zur Wasserphase, pH 10–11. Auf diese Weise wird die Entwicklung der Bakterien und die Wirkung der Enzyme gehemmt. Außerdem werden die Magnesiumionen als Ammon-Magnesiumphosphat niedergeschlagen und das elektrokinetische Potential erhöht.

3. *Die Konzentrierung.* Im Anfang wurde nur 38–40prozentiger Plantagen-Latex verschifft. Um eine Ersparung von Verpackung und Transportkosten zu erlangen, hat man zwei Grundmethoden zur Konzentration angewendet.

a) Man entfernt einen Teil des Wassers durch Eindampfen. Auf diese Weise bekommt man entweder Revertex Standard (auf spezielle Weise stabilisiert, nur 25% Wasser enthaltend), ein Produkt, das mehr einer Paste ähnelt, oder Revertex T von 60% Kautschukgehalt und konserviert mit Ammoniak. Infolge der Konzentration enthalten diese Latices noch alle Serumbestandteile. Diese Latex-Typen geben sehr hygroskopische Filme.

b) Man profitiert technisch vom Unterschied zwischen dem spezifischen Gewicht der Kautschukteilchen und des Serums und erhält durch Rahmbildung mit Rahmmitteln ein 60- bis 68prozentiges Latex-Konzentrat, das nahezu alle ursprünglichen Kautschukteilchen enthält. Eine Zentrifuge kann auch gebraucht werden, um ein Kautschukkonzentrat von 60% zu erzielen.

Wegen des Entfernens eines Teils des Serums enthalten Filme aus diesen Latices weniger Nichtkautschukbestandteile und sind deswegen weniger hygroskopisch als Filme aus durch Eindampfung konzentrierten Latices.

4. *Alterung.* Abhängig von der Ammoniakkonzentration, Zeitdauer und Temperatur der Lagerung, erleiden die Proteine und Fettsubstanzen des Latex in ammoniakalem Milieu eine Hydrolyse, wodurch aus den Proteinen Aminosäuren entstehen und die gebundenen höheren Fettsäuren aus ihren Verbindungen freigegeben werden.

Ein Maß für diese Abbauvorgänge findet man in der sogenannten KOH-Zahl des Latex. Die Kautschukteilchen, welche ursprünglich in der Hauptsache durch Eiweiß stabilisiert sind, müssen nach einiger Zeit, infolge dieses Abbaues, durch Eiweiß und Seifen geschützt werden.

5. *Die Koagulation.* Frischer Latex, welcher in der Hauptsache durch Proteine stabilisiert ist, koaguliert durch Säuren in der Nähe vom iso-elektrischen Punkt (pH = 4,8) der stabilisierenden Proteine. Infolge des amphoteren Charakters der Proteine ist es möglich, unter bestimmten Bedingungen die Teilchen, welche ursprünglich eine negative Ladung besaßen, zu einem positiven Latex umzuladen.

Für die Industrie in Europa sind diese Gelierungsverfahren wichtig, da die Gelierung im alkalischen Milieu stattfindet. Eines dieser Verfahren verwendet Natriumsilicofluorid, welches bei Raumtemperatur nach einiger Zeit Koagulation verursacht.

Andere Verfahren verwenden hitzeempfindlich gemachten Latex durch Zusatz eines Zinkammoniakkomplexes, welcher nach Erhitzen Zinkionen abspaltet. Diese Ionen reagieren mit den auf die Kautschukteilchen adsorbierten Seifen, unter Bildung einer unlöslichen Zinkseife, worauf Gelierung eintritt.

Die sogenannte Zinkoxydempfindlichkeit des Latex ist eine Folge der entstandenen wasserlöslichen Säuren, welche bei Anwesenheit von Ammoniak mit dem Zusatz von Zinkoxyd einen Zinkammoniakkomplex bilden, welcher ein wenig Zinkionen abspaltet, die auf die adsorbierten Seifen reagieren. Da die Umstände für die Gelierung nicht immer günstig sind, äußert sich die Instabilität des Latex durch ein langsames Dickerwerden.

Das Latex-Schaumgummiverfahren

Herstellung von Schaumgummi durch Kaltgelierung mittels Na_2SiF_6 .

1. *Vorherige Behandlung (Reifung).* Bei Verwendung des Silicofluoridverfahrens ist es wichtig, den Latex einer Vorbehandlung zu unterwerfen. Hierdurch kann die Schrumpfung besser kontrolliert werden. Diese Behandlung besteht aus einer Reifung des Latex vor der Anwendung während 18 Stunden bei 28°C im offenen Gefäß, d. h. man muß ihm nach Beimischung des Schwefels und je nach dem Fall der Beschleuniger-Dispersion lagern, und zwar unter gleichzeitigem Rühren, um den Ammoniakgehalt von 0,65% auf 0,1% herabzusetzen.

2. *Vulkanisation.* Der Schaumgummigegegenstand muß u. a. der folgenden amerikanischen Prüfungsvorschrift entsprechen: Eine Probe wird auf 50% der ursprünglichen Stärke bei 70°C und während 22 Stunden komprimiert und darf nach Entlastung keine größere bleibende Formveränderung zeigen als 20% der angewandten Kompromierung. Eigene Erfahrung zeigte, daß beim Gebrauch von Ultrabeschleunigern dieser Anforderung nicht entsprochen werden kann. Benützt man Mercaptobenzothiazol-Zink unter Zusatz einer sehr kleinen Menge eines Ultrabeschleunigers, so erhält man Schaumgummigegegenstände mit den erwünschten Eigenschaften.

3. *Alterung.* Schaumgummi erfordert Schutz gegen Lichtalterung. Die üblichen Antioxydanten geben eine zu starke Verfärbung. Hydrochinonderivate verleihen einen guten Lichtschutz. In der Praxis wird man eine Lösung suchen durch Anwendung einer Kombination von Hydrochinonderivaten und üblichen Antioxydanten. Bei letzteren muß man jedoch vorsichtig vorgehen, um die Verfärbung im Licht auf ein Minimum zu beschränken.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 25. April 1951

C. A. COULSON (London), *What is a Chemical Bond?*

During the last hundred years many different interpretations have been given of the nature of the chemical bond. Since the discovery of the electron we have recognised that a bond is electronic in origin. This was admitted in the theories of LANGMUIR, KOSSEL and others, who treated the electrons as if they were point charges which could occupy definite positions at the vertices of an atomic tetrahedron or atomic cube. In this way the saturation of the valence of an atom was represented by the completing of the octet around it.

These models were inadequate because electrons cannot be confined in this way to definite point locations. An improvement was found in G. N. LEWIS's 1916 theory, in which he supposed that a normal single bond involved two electrons, moving in certain orbits. BOHR's theory of the atom showed that definite quantised orbits would be expected to exist, but it was not able to calculate them except for the hydrogen atom. It was necessary to wait until 1926, when SCHRÖDINGER introduced wave mechanics, before a satisfactory answer could be given to the question: what is a chemical bond?

In this theory we recognise that, on account of HEISENBERG's Uncertainty Principle (*Ungenauigkeitsrelation*) it is not possible to follow the motion of an electron. We are therefore compelled to abandon the picture of an orbit, similar to the orbit of a planet round the sun. We replace it by a "pattern", which is found by solving the appropriate wave equation. Each electron is assigned to a pattern, which we often call an 'orbital'. The PAULI Exclusion Principle tells us that not more than two electrons can occupy the same orbital, and even then they must have opposed, or antiparallel, spins. This shows the real significance of G. N. LEWIS's theory of electron-pairs.

For most purposes an electron pattern can be represented as a charge-cloud. In the case of an isolated atom, these charge-clouds possess definite symmetries. Some are spherically sym-

metrical (*s*-orbitals) and others merely have symmetry around a particular axis (*p*-orbitals), etc. We describe an atom by saying: what are the allowed orbitals, and their energy? How many electrons are there in each orbital?

An almost identical description can be given for molecules. There are certain allowed orbitals, which will hold two electrons. For simple molecules fairly accurate calculations can be made. They show that we may regard the molecular patterns as closely localised in the region of one bond. Thus a normal single bond may be described as due to two electrons, with opposed spins, in a molecular orbital: the general character of this orbital is almost independent of the rest of the molecule. This explains why bonds such as O—H, C—H, . . . have characteristic bond properties, such as length, energy, vibration frequency, etc.

It appears that a molecular orbital for a single bond gives a distribution of charge which is axially symmetrical, and with a high density between the nuclei. In certain simple cases, quite detailed calculations of this density can be made.

It also appears that the molecular orbital is very similar to the sum of two atomic orbitals on the separate atoms. This shows that we can regard the formation of the bond as being due to the "pairing" of electrons of the two atoms. Application of the PAULI principle shows that the valence number of an atom is normally equal to the number of unpaired electrons in it.

But we have still to decide which orbits on two atoms A and B are used to form the bond A—B. Here we use the Principle of Maximum Overlapping, which says that we must use orbitals

which overlap each other as much as possible. This principle lies at the very centre of the theory of stereochemistry. It predicts characteristic valence angles for O and N and other atoms, in general agreement with experiment.

Carbon introduces a new feature. In order to get four equivalent bonds in CH₄ it is necessary to suppose that the original atomic orbitals *s*, *p*, . . . are mixed, or "hybridised". Hybridisation allows us (1) to have four bonds at the correct tetrahedral angle, (2) to increase the overlapping of the orbitals and so increase the strength of the bonds, (3) to reduce the electrostatic repulsions between non-paired electrons. It occurs in many other cases. Thus different degrees of mixing of *s* and *p* orbitals are required for different CH bonds, as in CH₄, C₂H₄, C₂H₂. Variations of the C—H length are thus explained, since the atomic radius of the atom depends on the type of hybridisation. Even in water H₂O there is a slight mixing, so that the O—H bonds are not pure *p*-bonds, as is sometimes assumed. This may be shown to be in excellent agreement with the HOH angle of 105°.

Finally, in cases where the shape of the molecule does not permit the maximum overlapping (e.g. cyclopropane C₃H₆), the bonds are no longer axially symmetrical, but they are best. This is part of the way in which BAEYER'S theory of strain is translated into wave-mechanical terms.

All this means that, although we cannot describe a chemical bond with mathematical exactness, we do have a good understanding, at the deepest possible level, of the answer to our question: What is a chemical bond? Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

High Polymers. Vol. IV: Natural and Synthetic High Polymers. 2. Auflage. Von K.H. MEYER. 891 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1950. Gebunden \$ 15.00.

Während die übrigen der zehn in schöner, einheitlicher Ausstattung bis heute erschienenen Bände der Reihe «High Polymers» sich mit speziellen Fragen befassen, stellt der vorliegende vierte Band eine allgemeine Einführung in das große Gebiet der großen Moleküle dar. Sowohl anorganische als auch organische, künstliche und natürliche Hochpolymere werden in kritischer Weise besprochen. Nach einer kurzen Einleitung werden zuerst die physikalischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen an Hochpolymeren behandelt. Dann folgen die anorganischen Produkte, unter denen man die Organosilicone eingereiht findet, während sie von der «Union internationale de la Chimie» den organischen zugeteilt wurden. Unter den hochpolymeren Kohlenwasserstoffen werden die Polymerisationsmethoden besprochen. Hier wäre es vielleicht wünschenswert gewesen, daß auch etwas näher auf die von anderer Seite als sehr bedeutender Fortschritt gewertete Kaltpolymerisation eingegangen worden wäre. Dieses Verfahren wird nur beim synthetischen Kautschuk ganz kurz erwähnt, ohne daß es aber im Inhaltsverzeichnis auffindbar wäre. Wenig Raum ist auch der Redoxpolymerisation gewidmet und auf neuere deutsche Arbeiten auf diesem Gebiet wurde nicht eingetreten.

Im Inhaltsverzeichnis sucht man auch vergebens nach Polyvinylacetalen, trotzdem sie Seite 172 besprochen sind. Bei den Allylestern sind die der Phosphonsäure noch nicht erwähnt. Im Abschnitt über polymere Äther, Ester, Sulfide usw. fällt auf, daß bei den Phenolharzen nur Holzmehl als Füllmaterial erwähnt wird, während nach dem in der gleichen Sammlung erschienenen Spezialband über die Phenoplaste (s. *Chimia* 3, 177, 1949) dieses Füllmaterial weitgehend durch langfaserige Produkte, wie Baumwollflocken und mazerierte Leinwand, ersetzt worden sein soll. Ziemlich eingehend werden die Cel-

lulose und ihre Begleitstoffe besprochen; auf die Papierfabrikation wird aber nicht eingegangen. An weitere pflanzliche und auch tierische Polysaccharide schließen sich die Proteine an. Vielleicht wäre hier ein kurzes Eingehen auf das Naturleder als technisch wichtiger hochpolymerer Stoff erwünscht gewesen. Im allgemeinen werden aber die wichtigsten technischen Verwendungen der Hochpolymeren kurz angegeben. Die Handelsnamen der Kunststoffe sind dagegen in diesem vorwiegend wissenschaftlich eingestellten Buche nur teilweise zu finden. Den Abschluß dieses Bandes bilden die Besprechungen des Verhaltens der Hochpolymeren in Lösungen, der Elastizität und Plastizität der Hochpolymeren, der Filme, Folien und Membranen sowie des molekularen Feinbaus tierischer und pflanzlicher Gewebe. Chemikern, Technologen und Biologen darf diese umfassende Darstellung des Gebietes der Hochpolymeren sehr zur Anschaffung empfohlen werden.

CH. SCHWEIZER

Nitrocellulose, Herstellung und Eigenschaften. Von KARL FABEL. 211 Seiten. Band 2 aus «Chemische Technologie der Kunststoffe», herausgegeben von Dr. F. KAINER. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1950. Geheftet DM 16.—, gebunden DM 18.60.

Das Buch stellt, laut Vorwort, eine Zusammenfassung der zahlreichen Veröffentlichungen dar, die FABEL auf Grund eigener experimenteller Untersuchungen während des Krieges in der Zeitschrift «Nitrocellulose» (Verlag Wilhelm Pansegrau, Berlin) brachte und welches Material er nun mit dem aus der Literatur und den Patentschriften kritisch zu einem Ganzen verarbeitet hat. Der Versuch ist gut gelungen, allerdings mit der Einschränkung, daß — gemäß der Absicht des Verfassers — der Inhalt sich auf den Kunststoff Nitrocellulose (Verwendung zu Lacken, Kunstleder, Filmen und plastischen Massen) und nicht auf den Sprengstoff als Bestandteil von Dynamiten und rauchlosen Pulvern bezieht. Innerhalb dieser Abgrenzung aber wird das Thema mit einer Vielseitigkeit dargestellt, daß auch

der Sprengstoffachmann Gewinn zieht, so aus den Abschnitten über Stabilität, langsame und brisante Zersetzung, Explosionswärme, Detonationsgleichungen nebst zahlreichen Tabellen. Wäre es bei einer Neuauflage nicht möglich, den extremen Polymerisationsgraden für hochviskose Gelatinier-Colloidium-Wolle (3000) und für niedrigviskose Lack- und Film-Wolle (175) die entsprechenden Nitriervorschriften beizufügen? Nicht zuletzt würde ein statistischer Anhang über die Nitrocelluloseproduktion sehr begrüßt werden.

A. STETTbacher

Colloidal Dispersions. Von E. K. FISCHER. 287 Seiten. Verlag Wiley, New York 1950. Gebunden \$ 7.50.

Diese schön ausgestattete Monographie stellt einen wertvollen Führer durch Theorie und Praxis der Dispersionstechnik dar. Die auf eine kurze Einleitung folgenden Kapitel 2 bis 5 sind der Laboratoriumstechnik zum Studium der Teilchengröße, der Benetzbarkeit, dem Zustand disperser Teilchen und ihrer rheologischen Eigenschaften gewidmet. Die restlichen Kapitel 6 bis 12 befassen sich mit der Betriebstechnik der oberflächenaktiven Agenzien und des Zerreibens, Mischens und Handhabens aller Arten von Mühlen. Wichtig dürften unter anderem diese Ausführungen namentlich für die Industrie der Anstrichfarben, Druckfarben, Textilfarben, keramischen Produkte und des Kautschuks (Dispersion von Ruß in Kautschuk) sein.

CH. SCHWEIZER

Organische Kolloidchemie. Von H. STAUDINGER. 308 Seiten. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1950. Gebunden DM 16.20.

Der knappe Raum von nur 296 Textseiten umfaßt 796 Zitate. Eingehend werden die Entwicklung des Gebietes und die Methoden geschildert, durch welche sich ergeben hat, daß die Teilchen in den Lösungen einer bestimmten Gruppe von Kolloiden Makromoleküle sind. Diese Molekülkolloide können nicht als ein zufälliger Dispersitätsgrad dieser Stoffe aufgefaßt werden, sondern sie selber und ihre kolloiden Phänomene sind nach den Methoden der organischen Chemie zu erforschen. Der vielbeschäftigte Chemiker wird die in diesem Bändchen gegebene knappe Darstellung der Entwicklung der Kolloidlehre von TH. GRAHAM bis auf den heutigen Tag besonders zu schätzen wissen.

CH. SCHWEIZER

Fats and Oils: Soybeans and Soybean Products. Band I. Herausgegeben von K. S. MARKLEY. 540 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1950. Gebunden \$ 11.00.

Die vor kaum einem Vierteljahrhundert noch fast bedeutungslose Sojabohne nimmt heute auf der westlichen Hemisphäre den ersten Platz unter den Ölsaaten ein. Ihre Verarbeitung und Verwertung hat sich zu einer solch ausgedehnten Industrie entwickelt, daß ein Einzelnr kaum mehr den vollständigen Überblick darüber besitzen kann. Es haben sich deshalb sechszwanzig Spezialisten zusammengetan, um die auf zwei Bände vorgesehene Monographie zu schreiben, von denen nun der erste Band erschienen ist. In diesem werden Produktion, Struktur und Zusammensetzung, sowie die Verarbeitung behandelt. Diese greift dann noch auf den zweiten Band über, welcher durch Beiträge über die Verwendung der Sojabohnenprodukte abgeschlossen werden wird. Die Ausstattung ist, wie beim Interscience-Publishers-Verlag nicht anders zu erwarten ist, sehr sorgfältig.

CH. SCHWEIZER

Apples and Apple Products. Von R. M. SMOCK und A. M. NEUBERT. 486 Seiten. Band II der Sammlung «Economic Crops», herausgegeben von Z. I. KERTESZ. Interscience Publishers, Inc., New York 1950. Gebunden \$ 7.80.

Das vorliegende amerikanische Werk: «Äpfel und Apfelprodukte» als «Monographie über die Chemie, Physiologie und Technologie von Früchten und Nahrungsmitteln» behandelt das Thema – im Gegensatz zu unsern beschreibenden, populären Darstellungen wie etwa «Die Apfelsorten der Schweiz»

von H. KESSLER – vom wissenschaftlichen und industriellen Standpunkte nach allen Richtungen.

Im ersten Hauptteil wird der Leser mit den Apfelvarietäten, ihren Eigenschaften, Anfälligkeiten und Verwendungszwecken, sodann mit der Anatomie von der Blüte bis zur reifen Frucht bekannt gemacht, um in den folgenden Kapiteln über die chemische Zusammensetzung (Wasser, Kohlenhydrate, Zucker, Säuren, Stickstoffverbindungen, Mineralbestandteile, Wachse, Adstringenzen, Farbstoffe, Enzyme, Vitamine) und weiterhin über die chemischen und physiologischen Veränderungen beim Lagern (Abgabe flüchtiger organischer Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ester durch die Respiration) aufgeklärt zu werden. Im zweiten, praktischen Teil kommt die Reinigung, Sortierung und Lagerbehandlung mit den neuzeitlichen Mitteln der Technik, sodann die Konservierung durch Trocknung, Sterilisierung (Einmahlung) und schließlich die Herstellung unvergorenen Apfelsafts, von Most, Essig, Pektin, Gelee und andern Verwertungsprodukten zur Sprache. Den Schluß bilden ausführliche Statistiken über die Apfelproduktion in den Vereinigten Staaten und der übrigen Welt.

Der sorgfältig disponierte Inhalt vermittelt mit seinen 87 Abbildungen und Zeichnungen auch einen Blick in die industriellen Geheimnisse der Apfelverwertung.

A. STETTbacher

Einführung in die organische Chemie. Von OTTO DIELS, Professor der Chemie an der Universität Kiel. Vierzehnte, veränderte Auflage. Mit 33 Abbildungen im Text. 325 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1950. Gebunden DM 18.-.

Le petit traité que voici répond certainement à un besoin, puisque nous en voyons paraître aujourd'hui la quatorzième édition. Cet ouvrage constitue en effet une très bonne introduction des débutants dans le domaine aujourd'hui si étendu de la chimie organique présentée sous une forme tout à fait moderne. Cet ouvrage constitue à peu près l'équivalent de l'excellent petit traité de HOLLEMAN dont tous les chimistes d'un certain âge auront gardé le souvenir. La présentation typographique et en particulier le papier se ressentent des difficultés matérielles régnant encore en Allemagne, mais la modeste relative du prix de cet ouvrage d'introduction le rend d'autant plus précieux pour le cercle de ses futurs lecteurs.

E. CHERBULIEZ

Organophosphorus Compounds. By GENNADY M. KOSOLAPOFF, Associate Professor, Alabama Polytechnic Institute. 376 pages. John Wiley & Sons, Inc., New York 1950. Bound \$ 7.50.

Cette monographie couvre un domaine assez étendu, puisque l'auteur y traite non seulement les dérivés organiques proprement dits du phosphore (avec liaison directe P-C), mais encore les esters et les amides des acides oxygénés du phosphore simples et condensés. La matière est divisée en un chapitre d'introduction suivi de onze chapitres consacrés chacun à un type donné de dérivés; dans chacun de ces chapitres, un résumé critique des méthodes de préparation des corps en question est suivi d'un exposé succinct des caractéristiques générales des composés envisagés; on trouve ensuite l'énumération des corps définis décrits dans cette série, avec indication de constantes physiques. Toutes les indications sont accompagnées de renvois bibliographiques établis avec un très grand soin et présentant un aspect très complet de tout ce qui a été publié dans ce domaine jusqu'en janvier 1949, avec des indications complémentaires consignées dans un appendice et concernant tous les travaux importants parus jusqu'en janvier 1950. Grâce à la disposition très logique et très rationnelle de la matière, une quantité énorme de renseignements aussi précis que précieux se trouve réunie en un volume de dimensions relativement modestes, appelé certainement à rendre de grands services aux spécialistes de ce domaine.

E. CHERBULIEZ

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom GMELIN-Institut, Hauptredaktor H. E. PIETSCH. Verlag Chemie, Weinheim.

Das internationale Standardwerk der anorganischen Chemie soll nach einem Prospekt des GMELIN-Instituts in rascher Folge zum Abschluß gebracht werden. Die Literatur wird bis 1. Januar 1950 berücksichtigt. Auch die bisher erschienenen Bände werden durch Ergänzungsbände bis zu diesem Literaturtermin fortgeführt. Man rechnet mit einer Zeitspanne von zehn bis zwölf Jahren bis zur Vollendung der achten Auflage. — 1950 neu erschienen sind:

Selen, System Nr. 10, Teil A, 2. Lieferung «Die elektrischen Eigenschaften (mit Selenphotowiderstand)», 122 Seiten. Literatur bis Mitte 1949 berücksichtigt.

Antimon, System Nr. 18, Teil A, 3. Lieferung «Bildung und Darstellung des Metalls», 49 Seiten. Literatur bis Mitte 1949 berücksichtigt.

Calcium, System Nr. 28, Teil A, 1. Lieferung «Geschichtliches», 68 Seiten. Literatur bis Ende 1949 berücksichtigt.

Gold, System Nr. 62, 1. Lieferung «Geschichtliches», 100 Seiten. Literatur bis Ende 1949 berücksichtigt.

Abkürzungsverzeichnis, enthaltend Verzeichnisse der Systemnummern, der Zeitschriften, der Patente, der Zeichen für Maßeinheiten und Formeln sowie für die Transkription der russischen Wörter. 27 Seiten. W. BUSER

Colorimetric Determination of Traces of Metals. Von E. B. SANDELL. 2. Auflage. 673 Seiten. Interscience Publishers, New York und London 1950. Gebunden \$ 9.—.

Die Erkenntnis der Bedeutung der Spurenelemente in Metallen gab der Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden besonderen Auftrieb. Daß für die hier in Frage kommenden mikroanalytischen Bestimmungen die Kolorimetrie besonders geeignet ist, wurde auch bei uns in der Schweiz frühzeitig erkannt (vgl. Schweiz. Chem.-Ztg. 26, Nr. 21/2, 1943). Die von E. B. SANDELL 1944 herausgegebene erste Auflage des Werkes «Colorimetric Determination of Traces of Metals» mit 487 Seiten stellt schon eine sehr gründliche Bearbeitung dieses Spezialgebietes dar. Es werden Bestimmungsmethoden von 47 Metallen mitgeteilt, nicht nur die Metalle als solche, sondern als Spurenelemente in Legierungen, Erzen, Schlacken usw. Die 1950 erschienene zweite Auflage ist um inzwischen erschienene neue Methoden erweitert worden, so daß die Seitenzahl auf 673 angestiegen ist.

Das Buch besteht aus einem allgemeinen und einem speziellen Teil. Im allgemeinen Teil behandelt Dr. SANDELL die verschiedenen Methoden, die zur Spurenanalyse herangezogen werden können, wie Kolorimetrie bzw. Spektralphotometrie, Spektrographie und Polarographie, sowie die Empfindlichkeit dieser Methoden. Ein weiteres Kapitel ist der Trennung und eventuellen Isolierung der Spurenelemente gewidmet. Dann wird speziell auf die Anwendung der Kolorimetrie und Spektralphotometrie eingegangen. Schließlich werden die kolorimetrischen Reagenzien besprochen. Der spezielle Teil, der sich mit den Arbeitsvorschriften für die zu bestimmenden Metalle befaßt, ist wie folgt gegliedert: Zuerst wird die Trennung der zu bestimmenden Elemente von den eventuellen schädlichen Begleitelementen behandelt. Dem Einfluß von Fremdionen auf die zu bestimmenden Metalle wird besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Schließlich werden Vorschriften gegeben zur Bestimmung gewisser Spurenelemente in Erzen, Gesteinen, Rohstoffen, Nahrungsmitteln usw. Tabellen und Eichkurven geben zeitweise einen Einblick in die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit einer Methode.

Die gründliche Behandlung der Materie und eine ausführliche Dokumentation machen das Buch zu einem wertvollen Ratgeber für den modernen analytischen Chemiker.

P. URECH

Chemical Thermodynamics. Von F. D. ROSSINI. 514 Seiten. J. Wiley & Sons, New York 1950. Gebunden \$ 6.00.

Es versteht sich von selber, daß ein Werk wie das vorliegende wesentlich auf den «Chemical Thermodynamics» von G. N. LEWIS und M. RANDALL fußen wird, die als wichtiger Meilenstein auf diesem Gebiet 1923 erschienen sind. Die Auswirkungen jener Neufassung der Thermodynamik zeichnen sich in dem neuen Werk deutlich ab, das bei nicht ganz demselben Umfang den Stil des Klassikers anstrebt, so wie ihn seinerzeit W. OSTWALD gekennzeichnet hat. Wie das Vorwort ausdrücklich hervorhebt, hat die geschichtliche Entwicklung der Begriffe keinen Einfluß mehr auf den Aufbau des Buches gehabt. Der Autor hat sich bemüht, den Stoff so anzuordnen, wie er sich angesichts der heute erreichten Entwicklung logisch am besten gliedert. Zahlenbeispiele sind im Text nur ausnahmsweise gegeben, was die Logik des Aufbaues noch klarer hervortreten läßt. Doch folgen fast jedem der 35 Kapitel eine Reihe von instruktiven Aufgaben (ohne Lösungen) und umfangreiche Hinweise auf weitere Literatur, die sich allerdings weitgehend auf amerikanische Autoren beziehen.

Andererseits ist in jeder Zeile spürbar, daß ROSSINI ein auf diesem Gebiet seit Jahrzehnten erfolgreich arbeitender Physikochemiker ist, dem wir außerordentlich viel an wertvollsten Meßdaten verdanken¹. Schon bei der Behandlung der Grundbegriffe, z. B. der Temperatur in Kap. 3, oder bei der Auseinandersetzung zwischen Kalorie und Joule als Energiemaßen, wird dies offenbar. Ebenso ist die außerordentlich saubere, auf jedes mögliche Mißverständnis im voraus Bedacht nehmende Darstellung der Theorie der Lösungen (Kap. 24–31, ohne Kap. 28) zweifellos wesentlich der praktischen messenden Tätigkeit des Autors auf diesem Gebiet zu verdanken.

Um die Reihenfolge im Aufbau zu kennzeichnen, kurz ein paar Kapitelüberschriften: Temperatur; Kalorie und Joule; Energie und erster Hauptsatz; Wärmehalt und spezifische Wärme; Die Energie, abhängig von Temperatur und Zustand; Entropie und zweiter Hauptsatz; Die Entropie, abhängig von Temperatur, Volumen, Druck und Zustand; Nützliche Energie, freie Energie; Merkmale des Gleichgewichts; Beziehungen zwischen den thermodynamischen Eigenschaften und Funktionen, Reaktionswärmen und -energien; Thermodynamische Funktionen durch statistische Berechnungen; Entropie und der dritte Hauptsatz; Gleichgewichtskonstante und ΔF . Fugacity; Standardzustände; Lösungen; Reale Lösungen; Aktivität und Aktivitätskoeffizient; EMK und freie Energie; Starke Elektrolyte.

Man kann schwer beurteilen, ob die geschilderten Vorzüge des Buches in vollem Umfange schon für den Lernenden spürbar sind. Trotz der meist andersartigen Behandlung des Stoffes in fast allen dafür empfohlenen Werken möchte der Referent annehmen: ja. Jedenfalls ermöglicht es die saubere klare Gliederung des Buches, schnell über jede Frage Auskunft zu erhalten, auf die man bei der Beschäftigung mit thermodynamischen Problemen stoßen kann. Zweifellos ist es auch wesentlich das Ziel des Autors, das praktische Arbeiten mit dem Rüstzeug der Thermodynamik zu fördern. Während von den Schlusskapiteln die «Besonderen Anwendungen der Thermodynamik» noch ein wenig im Theoretischen bleiben, sind die nachfolgenden «Thermodynamischen Berechnungen» (mit Einschluß der Literaturnachweise für die einschlägigen Daten fast 50 Seiten) den vielseitigen Anwendungen der Thermodynamik gewidmet. Praktische Beispiele behandeln die Berechnung von fehlenden thermodynamischen Werten, wie Verdampfungswärme, Gleich-

¹ Dem bekannten Werk *Thermochemistry of the Chemical Substances* (gemeinsam mit BICHOWSKY) und den *Selected Values of Properties of Hydrocarbons* (gemeinsam mit einer Reihe weiterer Mitarbeiter des Bureau of Standards) hat er übrigens jetzt, zusammen mit einigen weiteren Mitarbeitern, die *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* folgen lassen, die das erstgenannte Werk fortführen und ergänzen.

gewichten usw., die Isomerisation von Kohlenwasserstoffen, die Herstellung von Toluol, Isooctan, Olefinen und Diolefinen, die Prüfung der Reinheit von Substanzen aus Gefrierpunktmessungen, die Trennprozesse von der Art des Destillierens, Extrahierens, Kristallisierens, Adsorbierens usw.

Die Anhänge bringen die Werte wichtiger Konstanten, zahlreiche Tafeln für die Umrechnung von in thermodynamischen Rechnungen gebrauchten Größen und eine sorgfältig zusammengestellte Tafel der im Buch verwendeten Bezeichnungen. Zum Schluß eine Liste der Veröffentlichungen des Verfassers, zum Teil mit Mitarbeitern, die als letzte, Nr. 151, das vorliegende Buch nennt. Dieses als Lehrbuch sowohl wie als Handbuch für den auf dem Gebiet praktisch Arbeitenden angelegentlich zu empfehlen, ist dem Referenten eine angenehme Verpflichtung.

O. FUCHS

Allyl Chloride and other Allyl Halides. 136 Seiten. Shell Chemical Corporation, New York 1949.

Methyl Ethyl Ketone. 129 Seiten. Shell Chemical Corporation, New York 1950.

Methyl Isobutyl Ketone. 97 Seiten. Shell Chemical Corporation, New York 1948.

Diese drei schön ausgestatteten und in Leinwand gebundenen Monographien enthalten ein reichhaltiges Material über Eigenschaften und Verwendung der Allylhalogenide, von denen das Allylchlorid das erste, in großen technischen Mengen lieferbare ist, sowie der Acetonhomologen Methyl-Äthyl-Keton und Methyl-Isobutyl-Keton. Allylchlorid wird bereits im großen für die Herstellung verschiedener Derivate verwendet. Methyl-Äthyl-Keton kann in gewissen Fällen an Stelle des Acetons treten und wird hauptsächlich in der Anstrichtechnik verwendet. Methyl-Isobutyl-Keton kommt als Lösungsmittel namentlich dort in Betracht, wo ein noch höherer Siedepunkt erwünscht ist. Diese Veröffentlichungen sollen in erster Linie dazu dienen, der interessierten Industrie alle nötigen Unterlagen über die Verwendung dieser Produkte zur Verfügung zu stellen. Die Abgabe erfolgt an Interessenten kostenlos durch die Zentralkonzeption der Shell (Switzerland), Zürich 1.

CH. SCHWEIZER

Die biogenen Amine und ihre Bedeutung für die Physiologie und Pathologie des pflanzlichen und tierischen Stoffwechsels. Von M. GUGGENHEIM. 619 Seiten. Verlag S. Karger, Basel und New York 1951. Gebunden Fr. 75.—

Das bekannte Standardwerk über biogene Amine liegt nun in vierter, umgearbeiteter Auflage vor. In einem einführenden allgemeinen Teil werden Definition und Einteilung, Geschichte, Biogenese, biochemischer Abbau, physiologische Bedeutung, pharmakologisches Verhalten sowie Isolierung und Bestimmung dieser beim Ablauf der Lebensvorgänge von Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen entstehenden, niedermolekularen organischen Basen zusammenfassend behandelt. Als Grundlage für die Gestaltung des speziellen Teiles wurde folgende Einteilung nach chemischen Merkmalen vorgenommen: I. Alkylamine und quartäre Alkylammoniumbasen, II. Alkanolamine und quartäre Alkanolammoniumbasen, III. Betaine und ω -Aminosäuren, IV. Diaminocarbonsäuren und Polymethylendiamine, V. Arginin und die Guanidinbasen, VI. Histidin und die Imidazolbasen, VII. Phenylalkylamine und Oxyphenylalkylamine, VIII. Indolalkylamine und Oxyindolalkylamine, IX. Basen unbekannter Konstitution (Basen aus Gewebs- und Organextrakten, Harnbasen, Fäulnisbasen und kreislaufwirksame Stoffe). In den Vordergrund der Betrachtungen wurden die enzymatischen Vorgänge gestellt, welche in den biologischen Auf- und Abbau dieser Basen eingreifen. Der sorgfältigen Bearbeitung des Inhaltes durch den Verfasser entspricht die gepflegte äußere Aufmachung durch den Verlag.

CH. SCHWEIZER

Fats and Oils: Soybeans and Soybean Products. Band II. Herausgegeben von K. S. MARKLEY. Seiten 541–1145. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1951. Gebunden \$ 11.00.

Dem kürzlich besprochenen ersten Band ist nun bereits der abschließende zweite Band gefolgt, in welchem die Besprechung der Verarbeitungsmethoden für Sojabohnen beendet wird und dann die Verwendungsmöglichkeiten der Sojabohnenprodukte erörtert werden. Zur Sprache kommen Erzeugung und Verwendung von Lecithin, Behandlung der Sojabohnenseiße, Nährwert von Sojabohnen und deren Produkten, eßbare Sojabohnenprodukte, Sojabohnenölnebenprodukte, nicht eßbare Sojabohnenölprodukte, Sojabohnenölfutter für Vieh und Geflügel, Sojabohneneiweißfutter, Sojabohneneiweißindustrieprodukte und andere Sojabohnenerzeugnisse. Dieser Band enthält auch das Autoren- und das Sachverzeichnis für beide Bände.

CH. SCHWEIZER

Wasser und Abwasser

Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbildung im Wasserfach. Von L. W. HAASE. Zweite, neubearbeitete Auflage. 218 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden DM 15.80.

Bei der Feststellung, Verhütung und Beurteilung von Werkstoffschäden kommt es nicht allein auf die chemischen oder metallurgischen Kenntnisse an, sondern es sind auch Kenntnisse und Erfahrungen auf Grenzgebieten, z. B. der Bakteriologie, Mikrobiologie, Kolloidchemie, Elektrochemie und Geologie erforderlich, um Fehlschlüsse zu vermeiden. Die Fragen der Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbildung werden in dem hier vorliegenden Buche für den Praktiker so dargestellt, wie sie sich für ihn ergeben, wenn er vor die Lösung einer mit der Zerstörung von Werkstoffen zusammenhängenden Aufgabe gestellt wird. Die durch eine grundlegende Um- und Neubearbeitung der 1. Auflage entstandene 2. Auflage von «Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbildung im Wasserfach» ist also vor allem ein Buch der Praxis sowohl für Wasserchemiker, Tiefbauingenieure, Gesundheitstechniker und Wasserfachleute als auch für Unternehmen des Rohrleitungs-, Dampfkessel- und Apparatebaues, alle damit zusammenhängenden Werkstoffindustrien sowie Wasser- und Elektrizitätswerke. Das sehr klar geschriebene Werk behandelt Werkstoffangriffe durch Kaltwasser, Warmwasser und Böden.

Rost- und Steinschutz in Niederdruckanlagen. Von G. SEELMEYER. 288 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1950. Gebunden DM 19.80.

Die Korrosionserscheinungen und die Steinbildung in Niederdruckanlagen haben von jeher große Kosten und empfindliche Störungen verursacht. Das vorliegende Buch zeigt auf, wie notwendig es häufig ist, sofortige Maßnahmen zur Verhütung weiterer Schäden zu treffen. Es gibt eine Übersicht über die derzeitigen Schutzmöglichkeiten, auch für kleinere Anlagen, bei denen eine Wasseraufbereitung nicht in Frage kommt, und für überalterte Anlagen. Darüber hinaus will das Buch darauf hinwirken, daß Heizungsanlagen und Warmwasserversorgungen nicht nur wärmetechnisch und handwerksmäßig, sondern auch korrosionsschutztechnisch richtig gebaut werden. Der auf diesem Gebiete erfahrene Verfasser macht Vorschläge zur Verbesserung der künstlichen Schutzverfahren und führt daneben die wichtigsten Bedienungsvorschriften zur Verhütung von Korrosion und Steinbildung auf. Ein ausführliches Verzeichnis enthält auch die Literatur, die mit dem hier behandelten Spezialthema nicht unmittelbar in Zusammenhang steht. Das Buch ist mit 189 instruktiven Abbildungen ausgestattet.

Praxis der Abwasserreinigung. Von W. HUSMANN. 140 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950. Kartoniert DM 10.50.

Das vorliegende Buch ist auf Grund langjähriger Erfahrung im In- und Auslande (der Verfasser, Abteilungsvorsteher der Emscher Genossenschaft und des Lippe-Verbandes, war meh-

rere Jahre auch in der Schweiz tätig) für die Praxis in der Abwasserreinigung und die damit zusammenhängenden Fragen zusammengestellt worden, mit dem Ziel, die verschiedensten Betriebsschwierigkeiten, die in Kläranlagen auftreten können, zu besprechen und Mittel und Wege zur Überwindung dieser Schwierigkeiten aufzuzeigen. Das Buch soll auch Anregungen geben, Vorflutuntersuchungen richtig durchzuführen, Wassermessungen auszuführen, Betriebsaufzeichnungen nach einem einheitlichen Plan zu machen usw. Alle diese Fragen werden auf Grund reicher Erfahrung kurz in allgemeinverständlicher Form behandelt.

Wasser und Abwasser in der Textilindustrie. Von M. KEHREN. 206 Seiten. Herausgegeben von der Schweizerischen Vereinigung von Färbereifachleuten, Basel 1951. Gebunden Fr. 16.90.

Der bekannte Fachmann Dr. M. KEHREN, Leiter der chemisch-technischen Abteilung der Textilingenieurschule M. Gladbach-Rheydt und Dozent an der Technischen Hochschule Aachen, hat die umfangreiche Literatur über Wasser und Abwasser einer kritischen Sichtung unterzogen und die wichtigsten Tatsachen im vorliegenden Buch zusammengestellt. In sieben Kapiteln hat der Verfasser auch die neuesten Erkenntnisse auf den Gebieten der Wasser- und Abwasserreinigung kritisch beschrieben. Speziell dem Gebiet der Abwasserreinigung dürfte in Zukunft auch in der Textilindustrie vermehrte Beachtung geschenkt werden, wozu das vorliegende Werk wertvolle Hinweise enthält.

Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. Biologie des Trinkwassers, Badewassers, Frischwassers, Vorfluters und Abwassers. Band 1. Von H. LIEBMANN. 539 Seiten. Verlag von R. Oldenbourg, München 1951. Gebunden DM 54.—

Das Rüstzeug des Abwasserbiologen ist das revidierte Saprobien-system. Um das Einarbeiten in die Formenfülle der wichtigsten Leitorganismen zu erleichtern, sind dem Handbuch neben 436 Abbildungen und 13 Schwarz-Weiß-Tafeln auch 5 Bunttafeln beigelegt worden. Damit ist zum ersten Male eine bebilderte Revision des Saprobien-systems durchgeführt worden, die zugleich eingehend ökologisch begründet wurde. Sowohl der Abwasserfachmann als auch der Studierende hat somit die Möglichkeit, bei biologischen Wasseranalysen die wichtigsten Indikatoren rasch zu bestimmen. Bei der Revision des Saprobien-systems waren ausschließlich praktische Gesichtspunkte maßgebend, damit das System zukünftig nicht nur zur biologischen Beurteilung von freien Gewässern, sondern auch von biologischen Kläranlagen Anwendung finden kann.

Der vorliegende 1. Band umfaßt neben der Methodik der biologischen Wasseruntersuchung bakteriologische und chemische Untersuchungsverfahren sowie eine Revision und ausführliche Begründung des Saprobien-systems. Im 2. Band soll außer der biologischen Selbstreinigung die Biologie des Trinkwassers, Badewassers, Fischwassers, Vorfluters und Abwassers sowie die Toxikologie des Abwassers behandelt werden.

H. MOHLER

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.0... *Chromatographie in der Industrie.* T. I. WILLIAMS, *Discovery* 1950, 396-8; Ref. Chem. Abstr. 45, 2117 (1915). — Chromatographie stellt auch in der Industrie ein brauchbares Verfahren zum Trennen von Gemischen dar. So kann man beispielsweise in einer passenden Säule Ricinusöl von Ricinusölsäure trennen. Durch Pumpen von Hexan durch Gras lassen sich Chlorophyll, β -Carotin und Xanthophyll getrennt erhalten. Andere Anwendungen findet das chromatographische Verfahren bei der Gewinnung von Streptomycin und bei der Trennung von Isotopen. N. CORCORAN/C. S.

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.21... *Neues Schwefelraffinierungsverfahren.* Chem. Eng. News 29, 560 (1951). — Für die Gewinnung von Schwefel aus schwefelarmen Lagern soll das «Chemico-Verfahren» gute Resultate ergeben. Danach wird das Material sehr fein pulverisiert und dann in einem kontinuierlichen Autoklaven der Schwefel geschmolzen und von den übrigen Bestandteilen getrennt. Auf diese Weise sollen 90% und mehr des Schwefels gewonnen werden können. C. S.

663.63... *Gemischbettentsalzung.* A. C. REENTS und F. H. KAHLER, *Ind. Eng. Chem.* 43, 730-4 (1951). — Bisher wurde die Entfernung der Kationen und Anionen nach dem Ionenaustauschverfahren in zwei getrennten Gefäßen vorgenommen. Die Entsalzung in einem Gemisch von Anionen- und Kationenaustauschern wäre zwar möglich gewesen, doch ließen sich diese nachher zur Regenerierung nicht mehr trennen. Erst das Aufkommen eines stark basischen Anionenaustauschharzes mit niedrigem spezifischem Gewicht, das sich vom Kationenaustauscher auf hydraulischem Wege trennen läßt, machte die

Entsalzung in einem einzigen Gefäß möglich. Durch diese Kombination des Kationen- und Anionenaustausches in einer Säule (Gemischbett- oder Einbettentsalzung) konnten bessere Resultate erzielt werden als nach den bisherigen getrennten Behandlungsarten. Die Entsalzung ist praktisch vollkommen; sie soll der eines dreifach destillierten Wassers entsprechen. Auch die schwachen Säuren Kieselsäure und Kohlensäure sollen vollständig entfernt werden. C. S.

666.7... *Technische Herstellung von stabilisierter Zirkonerde.* Chem. Eng. News 29, 559-60 (1951). — Durch Schmelzen von Zirkonerde mit 5% Calciumoxyd und einer bestimmten Menge metallurgischen Koks während vierzig Stunden erhält man eine stabilisierte Zirkonerde, die beispielsweise aus 94,1% ZrO_2 , 4,96% CaO , 0,52% F_2O_3 , 0,22% TiO_2 und 0,20% SiO_2 zusammengesetzt sein kann und ein feuerfestes Material für außergewöhnlich hohe Temperaturen (bis zu 2537°C) darstellt. C. S.

771.5... *Aluphot, ein neuer photographischer Werkstoff.* M. SCHENK, *Aluminium Suisse* 1, 61-3 (1951). — Die bisher bekannten Verfahren, bei denen anodisch oxydiertes Al als Träger einer photographischen Schicht benützt wird, zeigten noch verschiedene Unzulänglichkeiten, die bei dem neuen Aluphot-Verfahren behoben sind. Das Aluphot-Verfahren ergibt dauerhafte, abrieb- und hitzebeständige Bilder. Im Anlieferungszustand sind die Aluphot-Platten ebenfalls beliebig lagerfähig. Zum Gebrauch werden die in die Oxydschicht eingelagerten Ag-Verbindungen durch Tränken in einer Lösung lichtempfindlich gemacht und können dann ähnlich wie photographische Kopierpapiere verwendet werden. Zum Schluß folgt noch eine Nachbehandlung zum Verdichten der Oxydschicht. Die Aluphot-Platten werden geliefert mit farbloser durchsichtiger Oxydschicht oder mit opaker weißlich-grauer Emaltschicht. Die farblosen Schichten können (vor dem Nachdichten) nach Belieben auf Messing- oder Goldton eingefärbt werden. Als Beispiele für die Anwendung werden aufgeführt: Landkartenbilder, Rechenschieberskalen, Wegweisertafeln, unzerstörbare Kopien von Dokumenten. A. KÖLLER

Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Über die Vorgänge bei der Sinterung von Metallpulvern.* W. DAVIHL, Schweiz. Arch. 17, 91-6 (1951). - Bei der Sinterung von Metallpulvern, wie sie in der Pulvermetallurgie vorgenommen wird, scheint sich zwischen zwei metallischen Oberflächen unter bestimmten Bedingungen eine Zwischenschicht auszubilden, die höhere Festigkeit aufweist als die zu verschweißenden Metalle selbst. Die Ausbildung dieser Schicht wird durch bestimmte fremde Substanzen begünstigt und beschleunigt. Ihre Auswirkung ist um so größer, je feiner die Pulverkörnung ist. C.S.

669.28... *Molybdän.* D. C. MINTON jr., Chem. Eng. News 29, 33 (1951). - Großes Interesse, wenn auch in geringerem Maße als für Titan, wird in den USA dem Molybdän entgegengebracht, da es dort in reichlichen Mengen vorkommt und einen sehr hohen Schmelzpunkt hat. Es ergibt ein Material, das gegen hohe Temperaturen beständiger ist als die besten bisher bekannten Legierungen. Seine Verwendung bei hohen Temperaturen wurde allerdings bisher durch die unter diesen Bedingungen auftretenden Oxydationsvorgänge beeinträchtigt. Dieser Nachteil soll aber durch Anwendung von Schutzanstrichen oder anderen Überzügen behoben werden können. C.S.

669.71... *Das Alodine-Verfahren, galvanischer Aluminiumschutz.* C. HESS, Rev. Aluminium 28, 44-50 (1951). - Eine Oberflächenbehandlung von Al oder Al-Legierungen nach dem Alodine-Verfahren verbessert das Haftvermögen von Farbüberzügen. Das Material wird in ein schwach saures Bad getaucht, das in erster Linie Phosphat-, Fluorid- und Chromationen in geeignetem Verhältnis enthält; die Behandlung erfolgt ohne Stromzufuhr. Die dabei sich bildende Oberflächenschicht besteht wahrscheinlich aus einer komplexen Verbindung von Aluminiumoxyd und Al-Salzen der vorerwähnten Säuren. Versuche haben gezeigt, daß die nach dem Alodine-Verfahren erzeugte Oberflächenschicht einen guten Korrosionsschutz ergibt, mit oder ohne zusätzlich aufgebrauchte Farb- oder Lacküberzüge. J. EULER

667.62... *Aluminium als Pigment.* G. ZEIDLER und W. HEYNE, Dtsch. Chem.-Ztg. 1950, 11-3; nach Werkstoffe und Korrosion 2, 117 (1951). - Zur Herstellung von Al-Pulver werden Al-Abfälle zu Stäben gegossen, die zu Folien ausgewalzt und schließlich durch Hämmern (paketweise, dazwischen Beizen mit Schwefelsäure) ausgeschlagen und poliert werden. Die Schwimmfähigkeit der Al-Bronze ist vom Polierfett abhängig. Zur Lackfabrikation eignen sich vorzugsweise neutrale Kunstharzbindemittel. Die Pigmente werden nach Korngröße und Politur unterteilt. Mit steigender Kornfeinheit nimmt die Deckfähigkeit zu und der Glanz geht zurück. Zur Erzielung besonderer Ziereffekte können mit Teerfarben gefärbte Bronzen verwendet werden. Al-Farben haben sich als Grundierung für Holz bewährt, die Schwimmfähigkeit wird im Bitumenanstrich ausgenützt. In Ofenlack wird durch Al die Vergilbung des Bindemittels verdeckt. A. KOLLER

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

677.1/2... *Ramie, die Antwort auf die synthetischen Rohstoffe.* W. G. WALDO, Textielwezen 6 [10], 27 (1950); nach Textil-Rdsch. 6, 192/3 (1951). - Die Bewertung der Ramie, der aus dem Stengel der chinesischen und indischen Nessel gewonnenen, schönsten und am höchsten polymerisierten Cellulosefaser, lautete bisher recht verschieden. Neuerdings sind aber die Aussichten für weitgehende Verwendung dieser Faser, entweder allein oder mit Baumwolle, größer geworden. Da Ramie z. B. Baumwolle nicht nur an Festigkeit, sondern auch an Beständigkeit beim Kochen der Gewebe übertrifft, kann sie die Haltbarkeit anderer Gewebe verbessern und für manche Zwecke haltbar machen. Socken aus Ramie und Wolle sollen

vierzehnmal länger halten als solche aus Wolle und Kunstseide. Ramie und Baumwolle geben ausgezeichnete Stoffe für Herrensommerkleidung. Ramie allein ist für Tafeltücher, nicht eingehende Zeltbahnen, leichtes und starkes Tauwerk u. a. sehr brauchbar. Sie besitzt große Widerstandsfähigkeit gegen Schimmelpilze und wird von Insekten nicht angegriffen. Die Ramie-Industrie steckt aber noch in den Kinderschuhen. C.S.

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

615.32... *Stabilisiertes Vitamin A.* Ind. Eng. News 29, 1316-8 (1951). - Seit einiger Zeit gelangt das nach dem Verfahren von ISLER hergestellte Vitamin A in Gelatine eingebettet in den Handel, wodurch es bedeutend haltbarer geworden ist. In flüssiger Form ist es als Palmitat zu haben, das man aus dem Acetat gewinnt. C.S.

615.32... *Chemie, biologische Bedeutung und klinische Anwendung der Hyaluronidase.* H. GIBIAN, Angew. Chem. 63, 105-17 (1951). - Die ausgesprochen viskose Lösungen ergebenden Polysaccharidsäuren Hyaluronsäure (= Glucuronsäure + Acetylamino-glucose, welche noch mit Schwefelsäure verestert sein kann) und Chondroitinschwefelsäure (= Glucuronsäure + Acetylamino-galactose + Schwefelsäure), welche im tierischen Organismus als Hauptbestandteile der Binde- und Stützgewebsgrundsubstanz eine wichtige Rolle spielen, werden durch Hyaluronidase unter Viskositätsabnahme und Auftreten reduzierender Substanzen gespalten. Dieser Fermentkomplex ist sehr weit verbreitet; den höchsten Gehalt zeigen die Hoden. Durch die Viskositätsabnahme werden gewisse Gewebe durchlässiger gemacht. Daraus ergab sich die derzeit wichtigste klinische Anwendung dieses Enzyms, intradermale oder intramuskuläre Injektionen oder subkutane Infusionen zu erleichtern und wesentlich zu beschleunigen. Zur Infusion können auf diese Weise beispielsweise Salz- und Glucoselösungen, Blutplasma, ölige Lösungen, Medikamente und Röntgenkontrastmittel gebracht werden. C.S.

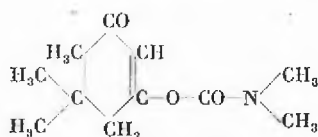
615.36... *Trypsin in der Medizin.* TH. P. CARNEY, Chem. Eng. News 29, 30 (1951). - Das aus Pancreas isolierte, proteolytisch wirkende Trypsin scheint in hochgereinigtem Zustande zur Auflösung nekrotischer Gewebe und von Eiter bei Tuberkuloseempyema und anderen Infektionen dienen zu können. Es zeigt eine spezifische Wirkung für tote Gewebe. C.S.

615.36... *Sexualhormone aus Tomatenblättern.* Y. SATO et al., J. Amer. Chem. Soc. 1951, 880; nach Chem. Eng. News 29, 916-8 (1951). - Als neues Ausgangsprodukt für die Synthese von Sexualhormonen wird das Tomatidin, ein steroides sekundäres Amin, vorgeschlagen. Es wird durch Extraktion von Tomatenblättern erhalten und kann leicht in Testosteron und Progesteron übergeführt werden. Man hofft, diese beiden Steroide in das Nebennierenrindenhormon Cortison umwandeln zu können. Die Konstitution des Tomatidins ist noch nicht aufgeklärt. C.S.

615.37... *Die heutige Industrie der Antibiotika.* Chem. Eng. News 29, 1190-5 (1951). - Der größte Anteil der technisch gewonnenen Antibiotika entfällt noch immer auf Penicillin und Streptomycin. Die wichtigsten Fortschritte zur Erhöhung der Ausbeute an Penicillin sind die Verwendung von *Penicillium chrysogenum* an Stelle von *P. notatum*, die Erzeugung von mehr *antibioticum*-produzierenden Mutanten durch Bestrahlung der Kulturen mit Röntgenstrahlen oder ultravioletten Strahlen und die Verabreichung von Phenyllessigsäure oder eines ihrer Derivate als Vorstufe. Auf biosynthetischem Wege wurden wenigstens 34 neue kristalline Penicilline hergestellt. Für die Adsorption des fertiggebildeten Antibiotikums aus der Nährlösung sind beim *Streptomycin* verschiedene Verbesserungen vorgeschlagen worden, von denen in letzter Zeit namentlich

der Ersatz der Kohle durch Ionenaustauscher interessiert. Regelmäßige klinische Verwendung haben auch *Bacitracin*, *Chloromycetin* (Chloramphenicol), *Aureomycin* und *Terramycin* gefunden. *Dihydrostreptomycin*, *Hydroxymycetin* und *Polymyxin* haben sich als giftig erwiesen. *Neomycin*, *Viomycin*, *Subtilin* und *Lupulon* haben die auf sie gesetzten Hoffnungen zur Bekämpfung der Tuberkulose und anderer Krankheiten nicht erfüllt. Über *Nisin*, *Circulin*, *Fungicidin* und *Fradicin* liegt noch kein genügendes klinisches Beobachtungsmaterial vor. *Fumagillin*, das zuerst enttäuscht hatte, scheint für die Bekämpfung von Amöbendysenterie Aussicht zu haben. Mit Antibiotika werden auch Versuche zum Haltbarmachen von Konserven bei niedrigeren Temperaturen Versuche gemacht. Penicillin, Streptomycin und Bacitracin erwiesen sich an Schweinen und Geflügel auch als Wachstoffsstoffe. C.S.

615.77... Über ein neuartiges, selektives Aphizid mit Tiefenwirkung. R. WIESMANN, R. GASSER und H. GROB, *Experientia* 7, 117-20 (1951). – Während die Blattlausbekämpfungsmittel Nicotin und Phosphorsäureester auch für den Warmblüter sehr giftig sind, haftet dieser Fehler dem Urethan 5,5-Dimethyldihydro-resorcin-dimethyl-carbammat von der Formel



nur in geringem Maße an. Bei niedrigen Konzentrationen schädigt es auch die natürlichen Feinde der Blattläuse (Schlupfwespen, Syrphiden, Coccinelliden usw.) nicht. Dagegen eignet es sich als selektives Bekämpfungsmittel für Blattläuse (Aphiden) selbst. C.S.

668.5... Sur quelques huiles essentielles de San Luis y Cordoba. II^e communication. G. A. FESTER, E. A. MARTINUZZI et N. DEL LAMEA, *Rev. Facultad Quím. Ind. Agr. (Univ. nac. litoral, Santa Fé, Arg.)* 18, fasc. 2 (1949). – L'huile essentielle (h.e.) de *Bystropogon mollis* est soumise à une nouvelle étude, effectuée de façon à éviter l'isomérisation des menthones. A part les constituants connus, les produits suivants ont été identifiés: d-isomenthone, pulégone, méthyl-1-cyclohexanone-(3), β -pinène, l-limonène, un acide bibasique F. 83-85° ($C_8H_{14}O_3$?) et un acide $C_{10}H_{16}O_3$, F. 189°, nommé acide «pépérinique». Les formes cristallines des semicarbazones de: d-isomenthone, l-menthone, pulégone et des mélanges binaires et ternaires de ces semicarbazones sont décrites. P. ARDIZIO

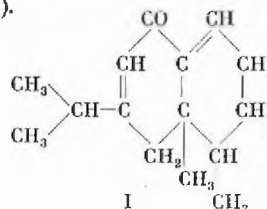
668.5... Etude de l'huile essentielle de *Bystropogon mollis* (*peperina*), II^e communication. G. A. FESTER et E. A. MARTINUZZI, *Anales Asoc. Quím. Argentina* 38, 255-67 (1950). – A la suite des travaux de NAVES et de BADOCHÉ sur l'équilibre entre l-menthone et d-isomenthone, l'h.e. de *Bystropogon mollis* a été examinée à nouveau, en évitant l'emploi de réactifs acides. L'h.e. contient bien de la d-isomenthone à côté de l-menthone et de pulégone, alors que la cétone désignée provisoirement par le nom de cétone «X» est un mélange des trois premières cétones. En outre, à côté du β -pinène déjà identifié, la présence de l-limonène est décelée. P. ARDIZIO

668.5... Quelques huiles essentielles de San Luis y Cordoba, III^e communication. G. A. FESTER et E. A. MARTINUZZI, *Rev. Facultad Quím. Ind. (Univ. nac. litoral, Santa Fé, Arg.)* 19 (1950). – Poursuivant l'étude des h. e. des labiées et des verbénacées argentines, les auteurs décrivent les h. e. des espèces suivantes: *Satureja (micromeria) odora* (GRISEB.). Les feuilles sèches fournissent 0,59% d'h. e.: $d_4^{13,5}$: 0,9868; a_D^{15} : +24,5; n_D^{15} : 1,4983, contenant surtout de la pulégone et probablement un peu de limonène. – *Lippia integrifolia* (GRISEB.) HIERON. Les feuilles sèches livrent 0,97% d'h. e.: d_4^{19} : 0,9560; $[\alpha]_D^{19}$: +0,95°

($c=20$, alcool); n_D^{19} : 1,4934. Cette h. e. contient du dipentène, du l-limonène, du l-camphre, des produits sesquiterpéniques et peu d'un produit cristallisé $C_{13}H_{20}O_2$ (lactone ou ester). – *Lippia lycioides (Aloysia ligustina) de la Sierra de Cordoba*. Les feuilles sèches donnent, avec un rendement de 0,42%, une h. e. ayant: d_4^{19} : 0,9397; a_D^{19} : -2,98° à -4,5°; n_D^{19} : 1,4975. Y sont décelés: cinéol, l-limonène, des produits sesquiterpéniques et un peu de cétone (verbénone probablement). – Une h. e. provenant de la *Sierra de San Luis* (rendement de 1% à partir des feuilles sèches), a : d_4^{24} : 0,9261; a_D^{26} : +15,0°; n_D^{25} : 1,4822. Elle renferme du d-limonène et une cétone saturée. – *Lippia polystachia (Aloysia polystachia)* (GRISEB.) MOLDENKE. Les feuilles sèches donnent 1,75% d'h. e. (d_4^{17} : 0,8846; a_D^{17} : -5°; n_D^{17} : 1,4677), contenant du sabinène, du limonène, du d- α -pinène et 35% d'athuyone lévogyre. P. ARDIZIO

668.5... Etude de l'huile essentielle de rhizomes de Zingiber Zerumbet SMITH. I^e partie. DHARAM BAL PARIHAR et SIKHIBHUSHAN DUTT, *Indian Soap J.* 16, 123-30 (1950). – Les rhizomes de ce gingembre donnent une h. e. (rendement: 0,82%) possédant: n_D^{30} : 1,519; d_{30} : 0,9362; $[\alpha]_D^{29}$: +6°; I.A.: 3,6, I.S.: 11,28, I.S. après acétylation: 5,46, et contenant: 5,27% de d- α -pinène, 32% d' α -caryophyllène, 55,5% d'une cétone sesquiterpénique bicyclique $C_{15}H_{22}O$, F. 92°, nommée zérumbone. P. ARDIZIO

668.5... Etude chimique de l'huile essentielle de rhizome de Zingiber Zerumbet SMITH. II^e partie. Constitution de la zérumbone, cétone sesquiterpénique de l'huile essentielle. DHARAM BAL PARIHAR et SIKHIBHUSHAN DUTT, *Indian Soap J.* 16, 154-64 (1950). – Les auteurs attribuent la structure I à la zérumbone ($C_{15}H_{22}O$, F. 92°).



Oxime F. 186°; semicarbazone F. 167°; phénylhydrazone F. 132°; 2-4-dinitrophénylhydrazone F. 156°. P. ARDIZIO

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678+679.5... Das Färben von plastischen Massen, II. NOLD, *Ciba-Rdsch.* Nr. 96, 3547-50 (1951). – Zum Färben von plastischen Massen setzt man entweder anorganische oder auch organische Pigmente zu, oder man verwendet lösliche organische Farbstoffe. Die löslichen Farbstoffe dienen namentlich bei der Herstellung transparenter Produkte. Wichtiges Erfordernis ist in den meisten Fällen die Hitzebeständigkeit der Farbstoffe, auch sollen sie nicht ausbluten, d. h. vom gefärbten Material nicht auf ungefärbtes oder anders gefärbtes übergehen. Für die wichtigsten Kunststoffe hat man bereits eine ganze Auswahl von befriedigenden Pigmenten und Farbstoffen gefunden. C.S.

678... Färben von natürlichem Gummi. H. NOLD, *Ciba-Rdsch.* Nr. 96, 3543 (1951). – Wegen seiner stabilisierenden Eigenschaften ist Ruß auch am besten zum Färben von natürlichem Kautschuk geeignet. Wenn aber ästhetische Anforderungen im Vordergrund stehen, so werden als Farben bzw. als Füllmittel in großen Mengen gleichzeitig Kreide, Kaolin, rote und braune Eisenoxide verwendet. Wo aber die Reinheit der mit anorganischen Pigmenten erreichbaren Farbtöne nicht ausreicht, werden auch gewisse organische Pigmente eingesetzt. Farbstoffe und Füllmittel werden im allgemeinen der Kau-

tschukmischung während des Walzprozesses einverleibt, doch können sie auch in Teigform bereits in die Latexmischung eingerührt werden, wenn man diesen zur Erzeugung von Kautschukschaum oder im Tauchverfahren, beispielsweise zur Herstellung von Kinderballons, Handschuhen usw., verwenden will. C.S.

678. ... Zur Verwendung des Kautschuks für Textilien. W. A. VETTERLI, Ciba-Rdsch. Nr. 96, 3539-41 (1951). – Sowohl natürlicher als auch künstlicher Kautschuk findet in der Textilindustrie Verwendung. Die neueste Entwicklung der Imprägniertechnik ist durch die Verwendung kautschukähnlicher Stoffe, wie Polyisobutyl, Mischpolymerisate des Isobutylens, Polyvinylchloridpasten und Dispersionen von Polyacrylsäureestern, gekennzeichnet. Kautschukfäden, die entweder aus einer Platte herausgeschnitten (Schnittgummifäden) oder aus der noch flüssigen Kautschukmasse durch Düsen gepreßt (Rundgummifäden) werden, spielen in der Korsett- und Gummiweb-, in der Gummistrick- und Wirkwarenindustrie eine wichtige Rolle. Diese Fäden werden entweder nackt oder mit einer einfachen oder doppelten Textilumspinnung aus Baumwolle oder Kunstseide verwendet. C.S.

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

663.1... Technische Biosynthesen. F. N. WOODWARD, Times Rev. Ind. 20-5 (April 1951). – Als biochemische Reagenzien können außer Hefen (Äthylalkohol und Kohlensäure, Preßhefe, Eiweiß, Fett, Vitamine), Bakterien (Aceton und Butylalkohol, Aceton und Äthylalkohol, Butylalkohol, Isopropylalkohol, Essig-, Butter- und Milchsäure usw. und Schimmelpilzen (Citronensäure, Antibiotika) auch einzellige Algen dienen. Diese bauen ebenso wie höhere Landpflanzen ihre organische Substanz aus Kohlensäure mit Hilfe von Licht und geringen Mengen anorganischer Kalium-, Phosphor- und Stickstoffsalze auf. Versuche mit der einzelligen Süßwasseralge *Chlorella* ergaben, daß deren Wachstum bedeutend schneller vor sich geht, als das irgendeiner Landpflanze. Damit wird auch die auf die Flächeneinheit erzielte Ernte um ein Mehrfaches erhöht. Die Ausbeute kann außerdem durch Erhöhen des Kohlensäuregehaltes gesteigert werden. Dieses Verfahren dient namentlich zur Gewinnung von Fett und Eiweiß. Durch Veränderung der Stickstoff- und Phosphorgehalte kann der Fettgehalt zwischen 5 und 75% und der Eiweißgehalt zwischen 5 und 50% des Trockengewichtes variiert werden. C.S.

663.63... Fluorieren von Trinkwasser. C. G. KING, Chem. Eng. News 29, 24 (1951). – Früher wurde ein Fluoridgehalt des Trinkwassers ganz allgemein als schädlich betrachtet, weil noch mit natürlichem Wasser, das nur 3:1000000 Fluorid enthält, Schädigungen der Zähne beobachtet wurden. Nun weiß man, daß umgekehrt mit Konzentrationen von 1:1000000 die Zahnkaries verhindert werden kann. Man fügt deshalb dem Trinkwasser Fluorid in Form einer Lösung oder als Pulver zu. Es kann sowohl das Fluorid selbst als auch Fluorsilikat verwendet werden. Dieses ist auf die Fluoreinheit berechnet billiger und soll auch eine geringere Korrosionswirkung haben. Die am meisten verwendeten Verbindungen sind Natriumfluorid und Natriumsiliciumfluorid (oder Wasserstofffluorkieselsäure). C.S.

664.12... Zusammensetzung (gereinigter) Rübenzuckersäfte. J. B. STARK et al., Ind. Eng. Chem. 43, 603-5 (1951). – Zukünftige Fortschritte auf dem Gebiete der Rübenzuckerindustrie werden teilweise auf der Verbesserung der Reinigung des Diffusionsaftes beruhen, wodurch sowohl bessere Ausbeute als auch bessere Qualität erzielt werden dürften. Bei der üblichen Behandlung mit Kalkwasser und Kohlensäure zur Erzeugung eines Verunreinigungen mitreißenden Niederschlages werden nur gewisse Kolloide, Oxalate, Citrate und Phosphate

entfernt. Dagegen verbleiben Aminosäuren- und andere Säureradikale im Saft und tragen so zur Bildung der Melasse bei. Kaum bessere Resultate werden mit den Ionenaustauschverfahren erhalten. Chemische Methoden, welche einer weiteren Prüfung wert scheinen, sind die Vorbehandlung der Rüben mit Kalk, die Verwendung von Flockungsmitteln, wie Tonerde, und die Zerstörung der Aminosäuren durch Chlor. C.S.

664.12... Ionenaustausch in der Rübenzuckerfabrikation. J. E. MAUDRU, Ind. Eng. Chem. 43, 615-8 (1951). – Während der Hauptvorteil des Ionenaustausches eine auf der Beseitigung von Verunreinigungen beruhende höhere Zuckerausbeute ist, beruht der Hauptnachteil dieses Verfahrens auf den hohen Kosten. Durch Verbesserungen des Verfahrens (Gewinnung von Ammoniak- und anderen Düngemitteln aus den Rückständen, Verwendung einer geringeren Menge von gebranntem Kalk beim Reinigen des rohen Zuckersaftes) und des Austauschharzes dürfte aber die Aussicht bestehen, eine wirtschaftlich befriedigende Arbeitsmethode zu erhalten. In den USA wird denn auch bereits das Ionenaustauschverfahren in drei Zuckerfabriken im großen angewandt. C.S.

664.12... Reinigung roher Zuckersäfte mit Sojabohnenmehl. L. T. CHANG, Ind. Eng. Chem. 43, 654-9 (1951). – Als praktisch und wirtschaftlich soll sich die Klärung der rohen Zuckersäfte mit unentfettetem oder entfettetem Sojabohnenmehl erwiesen haben. Die so behandelten Säfte müssen nur noch erwärmt werden. Das verbranchte Mehl, reich an Eiweiß und Mineralbestandteilen, kann als Viehfutter oder als Düngemittel verwendet werden. C.S.

664.14... Granulierte, kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel für die Zuckerraffination. E. P. BARRETT, Ind. Eng. Chem. 43, 639-54 (1951). – Die in der Rohzuckerraffinerie seit über hundert Jahren verwendete Knochenkohle hat den Nachteil, daß sie sehr unregelmäßig beschaffen ist. Ein sehr gleichmäßiges Adsorptionsmittel stellen dagegen die «Synthads» dar, deren hauptsächlichster Bestandteil aus synthetischem Hydroxyapatit besteht. C.S.

664.14... Rohzuckerraffination. W. H. SHEARON jr. et al., Ind. Eng. Chem. 43, 552-63 (1951). – Nach ausführlicher Besprechung einer modernen Zuckerraffinerie werden noch die neuen Verfahren zur Klärung der Rohzuckersirupe erwähnt. Von diesen hat die Schwimmtechnik ziemlich Bedeutung erlangt. Sie besteht in der Erzeugung von Calciumphosphatflocken, welche unter Einblasen von Luft weggeschwemmt werden. Das Ionenaustauschverfahren ergab mit Rohzucker aus Zuckerrohr weniger befriedigende Resultate als mit Rübenzucker. Immerhin ist aber in den USA bereits eine solche Anlage für die Entmineralisierung von Rohzuckersirup im großen in Betrieb gesetzt worden. Es wurden auch einige Einheiten zur Ausführung als «Sucro-Blanc»-Verfahrens aufgestellt, bei welchem man Chlor zum Klären und Entfärben des Zuckersirups zusetzt und das weitere Entfärben mit Bauxit an Stelle von Knochenkohle vornimmt. C.S.

664.8/9... Milchsterilisation durch Hochfrequenz. A. LÖSCHE und D. MÜCKE, Naturw. 23, 538 (1950); nach Chem. Ing. Techn. 23, 97 (1951). – Zur Sterilisation von Milch wird die Behandlung im hochfrequenten elektrischen Felde vorgeschlagen. Dabei werden die Bakterien einerseits durch die Wärmeentwicklung abgetötet, welche infolge dielektrischer Verluste in der Milch entstehen. Andererseits ist auch eine direkte Zerstörung der Keime möglich, wenn man eine bestimmte «Resonanzfrequenz» der Bakterienarten trifft. Gegenüber einer Entkeimung durch unmittelbare Erhitzung hat das Verfahren den Vorteil, daß bei der dielektrischen Beheizung die Wärme erst im Medium selbst erzeugt wird und Wärmeleitungen wegfallen. Die «Erwärmungszeit» ist auch kürzer, so daß Vitamine und Nährstoffe weniger stark zerstörender thermischer Einwirkung ausgesetzt sind. C.S.

Schweizerische chemische Industrie

In den Monaten April und Mai 1951 zeigte der Export chemischer Produkte folgendes Bild:

Warengruppe	April 1951	Mai 1951
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfümerien . . .	30467	24392
b) Chemikalien*	12113	12405
c) Farbwaren	28398	26986
d) Technische Fette, Öle usw.	1823	1929
Total	72501	65712
Zum Vergleich 1950 . . .	38036	44718

* Ohne Zollpositionen 1084-7

Genau vor einem Jahr, nämlich im Wirtschaftsbericht vom Juli 1950, konnte darauf hingewiesen werden, daß mit Bundesratsbeschuß vom 12. Mai 1950 die Ausfuhrbewilligungspflicht aufgehoben wurde. Heute muß als wichtigstes Ereignis der Berichtsperiode die Wiedereinführung der Ausfuhrüberwachung erwähnt werden. Diese beiden Tatsachen illustrieren deutlich, welche Wandlungen auch auf wirtschaftlichem Gebiet als Folge des Krieges in Korea eingetreten sind.

Verschiedene wichtige chemische Ausgangsprodukte sind allerdings schon im Dezember 1950 und im März 1951 aus Versorgungsgründen der Exportbewilligungspflicht unterstellt worden. Die internationale Lage machte es aber notwendig, zur Sicherstellung der Versorgung mit Rohstoffen und sonstigen wichtigen Erzeugnissen eine größere Zahl weiterer Waren dem Ausfuhrbewilligungsverfahren zu unterstellen. Für eine solche erweiterte Ausfuhrüberwachung hat der Bundesrat mit einem Beschuß vom 18. Juni 1951 den Rahmen geschaffen. Dieser Bundesratsbeschuß ermächtigt das Volkswirtschaftsdepartement, einerseits diejenigen Waren zu bezeichnen, deren Ausfuhr nur mit einer besonderen Bewilligung zulässig ist, und andererseits vorzuschreiben, für welche Waren bei der Ausfuhr die Vorlage einer Bescheinigung des schweizerischen Ursprungs erforderlich ist. Diese letztere Maßnahme bezweckt vor allem, mit Rücksicht auf die schwierigen Beschaffungsmöglichkeiten einzelner Materialien aus dem Ausland, die Ausfuhr eingeführter Waren in unverändertem Zustande zu verhindern.

Auf Grund der am 18. Juni 1951 erlassenen Vorschriften würde es nötigenfalls – leichter als bisher – auch möglich sein, die Ausfuhr in den Dienste der Einfuhr zu stellen. Es ist aber zu hoffen, daß zu diesem Zwecke die neuen Bestimmungen nicht oder nur im äußersten Falle angewandt werden müssen. Diese Nutzbarmachung der Ausfuhr für die Einfuhr könnte ja nur dadurch erfolgen, daß in bezug auf ein Land, das seine Lieferungen nach der Schweiz einschränkt oder verzögert, Ausfuhrbewilligungen, wenigstens vorübergehend, nur noch in reduziertem Ausmaße erteilt würden. Dies könnte aber gerade für die chemische Exportindustrie, die auf eine kontinuierliche Belieferung ihrer Kunden besonders angewiesen ist, zu Schwierigkeiten führen.

Es muß aber anderseits in diesem Zusammenhang festgehalten werden, daß in letzter Zeit verschiedene Staaten in zunehmendem Maße ihre handelsvertraglichen Lieferverpflichtungen auf dem Gebiete der Roh- und Ausgangsstoffe der Schweiz gegenüber in unbefriedigendem Umfang erfüllen. Die für die Handelspolitik verantwortlichen Stellen sind aber bestrebt, in erster Linie durch Besprechungen mit den Vertragspartnern eine Verbesserung der Lieferungen herbeizuführen, wobei selbstverständlich schweizerischerseits ebenfalls gewisse Konzessionen gemacht werden müssen. Dieser Weg ist – zur Zeit wenigstens – noch erfolgversprechend, so daß die Anwendung von Maßnahmen, für die die Beschlüsse vom 18. Juni 1951 die Grundlage bilden würden, hier nicht oder noch nicht notwendig scheint.

Die Wiedereinführung bzw. Verschärfung der Ausfuhrkontrolle, von der neben der chemischen Industrie ganz besonders die Maschinenindustrie betroffen wird, bringt für die Exporteure eine wesentliche Vermehrung der administrativen Umtriebe. Wenn es aber dadurch unserem Lande gelingt, die Versorgung mit Rohstoffen und anderen wichtigen Waren sicherzustellen und den Handel mit dem Westen und dem Osten im traditionellen Umfang aufrecht zu erhalten, so wird sich diese Mehrarbeit ohne Zweifel lohnen.

Über Wirtschaftsverhandlungen, die in den letzten zwei Monaten zum Abschluß gelangt sind, kann folgendes berichtet werden:

Mit der Tschechoslowakei konnten, nach Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten, für die Zeit vom 1. April 1951 bis 31. März 1952 neue Warenlisten vereinbart werden. Da sich die tschechoslowakische Lieferfähigkeit für eine Reihe von Waren erheblich verschlechtert hat, mußten – um einen Ausgleich für die gegenseitigen Zahlungen herzustellen – auch die meisten Exportkontingente der vorangegangenen Kontingentsperiode um 20% gekürzt werden. Eine Erhöhung der Quoten war nur in wenigen Fällen, so bei den pharmazeutischen Produkten und bei Harnstoff, möglich.

Während mehreren Wochen wurden mit Ägypten Verhandlungen geführt, mit dem Ziele, eine Verlängerung des Wirtschaftsabkommens vom 6. April 1950 um zwölf Monate zu vereinbaren. Die Besprechungen führten jedoch erst zu einem provisorischen Ergebnis. So konnte im Warenverkehr für die Periode vom 1. April bis 30. September 1951 die Freigabe neuer Kontingente für «less essentials» in der Höhe von 50% der bisherigen Vertragsquote erreicht werden. Für «essential»-Waren, zu denen die Mehrzahl der chemischen Erzeugnisse gehört, gilt nach wie vor das Verfahren, das in der Chimia (Mai-Nummer 1950) geschildert worden ist.

Mit India konnte das am 28. Februar 1951 abgelaufene Abkommen in seiner bisherigen Form um zehn Monate, d. h. bis Ende 1951, verlängert werden. Die seinerzeit für ein Jahr vereinbarten Quoten sind für die Zeit vom 1. März bis 31. Dezember 1951 zu fünf Sechsteln neu zur Verfügung gestellt worden, so daß für den Export chemischer Produkte neue Quoten im Totalbetrage von 14,17 Millionen Franken freigegeben werden konnten. Da India zum Sterlinggebiet gehört, wickelt sich der Zahlungsverkehr über die EPU ab, was insofern von Vorteil ist, als die Bilanz mit diesem Lande nicht bilateral ausgeglichen werden muß, so daß bei vorzeitiger Erschöpfung der neuen Kontingente in einem gewissen Umfang weitere Quoten zugeteilt werden dürften.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

I. Steroide

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 269506 (46). Δ^5 -3 β -Succinoxy-11-keto- Δ^1 -cholensäuredimethylester; Zwischenprodukt für 11-Dehydrocorticosteron. Überführung des 3 β -Succinoxy-6 β -oxy-11-keto- Δ^1 -allocholensäure-dimethylesters in das 6-Mesylat und Behandlung des Mesylats mit Pyridin.

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

HP 269793 (P 45). $\Delta^{1,5}$ -3,11-Diketo-17 β ,20,21-trioxy-pregnen; Zwischenprodukt für Cortison. Halogenierung von 3,11-Diketo-17 β -oxy-20,21-diacyloxy-pregnan, Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem erhaltenen 4-Halogen-Derivat und Verseifung der beiden Acyloxygruppen.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 270531 (45). $\Delta^{20,23}$ -3-Acetoxy-5-chlor-24,24-diphenyl-choladien-Halogenierung von $\Delta^{20,23}$ -3-Acetoxy-5-chlor-24,24-diphenyl-cholen mit einem Halogenearbonsäureamid oder -imid und Abspaltung von Halogenwasserstoff.

HP 270532 (46). $\Delta^{20,23}$ -3,12-Diacetoxy-21-brom-24,24-diphenyl-choladien. Durch Bromierung ohne Belichtung mit einem N-Brom-carbonsäureamid oder -imid.

HP 271649 (46). 3,12,21-Triacetoxy-pregnan-20-on. Durch oxydativen Abbau der Seitenkette in einem $\Delta^{20,23}$ -3,12,21-Triacetoxy-choladien.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 273398 (48). 7 α -Chlor-cholesterylbenzoat. Einwirkung eines Alkalihydrochlorits auf Cholesterylbenzoat unter Ultraviolettbestrahlung.

2. Farbstoffzwischenprodukte

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 273076 (49). 4-Nitro-1-amino-naphthalin-5-sulfonsäure. Durch Nitrierung bei unter 0° (bessere Ausbeute und reineres Produkt).

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 273394 (48). Durch Sulfonsäurearylestergruppen substituierte Polyaryläthylenderivate. Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit 2(oder 4)-Nitro-toluol-4(oder 2)-sulfonsäurearylestern.

3. Kunststoffzwischenprodukte

Svit, národný podnik, Gottwaldov:

HP 268841 (46). o-Hexyl-phenol. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Divinylacetylen, Kondensation des erhaltenen 1,3-Dichlorhexadien-3,5 mit einem Phenolat und Hydrierung.

Société Rhodiaceta, Paris:

HP 269504 (P 46). 1,4-Dicyano-buten-2. Einwirkung von Blausäure auf 3,4-Dichlor- oder 3,4-Dibrom-buten-1 oder auf ein Gemisch davon mit 1,4-Dichlor- oder 1,4-Dibrom-buten-2.

HP 269508 (P 47). Hexamethyldiamin. Aus 1,4-Dicyano-buten durch Hydrierung in Gegenwart eines Kobaltkatalysators.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrochimiques Alais, Froges et Camargue, et Société de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris:

HP 271113 (P 42). Methacrylsäuremethylester. Anlagerung von Wasser an 3-Methyl-buten-1-ol-3, Oxydation des gebildeten α -Oxy-isopropyl-methyl-ketons zur α -Oxy-isobuttersäure, Veresterung derselben, Abspaltung von Wasser.

The B. F. Goodrich Company, New York:

HP 271928 (P 41). β -Propiolacton. Umsetzung von Keten mit Formaldehyd in Gegenwart eines anorganischen Halogenids.

Alois Novotný, Prag:

HP 273402 (P 47). 6-Caprolactam. Erhitzen von Cyclohexanon zusammen mit primären Nitrokohlenwasserstoffen und Schwefelsäure oder Oleum auf nicht über 160°.

4. Heterozyklische Verbindungen

Thurmond A. Williamson, New York:

HP 268838 (P 46). 5,6-Dimethoxy-8-amino-chinolin. Durch SKRAUPSCHE Synthese und nachfolgende Reduktion der Nitrogruppe aus 4-Acetamido-5-nitro-veratrol.

Chemické závody na Slovensku, národný podnik, Bratislava:

HP 268839 (P 46). N-Phenyl-dihydrooxazin. Einwirkung von Nitrosobenzol auf Butadien-1,3.

HP 271650 (P 46). Dihydrooxazin-chlorhydrat. Einwirkung von Butadien-1,3 in Gegenwart von Hydroxyverbindungen auf Chlornitrosoverbindungen (erhältlich durch Chlorierung von Ketoxyminen).

Clemens Lutter, Wuppertal, und Ernst Cauer, Leverkusen:

HP 268840 (48). 2-Amino-4-methyl-pyrimidin. Umsetzung eines Guanidinsalzes mit einem 4-Alkoxy-buten-3-in-1.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 270254 (P 47). Quaternärisierung von 4-Chlor-2-amino-6-methyl-pyrimidin mit Methyljodid.

American Cyanamid Company, New York:

HP 271114 (P 42). Pyrazin. Katalytische Dehydrierung von Piperazin in der Dampfphase.

HP 271931 (P 46). 2-Brom-2-formyl- β -thyl-pyridiniumbromid; Zwischenprodukt für Folsäure. Aus Pyridin und 2,3-Dibrom-propionaldehyd.

May & Baker Limited, Dagenham (Großbritannien):

HP 273401 (P 46). 2,7-Dinitro-9-phenyl-phenanthridin. Erhitzen von 4,4'-Dinitro-2-benzamido-diphenyl in einem isomerisierenden Lösungsmittel mit einem Bromid oder Chlorid des fünfwertigen Phosphors und Zyklisierung des gebildeten Imidhalogenids durch Erhitzen auf mindestens 195° in Gegenwart eines anorganischen Halogenids.

5. Aminoverbindungen, Aminoalkohole, -phenole

Polymerisable Products, Limited, London:

HP 270828 (P 46). 2-Amino-3-methyl-butan-3-ol. Katalytische Hydrierung von 3-Methyl-butan-3-ol-2-on in Gegenwart von Ammoniak.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 270830 (48). m-Toluidin. Katalytische Hydrierung von m-Nitro-benzaldehyd unter Druck.

Parke, Davis & Company, Detroit:

HP 271929 (P 48). dl-trans-1-(p-Nitro-phenyl)-2-acetamido-propan-1,3-diol; Zwischenprodukt für Antibiotika. Reduktion von p-Nitro- α -acetamido- β -oxy-propiofenon.

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 273077 (49). 4-Amino-2-n-butoxy-benzylalkohol. Durch Hydrolyse und nachfolgende Reduktion aus 4-Nitro-2-n-butoxy-benzyl-estern.

6. Verschiedenes

Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Ciry, Paris:

HP 270534 (P 46). Thioharnstoff. Durch Zugabe einer Lösung von freiem Cyanamid in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel zu einer wässrigen Lösung von Schwefelwasserstoff.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 270826 (48). 1,2-Imino-cyclohexan. Einwirkung von starken Alkalien auf saure Schwefelsäureester von 1-Amino-2-oxo-cyclohexanen.

Eric Berkeley Higgins, Welwyn Garden City (Großbritannien):

HP 270829 (P 48). Dinatriumsalz der 2,1-Oxynaphtoesäure, das frei ist von Verbindungen mit freien Hydroxylgruppen. Einwirkung von CO₂ in Gegenwart von Natrium auf wasserfreies β -Naphtholnatrium bei 100-200°.

HP 273403 (P 48). Dinatriumsalz der 2,3-Oxynaphtoesäure. Erhitzen des Dinatriumsalzes der 2,1-Oxynaphtoesäure auf 220-360°.

United States Rubber Company, New York:

HP 271369 (P 45). 1,1,1,3-Tetrachlor-butan. Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Propylen.

Firmenich & Co., successeurs de la S. A. M. Naef & Cie., Genf:

HP 272568 (47). Reduktion von 1,2-Cyclanolonen mit 10 bis 18 Ringkohlenstoffatomen zu den entsprechenden Cyclanonon mittels Zinn und Salzsäure.

Fritz Sigora, Grieskirchen (Österreich):

HP 273392 (P 47). Glutarsäure. Oxydation von Xylose zu Trioxo-glutarsäure und Reduktion derselben durch Vergärung mit anaeroben reduzierenden Bakterien.

Sandoz AG., Basel:

HP 273395 (48). Polyäther. Umsetzung von Alkalihydroxyd-Additionsverbindungen von Ätheralkoholen mit Alkylierungs-, Arylierungs- oder Arylierungsmitteln.

W. HEMMELER

Sebacic Acid

By H. JONES, B. Sc. (Tech.)

Plastics Division—The Geigy Company Limited Manchester (England)

Sebacic acid is the highest member of the series of aliphatic dicarboxylic acids for which there is a preparative method suitable for industry. The method comprises the alkaline fission of ricinoleyl compounds, which yield, at the same time, the equivalent amount of octanol-2. The acid provides an intermediate for the manufacture of interesting new products in the realm of synthetic materials such as plasticisers, synthetic resins, polyesters, polyamides, etc. As a component of these materials, it endows them with a reduced sensitivity to temperature of their physical properties (viscosity of fluids, modulus of elasticity of solids), improved water resistance and good chemical stability; compared with shorter chain dicarboxylic acids and those from aromatic sources, sebacic acid plastics usually have a better rubber-like elasticity. The sebacyl group is of low polarity, due to the high ratio of methylene groups ($-\text{CH}_2-$) to the polar carbonyl groups ($>\text{C}=\text{O}$).

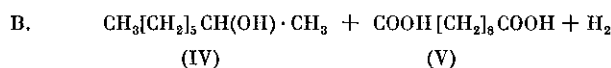
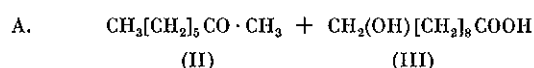
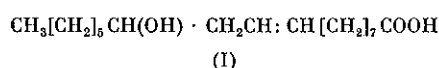
The name sebacic, like adipic, means "of, or belonging to fat", and is a reminder that both these materials were originally obtained by the oxidation of certain fatty materials. In the science of chemistry, sebacic acid is a member of the homologous series of dibasic aliphatic acids, represented by the general formula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, the members of which are known from $n=0$ (oxalic acid) to $n=20$ (the eicosane acid occurring in Japan wax¹). In the case of sebacic acid, $n=8$, so that the acid may be regarded as a derivative of either of the hydrocarbons, octane or decane. Hence the names, 1:8 octane dicarboxylic acid or decane-di-acid.

Chemistry of the Formation of Sebacic Acid

No simple method for the preparation of sebacic acid is available and certainly no synthetic method is available to industry. The classical methods applied to the hydrocarbons octane or decane do not easily lead themselves to the usual sequence of reactions (end group oxidation, or chlorination, reaction to form cyanide with subsequent hydrolysis to carboxyl, etc.), on account of the large number of reactions which can occur giving rise to mixtures of different materials and also isomers.

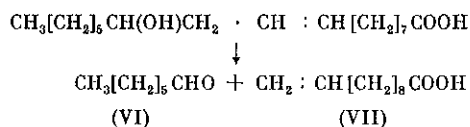
Instead, the starting point for all useful methods is castor oil; essentially is it the *ricinoleyl* residue from which sebacic acid is produced. Usually, the ricinoleyl compound in the form of castor oil (a glyceride which

contains approximately 87-88% of ricinoleyl, about 7% of oleyl radicals and lesser amounts of linoleic, stearic and dihydroxystearic acid glycerides), or the free acids from castor oil, are treated under conditions of high temperatures with caustic alkalis such as sodium hydroxide. This reaction has been known for about a century, but researches in recent years² have led to the clarification of the course of the reaction which clearly proceeds in two stages:



Reaction A proceeds at temperatures up to 200°C. and leads to the formation of methylhexyl ketone (compound II) and to ω -hydroxy decanoic acid (compound III). At higher temperatures, interaction of these two compounds leads to the formation of capryl alcohol (octanol-2, compound IV) and to sebacic acid. Evidently the oxidation of the hydroxy acid occurs at the cost of the reduction of the ketone with the liberation of hydrogen.

Other preparative methods of sebacic acid are known, but are not practised commercially. Thus, the dry distillation (pyrolysis) of ricinoleic acid (or its glyceride) is known³ to proceed as follows:



The reaction between compounds (VI) (heptyl aldehyde) and (VII) (undec-10-enoic acid) does not occur in the same manner as the interaction between methylhexyl ketone and ω -hydroxy decanoic acid so that a separate oxidative reaction (nitric, bichromate, etc.) is necessary to convert compound (VII) into sebacic acid. It is known also that the yields of undec-10-enoic acid resulting from

² G.H. HARGREAVES and L.N. OWEN, *J. Chem. Soc.* 1947, 753-6.

³ BUSSY and LECANU, *C. R. Acad. Sci.* 21, 84; *J. Pharm. Chim.* 3, 321 (1845); BUIS, *Ann. Chim. Phys.* 44, 77 (1855); F. KRAFFT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 10, 2034 (1877), 11, 2218 (1878), and E. NEISON, *J. Chem. Soc.* 27, 507, 837 (1874).

¹ S. SHIINA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 43, 173 B (1940).

the pyrolysis process are low, but the technique is of further interest since by reaction with hydrogen halide (e.g. hydrogen bromide) and subsequently with ammonia, amino-acids may be synthesised which are of great interest in the field of polymer chemistry⁴.

The classical method of KOLBE, calling for the electrolysis of e.g. potassium ethyl adipate, has been examined several times in the hope of developing an economic method for the production of sebacic acid; but the several stages for the preparation of the half-ester salt, the large electrical energies required and the further hydrolysis reactions needed, have so far prevented commercial exploitation of this particular synthesis:



This method was the subject of serious study in Germany where, during the war, castor oil was not easily available as the starting point for the highly desired sebacic acid⁵. Unsuccessful also was the possibility of synthesising sebacic acid through the REPPE technique using acetylene⁶.

Manufacture of Sebacic Acid

The original method of the alkaline fission of ricinoleic acid or its derivatives (ester, salts, glycerides, etc.) has been the subject of many technical investigations in recent times. Always, the main object has been the development of industrial processes with good yields and researches have been on the lines of improving the reaction conditions since, from the point of view of plant design and good chemical engineering principles, it is not easy to heat castor oil, or ricinoleic acid soaps, at very

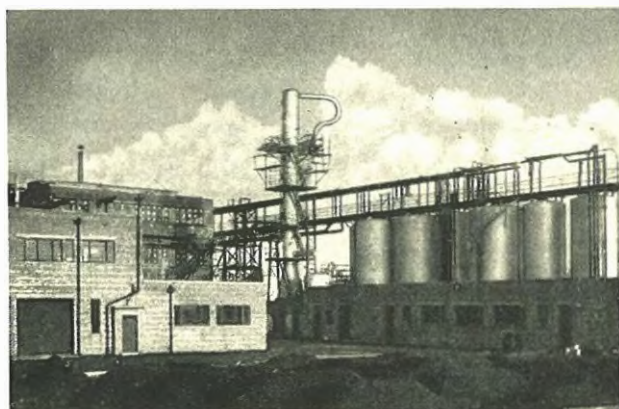


Figure 1. General view of sebacic acid plant showing: (a) Reactor House, (b) Capryl Alcohol distillation column, (c) Pump Houses and bulk storage vessels

⁴ F.P. 958,178.

⁵ C. I. O. S. File No. XXXIII—50, *Synthetic Fibre Developments in Germany*, Part II., p. 743-5.

⁶ B. I. O. S. Report No. 266, *New Technical Applications of Acetylene*, and F. I. A. T. Technical Bulletin, T-1, *Manufacture of Sebacic Acid in Germany*.

high temperatures and to keep the mass in a homogeneous form. Also, capacious fusion pots are required since severe foaming of the highly viscous reaction mass occurs; rapid and even heating is required, since overheating as well as slow heating is detrimental. The provision of adequate stirring for rapid movement and turnover of the thick soap mass is important. The design and choice of constructional material for the plant is clearly of the highest importance; attention must be paid to the corrosive effects of alkalis at high temperatures.

Many methods are discussed in the literature for the improvement of the reaction conditions, but chiefly the improvements depend upon one or more of the following:

- (a) The use of concentrated aqueous solutions under high pressures and high temperatures⁷.
- (b) The use of ricinoleyl alcohol as starting material⁸.
- (c) Slow controlled addition of alkali in order to minimise foaming⁹.
- (d) Carrying out of the process in two stages:
 1. to give ω -hydroxy decanoic acid¹⁰,
 2. oxidation of the latter to sebacic acid.
- (e) Introduction of inert liquid diluents to minimise foaming and to facilitate stirring and homogeneity of the reaction mass, e.g. mineral oil⁹.

At the present time, sebacic acid is made on an industrial scale by two companies in the U.S.A. and by one in the United Kingdom. The latter company arises by the collaboration of one of the American manufacturers, The Hardesty Chemical Company Inc., with the Geigy Company Limited, of Manchester, England. This is the so-called Geigy-Hardesty Company Limited, whose manufacture of sebacic acid and octanol-2 has just commenced in England. The process which is used is based upon that employed by the Hardesty Company in the U.S.A., but embodies certain refinements.

Essentially, the process employed satisfies most of the chemical requirements already discussed, but above all, it can be stated that successful economic industrial production is reached by the application of good chemical engineering principles. By these means, a plant is now in being which is the most modern in the world and is now providing, for the first time in Europe, these important new chemicals on a large industrial scale.

The style of the plant is shown by the illustrations (Figure 1).

After the reaction between the alkali and the ricinoleyl compound has been effected, and the octanol-2 has been steamed out of the mass, the aqueous solution of the so-called "sebacic salt" is treated with acid, firstly to precipitate the remaining or unchanged monobasic acids and secondly, to precipitate the sebacic acid itself. According to the degree of purity required, further

⁷ U.S.P. 2,182,056 and 2,217,516.

⁸ U.S.P. 2,304,602.

⁹ U.S.P. 2,217,516 and B.P. 534,322.

¹⁰ U.S.P. 2,217,515.

solution in alkali, carbon/earth decolorisation and precipitation are necessary. For the highest qualities, recrystallisation from solvents, e.g. *o*-dichlorobenzene¹¹, becomes desirable. The quality of the sebacic acid which arises varies from 98 % to almost 100 % purity according to the method of refinement employed. For most technical processes in industry a grade of 98 % minimum is satisfactory. A description of this grade is as follows:

Purity (calculated as sebacic acid) . . .	98 % min.
Colour (of 20 % w/w solution in 7 % ammonia)	200 Hazen max.
Crystallising point	131 °C. min.

Sebacic acid comes into use as a white, free flowing powder having a mild fatty acid odour (Figure 2). It is very lowly water soluble (below 0.1 % at 20 °C.) but is soluble in alcohols, esters and ketones. In hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons and ether, it is very lowly soluble.

The highest recorded melting point is 134.5 °C.¹², whilst the degree of acidity is shown by its neutral reaction to helianthin and the values of its dissociation constants:

$$K_1 = 2.6 \times 10^{-5} \quad \text{and} \quad K_2 = 2.6 \times 10^{-9},^{13}$$

Its boiling point at 100 mm. is 294.5 °C.¹⁴

The aqueous distillate of capryl alcohol (octanol-2) is separately refined by modern distillation methods (multiplate and high-reflux ratios) and leads to a high grade of alcohol used, inter alia, for the production of plasticisers (phthalate, adipate, sebacate, etc.) as anti-foam agent, in lacquers, in solvent processes and for synthetic processes calling for the introduction of C₈-groups. The purpose of the distillation is firstly to remove the water and secondly to eliminate the small quantities of methylhexyl ketone which arise to an extent proportional to the degree of reaction between methylhexyl ketone and ω -hydroxy decanoic acid, which in practice is never, of course, 100 % complete. The boiling range of technical quality capryl alcohol is 173–180 °C., whilst with good refining the content of methylhexyl ketone falls below 1 %.

Chemical Applications of Sebacic Acid

The properties of sebacic acid are the conventional ones expected of carboxylic acids generally. Thus, the formation of salts, esters, amides, anilides and the like, proceeds normally in two stages according to whether one or two carboxyl groups are concerned in the reaction.

¹¹ F.D. Report No. 2136, 46, *Über die Herstellung von Sebacinsäure*.

¹² BEILSTEIN, *Handbuch der Organischen Chemie*, 4th Edition, II, 718; VOERMAN, *Rech. Trav. Chim.* 23, 272.

¹³ BEILSTEIN, *Handbuch der Organischen Chemie*, 4th Edition, II, 718; BEILSTEIN, *Handbuch der Organischen Chemie*, 4th Edition, II, First Supplement, 293.

¹⁴ BEILSTEIN, *Handbuch der Organischen Chemie*, 4th Edition, II, 718; KRAFFT et al., *Ber. dtsh. chem. Ges.* 22, 818.

Outstanding, however, are the reactions which arise from the presence of *two* carboxyl groups, situated at the ends of a long alkyl chain, in the sense of the poly-functionality, the concept of which is due to KIENLE, CAROTHERS, et. al. The molecule can thus be combined with other reactants, on the one hand to form diesters, etc.,

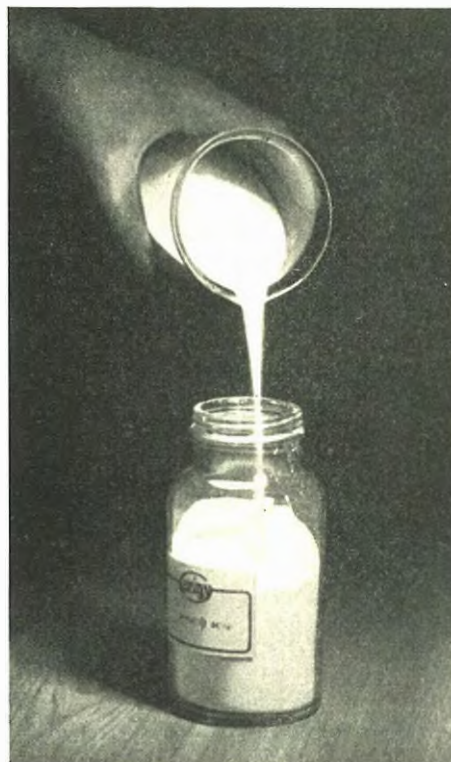


Figure 2. Sebacic Acid produced as fine, free flowing granules

by reaction with two molecules of a mono-hydric alcohol and, on the other hand, to form "polymeric" materials by reaction with di-, tri-, or higher functional materials such as glycols and other polyhydric alcohols, diamines and so on.

(a) Di-ester Plasticisers

In the first case, reaction with monohydric alcohols gives rise to extremely useful esters. These are well established as high efficiency plasticisers, since they combine the essentials of plasticiser activity:

- (1) The presence of two polar carbonyl groups in the ester structure which are conducive to good mixing or solvent power for synthetic resins and,
- (2) The presence of a long normal hydrocarbon chain ($-\text{[CH}_2\text{]}_8-$) which is conducive to a low temperature coefficient of viscosity, a property which is much sought after in the fields of plasticisers and polymer chemistry generally, since the plastic materials made therewith show a minimum change of physical properties with change of temperature.

Often these factors work in opposition, since the two carbonyl groups of sebacic diesters give the necessary

polarity for the mixing with polymers, whilst the long hydrocarbon chain between them gives the opposite effect. Fortunately, however, the choice of alkyl groups (from the monohydric alcohol employed) is a means of controlling the overall behaviour of the sebacic acid ester plasticiser. Thus, dimethylglycol sebacate mixes with polymers of medium to high polarity (cellulose nitrate, cellulose acetate, etc.) whilst the dibutyl ester mixes with polyvinyl chloride and its copolymers. Dioctyl sebacate is immiscible with cellulose acetate, it is lowly miscible with cellulose nitrate and of good miscibility with polyvinyl chloride; with purely hydrocarbon polymers it is highly miscible.

On account of the higher molecular weight of the sebacate esters in the normal series of esters used as plasticisers, they show a lower vapour pressure and consequently give better ageing compositions (Table 1).

Table 1. Molecular Weight of Diesters of 2-ethylhexanol and the Weight Ageing Losses from Polyvinyl Chloride Compounds made with the same esters

	Adipate (D.O.A.)	Phthalate (D.O.P.)	Sebacate (D.O.S.)
Molecular weight of ester .	370	390	426
% loss on ageing of polyvinylchloride compounds .	9.6	2.0	1.1

The polyvinyl chloride compounds consisted of 65 parts of polymer and 35 parts of diester used as plasticiser; the ageing was carried out for 100 hours at 82.5°C.

Table 2. Effect of temperature on the Modulus of Torsional Rigidity of the plasticised Polyvinyl Chloride Compounds described in Table 1

Plasticisers used in P. V. C. Compounds	Modulus of Torsional Rigidity kgs/cm ² , at						Ratio of Values at -40°C. and +60°C.
	-40°C.	-20°C.	0°C.	20°C.	40°C.	60°C.	
Di-2-ethylhexyl Adipate (D.O.A.) . . .	955	240	74.1	26.9	13.2	6.61	145
Di-2-ethylhexyl Phthalate (D.O.P.) . . .	5890	1700	188	38.9	15.9	10.0	589
Di-2-ethylhexyl Sebacate (D.O.S.) . . .	1410	183	151	61.7	26.3	15.9	89

The viscosity-temperature properties of plasticisers based on sebacic acid are of considerable interest in plasticiser technology. The customary portrayal of these properties is on either the UBBELOHDE or A.S.T.M. viscosity charts, which plot the double logarithm of the viscosity against T^{°A}. Figure 3 shows the effect of the sebacic acid residue in a series of octyl esters commonly used as plasticisers.

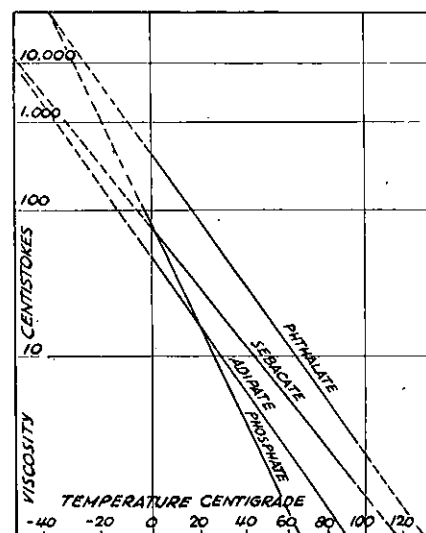


Figure 3. Viscosity characteristics of 2-ethylhexanol esters

Plastics made from esters of sebacic acid in combination with P. V. C. and synthetic rubbers show a smaller change of physical properties with change of temperature than is the case with esters from other acids.

For these reasons of attractive viscosity properties, synthetic diesters of the type of D.O.S. are finding favour in other fields, e.g. as hydrocarbon replacements in the production of low temperature greases¹⁵.

(b) Polymeric Applications of Sebacic Acid

The polyfunctionality of sebacic acid is best applied in the production of the following materials for industry:

- (1) Synthetic resins of the alkyd or polyester type, produced by reaction with glycerol, pentaerythritol, trimethylolpropane, etc. These are used as such, or modified with long chain fatty acids (lauric, palmitic, ricinoleic, etc.) in surface coatings and in the floor covering industry.
- (2) Synthetic materials, also of the alkyd type, made by reaction with dihydric alcohols such as 1 : 2 propylene glycol which give rise to highly viscous liquids, so-called "polymeric plasticisers", which are the most recent innovations in the plasticiser fields since, on account of their high molecular weight (10-50,000), they are non-volatile and do not diffuse from the polymers with which they are used as plasticisers. These materials constitute the group of so-called "nonmigrating" plasticisers.
- (3) Synthetic rubbers made by the reaction of sebacic acid with selected glycols, the products being capable of cross linking either by poly-iso-cyanates (the Desmodurs and Vulkollan of the I.G.) or with organic

¹⁵ E. M. BRIED, H. F. KIDDER, C. M. MURPHY, and W. A. ZISMAN, *Ind. Eng. Chem.* 39, 484-91 (1947); D. C. ATKINS, JR. II. R. BAKER, C. M. MURPHY, and W. A. ZISMAN, *ibid.* 39, 491-7 (1947); G. M. HAIN, D. T. JONES, R. L. MERKER, and W. A. ZISMAN, *ibid.* 39, 500-6 (1947); A. S. T. M. *Symposium on Synthetic Lubricants*, Special Tech. Publication No. 77, etc.

peroxides ("polyester rubber" of the Bell Telephone Labs).

- (4) Synthetic fibres of the polyamide type; whilst adipic acid used with hexamethylene diamine, gives rise to the now well known Nylon of the American du Pont concern, interesting variations are being produced on an industrial scale using sebacic acid in place of adipic acid. The effect is to give products of a slightly more rubbery character and, on account of the reduced incidence of amide groups, to give products of better resistance to hydrolysis. By the choice of diamine, suitable combinations arise for use in rayon manufacture, whilst partial admixture with terephthalic acid in the Terylene series also gives interesting new polymers applicable as plastic materials, as distinct from textiles for which the ethylene-glycol terephthalic acid ester is itself most suitable after drawing and crystallisation.

Conclusion

It will thus be seen that the commercial availability of sebacic acid has given a great assistance to synthetic materials to which the acid itself or its derivatives contribute properties not hitherto obtainable.

Sebacic acid is so far unique, since it is probably the highest molecular weight polyfunctional chemical which is commercially available between the α - and ω -reaction points of which there is a long normal alkyl chain $-\text{[CH}_2\text{]}_8-$. It is unique also because it is not so far seen as derivable from either synthetic means or from petroleum sources. Since it derives from an agricultural product (castor oil beans), it is based on a raw material which arises each year and is not dependent upon rapidly diminishing resources in the earth. It is a brilliant example of the use of chemurgical methods (chemicals from agriculture) assisting the modern synthetic industries.

Intensivierung des Energie- und Stoffaustausches an festen, gasumströmten Oberflächen

Von Prof. Dr. E. WICKE, Göttingen

Physikalisch-chemisches Institut der Universität

Der nachstehende, aus einem Vortrag entstandene Aufsatz umreißt am Beispiel der Umsetzungen gasförmig-fest die Aufgabe und die Methoden verfahrenstechnischer Forschung. Dieses Beispiel eignet sich hierzu in besonderem Maße, da es das Typische an der Verfahrenstechnik klar hervortreten läßt, das darin besteht, die traditionellen Grenzen einzelner Fachgebiete zu überschreiten, um den betreffenden chemisch-technischen Vorgang als Ganzes verstehen und beherrschen zu lernen. Dem Charakter eines Vortrages entsprechend werden hier lediglich die wesentlichsten physikalischen und chemischen Grundvorgänge aufgezeigt und die modernen Entwicklungslinien skizziert. Von exakten mathematischen Formulierungen wird bewußt abgesehen, da hierfür erheblich breiterer Raum und eingehendere Voraussetzungen erforderlich wären.

I. Konvektiver Wärmeübergang

Eine der einfachsten Umsetzungen gasförmig-fest ist der reine Wärmeumsatz, worunter hier, abgesehen von der Strahlung, der konvektive Wärmeübergang verstanden werden soll. Dabei hat man grundsätzlich zu unterscheiden: Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Rohrwand (im leeren und mit Schüttgut gefüllten Rohr) und Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Füllkörpern bzw. Schüttgutkörnern. Beide Vorgänge unterscheiden sich versuchsstechnisch und theoretisch stärker voneinander, als man auf den ersten Blick annehmen sollte. Die Zusammenhänge und Querverbindungen zwi-

sehen diesen beiden Vorgängen können vorläufig nur in groben Umrissen angedeutet werden, da man von ihnen heute noch verhältnismäßig wenig weiß. – Zunächst möge der erste Fall herausgegriffen werden:

1. Wärmeübergang Gasstrom-Rohrwand

a) Leere und mit ruhendem Schüttgut gefüllte Rohre

Bei turbulenter Strömung im leeren Rohr bildet sich bekanntlich ein charakteristisches Temperaturprofil aus (Abb. 1), das erkennen läßt, wie sich der Wärmetransport hier im wesentlichen aus zwei hintereinander geschalteten Anteilen zusammensetzt:

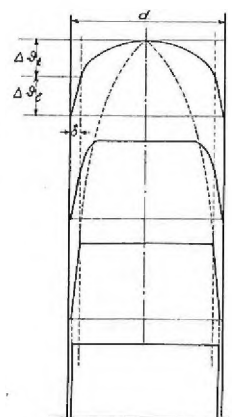


Abb. 1. Temperaturprofil im Gasstrom bei turbulenter Rohrströmung; unten im Rohreinlauf, oben in ausgebildetem Zustand (schematisch)

- a) Wärmeleitung durch eine an der Wand laminar fließende Grenzschicht mit näherungsweise gradlinigem Temperaturgefälle und
 b) turbulente Durchmischung im Strömungskern mit gewölbtem Temperaturprofil.

Die beiden Temperaturdifferenzen $\Delta\vartheta_l$ und $\Delta\vartheta_t$ sind bei Gasen von gleicher Größenordnung. Für die Wärmestromdichte durch die Rohrwand setzt man bekanntlich

$$\vec{Q} = \alpha (\bar{\vartheta}_g - \vartheta_w) \quad (\text{kcal/m}^2 \text{ h})$$

($\bar{\vartheta}_g$ = arithmetische Mitteltemperatur zwischen Wand und Gasströmung in der Rohrachse) und definiert dadurch die Wärmeübergangszahl α . Bei Gasen stimmt diese Mitteltemperatur annähernd mit der Temperatur $\vartheta_w + \Delta\vartheta_l$ an der strömungsseitigen Grenze der laminaren Schicht überein, so daß man auch setzen kann:

$$\vec{Q} \approx \lambda \frac{\bar{\vartheta}_g - \vartheta_w}{\delta} \quad \text{oder } \alpha \approx \lambda/\delta \quad (\text{kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C})$$

(λ = Wärmeleitfähigkeit des Gases). Aus der Hydrodynamik der turbulenten Rohrströmung ergibt sich für die Dicke der laminaren Grenzschicht:

$$\delta/d = \text{const}/Re^{7/8}$$

($Re = wd/v$; w = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit; v = kinematische Zähigkeit). Es sollte also annähernd gelten:

$$\alpha d/\lambda = Nu \approx \text{const} \cdot Re^{0,875}$$

(Nu = NUSSELTsche Kennzahl). Tatsächlich lassen sich die Wärmeübergangsmessungen in von Gasen turbulent durchströmten Rohren durch

$$Nu = \text{const} \cdot Re^{0,83} \cdot Pr^{0,33} \cdot (d/L)^{0,05}$$

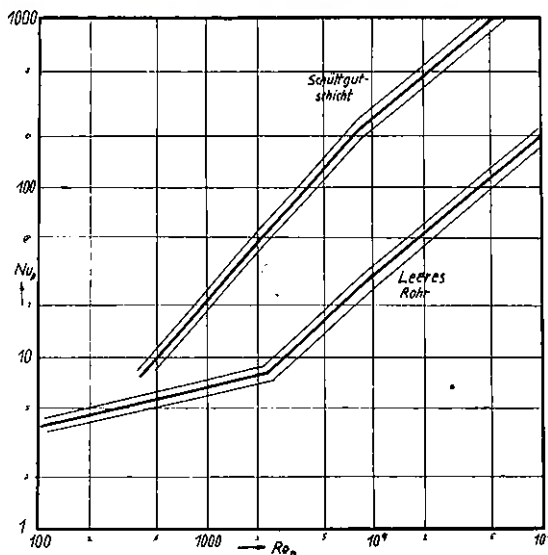


Abb. 2. $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$ gegen $Re = \frac{w d}{v}$ für gasdurchströmte leere und mit Schüttgut gefüllte Rohre, nach Messungen zusammengestellt von R. SCHUMACHER, Erdöl u. Kohle 2, 189 (1949). (Die Lineargeschwindigkeit w bezieht sich stets auf den Querschnitt des leeren Rohres vom Durchmesser d .) Gültig für Verhältnisse: Korndurchmesser/Rohrdurchmesser = 0,05–0,3

wiedergeben¹. Hierin bedeutet $Pr = \nu/a$ die PRANDTLsche Kennzahl (a = Temperaturleitfähigkeit des Gases); sie beträgt für einatomige Gase 0,67 ($Pr^{0,33} = 0,88$), für zweiatomige 0,75 ($Pr^{0,33} = 0,91$), so daß dieser Faktor zahlenmäßig nicht sehr ins Gewicht fällt. Das letzte Glied der obigen empirischen Beziehung (L = Rohrlänge) berücksichtigt die Anlaufstrecke, die erforderlich ist, um das am Rohreintritt rechteckige Temperaturprofil auf die parabelartige Gestalt zu bringen (vgl. Abb. 1).

Interessanterweise läßt sich der Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Rohrwand bei ruhenden durchströmten Schüttgutschichten in gewissen Grenzen ähnlich darstellen (vgl. Abb. 2). Der den Verhältnissen im leeren Rohr weitgehend parallele Verlauf im turbulenten Gebiet (d. h. oberhalb $Nu = 10$) deutet darauf hin, daß auch hier die beiden genannten Transportvorgänge für den Wärmeübergang maßgebend sind. Doch dürften infolge der hier 7–8mal höher gefundenen Nu -Zahlen beide Vorgänge intensiver verlaufen als in leeren Rohren. – Das ist für die Wärmeleitung durch die wandnahe Grenzschicht leicht einzusehen. Infolge der an der Wand lokaleren Körnerpackung herrschen dort höhere Strömungsgeschwindigkeiten als im leeren Rohr (Randgängigkeit). Die infolgedessen bereits dünnere Grenzschicht wird außerdem durch die an der Wand liegenden Füllkörper häufig gestört; es bilden sich dort Bugwellen und Nachlaufwirbel aus, welche die Grenzschicht auflockern und zum Teil turbulente Grenzschichtströmung hervorrufen. Daher hat man an der Wand einen wesentlich stärkeren Wärmetransport zu erwarten als im leeren Rohr.

Dieser verbesserte Wärmeaustausch unmittelbar an der Wand kann aber nur dann zu den größeren Wärmeübergangszahlen der Abb. 2 führen, wenn auch im Inneren der Schüttgutschicht der radiale Wärmetransport intensiver ist – bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit – als im leeren Rohr. Das überrascht etwas; man würde viel eher glauben, daß die Anwesenheit der Füllkörper die im leeren Rohr vorhandene turbulente Durchmischung hemmen würde. Tatsächlich wirkt jedoch die Schüttgutschicht durch die von den einzelnen Körnern hervorgerufenen Verzweigungen und Querströmungen selbst stark vermischend². Durch Aufteilung der Gasströmung in viele kleine Teilströme und deren abwechselnde Vereinigung und Trennung bildet sich eine sogenannte Flechtströmung aus.

b) Die Vermischung in durchströmten Schüttgütern

Mit Hilfe eines an geeigneter Stelle in die Strömung eingeführten Indikators lassen sich die Stromverzweigungen verfolgen (vgl. Abb. 3). Auf diese Weise sind Schüttgutschichten dazu geeignet, den Vermischungseffekt für sich allein, sozusagen in Reinkultur, zu untersuchen. Formal erfolgt diese Durchmischung wie eine Diffusion; es bilden sich die von Diffusionsproblemen

¹ H. KRAUSSOLD, Technik 3, 205, 257 (1948).

² Vorausgesetzt, daß die Körner im Verhältnis zum Rohrdurchmesser nicht zu klein sind.

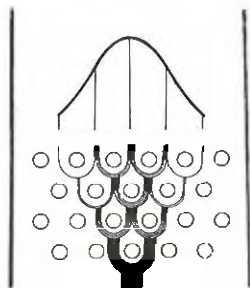


Abb. 3. Zerteilung und Vermischung eines zentral eingeführten Strahles in einer durchströmten Kugelschüttung (schematisch). Die Strichstärken sind den jeweiligen Konzentrationen proportional

her bekannten glockenförmigen Verteilungskurven aus (Abb. 3). Der effektive Diffusionskoeffizient, besser wohl «Vermischungskoeffizient», ist der Strömungsgeschwindigkeit w und einem «Mischungsweg» l_M proportional:

$$D_v \sim w l_M,$$

der bei ruhendem Schüttgut von der Größenordnung des Korndurchmessers anzunehmen ist.

Eine zur Messung solcher Verteilungskurven geeignete Apparatur ist in Abb. 4 dargestellt. Der Durchmesser des Schauglases in dem senkrecht stehenden Rohr beträgt 10 cm, es dient zur Aufnahme der Schüttgutschicht, z. B. aus 3-mm-Glasperlen. Strömungsmedium ist hier Wasser, das von unten nach oben durch die Schicht fließt. Als Indikator dient Salzsäure, die aus einer Druckflasche über einen Strömungsmesser in eine zentral im unteren Schichtquerschnitt mündende Düse geführt wird.

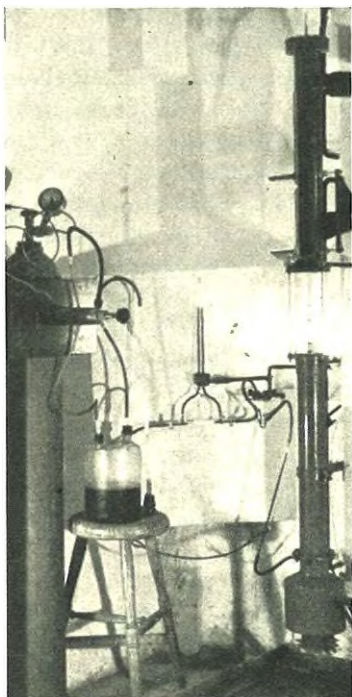


Abb. 4. Apparatur zur Aufströmung von Schüttgütern, z. B. Glasperlen, mit Wasser und Einführung eines Salzsäurestrahls als Vermischungsindikator, vgl. Abb. 5

Die Konzentrationsverteilung der Salzsäure im Wasserstrom bildet eine rotationssymmetrische Glockenkurve (vgl. Abb. 3). Mit Hilfe einer Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit (zwei blankte Platinbleche von 10 mm² Querschnitt in 5 mm Abstand, vgl. Abb. 5) wird diese Konzentrationsverteilung längs eines Rohrdurchmessers oberhalb oder auch innerhalb der Schicht ausgefahren und durchgemessen³.

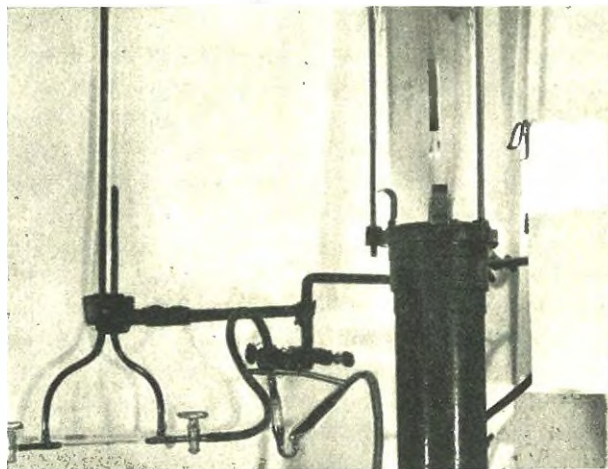


Abb. 5. Vergrößertes Teilbild der Apparatur nach Abb. 4 mit der Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb des Schauglases

Solche Messungen sind auch mit aufgeströmter Schicht möglich. Unter *Aufströmung* wird hier der im amerikanischen Schrifttum mit *Fluidization* bezeichnete Vorgang verstanden, der von WINKLER bereits 1921 bei der Vergasung feinkörniger Kohle angewandt wurde. Im Wasserstrom läßt sich völlig gleichmäßige (homogene) Expansion der Schüttgutschicht unter Aufrechterhaltung einer ebenen Oberfläche erreichen. Der «Mischungsweg» in der oben angegebenen Dimensionsbeziehung für den Vermischungskoeffizienten wird in diesem Falle durch die Ausdehnung der kleinen Wirbel- und Turbulenzgebiete zwischen den einzelnen im Flüssigkeitsstrom gleichmäßig verteilten Körnern bestimmt. – Beim Übergang von der ruhenden Schicht zum Zustand der homogenen Aufströmung tritt kein Sprung im Vermischungskoeffizienten auf; der Übergang erfolgt vielmehr kontinuierlich.

In mit Gasen aufgeströmten Partikelschichten können solche Konzentrationsverteilungen im allgemeinen nicht gemessen werden, da die Schicht im Gasstrom nicht genügend gleichmäßig expandiert, wie es bei aufströmendem Wasser z. B. der Fall ist. Die aufgeströmte Schicht gleicht hier mit ihrem Brodeln, zum Teil auch Stoßen, und mit ausgedehnteren Wirbelgebieten eher einer kochenden Flüssigkeit, wie sie WINKLER als Erster

³ R. A. BERNARD und R. H. WILHELM, Chem. Eng. Progr. 46, 233 (1950), führten ähnliche Messungen in ruhenden Schüttungen mit Methylblau als Indikator und mit einer kolorimetrischen Analyse durch.

beschrieben hat⁴. In solchen *inhomogenen Wirbelschichten* ist die Vermischung durch Wirbel und Querströmungen so intensiv, daß man sie meßtechnisch nicht mehr sauber erfassen kann.

c) Wärmeübergang Rohrwand-Gasstrom in aufgewirbelten Partikelschichten

Infolge der soeben geschilderten Verhältnisse stellen mit Gasen aufgeströmte Schichten eine günstige Gelegenheit dar, den zweiten der eingangs erwähnten Teilvorgänge des Wärmetransports, nämlich die *Wärmeleitung durch die wandnahe Grenzschicht*, für sich allein zu untersuchen. Zwar wird diese Grenzschicht auch hier durch die längs der Wand schurrenden Partikeln erheblich gestört und verwirbelt, doch ist trotzdem ihr Wärmeleitwiderstand – infolge der intensiven Durchmischung im Innern der Wirbelschicht – für den Wärmeübergang praktisch allein bestimmend. Das Temperaturprofil zwischen Rohrwand und Gasstrom bzw. wandnahen Partikeln verläuft hier nach einer kurzen Anlaufstrecke praktisch trapezförmig, d. h. die Aufwölbung des Profils im Strömungskern, wie sie Abb. 1 (S. 173) zeigt, ist weitgehend zu waagrecht Verlauf ausgeglichen (gleichzeitig die Grenzschicht infolge der erwähnten Störungen sehr erheblich dünner, als in Abb. 1 skizziert). Man kann daher für die Wärmeübergangszahl wieder annähernd

$$\alpha \approx \lambda/\delta$$

setzen. Die Grenzschichtdicke ist in erster Näherung proportional der Zähigkeit η des Gases und umgekehrt proportional dessen Mengengeschwindigkeit G ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$), die den Grad der Aufströmung der Partikelschicht und damit die Störung der Grenzschicht bestimmt. Daraus folgt für die Wärmeübergangszahl:

$$\alpha \approx \text{const} \frac{\lambda}{\eta} G.$$

Da nun $\lambda/\eta = c_p/Pr$ und die PRANDTLsche Kennzahl bei Gasen von der Größenordnung 1 ist, gilt weiterhin:

$$\alpha \approx \text{const} c_p G.$$

Eine Beziehung dieser Art war das Ergebnis entsprechender Messungen von LEVA und Mitarbeitern⁵. Sie benutzten Dampfmantelrohre von 5 und 10 cm Durchmesser und etwa 1 m Höhe (Dampf Temperatur 183 °C), in denen runder und scharfkantiger Sand sowie FISCHER-TROPSCH-Kontakt (Eisen) von 0,04–0,11 mm Korn Durchmesser mit Luft, Stickstoff, Helium und Kohlendioxyd aufgeströmt wurde. Die Schichten von 24–70 cm Höhe (im ruhenden Zustand) wurden durch Gasgeschwindigkeiten von 7–20 cm/s (bei Helium bis 100 cm/s) bis zu 60% expandiert. Die Gastemperaturen wurden am Eingang der Schicht, an verschiedenen Stellen längs der Schichthöhe und nach dem Austritt gemessen (vgl. Abb. 6).

⁴ Vgl. auch R. H. WILHELM und M. KWAK, Chem. Eng. Progr. 44, 201 (1948).

⁵ M. LEVA, M. WEINTRAUB und M. GRUMMER, Chem. Eng. Progr. 45, 563 (1949).

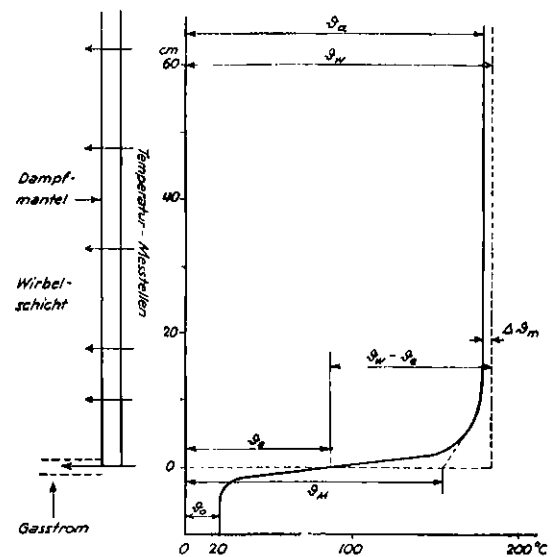


Abb. 6. Verlauf der Gastemperatur in Strömungsrichtung in einem Dampfmantelrohr mit aufgeströmter Wirbelschicht nach Messungen von LEVA, WEINTRAUB und GRUMMER, l. c.

- ϑ_o = Temperatur des anströmenden Frischgases
- ϑ_e = Gastemperatur im Eingangsquerschnitt
- ϑ_M = extrapolierte Gasmischtemperatur
- ϑ_a = Austrittstemperatur des Gasstroms
- ϑ_w = Wandtemperatur
- $\vartheta_w - \vartheta_e$ = maximale Temperaturdifferenz zwischen Gasstrom und Rohrwand
- $\Delta\vartheta_m$ = für den Wärmeübergang maßgebende mittlere Temperaturdifferenz

Der rechte Teil dieser Abbildung zeigt den gemessenen Temperaturverlauf. Das mit der Temperatur ϑ_o von unten anströmende Gas nimmt bereits in dem mit Glaswolle ausgelegten Schichteinlauf die Eintrittstemperatur ϑ_e an, die etwa zwischen 70 und 100 °C liegt und mit steigender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt. Unmittelbar dahinter mischt sich das Frischgas mit der bereits nahe an die Wandtemperatur aufgewärmten Wirbelschicht und erreicht die Mischungstemperatur ϑ_M , die zahlenmäßig allerdings nur durch Extrapolation (vgl. Abb. 6) feststellbar ist. Längs des ganzen übrigen Weges durch die Wirbelschicht nimmt die Gastemperatur dann nur noch wenig zu und verläßt die Schicht mit einer Austrittstemperatur ϑ_a , die noch um einen deutlichen Betrag unterhalb der Wandtemperatur ϑ_w bleibt.

Zur Ermittlung der Wärmeübergangszahl benutzen die Autoren als treibende Temperaturdifferenz den integralen Mittelwert $\Delta\vartheta_m$ der Differenzen zwischen der Wandtemperatur ϑ_w einerseits und den Gastemperaturen ϑ_M und ϑ_a andererseits. Diese Temperaturdifferenz ist verhältnismäßig klein ($\Delta\vartheta_m \approx 5$ °C), bewirkt aber den Transport der Wärmemenge, die zur Aufheizung des Gasstroms von der Eintrittstemperatur ϑ_e zur Austrittstemperatur ϑ_a benötigt wird:

$$\pi d H \alpha \Delta\vartheta_m = \frac{\pi d^2}{4} c_p G (\vartheta_a - \vartheta_e)$$

(d = Rohrdurchmesser, H = Schichthöhe). Die Wärmeübergangszahlen werden daher verhältnismäßig groß,

etwa 10–20mal größer als bei den gleichen Strömungsgeschwindigkeiten in ruhenden Schüttungen nach Abb. 2. Sie lassen sich für alle untersuchten Gase befriedigend darstellen durch

$$\alpha = 0,64 \frac{\lambda}{\eta} G E_{\Phi},$$

wobei E_{Φ} , die «Wirksamkeit» der Aufströmung (*fluidization efficiency*), einen dimensionslosen Faktor von der Größe 0,5–1 bedeutet. Man kann daher

$$\frac{\lambda}{\eta} E_{\Phi} \approx c_p$$

setzen, und erhält mit

$$\alpha \approx 0,64 c_p G$$

die bereits oben aus der Vorstellung gewonnene Beziehung, daß hier die Wärmeleitung durch die wandnahe Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Führt man dies in die voranstehend gegebene Wärmebilanz ein, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta \vartheta_m}{\vartheta_a - \vartheta_e} \approx 0,4 \frac{d}{H} \ll 1.$$

Das heißt aber, daß von der für den Wärmeübergang grundsätzlich zur Verfügung stehenden Temperaturdifferenz $\vartheta_w - \vartheta_e$ zwischen Rohrwand und eintretendem Gas nur ein kleiner Bruchteil für den Wärmeübergang tatsächlich ausgenutzt wird, wie ja auch aus Abb. 6 unmittelbar hervorgeht. Bezieht man daher die Wärmeübergangszahlen anstatt auf $\Delta \vartheta_m$ auf das logarithmische Mittel der Temperaturdifferenz zwischen Rohrwand einerseits und Gaseintritts- sowie -austrittstemperatur andererseits, so werden sie erheblich (um einen Faktor 5–10) geringer und kommen damit in die Größenordnung der Wärmeübergangszahlen, die man bei durchströmten ruhenden Schüttungen in analoger Weise (d. h. ebenfalls aus ϑ_w , ϑ_e und ϑ_a) ermittelt. Dieses Versinken von treibenden Temperatur- (und auch Konzentrations-) Differenzen durch irreversible Mischvorgänge ist für aufgeströmte Schichten durchaus charakteristisch. Sie eignen sich daher ausgezeichnet für Umsetzungen, bei denen es in erster Linie auf gleichmäßige räumliche Temperaturverteilung und Vermeidung örtlicher Überhitzungen ankommt. In einer Reihe von Fällen macht es sich dagegen nachteilig bemerkbar, daß die für manche Zwecke erwünschte intensive Durchmischung grundsätzlich eine erhebliche Zunahme der Entropie und damit einen Verlust an freier Energie bedeutet.

2. Wärmeübergang Gasstrom-Füllkörper

Während man somit von dem Wärmeübergang Gasstrom-Rohrwand bereits verhältnismäßig viel weiß, sind die Kenntnisse für den Fall Gasstrom-Füllkörper wesentlich spärlicher. Dies liegt wohl hauptsächlich an der in diesem Falle schwierigeren Versuchstechnik, einerseits die Temperaturdifferenzen, andererseits den Wärmestrom zwischen Füllkörpern und Gas zuverlässig zu messen.

Ein sehr elegantes Verfahren hat GLASER⁶ nach einer Anregung von HAUSEN ausgearbeitet. Er beschickt einen Regenerator, der die betreffenden Füllkörper enthält, von oben und unten abwechselnd mit kaltem und heißem Gas. Bei genügender Regeneratorlänge und genügend kurzen Umschaltzeiten ändern sich in der Mitte des Regenerators die Temperaturen der Gasströme und der Regeneratorfüllung gradlinig nach Ort und Zeit (vgl. Abb. 7) und pendeln im Wechsel des Umschaltens um einen Mittelwert. Die halbe Temperaturdifferenz zwischen warmem und kaltem Gas ist dann (vgl. Abb. 7)

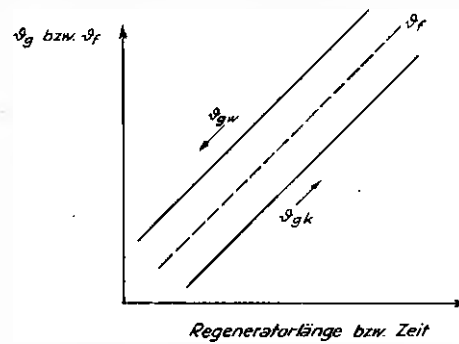
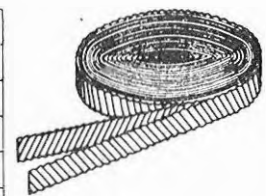
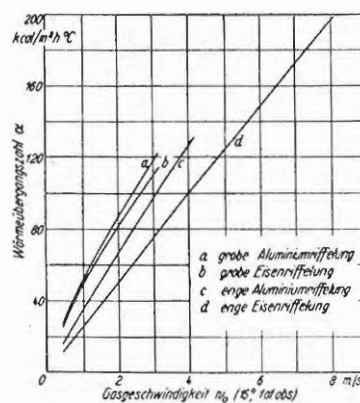


Abb. 7. Örtliche bzw. zeitliche Temperaturänderungen in der Mitte eines Regenerators

ϑ_{gw} , ϑ_{gk} = Temperatur des Warm- bzw. Kaltgases
 ϑ_f = Temperatur der Speicherfüllung

gleich der Temperaturdifferenz Gasstrom-Füllkörper; die ausgetauschte Wärmemenge ergibt sich aus der zeitlichen oder aus der örtlichen Temperaturänderung der Gasströme. Mit diesem Verfahren ist es somit möglich, die Wärmeübergangszahl – bei bekannten Strömungsgeschwindigkeiten, Austauschflächen und spezifischen Wärmen – allein durch Messung von Gastemperaturen zu ermitteln.

Einen Auszug der von GLASER erhaltenen Meßwerte zeigt Abb. 8. Als Füllkörper dienten LINDE-FRÄNKLEINSätze aus gewellten Aluminium- und Eisenblechstreifen (vgl. Abb. 8 rechts). Die Wärmeübergangszahlen



Regenerator-Einsatz aus gewellten Blechstreifen

← Die Wärmeübergangszahl α in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit w_0 , bezogen auf 15°C und 1 at abs für verschiedene Riffelhorden

Abb. 8. Nach dem in Abb. 7 skizzierten Verfahren ermittelte Wärmeübergangszahlen zwischen Luft bzw. Stickstoff und LINDE-FRÄNKLEINSätzen aus geriffelten Blechstreifen

⁶ H. GLASER, VDI-Z. Beiheft Verfahrenstechnik 1930, 112.

steigen im wesentlichen proportional der Strömungsgeschwindigkeit an und sind um einen erheblichen Faktor größer, als man sie bei gleichen Strömungsgeschwindigkeiten in leeren Rohren für den Wärmeübergang Gasstrom-Rohrwand messen würde. Die Intensivierung des Wärmeübergangs ist hier auf die starke Verwirbelung der laminaren Anlaufströmung in den sich überkreuzenden Riffelkanälen zurückzuführen.

Ein ähnliches Meßverfahren dürfte auch für den Wärmeübergang in mit bewegten Wärmesteinen arbeitenden Regeneratoren (*pebble heaters*) anwendbar sein.

Auch bei aufgeströmten Schichten kann man grundsätzlich mit der Messung von Gastemperaturen und ihren zeitlichen Änderungen auskommen (örtliche Temperaturgradienten sind ja in diesem Falle für Messungen zu geringfügig und zu wenig reproduzierbar). Eine Möglichkeit besteht z. B. darin, die Temperatur des in die Schicht eintretenden Gasstroms möglichst schnell zu ändern (vgl. Abb. 9). Die Temperatur des austretenden Gasstroms folgt diesen Änderungen – infolge des Wärmeaustausches mit den aufgeströmten Partikeln – zeitlich verzögert; aus den betreffenden Temperaturdifferenzen (Abb. 9) läßt sich die Wärmeübergangszahl berechnen.

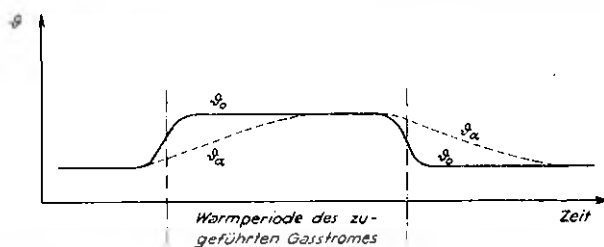


Abb. 9. Messung der Wärmeübergangszahlen zwischen Gasstrom und aufgewirbelten Partikeln durch zeitlich wechselnde Warm- und Kaltperioden des anströmenden Gases

θ_0 = zeitlicher Temperaturverlauf des anströmenden Gases
 θ_a = zeitlicher Temperaturverlauf des austretenden Gases

Für ruhende Schüttungen wurde dieses Verfahren bereits angewandt, obwohl es sich hierbei wegen der erheblichen Temperaturgradienten längs der Schicht zur Ermittlung der Wärmeübergangszahlen nicht sonderlich gut eignet. Diese Zahlen ergeben sich dann als Mittelwerte, räumlich über die ganze Schicht, zeitlich über den Anheiz- und den Abkühlungsvorgang. SAUNDERS und FORD erhielten für den Wärmeübergang zwischen strömender Luft und Kugelschüttungen⁷: $\alpha = 110$ und $220 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$, für Leerrohrgeschwindigkeiten des Luftstroms von $0,6$ und $1,2 \text{ m/s}$ (17°C , 1 Atm.) (REYNOLDSsche Zahlen, bezogen auf den Korndurchmesser: 120 und 240 ; Kaltluft etwa 16° , Warmluft etwa 100°C). Die Wärmeübergangszahl ergab sich also auch hier innerhalb der Fehlergrenzen proportional der Strömungsgeschwindigkeit wie bei den Untersuchungen GLASERS (vgl. Abb. 8). Vom Füllkörpermaterial war sie unabhängig, auch ließen sich die Aufheiz- und Abkühlungskurven des austretenden Luftstroms zur Deckung bringen. Beide Befunde

⁷ O. A. SAUNDERS und H. FORD, J. Iron Steel Inst. *141*, 291 (1940).

zeigen an, daß unter den hier vorliegenden Bedingungen die Temperaturdifferenzen innerhalb einer Kugel vernachlässigbar klein blieben gegen diejenigen zwischen Kugeloberfläche und Gasstrom.

Verlässliche Meßwerte für den Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Partikeln in Wirbelschichten können dagegen zurzeit noch kaum angegeben werden. Immerhin lassen die bisherigen Erfahrungen erkennen, daß bei gleichen Partikeln und derselben Gasgeschwindigkeit in ruhender Schicht – etwa zwischen zwei Siebböden eingeklemmt oder von oben nach unten durchströmt – höhere Wärmeübergangszahlen erreicht werden als im aufgewirbelten Zustand⁸. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, daß bei im Gasstrom aufgewirbelten Körnern die Relativgeschwindigkeiten zwischen Gas und Korn infolge der teilweisen Mitführung der Körner im Mittel geringer sind als bei ruhender Schicht, die Wärmeübergangszahlen sind daher u. U. erheblich kleiner. Bezieht man dagegen den Wärmeübergang auf den Druckverlust, d. h. bildet man das Verhältnis: Wärmestrom/Gebläseleistung, so ist die aufgeströmte Schicht günstiger als die ruhende, da bei ihr der Druckverlust mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nahezu konstant bleibt, während er bei ruhender Schicht mit der ersten bis zweiten Potenz der Strömungsgeschwindigkeit anwächst. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten ist daher die aufgewirbelte Schicht bei weitem überlegen; außerdem werden die geringeren Werte der Wärmeübergangszahlen dadurch bei weitem wettgemacht, daß man bei Wirbelschichten mit wesentlich kleineren Körnungen (große Wärmeaustauschfläche je Gewichtseinheit) arbeiten kann als – wegen des hohen Druckverlustes – in ruhenden Schüttungen.

II. Stoffliche Umsetzungen gasförmig – fest

1. Anwendung aufgewirbelter Kontaktschichten für heterogene Gaskatalysen

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, können körnige Wirbelschichten dort vorteilhaft sein, wo

- bei exothermen Reaktionen örtliche Überhitzungen vermieden werden müssen, sei es zur Verhütung thermischer Kontaktschädigungen bei aufgewirbelten Katalysatorschichten, sei es zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen (FISCHER-TROPSCH-Synthese),
- bei endothermen Reaktionen die Wärmezufuhr an die Grenzfläche fest-gasförmig geschwindigkeitsbestimmend ist, wie z. B. bei Krackreaktionen, beim Entwässern, Calcinieren, Schwelen u. a.

Gewisse Nachteile kann das Verfahren jedoch in solchen Fällen mit sich bringen, wo

- Temperaturgradienten in Strömungsrichtung für den Fortgang der Reaktion vorteilhaft sind und in ru-

⁸ Vgl. z. B. K. N. KETTENRING, E. L. MANDERFIELD und J. M. SMITH, Chem. Eng. Progr. *46*, 139 (1950).

hender Schicht hohe Umsatzgrade erzielt werden können (Schwefelsäure-Kontaktverfahren u. a.), die durch Verwirbelung herabgesetzt würden;

- d) Durchmischung der Reaktionsprodukte mit den anströmenden Frischgasen deswegen vermieden werden muß, weil Folgereaktionen räumlich hintereinander ablaufen oder instabile Zwischenprodukte abgefangen werden sollen, wie es z. B. bei den unvollständigen Oxydationen von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen, aber auch von festen Brennstoffen zum Zwecke der Vergasung der Fall ist.

Die an das Prinzip des Rührkessels erinnernde Durchmischung von Temperaturen und Konzentrationen innerhalb der Wirbelschicht ist somit durchaus nicht immer vorteilhaft. So werden z. B. die hohen Konzentrationen des anströmenden Frischgases, die am Anfang einer ruhenden Schüttung hohe Reaktionsgeschwindigkeiten garantieren, in einer Wirbelschicht schnell verdünnt; dadurch vermeidet man zwar Überhitzungen am Schichtanfang, setzt aber gleichzeitig die Konzentrationsdifferenz gegenüber dem Gleichgewichtswert, welche für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist, herab.

Daß Temperaturanstiege am Eingang der Kontaktschicht nicht unbedingt ungünstig wirken – falls sie hinsichtlich der thermischen Beständigkeit und des Auftretens unerwünschter Nebenreaktionen tragbar sind –, möge an dem in Abb. 10 skizzierten Beispiel gezeigt werden. Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit dn/dt (Mole je Zeiteinheit) einer heterogenen Gaskatalyse proportional dem Abstand des gebildeten Produktteildruckes p vom Gleichgewichtswert p_{gl} :

$$\frac{dn}{dt} = k (p_{gl} - p)$$

setzen, wobei die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion durch

$$k = k_0 e^{-\frac{A_E}{RT}}$$

(k_0 = Häufigkeitsfaktor, A_E = Aktivierungsenergie) bestimmt ist. Diese Geschwindigkeitskonstante nimmt daher mit steigender Temperatur exponentiell zu, wäh-

rend der Gleichgewichtsdruck p_{gl} des Produktes bei exothermen Gasreaktionen (Schwefelsäure-, Ammoniak-, Methanolsynthese) mit steigender Temperatur abnimmt (vgl. Abb. 10). Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst durchläuft mit steigender Temperatur daher ein Maximum. – Man arbeitet nun bei ruhender Kontaktschicht vorteilhaft in der Weise, daß man die Temperatur am Schichtanfang – im Rahmen der thermischen Beständigkeit des Katalysators – zunächst ansteigen läßt, so daß dort die Reaktion bei noch großem Abstand ($p_{gl} - p$) vom Gleichgewicht in Gebieten hoher Geschwindigkeitskonstante bis in die Nähe der dortigen Gleichgewichtslage verläuft. Bei größeren Schichttiefen sorgt man dann durch eingehaute Gegenströmer oder Wärmeableitung nach außen (bzw. Frischgaszufuhr) für abnehmende Temperaturen, wodurch der Umsatz entsprechend der günstiger werdenden Gleichgewichtslage bis zum Austritt aus dem Schichtende zunimmt (vgl. Abb. 10). Auf diese Weise vollzieht sich der Umsatz stets bei höheren Temperaturen und damit höheren Werten der Geschwindigkeitskonstante, als wenn man die ganze Schicht isotherm halten würde. Eine solche isotherme Temperaturhaltung wird aber beim Arbeiten mit aufgewirbelter Kontaktschicht automatisch angestrebt. Allerdings vermag die wesentlich feinere Körnung, die man bei Wirbelschichten ohne Gefahr zu hohen Druckverlustes anwenden kann, auch diesen ungünstigen Einfluß wieder wettzumachen. Die äußere, unmittelbar vom Gastrom her erreichbare Kontaktoberfläche wird dadurch erheblich größer, sowie auch die innere poröse Struktur der Kontaktteilchen leichter zugänglich als bei den verhältnismäßig groben Körnern ruhender Katalysatorschichten (die Diffusionszeiten im Korninnern verhalten sich, unter sonst gleichen Umständen, wie die Quadrate der Korn-durchmesser).

2. Primär- und Sekundärprozesse der Kohleverbrennung

Nach den vorangehend besprochenen, noch verhältnismäßig einfachen Umsetzungen gasförmig-fest möge zum Schluß auf den bereits recht komplizierten Fall der Verbrennung von Kohlenstoff auf Grund einer neueren Untersuchung⁹ kurz eingegangen werden. Der Kohlenstoff wurde dabei stets in Form spektralreinen Graphits verwendet. Eines der Hauptergebnisse dieser Arbeit bildet die Erkenntnis, daß der Primärprozeß der Verbrennung an den Basis- und den Prismenflächen des Graphits wahrscheinlich verschieden ist. Bereits vor einer Reihe von Jahren fanden EUCKEN und MEYER¹⁰ an einem Graphit, der infolge spezieller Herstellungsmethoden bevorzugt Basisflächen nach außen kehrt, als primäre Verbrennungsprodukte mit Sauerstoff bei geringen Drucken (10^{-2} bis 10^{-3} Torr) bis herauf zu 1500°C CO und CO_2

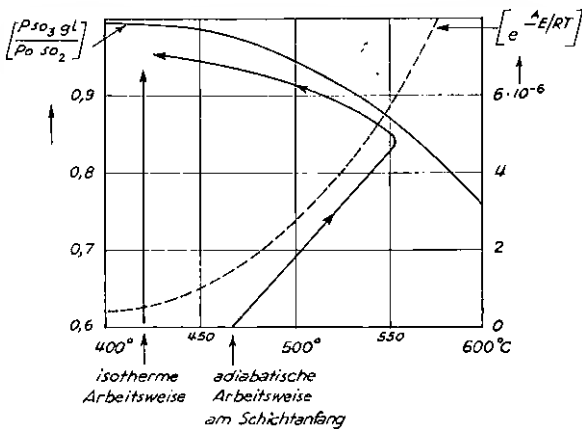
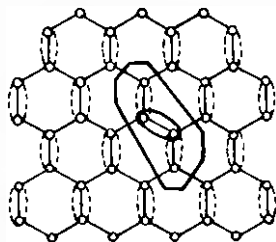


Abb. 10. Verlauf des auf den SO_2 -Ausgangsdruck bezogenen Umsatzes $p_{\text{SO}_2}/p_0 \text{SO}_2$ längs der Katalysatorschicht der Schwefelsäure-Kontaktsynthese bei isothermer und zum Teil adiabatischer Arbeitsweise

⁹ F. W. BAETKE, Dissertation, Göttingen 1951.

¹⁰ A. EUCKEN, Angew. Chem. 45, 986 (1930); L. MEYER, Z. phys. Chem. B 17, 385 (1932); H. MARTIN und L. MEYER, Z. Elektrochem. 41, 136 (1935).

im Verhältnis 1 : 1. Für den Reaktionsmechanismus entwickelten sie die Vorstellung (vgl. Abb.11), daß unterhalb der obersten Basisebene gelöste O₂-Molekeln mit solchen aus dem Gasraum auftreffenden diese Ebene aufreißen und in einem Elementarakt 2CO + 2CO₂ bilden.



Basisfläche des Graphitkristalls
 Darunterliegende O₂-Molekeln punktiert
 Reaktionsablauf:
 $4C + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2CO$

Abb.11. Der Elementarvorgang des Sauerstoffangriffs auf Graphit-Basisflächen unterhalb etwa 1500°C nach A. EUCKEN und L. MEYER, l.c.

Sämtliche Untersuchungen mit regellos orientiertem Graphit und mit Luft bei höheren Drucken (0,1–1 atm) ergaben dagegen als Primärprodukt vorwiegend CO, und zwar bis zu etwa 90 %. Es liegt nahe, diese überwiegende CO-Bildung, abgesehen von dem höheren Sauerstoffdruck, auf eine stärkere Beteiligung der Prismenflächen zurückzuführen. Ein Hinweis darauf findet sich bereits in der angeführten Arbeit von MEYER, wo mit steigendem Angriff auf die Basisflächen – im Sinne einer Auslöschung – die relative CO-Ausbeute zunahm.

Die Schwierigkeiten, bei normalen Drucken die Primärreaktion zu erfassen, beruhen darauf, daß sich ihr zwei weitere Reaktionen überlagern bzw. anschließen. Dies ist einmal die Nachverbrennung des primär gebildeten CO mit O₂ in der der Kohlenstoffoberfläche vorgelagerten Diffusionsschicht oder bzw. und im Strömungskern des an der Kohlenoberfläche vorbeistreichenden Gasstroms (homogene Gasreaktion). Als zweite Störung tritt die nachträgliche Reduktion primär oder durch CO-Nachverbrennung gebildeten Kohlendioxids an der heißen Kohleoberfläche auf (BOUDOUARD-Reaktion). Möglichkeiten zu weitgehender Unterdrückung dieser Störungen sind:

- a) hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Gasstroms und möglichst schnelles Abkühlen (Abschrecken) nach Verlassen der Kohleschicht,

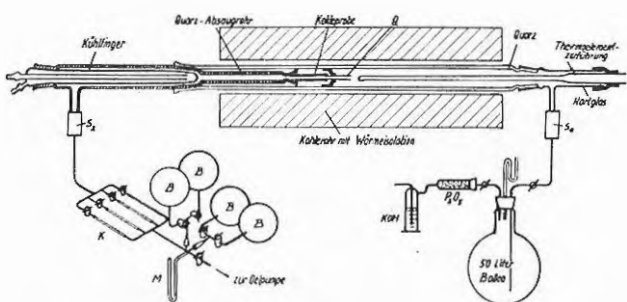
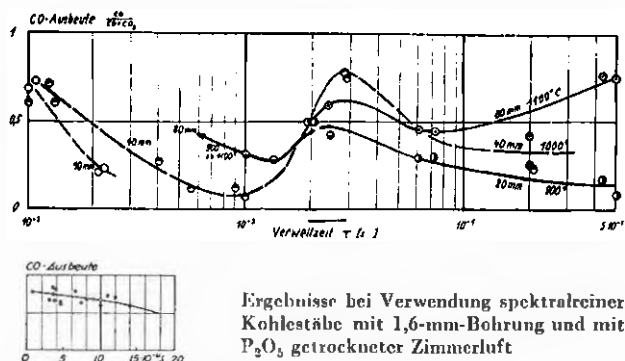


Abb.12. Apparatur zur Untersuchung der Reaktionen von Kohleoberflächen mit strömenden Gasen (kurzzeitigen Gasstößen) in weiten Bereichen der Verweilzeit des Gasstroms im Kohlekanal

- b) möglichst trockene Ausgangsgase und eventuell verminderter Druck zur Hemmung der vor allem störenden CO-Nachverbrennung.

Die für entsprechende Untersuchungen benutzte Verbrennungsapparatur ist in Abb. 12 skizziert. Aus einem Vorratsballon strömen die trockenen Ausgangsgase in die Vorwärmzone eines Quarzrohres, das, innerhalb des Kohlewiderstandsrohres eines TAMMANN-Ofens gelegen, bis auf 1200°C aufgeheizt werden kann. Im Anschluß an die Vorwärmzone passieren sie den 1–2 mm weiten Kanal eines zu diesem Zweck durchbohrten Stabes aus spektralreiner, bei etwa 3000°C gesinterter Kohle von 10–80 mm Länge. Ein Quarzabsaugrohr von 3 mm lichter Weite führt die Abgase sehr schnell durch die bezüglich Nachverbrennung besonders kritische Abkühlzone auf einen wasserdurchflossenen Kühlfinger. Dahinter folgt eine für den speziellen Versuch ausgewählte Glaskapillare aus einem Kapillarensatz K, welche die Abgase in einen der zuvor evakuiert angeschlossenen Analysenkolben B einströmen läßt. Dieser evakuierte Analysenkolben liefert den für den Durchtritt des Gases durch die Apparatur erforderlichen Sog; der Druckabfall konzentriert sich ganz überwiegend auf die betreffende Glaskapillare, so daß vor ihr der im Vorratskolben vorgelegte Gasdruck praktisch bestehen bleibt. Durch geeignete Wahl der Glaskapillaren können Strömungsgeschwindigkeiten von einigen cm/s bis zu 50 m/s im Kohlekanal eingestellt werden. Zusammen mit der Wahl der Kohlestablänge ist es auf diese Weise möglich, die Verweilzeiten des Gasstroms im Kohlekanal von einigen Sekunden bis zu 10⁻⁴ s zu verändern.

Die in einem der Kolben B aufgefangenen Gase (Gasstöße von 5 bis 15 s Dauer) werden in einer speziellen Analysenapparatur auf ihren Gehalt an CO, CO₂ und O₂ untersucht; die Analysengenauigkeit erreicht 1%/₁₀₀. Die dabei mit Luft von Atmosphärendruck bezüglich der relativen CO-Ausbeute (CO-Anteil am verbrannten Kohlenstoff) erhaltenen Ergebnisse sind in Abb.13 über den gesamten Bereich der angewandten Verweilzeiten und für einige Meßtemperaturen aufgetragen. In dem etwas abenteuerlich anmutenden Verlauf der Kurven kommt die gegenseitige Überlagerung



Ergebnisse bei Verwendung spektralreiner Kohlestäbe mit 1,6-mm-Bohrung und mit P₂O₅ getrockneter Zimmerluft

Abb.13. Relative CO-Ausbeute der Verbrennung von Kohlenstoff mit Luft als Funktion der Verweilzeit des Luftstroms im Kohlekanal, gemessen mit der Apparatur nach Abb.12

der drei genannten Teilreaktionen zum Ausdruck. Bei den kleinsten Verweilzeiten besteht die größte Wahrscheinlichkeit, die Primärprodukte der Verbrennung zu fassen. Sie bestehen nach Abb. 13 zu 80 % aus CO; mit verringertem Druck (1/10 atm) oder verringertem O₂-Partialdruck (3 % O₂) können bis zu 90 % CO neben unverbrauchtem Sauerstoff erhalten werden. Mit steigender Verweilzeit nimmt die Nachverbrennung des CO im Absaugrohr unmittelbar hinter dem Kohlekanal zu, die den Ofen verlassende relative CO-Ausbeute somit bis auf einen Minimalwert ab, der etwa bei 0,01 s erreicht wird. Mit weiter steigender Verweilzeit wächst die CO-Ausbeute wieder an; dabei ist nur noch wenig und schließlich kein Sauerstoff mehr neben CO in den Abgasen enthalten. Bei diesen Verweilzeiten wird der Sauerstoff somit durch die Primärreaktion im Kohlekanal weitgehend aufgebraucht, so daß er für die CO-Nachverbrennung nach Austritt aus dem Kohlekanal fehlt. Nach Durchlaufen eines Maximums bei etwa 0,03 s, das in günstigen Fällen wieder 80–90 % erreicht, sinkt die relative CO-Ausbeute bei wachsenden Verweilzeiten wiederum ab. Hier findet jetzt die CO-Nachverbrennung bereits innerhalb des Kohlekanals in den vor der Kohleoberfläche gelegenen Diffusionsschichten und im Strömungskern statt. – Auch die in Abb. 13 dargestellten Unterschiede im Verhalten kürzerer und längerer Kohlekanäle lassen sich auf Grund dieser hier nur kurz und qualitativ gegebenen Deutung bereits verstehen.

Daß schließlich nach Durchlaufen eines zweiten Minimums die CO-Ausbeute dann noch einmal ansteigt – bei

genügend großen Verweilzeiten stets auf 100 % –, beruht auf der nun zum Zuge kommenden, bei diesen Temperaturen noch verhältnismäßig langsamen CO₂-Reduktion nach BOUDOUARD. Die starke Divergenz der Kurven für 900, 1000 und 1100°C in diesem Gebiet oberhalb 0,1 s zeigt den großen Temperaturkoeffizienten dieser heterogenen Reaktion (die Aktivierungsenergie wurde in besonderen Versuchen zu 43 kcal festgestellt).

Auf diese Weise läßt sich der zunächst merkwürdig anmutende Verlauf der relativen CO-Ausbeute in Abb. 13 in großen Zügen befriedigend deuten. Von technischem Interesse dürfte hauptsächlich das zwischen 0,02 s und 0,1 s auftretende Ausbeutemaximum des Kohlenoxyds sein, da sich Verweilzeiten dieser Größenordnung in technischen Vergasungsapparaten durchaus erreichen lassen. Nachteilig ist hierbei allerdings die Notwendigkeit, mit Kohleüberschuß zu fahren (damit der Sauerstoff durch die Primärreaktion mit der Kohleoberfläche möglichst weitgehend aufgebraucht wird) und die Anwesenheit von Wasserstoffverbindungen, welche die CO-Verbrennung stark katalysieren (H-Atome und OH-Radikale als Kettenträger). Als Gegenmaßnahmen erweisen sich hier bei Laboratoriumsuntersuchungen wirksam: verminderter Gesamtdruck oder Zugabe von Halogen-, insbesondere Chlorverbindungen, z. B. CCl₄. Die Halogene hemmen die oben erwähnte durch Wasserstoffverbindungen induzierte Kettenreaktion. Durch Zugabe einer der Wasserdampfmenge etwa äquimolaren Menge an CCl₄ ist es auf diese Weise möglich, auch mit feuchter Luft hohe CO-Ausbeuten zu erzielen.

Bestimmung des Kalkgehaltes in Zuckerlösungen mit Komplexon

Von W. FIVIAN und M. MOSER

Chemisches Laboratorium der Zuckerfabrik & Raffinerie Aarberg AG.

In der Zuckerindustrie werden die Zuckersäfte zur Reinigung mit Ca(OH)₂ versetzt und dieses mit CO₂ als CaCO₃ ausgefällt. Dabei bleibt eine kleine Menge Kalk in Lösung. Die Menge des Kalkes muß möglichst tief gehalten werden, da sich dieser in den Verdampfungsapparaten auf die Heizflächen setzt, diese belegt und so die Leistung der Verdampfungsanlage in kürzester Zeit stark herabsetzt. Zur Entfernung dieses Restkalkes verwenden wir neuerdings einen Basenaustauscher auf Kunstharzbasis. Der Gehalt dieses Restkalkes muß im Betrieb rasch und sicher bestimmt werden können. Die Bestimmung des Kalkes mit Seifenlösung geht wohl schnell, aber die erhaltenen Werte streuen ziemlich stark, denn infolge der Gegenwart der in der Zuckerlösung vorhandenen Salze wird der Endpunkt der Titration oft nur unsicher erkannt. Diesen Übelstand haben

wir beheben können durch die Anwendung von Komplexon (vgl. G. SCHWARZENBACH und GYSLIN und andere Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* **32**, 1314, 1949 usw.). Wie bei der Härtebestimmung im Wasser gelingt es, mit Komplexon III und Murexid als Indikator den Calciumgehalt im Dünnsaft wie auch in konzentrierten Sirupen rasch und zuverlässig zu bestimmen, auch wenn diese stark gefärbt sind und relativ viele Salze enthalten. Die Anwendung von Eriochromschwarz als Indikator zur Bestimmung der Gesamthärte in Zuckerlösungen stößt vorerst auf Schwierigkeiten, da technische Zuckerlösungen den Komplex zu zerstören scheinen. Diese Störung wird gegenwärtig noch studiert.

Einzelheiten experimenteller Art werden in der deutschen Zeitschrift «Zucker» näher beschrieben.

Chronique Chronik Cronaca

Dr. HANS HURTER

11. August 1900 bis 3. Januar 1951

Es ziemt sich, wenn auch verspätet, an dieser Stelle eines Mannes zu gedenken, der während 23 Jahren in prominenter Stellung bei der schweizerischen Aluminiumindustrie in Dienst stand, darüber hinaus aber in chemischen Kreisen unserer Hochschulen, denen er stets verbunden blieb, eine bekannte und gern gesehene Persönlichkeit war.

Der einer Schaffhauser Familie entstammende HANS HURTER hat seine Jugendjahre teils in Zürich, teils in Basel zugebracht, ist dann beruflich vor allem in Neuhausen und seit 1940 in Lausanne tätig gewesen. An allen diesen Orten hat er einen großen Kreis von Kollegen und Freunden hinterlassen, die dem allzu früh Dahingeshiedenen ein dankbares Andenken bewahren werden.

Die entscheidenden Studienjahre, die dem Studium der Chemie und der physikalischen Chemie galten, hat er in Basel zugebracht, zuletzt als initiativer und sehr geschätzter Assistent bei den Herren Professoren H. RUPE und A. L. BERNOULLI. Wohl jeder Chemiker oder Physiker, der Mitte der zwanziger Jahre an der Universität Basel tätig war, wird sich des jovialen und liebenswürdigen Assistenten erinnern, der immer mit einem guten Rat aushelfen konnte. In seiner 1926 in den *Helvetica Chimica Acta* auszugsweise veröffentlichten Dissertation über «Beitrag zur Elektrolyse des Glases» hat er den einwandfreien Beweis erbracht für die Gültigkeit des FARADAYschen

Gesetzes bei der Wanderung von Na- und von K-Ionen in Glas. Bald nach Abschluß seiner Studien wurde HURTER bei den Aluminiumwerken Neuhausen verpflichtet, wo er rasch Karriere machte. In der Versuchsabteilung der AIAG hat er sich besondere Verdienste um die Verbesserung der Al-Alkali- und namentlich der Dreischichten-Elektrolyse zur Herstellung von Reinaluminium (Raffinal) erworben. Zahlreiche Patente auf diesem Gebiet zeugen von seiner fruchtbaren Tätigkeit. Später (1938) wechselte er in die Abteilung für «Betrieb», wo er, zuerst als Oberingenieur und nachher als Vizedirektor, seine vielseitigen Fähigkeiten entfalten konnte, und wo ihm die Leitung der in- und ausländischen Aluminiumhüttenbetriebe unterstellt war. Trotz dieser enormen Arbeitsbürde hielt HURTER durch regelmäßige Besuche an den Hochschulen von Basel und von Zürich den Kontakt mit seinen früheren Kollegen und Freunden aufrecht. Er nahm lebhaften Anteil an deren wissenschaftlichen Untersuchungen und erwirkte nicht selten, wenn sein Interesse geweckt wurde, eine Unterstützung aus Mitteln des Aluminiumfonds, ohne die manch wertvolle Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Im Jahre 1949 wurde der Unermüdliche, dessen frohe Natur bei aller Hetze des Berufslebens immer wieder durchzubrechen pflegte, von einer schweren Krankheit befallen, die ihn unmittelbar und – wie sich leider zeigen sollte – endgültig zwang, seine ihm lieb gewordene berufliche Tätigkeit aufzugeben. Am 3. Januar 1951 hat ein Herzschlag HANS HURTER von seinem Leiden, mit dem er sich nie hätte abfinden können, erlöst.

K. WIELAND

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Aluminium-Kongress Zürich

8.–10. Mai 1951

G. STECK, Begrüßung und Einführung

Im Jahre 1887 wurde von PETER EMIL HUBER-WERDMÜLLER, Leiter der Maschinenfabrik Oerlikon, und GUSTAV NAVILLE, Leiter der Firma Escher Wyß & Co., zusammen mit einigen Freunden das erste elektrolytisch arbeitende Aluminiumunternehmen Europas ins Leben gerufen. Seither hat voluminmäßig der Weltabsatz des Aluminiums denjenigen des Kupfers überflügelt.

1918 betrug Aluminiumproduktion und Absatz der Welt noch 180 000 Jahrestonnen, 1948 waren es bereits 1 250 000 Tonnen, und wenn die Vereinigten Staaten von Amerika, Kanada und Europa ihre bereits beschlossenen Vergrößerungen durchgeführt haben werden, stehen wir in drei Jahren vor einer Weltproduktionskapazität von 2 500 000 Jahrestonnen. Drei Elemente haben namentlich zu diesem Aufstieg beigetragen: die Legierungstechnik, der Flugzeugbau und das Automobil. Die Verbindung des Aluminiums mit andern Metallen und die daraus sich ergebenden neuen Verarbeitungsmethoden waren die grundlegenden Bedingungen für diese Entwicklung. Für viele heutige Verwendungszwecke ist das Reinaluminium zu weich, die Vorteile seines leichteren Gewichtes konnten in der Wirtschaft erst ausgewertet werden, als es gelungen war, Aluminium in Härte des Flußstahls zur Verfügung zu stellen. Daß dies in den Anfängen unserer Industrie nicht möglich war, daran krankten die ersten dreißig Jahre der Aluminiumverwendung. Wohl war diese Erkenntnis bereits 1906 durchgedrungen und die technische Überwindung dieser Schwierigkeit gefunden; das Duraluminiumpatent befand sich aber im Besitze einer Unternehmung, die sich einer breiteren Aus-

wertung dieser Pionierfindung entgegenstellte. So mußte der Ablauf der fünfzehnjährigen Patentdauer abgewartet werden, bevor die Knospe sich entfalten konnte. Zu Beginn der zwanziger Jahre unseres Jahrhunderts fiel diese Fessel, und nun setzte die Entwicklung ein, welche Weltproduktion und Absatz, stark begünstigt von der Rüstung, in dreißig Jahren verzehnfachte.

Natürlich war es nicht die Legierungstechnik allein, die zu diesem Fortschritt führte. Auf allen Gebieten der Verarbeitung, des Walzens, Pressens, Gießens, Schmiedens, Schweißens, der Oberflächenbehandlung und der Aluminiumpulverfabrikation waren während der ganzen sechzigjährigen Periode parallel laufende und sich gegenseitig unterstützende Fortschritte erzielt worden.

Der Drang nach vorwärts hat unsere Industriegruppe auch heute nicht verlassen. Die Forscher und Werkingenieure melden neue Legierungen mit Festigkeiten, höher als Flußstahl. Die Pulvermetallurgie steht an ihrem Anfang und geht an die ersten Anwendungen, welche die bisher erreichte Warmfestigkeit überschreiten wird. Die elektrische Schweißung unter Schutzhülle edler Gase, wie Helium und Argon, eröffnet zahlreiche neue Fabrikationsmöglichkeiten. Die elektrische Widerstandsschweißung wagt sich an den Bau ganzer Eisenbahnwagen, Stumpfschweißen von Fensterrahmen ist seit einigen Jahren zum anerkannten Verfahren der Serienfabrikation geworden. Das Kleben der Metalle mittels Kunstharzen hat die Laboratorien verlassen und bringt dem Praktiker neue Fabrikationsmöglichkeiten. Das anodische Oxydieren ist zu einer vollkommenen Technik entwickelt worden. Die künstliche Oxydschicht wird mit Kunstharzen imprägniert, gefärbt und lichtempfindlich gemacht. Eine neue Oberflächentechnik ist erschlossen worden.

Wie Eisen und Stahl müssen auch alle Buntmetalle, nicht aber das Leichtmetall, aus dem Ausland eingeführt werden. Wir bedürfen jährlich der Zufuhr von 30 000 Tonnen Kupfer, von 17 000 Tonnen Blei, von 15 000 Tonnen Zink, von 3000 Tonnen Nickel und 2000 Tonnen Zinn. Wie schwierig es ist, diese Zufuhren in Mangelzeiten zu realisieren, wissen alle, die Einblick haben in die Anstrengungen unserer Industrie und unserer Handelsabteilung in den letzten Monaten. Trotz gewaltiger Preissteigerungen ist es noch immer nicht möglich geworden, unsere Versorgung für die nächsten Jahre sicherzustellen. Dagegen verfügen wir über eine eigene Aluminiumerzeugung und hochentwickelte Verarbeitungsindustrie mit einer totalen Jahreskapazität von annähernd 30 000 Tonnen, die für mehr als die Hälfte ihres Ausstoßes auf Absatz im Ausland angewiesen ist und die ihre Preise stabil hält.

Die Überwindung der Umstellungsschwierigkeiten lohnt sich. Sie führt den Konstrukteur und Handwerker auf eine gesicherte Werkstoffbasis.

CH. SCHWEIZER

A. VON ZEERLEDER (Neuhausen), *Der heutige Stand der Metallurgie des Aluminiums und seine Entwicklungsmöglichkeiten*

Nach einem kurzen Rückblick auf die geschichtliche Entwicklung der Aluminiumerzeugung seit ihren ersten Anfängen werden die Bemühungen, das seit sechzig Jahren gebräuchliche Herstellungsverfahren zu verbessern, behandelt. In Anschluß daran folgen Angaben über die Verarbeitungsverfahren siliciumreicher Rohstoffe. Zu den Aluminiumlegierungen übergehend, wird die Entwicklung der Legierungstechnik während der verfloßenen fünfzig Jahre zusammengestellt, unter besonderer Berücksichtigung der neuesten hochfesten Legierungen.

A. Aluminiumerzeugung. Betrachten wir die Verteilung der Gebrauchsmetalle in der Erdrinde, so finden wir an erster Stelle Aluminium mit 7,5%. Ihm folgen Eisen mit 4,3% und Magnesium mit 1,9%. Alle anderen Metalle sind mit wesentlich geringeren Gehalten, so Nickel mit 0,02%, Kupfer mit 0,01%, Zink mit 0,005% und Blei mit 0,0008%, vertreten.

Die ersten erfolgreichen Versuche zur Darstellung metallischen Aluminiums unternahm ØRSTED 1825 und WÖHLER 1827. Infolge der großen Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff mußte ein aktiveres Reduktionsmittel als Kohle verwendet werden. ØRSTED benutzte Kaliumamalgam, welches er auf Aluminiumchlorid einwirken ließ. WÖHLER verbesserte diese Arbeitsweise und erzeugte das erste Aluminium in regulinischer Form, wobei er Aluminiumchloriddämpfe über metallisches Kalium leitete. Auf dieser Grundlage entwickelte 1854 SAINTE-CLAIRE DEVILLE das erste industrielle Erzeugungsverfahren. Dabei ersetzte er das teure Kalium durch billiges Natrium und das hygroskopische Aluminiumchlorid durch das beständigere Natrium-Aluminium-Doppelchlorid. Von 1861 bis 1890 erzeugte er rund 200 Tonnen Aluminium, dessen Preis von etwa Fr. 3000.— auf Fr. 60.— pro kg zurückging. Vorübergehend wurde auch in Hemelingen bei Bremen Aluminium durch Reduktion von Kryolith (Natrium-Aluminiumfluorid) mittels Magnesium gewonnen.

Schon BUNSEN und SAINTE-CLAIRE DEVILLE wiesen 1854 in Veröffentlichungen auf die Möglichkeit der elektrochemischen Aluminiumgewinnung hin. Da aber die Dynamomaschine als billige industrielle Stromquelle noch nicht erfunden war, konnten diese Vorschläge nicht verwirklicht werden. Es war HÉROULT in Frankreich und HALL in Amerika vorbehalten, 1886 die elektrochemische Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse von Tonerde (Al_2O_3) in geschmolzenem Kryolith bei 1000°C zu verwirklichen. Bis auf den heutigen Tag stellt dieses Verfahren noch die Grundlage der Aluminiumerzeugung dar. Das elektronegative Verhalten des Aluminiums bedingt, daß alle in den Elektrolyt gelangenden elektropositiveren Metalle mit diesem abgeschieden werden. Man muß daher dem Elektrolyten reines Aluminiumoxyd zuführen, welches aus dem

Bauxit durch ein chemisches Verfahren gewonnen wird. Schon 1892 ließ sich BAYER das heute noch gebräuchliche Tonerdegewinnungsverfahren patentieren. Bei diesem wird das Aluminium aus dem Bauxit durch Natronlauge im Autoklaven als lösliches Natriumaluminat gewonnen und von den Verunreinigungen abfiltriert. Nach Verdünnung und Impfen mit gefällttem Aluminiumhydrat fällt dieses größtenteils wieder aus. Die abfiltrierte Lauge gelangt nach Wiedereindampfen in den Prozeß zurück, während das Aluminiumhydrat durch Calcination bei 1400°C in Tonerde umgewandelt wird.

Es mag nun überraschen, daß 60 Jahre nach den epochemachenden Erfindungen von HÉROULT, HALL und BAYER immer noch nach demselben Verfahren gearbeitet wird. Tatsächlich sind in der Zwischenzeit auch eine große Zahl von Vorschlägen für neue Tonerde- und Aluminiumgewinnungsverfahren gemacht und erprobt worden, ohne daß diese die bewährten alten Verfahren verdrängen können. Als erstes muß hier das SERPEK-Verfahren (1905) erwähnt werden. Bei diesem wird aus Bauxit im elektrischen Lichtbogenofen unter Zusatz von Kohle durch Luftstickstoff Aluminiumnitrid gebildet. Durch Weiterbehandlung gewinnt man Aluminiumhydroxyd und Ammoniak, wiewohl letzteres für die Düngindustrie von besonderer Bedeutung ist. Das Aluminiumhydroxyd wird durch Calcination in Tonerde übergeführt.

Weiterhin ist der BLANC-Prozeß (1921) zu erwähnen, bei welchem Leucit mit Salzsäure aufgeschlossen wird. Es entstehen Kalium- und Aluminiumchlorid, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Durch Umsetzung erhält man aus Aluminiumchlorid wieder Aluminiumhydroxyd, während Kaliumchlorid ebenfalls zur Düngstoffherstellung verwendet wird. Obwohl beide Verfahren unter großem finanziellem Aufwand in technischem Maßstab erprobt wurden, blieben sie wirtschaftlich und qualitativ dem BAYER-Prozeß unterlegen und konnten sich daher nicht einführen.

Ein besonderer Nachteil des BAYER-Verfahrens ist die Notwendigkeit, möglichst siliciumarme Bauxite zu verwenden, während die wesentlich größeren Lager an siliciumreichen Aluminiummineralien dafür nicht geeignet sind. Die weiteren Verfahren haben die Verwendung dieser siliciumreichen Rohstoffe zum Ziele. Das Sulfit-Tonerde-Verfahren der Th. Goldschmidt AG., Essen (1931), benutzt schweflige Säure als Lösungsmittel und arbeitet mit ähnlichen Apparaturen wie das BAYER-Verfahren. Die Kieselsäure wird abfiltriert, und aus der klaren Aluminiumsulfitlösung wird durch Erhitzen auf etwa 100°C basisches Aluminiumsulfit abgespalten. Durch Calcination wird aus diesem die schweflige Säure ausgetrieben und eine ungenügend reine Tonerde gewonnen, welche über den BAYER-Prozeß nachbehandelt werden muß.

Für ein wasserreiches Land wie die Schweiz sind die elektrothermischen Tonerdeverfahren von besonderem Interesse. Diese beruhen im allgemeinen darauf, daß die im Bauxit enthaltenen Verunreinigungen, wie Eisen, Silicium und Titan mit einer entsprechenden Menge Kohlenstoff zu Metall reduziert werden, wobei eine gereinigte Tonerdeschlacke erhalten wird. Schon HALL versuchte 1900, auf diese Weise Tonerde zu gewinnen, und FRARY hat dieses Verfahren dann in Amerika vorübergehend industriell eingeführt. Bei der elektrothermischen Reduktion der Fremdmetalle und deren Trennung von der Tonerde verursacht der hohe Schmelzpunkt der letzteren von über 2000°C beträchtliche Schwierigkeiten. Diese überwindet HAGLUND (1922) dadurch, daß er den Schmelzpunkt durch Zugabe von etwa 20% Aluminiumsulfid auf 1200°C erniedrigt.

In Norwegen wird nach dem PEDERSEN-Verfahren seit 1928 im elektrischen Lichtbogenofen oder in einem gewöhnlichen Hochofen Eisenerz, Koks, Kalk und siliciumreicher Bauxit heruntergeschmolzen, wobei neben einem ausgezeichneten Roh-eisen eine Calciumaluminatschlacke mit 30–50% Tonerde erhalten wird. Durch Auflösen mit Soda erhält man Natriumaluminat, aus welchem man die Tonerde durch Kohlensäure

ausfällt und calciniert. Leider gelingt bei all diesen Verfahren keine den heutigen Anforderungen genügende Reinigung der Tonerde, so daß teure Nachbehandlungen notwendig werden.

Während Bauxit im Mittel 60% Tonerde enthält, weist Kaolin nur etwa 33% und Ton etwa 30% auf. Die Folge davon ist, daß bei Verarbeitung dieser armen Erze viel größere Mengen in größeren Anlagen verarbeitet werden müssen, was wiederum Mehrkosten verursacht.

Schon 1890 wurde von BUCHERER vorgeschlagen, an Stelle von Aluminiumoxyd Aluminiumsulfid zur Elektrolyse zu verwenden. Dabei liegt die Elektrolysetemperatur mit 850° etwa 100° unter derjenigen der Kryolith-Elektrolyse. An den Anoden wird Schwefel abgeschieden, welcher wieder verwendet werden kann und die Anoden nicht verbraucht. In neuester Zeit haben RÖNTGEN und BORCHERS dieses Verfahren wieder aufgenommen, ohne daß ihnen bisher ein Erfolg beschieden worden wäre.

Eine andere Möglichkeit ist die elektrothermische Erzeugung einer unreinen Al-Fe-Si-Legierung, welche nachträglich, wie schon 1861 von LE CHÂTELIER vorgeschlagen, elektrolytisch raffiniert wird. Bei dieser Refinement können die verschiedensten Elektrolyte mit Schmelzpunkten sowohl unter als über demjenigen des Aluminiums verwendet werden. Wirtschaftlich hat einzig das schon 1905 von BETTS vorgeschlagene und von HOOPES und FRARY erstmals 1922 verwirklichte Verfahren der Dreischichtenelektrolyse zum Erfolg geführt. Die AIAG und A. F. C. haben dieses soweit verbessert, daß 99,99prozentiges Raffinal auf diesem Wege hergestellt werden kann. Eine große Zahl von Erfindern, von denen nur SEYMOUR (1883) sowie BECK und KIRSEBOM genannt seien, versuchten reines Aluminium durch billigere Umsetzung aus dem Silico-Aluminium zu gewinnen. Allen diesen Verfahren haftet aber der wirtschaftliche Nachteil an, daß der Herstellungspreis des Silico-Aluminiums schon so hoch liegt, daß dessen Refinement wirtschaftlich nicht mehr tragbar ist.

Wir sehen also, daß heute immer noch das altbewährte BAYER-HÉROULT-HALL-Verfahren technisch und wirtschaftlich an der Spitze steht, womit nicht gesagt sein soll, daß dieses nicht in absehbarer Zeit doch durch ein billigeres Verfahren abgelöst werden könne. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Eisen, bei welchem immer noch der altbewährte Hochofen das Feld beherrscht, obwohl seit Jahrzehnten nach einem direkten Stahlerzeugungsverfahren aus Erzen gesucht wird.

B. Aluminiumlegierungen. Mit den Fortschritten der Aluminiumindustrie wurden zuerst die Aluminium-Gußlegierungen entwickelt, und es wirkt überraschend, daß das Gerippe des ersten ZEPPELIN-Luftschiffes 1900 noch in Reinaluminium-Preßprofilen erstellt wurde, obwohl SAINTE-CLAIRE DEVILLE schon 1859 in seinem klassischen Buch *De l'Aluminium* auf die Entwicklungsmöglichkeiten der Aluminiumlegierungen hingewiesen hat.

Nach einem vorübergehenden Auftauchen der Magnalium-Legierungen (1898) mit 5–10% Mg war es WILM 1906 beschieden, die epochemachende Erfindung der aushärtbaren Duraluminlegierungen zu machen, welche heute noch das Feld beherrschen. Den Al-Cu-Mg-Legierungen folgten 1918 die warmfesten Al-Cu-Ni-Legierungen von ROSENHAIN und die von GIULINI erfundenen Al-Mg-Si-Legierungen. In neuester Zeit kommt den 1935 vom Japaner Y. MATUENAGA erfundenen Thom-Legierungen wegen ihrer Festigkeiten besondere Bedeutung zu. Diese sind in der Schweiz unter dem Namen Peronal u. a. bei dem neuen Michelin-Leichtmetallwagen verwendet worden.

Da die aushärtbaren Legierungen bei nachträglicher Erwärmung auf über 130° ihre Festigkeit mehr oder weniger rasch verlieren, wurden seit 1928 Al-Mg-Legierungen auf Basis des schon erwähnten Magnalium, aber mit besserer Korrosionsbeständigkeit, eingeführt.

So steht heute dem Konstrukteur ein ganzes Spiel verschiedener Legierungen mit hochwertigen Eigenschaften zur Ver-

fügung. Die hauptsächlichsten Vorteile neben geringem spezifischem Gewicht, guter Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und elektrischer und Wärmeleitfähigkeit liegen auch in der guten Gießbarkeit und der leichten, raschen Zerspanbarkeit. Der hohe Preis des Aluminiums wird bei sachgemäßer Verarbeitung vielfach durch die leichte spanlose und spanabhebende Bearbeitung kompensiert, so daß häufig das fertig bearbeitete Teil in Leichtmetall auch preislich mit dem entsprechenden Schwermetallstück konkurrieren kann.

Die neueste Erfindung der AIAG auf dem Gebiete der Leichtmetall-Technologie dürfte das SAP darstellen. Es handelt sich hier um aus Aluminiumpulver durch Pressen und Sintern hergestellte Formstücke mit überraschend hoher Warmfestigkeit bei guter Wärmeleitfähigkeit und geringem Wärmeausdehnungsvermögen. Dieses SAP weist z. B. selbst nach lang andauernder Erwärmung auf 500° bei Raumtemperatur 33 kg Bruchfestigkeit bei 30 kg/mm² Streckgrenze auf und bei 300°C 16 kg/mm² Bruchfestigkeit und 14 kg/mm² Streckgrenze gegenüber den Legierungen mit 10 bzw. 7 kg, womit es ein neues Anwendungsgebiet für Aluminium zwischen 250 und 400°C erschließt.

C. Entwicklungsmöglichkeiten. Den Ausblick auf die Entwicklungsmöglichkeit unseres Leichtmetalles kann ich nicht besser einleiten als mit den Worten eines der größten Aluminiumpioniere, SAINTE-CLAIRE DEVILLE schloß seinen Bericht über die Londoner Ausstellung des Jahres 1862 mit folgenden, auszugsweise wiedergegebenen Worten:

«Das Aluminium ist das intermediäre Metall zwischen den Edelmetallen und den gemeinen Metallen... Es ist daher dem Aluminium ein bestimmter Platz in der Technik angewiesen. Geschähe es jedoch eines Tages, daß man Mittel und Wege ausfindig machte, es mit geringen Kosten aus seinem Erz, dem Bauxit, dem quantitativ verbreitetsten Bestandteil der Erdrinde, abzuschneiden, so würde es das gemeinste aller Metalle werden. Damit würden meine Hoffnungen überflügelt sein, und ich würde mich glücklich preisen, das Hauptverdienst demjenigen zuzuschreiben, der das erste Aluminiumkügelchen herstellte, dem illustren Göttinger Chemiker WÖHLER.»

Diese Worte hat die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft als Einleitung in die erste Broschüre über ihre Produkte, deren Behandlung und Verwendung vom Jahre 1890 übernommen. Als SAINTE-CLAIRE DEVILLE seinen Bericht verfaßte, dürfte der Aluminiumpreis noch etwa Fr. 1000.— per kg betragen haben, und 1890, als seine Worte von der AIAG wiedergegeben wurden, lag er noch über Fr. 25.—, während er nun in der Schweiz bei Fr. 2.30 steht. Aluminium ist bekanntlich das einzige Metall, dessen Weltmarktpreis 1945 nicht höher als 1940 stand und dank der enormen Produktionssteigerung in Amerika sogar wesentlich gesenkt werden konnte. Damit dürfte die Erwartung SAINTE-CLAIRE DEVILLES, daß das Aluminium mit geringen Kosten erzeugt werden könne, weitgehend erfüllt sein. Tatsächlich hat sich seine Voraussage, daß unser Silber aus Lehm das gemeinste aller Metalle werde, auch verwirklicht, übertrifft doch sein jährlich erzeugtes Volumen dasjenige aller übrigen Nichteisenmetalle.

Der nun zu Ende gehende Aluminium-Kongreß vermittelte einen ausgezeichneten Querschnitt durch den heutigen Stand der Aluminiumverarbeitung und -verwendung. Die erste Anwendung des Aluminiums erfolgte in der Hauswirtschaft. Der Nahrungsmittelindustrie folgte die chemische Industrie. Auch im Bauwesen und Kunstgewerbe ist Aluminium seit seinen Anfängen eingeführt, so z. B. beim Bau der Eros-Statue (1893) auf dem Piccadilly Circus in London und am Dach der San-Gioacchino-Kirche in Rom (1897). Während anfänglich hauptsächlich Reinaluminium benutzt wurde, sind seit der Jahrhundertwende im Transportwesen auf der Erde, zu Wasser und in der Luft die Aluminiumlegierungen in zunehmendem Maße in Gebrauch. Ebenso weist auch die Elektrotechnik schon seit der Jahrhundertwende Aluminiumübertragungslei-

tungen auf, welche heute das Kupfer weitgehend verdrängt haben. Erst später folgten die Anwendungen im stationären Maschinen- und Apparatebau. Hier sowie im Schiffsbau sind heute die größten Entwicklungen zu erwarten. Nachdem das Aluminium in der Brennkraftmaschine allgemein eingeführt ist, folgt nun die Textilindustrie und besonders auch der Kleinmaschinenbau. Hier seien nur die neuen leichten Nähmaschinen in Aluminiumspritzguß erwähnt. Es gibt kaum noch eine Industrie, welche nicht in irgendeiner Form Aluminium verarbeitet oder verwendet. Besonders wichtig sind die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Oberflächenbehandlung, welche nicht nur die Korrosionsbeständigkeit des Leichtmetalles wesentlich förderten, sondern auch den vielseitigen Wünschen nach besonderen Farbeffekten Rechnung tragen. Eine andere wichtige Entwicklung liegt auf dem Gebiete der Verbindungstechnik. Nachdem besonders bei der Eisenverarbeitung das umständliche Nieten weitgehend durch Schweißen abgelöst worden war, galt es auch bei Aluminium, dieser Entwicklung zu folgen. Heute haben wir mit der modernen Punkt- und Nahtschweißtechnik sowie besonders auch mit Argonarc-Schweißen und Kunststoffverbinden dieses Problem weitgehend gelöst.

Wenn zu gewissen Zeiten der Aluminiumpreis, verglichen mit demjenigen von Eisen und Stahl, noch gewisse Hindernisse bietet, so beweist die neueste Entwicklung auf dem Aluminiummarkt, daß Aluminium den Preisvergleich mit verzinktem Eisen aushält. Die Tatsache, daß die Aluminiumnotierungen große Stabilität aufweisen und daß Aluminium gerade in Mangelzeiten immer erhältlich ist, läßt jeden Preisvergleich mit andern Werkstoffen in einem völlig neuen Lichte erscheinen. Ferner bietet die gute Form- und Bearbeitbarkeit des Leichtmetalls große Möglichkeiten in der Verbilligung der Fertigerzeugnisse. Es liegt daher am Verarbeiter, hier die Möglichkeiten voll auszuschöpfen, und es muß daher die immer noch vielerorts beobachtete Praxis, bei der Kalkulation von Leichtmetallausführungen besondere Zuschläge zu machen, unbedingt der Einsicht weichen, daß Leichtmetall im Gegenteil besser und billiger als Schwermetall zu verarbeiten ist. Dabei darf auch der hohe Abfall- und Schrottwert der Leichtmetalle sowie ihr dreimal kleineres spezifisches Gewicht, welches weitere Ersparnisse ermöglicht, nicht übersehen werden.

Vor allem muß man aber immer den Anschaffungskosten die Vorteile des Betriebes eines Leichtmetallteiles gegenüberstellen. Betrachten wir, nur um ein Beispiel herauszugreifen, den in neuester Zeit eingeführten verchromten Leichtmetallzylinder bei Automotoren, so finden wir nach den genauen Untersuchungen des Forschungsinstitutes für Kraftfahrwesen der Technischen Hochschule Stuttgart beim Vergleich eines Automotors mit Grauguß- gegenüber solchen mit Leichtmetallzylindern folgende Vorteile:

Die Leistung stieg von 24 auf 26,5 PS um 10%, während das Leistungsgewicht von 3,75 auf 3,27 kg je PS um 12% sank. Dabei ging der Brennstoffverbrauch von 300 auf 250 g je PS/Std. entsprechend 16% zurück. Solche Vorteile machen auch beträchtliche Mehrkosten des Leichtmetalls in kurzer Zeit bezahlt.

Gestatten Sie mir an diesem Beispiel noch einen Blick in die Zukunft. Für dieses Jahr sieht MAILLE als erster Erzeuger dieser Leichtmetallzylinder in Deutschland die Fabrikation von 10000 Zylindern vor, welche in serienmäßig hergestellte Motoren eingebaut werden. Wenn wir annehmen, daß in den nächsten fünf Jahren nur 20% sämtlicher Verbrennungsmotoren mit Leichtmetallzylindern ausgerüstet werden, so würde dies einen jährlichen Aluminiumverbrauch von 40000 Tonnen und eine Treibstoffersparnis von 4 Millionen Tonnen zur Folge haben, welche bei dem heute zunehmenden Ölmangel von besonderer Bedeutung ist.

Die Aluminiumweltproduktion stieg von 7300 Tonnen 1900 auf 128000 Tonnen 1920, auf 760000 1940 und kann für 1950 mit annähernd 2 Millionen Tonnen geschätzt werden. Wir haben guten Grund anzunehmen, daß die rasche Erholung nach dem Tiefstand von 1944/45 auch ohne den jetzigen Rüstungsboom eine weitere stete Steigerung des Aluminiumverbrauches sichern wird. Hierfür bürgt u. a. das Eindringen des Aluminiums in den Großschiffbau, in die Schienenfahrzeuge, die Textilindustrie und nicht zuletzt auch in das Bauwesen. Erfindergeist, Initiative und Wagenmut unserer Leichtmetallingenieure und -kaufleute bieten Gewähr für die erfolgreiche Weiterentwicklung. Ich glaube daher, meine Ausführungen in der Zuversicht schließen zu dürfen, daß wir einer stetig zunehmenden Verbreitung unseres Leichtmetalls für die nächsten Jahre mit Sicherheit entgegensehen dürfen.

(Schluß folgt)

Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Crystal Growth. Von H. E. BUCKLEY. 571 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1951. Gebunden \$ 9.—.

Der Autor wurde namentlich in den dreißiger Jahren bekannt durch seine schönen Untersuchungen über die Beeinflussung von Kristalltracht und -habitus durch Lösungsgenossen und über den Einbau der Fremdstoffe. Man durfte daher sein Buch *Crystal Growth* mit Interesse zur Hand nehmen.

Nach einleitenden Bemerkungen über Löslichkeit, Übersättigung und Keimbildung (Kap. 1) folgt eine Übersicht über die bisher verwendeten Methoden zur Züchtung von Kristallen (2), sodann eine ausführlichere Besprechung der Anschauungen und Theorien über das Kristallwachstum von P. CURIE (1885) an bis in die neueste Zeit hinein (3–6). Weitere Kapitel betreffen die vor einigen Jahren viel diskutierte Frage des «Realkristalles» (7), Besonderheiten des Kristallwachstums aus der Schmelze, aus der Gasphase, aus dem festen Zustand, durch Elektrolyse und endlich unter gleichzeitiger chemischer Reaktion (8), ferner Fragen der Kristallauflösung und der Entstehung von Ätzfiguren (9). Zwei folgende Kapitel handeln von der Habitusveränderung durch «Verunreinigungen», der regelmäßigen Verwachsung von Kristallen und dem geordneten Einbau von Lösungsgenossen. In einem Anhang des Buches

ist eine größere Anzahl von Beispielen hierzu zusammengestellt. Das letzte Kapitel (12) endlich umfaßt einige spezielle Erscheinungen des Kristallwachstums, wie z. B. die Dendritbildung, das Auftreten der Vizinflächen u. a.

Den experimentellen Arbeiten des Autors entsprechend, steht die Gestalt des makroskopischen Kristalls und seine natürlich gewachsene Oberfläche im Vordergrund. Theoretische Betrachtungen verzichten weitgehend auf mathematischen Ballast. Die Ausführungen sind anschaulich und anregend geschrieben und mit Literaturzitate reichlich dokumentiert. In ihrer Art stellen sie ein abgerundetes Ganzes dar, auch wenn noch Lücken bestehen. So wird man sich fragen, ob es nicht lohnen würde, die bisher vorliegenden Ergebnisse elektronenmikroskopischer Untersuchungen, sowohl an Einzelkriställchen wie auch an geätzten Kristalloberflächen auszuwerten, zumal hier einfachere Verhältnisse vorliegen dürften, da die linearen Dimensionen günstigenfalls nur Hunderte von Elementarabständen betragen. Zu bedauern ist auch, daß, gerade bei der gewählten Behandlung des Themas, das Bemühen V. KOULSCHÜTTERS und seiner Schule um das Verständnis der natürlichen Stoffgestaltung kaum Platz finden konnte.

K. HUBER

New Atoms. Von O. HAHN. 183 Seiten. Elsevier-Verlag, Amsterdam 1950. Gebunden f 6.75.

In dem Büchlein sind einige Vorträge des bekannten Forschers und Nobelpreisträgers organisch zusammengestellt und ins Englische übersetzt. Das erste Kapitel enthält den anlässlich der Erteilung des Nobelpreises gehaltenen Vortrag von den natürlichen Umwandlungen des Urans zu seiner künstlichen Zerspaltung. Das nächste Kapitel handelt über die Kettenreaktion von Uran und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Energiegewinnung und zur Herstellung der Atombombe. Im dritten Kapitel werden die künstlichen neuen Elemente behandelt und im Schlußkapitel gibt der Verfasser persönliche Erinnerungen aus der Entwicklungsgeschichte der natürlichen Radioaktivität. Das Büchlein ist außerordentlich reizvoll und anregend geschrieben und gibt einen sehr eindrucksvollen Überblick über die Entwicklung der natürlichen und künstlichen Kernforschung und deren Ergebnisse. Es wäre sehr zu wünschen, daß die hier zusammengestellten Vorträge und Vorlesungen auch in der Muttersprache des Autors für den deutschen Leserkreis erscheinen könnten.

W. FEITKNECHT

Die Welt der chemischen Körper bei hohen und tiefen Temperaturen und Drucken. Von E. JÄNECKE. 122 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1950. Gebunden DM 12.20.

Der Autor behandelt Einstoffsysteme vom Standpunkt der Phasenlehre. Zunächst werden die Gleichgewichte fest-gasförmig, flüssig-gasförmig und fest-flüssig behandelt. Ein breiter Raum wird den Stoffen, die in zwei oder mehreren polymorphen Formen auftreten, gewidmet, wobei vor allem auch die Gleichgewichte bei extrem tiefen Temperaturen und extrem hohen Drucken zur Behandlung kommen. Das Büchlein enthält eine große Zahl graphischer Darstellungen sowie Tabellen über Umwandlungspunkte verschiedenster Stoffe, Elemente, anorganischer und organischer Verbindungen. Es ist leicht verständlich geschrieben, und der Autor verzichtet auf längere theoretische Ableitungen; es wird vielmehr das experimentelle Tatsachenmaterial des erwähnten Gebietes zusammengestellt.

W. FEITKNECHT

Die makromolekulare Chemie. STAUDINGER-Festband. Herausgegeben von E. HUSEMANN. 317 Seiten. Verlag Karl Alber, Freiburg-München, und Wepf & Co., Basel, 1951. Geheftet DM 24.—.

Dieser, HERMANN STAUDINGER, dem Begründer der makromolekularen Chemie, zum 70. Geburtstag am 23. März 1951 gewidmete Sonderband enthält sechszwanzig Beiträge von Schülern, Mitarbeitern und Freunden, sowie ein Bild des Jubilars.

CH. SCHWEIZER

Schwefel in Schlacke und Schlackenwolle. Von W. FISCHER und S. WOLF. 231 Seiten. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1951. Geheftet DM 25.—, gebunden DM 27.—.

Schlacken fallen in Hüttenwerken, Kohlegröbkraftwerken, Müllverwertungsanlagen und anderen Großbetrieben in steigenden Mengen an. Als wesentliches Hemmnis für eine Behandlung und weitergehende Verwertung der Schlacken hat sich der oft recht erhebliche Schwefelgehalt erwiesen. In vorliegendem Buche wird deshalb unter Einbeziehung eigener Untersuchungen ein Überblick über unsere heutigen Kenntnisse auf diesem Gebiete gegeben. Ausgangspunkt der Betrachtungen bilden die Beobachtungen der Praxis über den Einfluß

des Schwefelgehaltes, um dann die ganze Vielfalt der möglichen Schwefelbindungsformen in Schlacken und die daraus resultierenden Folgerungen über die mögliche Schädlichkeit des Schwefels aufzuzeigen. Tabellarische Übersichten und ausführliche Register ermöglichen eine leichte Orientierung in dieser sehr gut ausgestatteten Publikation. CH. SCHWEIZER

Kunstseide und Stapelfaser. Von A. ZART. 177 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1950. Geheftet DM 17.50, gebunden DM 19.50.

In diesem in der Reihe der Technischen Fortschrittsberichte des Verlages Steinkopff erschienenen Bändchen beschränkt sich der Verfasser auf das, was ihm theoretisch oder praktisch für den erzielten oder erstrebten Fortschritt wirklich von Bedeutung oder für sein Verständnis notwendig erscheint. Das Büchlein ist eingeteilt in: Begriffsbestimmungen, Kunstfasern aus Cellulose, Fasern aus Eiweiß, Fasern aus Kunstharzen, Nachlese, Wissenschaftlicher Fortschritt, Prüfverfahren, Verwendung der Kunstfasern, Wirtschaftliches, Zusammenstellung der Eigenschaften und Vorschriftenammlung. Anorganische Fasern sowie solche auf Kautschukbasis werden nicht behandelt. Im Schriftumsnachweis wird nur auf solche Veröffentlichungen verwiesen, die der Verfasser als grundlegend oder als praktisch von Bedeutung betrachtet, oder die Nachweise bringen, die als Ergänzung benutzt werden können. Im Sachverzeichnis fehlt Terylen, trotzdem es auf Seite 54 erwähnt wird.

CH. SCHWEIZER

Aus der Praxis des Gummifachworkers. Von Dr. Ing. KARL MAU. 330 Seiten mit 182 Abbildungen. Berliner Union, Stuttgart 1951. Ganzleinen Fr. 44.—.

Schon lange sind in der Kautschukindustrie des In- und Auslandes Bestrebungen im Gange, die untern technischen Chargen, also Meister und Vorarbeiter, eine eigentliche Berufslehre durchlaufen zu lassen. In England, welches in dieser Hinsicht am weitesten fortgeschritten ist, haben wir für den erfolgreichen Abschluß dieses Lehrganges die Verleihung des Lizentiaten der «Institution of the Rubber Industry», in Deutschland finden wir für diesen neuen Beruf die Bezeichnung Gummifachwerker. Das vorliegende, bereits in zweiter Auflage erscheinende Buch hat den Zweck, den Lehrlingen und auch allen denjenigen, welche heute noch ohne spezielle Berufslehre zu Vorarbeitern und Meistern in der Kautschukindustrie emporrücken, ihre Aufgabe zu erleichtern. Dies gelingt dem Werk von MAU in ausgezeichneter Weise; Ausstattung und Druck sind vorzüglich. Bei einer Neuaufgabe wäre es wünschbar, gewisse Anachronismen und einseitig auf deutsche Verhältnisse zugeschnittene Angaben auszumerzen. Bei der Beschreibung des amerikanischen Kunstkautschuks Neoprene wird z. B. behauptet, daß sich seine Verwendung, infolge des ihm anhaftenden, stark unangenehmen Geruches, auf technische Artikel beschränke. Es sind aber schon seit mehreren Jahren Neoprene-Sorten erhältlich, welche geschmacklich und geruchlich so einwandfrei sind, daß sie mit Erfolg für Vulkanisate eingesetzt werden, welche mit Lebensmitteln in Berührung kommen. Ebenso ist der für den deutschen Buna-S erforderliche thermische Abbau anstelle der bei Naturkautschuk üblichen Mastikation beim amerikanischen Gegenprodukt GR-S unnötig. Diese Mängel können aber den Wert des Buches nur unwesentlich verringern, und wir möchten dasselbe auch jedem jungen Chemiker, der daran geht, in der Kautschukindustrie seine Spuren zu verdienen, zum einführenden Selbststudium warm empfehlen.

R. HERZOG

Extraites Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

661.98... *Anreicherung von Stickstoffoxyden durch Silikagel.* E. G. FOSTER und F. DANIELS, Ind. Eng. Chem. 43, 986-92 (1951). – Nach einem an der Universität Wisconsin ausgearbeiteten thermischen Verfahren kann über 1% des Stickstoffes der Luft in Stickstoffmonooxyd übergeführt werden, indem man die Luft mit gasförmigem Brennstoff auf über 2100°C erhitzt. Das so in einer Konzentration von 1–1,5% gebildete Monooxyd läßt sich durch katalytische Oxydation an Stickstoffdioxid verwandeln, das man durch Adsorption an Silikagel und darauffolgende Desorption durch Erhitzen in angereicherter Form erhält. C. S.

666.8/9... *Chemische Baustoffe.* P. BERNHARD, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1236, 6. 6. 1951. – Durch Zusätze lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Betons und Mörtels lenken und verbessern, sie besonderen bautechnischen Verhältnissen anpassen und die gebildeten Baukörper selbst vor schädlichen, von außen kommenden Einwirkungen schützen. Während der Bereitung des Betons oder Mörtels zugesetzte Stoffe können das Erhärten des Bindemittels Zement beschleunigen oder auch verlangsamen. Andere fördern die Verarbeitbarkeit des Mörtels oder Betons, machen diese widerstandsfähiger gegen äußere Einflüsse. Als Dichtungszusätze dienen verschiedene, oft mit Silikagelen kombinierte Seifen und andere oberflächenaktive Stoffe, Teeröl- und Bitumenemulsionen, Dispersionsmittel und eigentliche Schmiermittel. Verseifte Fette oder Harze, Netz- und Schaummittel ermöglichen die Einschließung von Luft in den Baustoff. Gewisse Chloride und Erdalkalisilikate beschleunigen die Bindung des Zementes. Andere Mittel dienen der Behandlung der fertigen Baukörper, namentlich um sie wasserabweisend zu machen. Für solche Schutzanstriche werden Silicofluoride, Natron- und Kaliwasserglas, Vaseline, Paraffine und andere Mineralöle, sowie Bitumen- und Kunstharzmassen verwendet. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Über die Theorie des elektrolytischen Polierens.* M. HALFAWY, Experientia 7, 175/6 (1951). – Die elektrolytische Polierung von Metallen wird als eine Anreicherung der Anionen an den Spitzen der Unebenheiten der Metalloberfläche betrachtet. Diese Anreicherung kommt dadurch zustande, daß diese Erhebungen besonders hohe elektrische Feldstärke aufweisen und deshalb die Anionen bevorzugt anziehen. Dabei sind die Anionen in den viskosen Schichten auf der Metalloberfläche nur wenig beweglich. C. S.

669.0... *Galvanische Abscheidung von Metallen aus Schmelzen von quaternären Ammoniumsalzen.* F. H. HURLEY und T. P. WIER jr., J. Electrochem. Soc. 98, 203-6 (1951). – Die Möglichkeit einer kathodischen Abscheidung von Metall aus Schmelzen von Äthylpyridiniumbromid mit Metallechloriden (und zum Teil auch Sulfaten und Nitraten) wurden untersucht. Soweit keine nichtionisierten Komplexverbindungen vorliegen, ist eine kathodische Abscheidung möglich bei Ag, Cu, Bi, Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe, Zn und Al. A. KOLLER

668.39... *Kleberverbindungen an Metallen.* Materials & Methods 33, Nr. 2, S. 9 und 11 (1951). – Das amerikanische General Electric Research Laboratory arbeitet an der Entwicklung eines neuartigen, als «anaerobic permafil» bezeichneten Werkstoffes für Verbindungsarbeiten an Metallen. Die Aushärtung

erfolgt (ohne Abspaltung flüchtiger Stoffe) durch Polymerisation, in Anwesenheit von Fe oder Cu, die als Katalysator wirken, bei Raumtemperatur oder schneller bei Erwärmen bis gegen 100°C. A. KOLLER

669.1... *Kältebehandlung schafft sehr harten Stahl.* Neue Zürcher Ztg. Nr. 780, 11. 4. 1951. – Ein außergewöhnlich harter nichtrostender Stahl, der die Härte der bisher verfügbaren nichtrostenden Stähle weit übertrifft, kann man durch Abkühlung von nichtrostendem Stahl auf -185°C in einem Bad von flüssigem Stickstoff und einem schnell darauffolgenden Auswalzen oder Schmieden bei außergewöhnlich niedriger Temperatur erhalten. Eine noch weitergehende Härtung kann erzielt werden, wenn man diesen beiden Stufen noch eine 4-24 Stunden aufrechterhaltene Erwärmung auf 400°C folgen läßt. C. S.

667.12...: 669.3... *Studien über die Korrosion von Metallen in wässrigen Lösungen einiger oberflächenaktiver Produkte.* H. HOLNESS und T. K. ROSS, J. Appl. Chem. 1, 158-69 (1951). – Bei der zunehmenden Verwendung oberflächenaktiver Produkte hat auch die Kenntnis ihrer korrodierenden Eigenschaften eine gewisse Bedeutung. Bei Kupfer konnte mit den meisten anionaktiven Mitteln die Bildung eines wasserabstoßenden Überzuges festgestellt werden, welcher mit primären und sekundären Natriumalkylsulfaten und Natriumalkylarylsulfonaten einen Metallschutz ergab, nicht aber mit sulfoniertem Ricinusöl oder Triäthanolaminlaurylsulfat. Mit den kationischen Produkten wurde kein wasserabstoßender Überzug gebildet und nur Triäthanolamin griff das Kupfer in wesentlichem Maße an. Nichtionische Mittel hatten keinen schädlichen Einfluß. Im allgemeinen wurde die Korrosion mit steigender Temperatur größer, während pH keinen deutlichen Einfluß zeigte. C. S.

669.586... *Kaltverzinkung.* W. VOGEL, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1292, 13. 6. 1951. – Zink ist als hervorragender Korrosionsschutz für Stahl und Eisen seit langem bekannt. Neben dem Warmauftragen in einem flüssigen Zinkbad oder nach dem Spritzverfahren kennt man jetzt auch ein zinkpulverhaltiges Anstrichmittel («Galvanite»), das kalt aufgetragen werden kann. Das Verfahren ist sehr einfach in der Anwendung, da es mit den üblichen Werkzeugen (Pinsel, Pistole oder Eintauchen) aufgebracht werden kann. In vielen Fällen wird es die beiden vorgenannten Verfahren ersetzen können, da bei einer gleichen Belagsdicke die Zeit der Abtragung des Zinks eine ähnliche ist wie bei jenen Verfahren. Als sinnreiche Ergänzung wird es besonders bei Ausbesserungsarbeiten an heißverzinkten Gegenständen eine längst empfundene Lücke schließen, und auch Transportschäden können damit leicht wieder repariert werden. Nachteilig kann es unter Umständen sein, daß dieser Kaltverzinkungsbelag etwas weniger hart wird als bei den Heißverfahren und deshalb bei starker mechanischer Abnutzung leichter abgeschafft werden kann. In solchen Ausnahmefällen kann allerdings mit wenig Aufwand der Zinkbelag nach Jahren mit einem weiteren Anstrich an Ort und Stelle erneuert werden. Daneben zeigt die Praxis jedoch unzählige Fälle, wo nicht heißverzinkt werden kann und wo auch ein gewöhnlicher Farb-anstrich nicht genügt. Für alle diese Arbeiten wird «Galvanite» mannigfache Verwendungsmöglichkeiten bieten und als Rostschutz auch das preislich günstigste Verzinkungsverfahren sein. C. S.

669.71... *Galvanische Überzüge von Aluminium aus nichtwässrigen Lösungen bei Raumtemperatur.* F. H. HURLEY und T. P. WIER jr., J. Electrochem. Soc. 98, 207-12 (1951). – Die elektrolytische Herstellung festhaftender, matter oder glänzender Überzüge von Al auf verschiedenen Metallen gelingt

mit einem Elektrolyt, bestehend aus 2 Mol wasserfreiem AlCl_3 und 1 Mol Äthylpyridiniumbromid, der bei Raumtemperatur flüssig ist (Schmelzpunkt etwa 40°C). Man arbeitet zweckmäßig unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter einer Deckschicht von Benzol oder Toluol. Die Anode besteht aus Al. Eine Wechselstromüberlagerung verbessert die Haftfestigkeit der Überzüge, so daß beispielsweise mit Al plattierte Cu-Drähte wiederholtes Biegen vertragen. Unter diesen Arbeitsbedingungen erhält man weniger glänzende, mehr satinmatte Überzüge.

A. KOLLER

669.71... *Das chemische Polieren von Aluminium und Al-Legierungen.* J. HÉRENGUEL und R. SEGOND, Rev. Métallurgie 48, 262-6 (1951). – Beim elektrolytischen Polieren größerer Gegenstände bereitet die Einhaltung der erforderlichen hohen Stromdichte wachsende Schwierigkeiten, die beim stromlosen Ätzpolieren dahinfallen. Ähnlich wie beim anodischen Glänzen, verwendet man auch zum chemischen Polieren von Al Bäder aus Phosphorsäure (Dichte 1,17) und konzentrierte Schwefelsäure mit Zusätzen von konzentrierter Salpetersäure. Je nach Mischungsverhältnis und Anwendungstemperatur erhält man Bäder, die unter starker Gasentwicklung rasch Material abtragen und zweckmäßig zum Vorpolieren gebraucht werden, oder milder wirkende Bäder mit größerem Phosphorgehalt, die eine Glänzwirkung wie beim elektrolytischen Polieren hervorbringen. Es werden Beispiele für verschiedene Badzusammensetzungen mitgeteilt, mit zusätzlichen Angaben (in graphischer Darstellung) über Zusammenhänge zwischen Badtemperatur und Salpetersäurekonzentration für Mischungen von 2 Volumteilen Phosphorsäure und 1 Volumteil Schwefelsäure.

A. KOLLER

669.71... *Herstellung von Silico-Aluminium-Legierungen im elektrischen Lichtbogenofen.* Y. DARDEL, J. Four Electr. 60, 37-9 und 68-70 (1951). – Ausgehend von einem Gemisch von Tonerde und Quarz (Al_2O_3 und SiO_2) erhält man durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Lichtbogenofen Silicium-Al-Legierungen und daraus durch Verdünnen mit Rein-Al als Werkstoff brauchbare Al-Si-Gußlegierungen. Das Verfahren ist etwa ab 1934 industriell durchgeführt worden.

A. KOLLER

667.622... *Gefärbtes Aluminiumpulver.* G. W. WENDON, Paint Manufacture (England) 20, 397-400 (1950), nach Abstr. Bull., Al.Labs. Ltd. 22, 18/9 (1951). – Wie normales Al-Pulver kann auch gefärbtes Al-Pulver als Pigment benützt werden und unterscheidet sich vom ersteren hauptsächlich dadurch, daß es außer dem Metallglanz auch noch eine Farbe zeigt. Das Farbaufnahmevermögen ist jedoch beschränkt und man erreicht keine satten Farbtöne. Da eine anodische Oxydation von Al-Pulver nicht möglich ist, muß das Anfärbevermögen auf andere Art gesteigert werden, z. B. durch Oberflächenbehandlung mit Salzen von Heteropolysäuren (wie z. B. Phosphorwolframmolybdänsäure). Das Hautbildungsvermögen (Lea-fing power) fehlt bei gefärbten Al-Pigmenten.

A. KOLLER

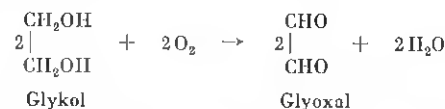
Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.71... *Herstellung und Eigenschaften von Urea-Form.* K. G. CLARK et al., Ind. Eng. Chem. 43, 871-5 (1951). – In ähnlicher Weise wie z. B. durch Kondensation von Sulfonamiden mit Formaldehyd (DK 615.31) ein Arzneimittel mit Depotwirkung erzielt werden kann, läßt sich auch aus Harnstoff und Formaldehyd ein Düngemittel erhalten, das nur langsam seinen Stickstoff abgibt und somit eine Dauerwirkung aufweist. Das Produkt gelangt unter dem Namen «Urea-Form» in den Handel.

C. S.

661.72... *Entwicklung des Glyoxals zum technischen Produkt.* J. F. BOHMFALK jr. et al., Ind. Eng. Chem. 43, 786-94 (1951). – Der Dialdehyd Glyoxal hat sich innerhalb weniger Jahre

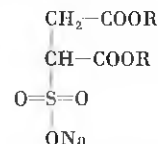
zum technischen Produkt entwickelt. Er wird heute in den USA im großen aus Äthylen über Äthylglykol (Glykol) gewonnen:



Diese Oxydation erfolgt in Gegenwart eines Kupferoxyd-katalysators. Glyoxal besitzt einen milden Geruch, ist verhältnismäßig leicht flüchtig aus seinen wässrigen Lösungen und reizt weder die Haut noch die Schleimhäute. Wegen diesen Eigenschaften wird er in gewissen Fällen an Stelle von Formaldehyd verwendet. Die hauptsächlichste industrielle Anwendung ist die Vernetzung von Eiweißstoffen und Polyhydroxysubstanzen, wodurch diese unlöslich (gehärtet) werden. Die Reaktionsfähigkeit des Glyoxals lassen diese Substanz als aussichtsreiches Zwischenprodukt zur Gewinnung von Harzen, Farbstoffen, Pharmazeutika und anderen Erzeugnissen erscheinen. Mit Glyoxal können Acetale, Imidazole, Amine, das Natriumbisulfidadditionsprodukt und Indigozwischenprodukte erhalten werden. Besonders aussichtsreich scheinen die Anwendung zum Schrumpffremachen (ohne Harzzusatz) von Cellulosekunstfasergarnen, Gerben, Feuchtigkeitsfestmachen von Papier, Erzeugen von Silberspiegeln usw. zu sein.

C. S.

667.12... *Alkylsulfosukzinate.* H. STÜPEL und A. v. SEGESSER, Textil-Rdsch. 6, 255-68 (1951). – Zu den oberflächenaktiven Substanzen mit besten Eigenschaften gehören die Alkylsulfosukzinate von der allgemeinen Formel:



Sie zählen in Amerika zu den weitestverbreiteten Netzmitteln und werden mit Erfolg in den folgenden Industrien verwendet: Gummi, Papier, Metall, Pigmentfarben, Lack, Tinten, Petroleumförderung und Petroleumprodukte, Trockenreinigung, Glas, Leder, Mottenschutz, Feuerschutz, Erzflotation, Nahrungsmittel, Pharmazeutika, Agrikultur usw. Die Handelsbezeichnung «Acrosol» für diese Produkte dürfte zu Verwechslungen mit dem schon lange in der Kolloidchemie eingeführten Begriff für Systeme, deren Dispersionsmittel ein Gas ist, Anlaß geben.

C. S.

675... *Die Erzeugung von Leder mit erhöhter Zugfestigkeit durch Gerben unter Zug.* R. G. MITTON und F. F. NATTRASS, J. Soc. Leather Trades' Chemists 34, 299-313 (1950); nach Chem. Abstr. 45, 3177/8 (1951). – Wenn man das Gerben unter Zug vornimmt, so erhält man ein Leder von erhöhter Zugfestigkeit, die aber gewöhnlich mit einer Verringerung der Extensibilität verbunden ist.

C. S.

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

677.3/44... *Über Ergebnisse und Arbeitsmethoden der modernen Wollforschung.* H. R. HIRSBRUNNER, Textil-Rdsch. 6, 207-18 und 269-75 (1951). – Die Schafwolle ist, wie übrigens alle Faserkeratine, kein einheitlich gebauter, homogener Körper. Morphologisch bestehen tierische Fasern bekanntlich aus der Schuppen-, Faser- und Markschiicht (welche im allgemeinen bei Schafwolle fehlt). Sowohl die Zellen dieser Schichten als auch die Interzellular- oder Kittsubstanz unterscheiden sich nicht nur mikroskopisch, sondern auch durch ihre chemische Zusammensetzung. Aus röntgenographischen Untersuchungen

hat man geschlossen, daß das Wollkeratin aus relativ langen, gefalteten Peptidketten besteht, die mehr oder weniger parallel zur Faserachse angeordnet und rechtwinklig zur Ebene der Faltungen der Ketten durch Cystin- und Salzquerverbindungen miteinander verbunden sind. Während man ebenfalls aus röntgenographischen Beobachtungen auf das Vorhandensein kristalliner Bereiche neben amorphen geschlossen hat, läßt sich eine scharfe Abgrenzung solcher Bereiche auf Grund elektronenmikroskopischer Befunde nicht vertreten. Unsere Erkenntnisse über den makromolekularen Aufbau des Wollkeratins sind auch heute noch lückenhaft. C.S.

667.2... *Über das Fixieren von Cellulosefärbungen*. A. LANVOLT, Ciba-Rdsch. Nr. 97 (Juni 1951). – Die Fixierung von Direktfarbstoffen auf Cellulosefasern erzielt man durch Herabsetzung der löslichmachenden Wirkung der in den Direktfarbstoffen vorhandenen Sulfo-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen. Mit Erdalkali- und Leichtmetallsalzen wird dies nur ungenügend erreicht. Nimmt man dagegen als Basen kationaktive Substanzen, wie Sapamine usw., so erhält man einen unlöslichen, gefärbten Niederschlag, der aus dem Kation der Base und dem Anion des Farbstoffes entsteht. C.S.

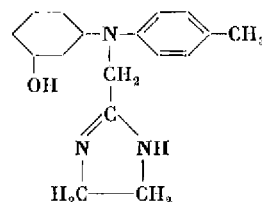
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.31... *Synopsis der Zwischenfälle und ihre Verhütung bei der Antabus-Behandlung des chronischen Alkoholismus*. H. SOLMS, Schweiz. med. Wschr. 81, 343–8 (1951). – Die psychotherapeutische Trinkerbehandlung kann in wertvoller Weise durch Behandlung mit chemischen Stoffen ergänzt, aber nicht etwa ersetzt werden. Am besten bewährt haben sich Apomorphin in Europa und Emetin in den USA zur Setzung eines bedingten Vergällungs- bzw. Brechreflexes, sowie in jüngster Zeit die Erzeugung einer anhaltenden Alkoholintoleranz durch Einnahme von Tetraäthyl-thiuram-disulfid («Antabus») während Monaten. Die Kur muß genau vorschriftsmäßig durchgeführt werden, um Zwischenfälle zu verhüten. C.S.

615.32... *Nouvelles méthodes de lutte contre les vers intestinaux*. J. PUY, Schweiz. Apoth.-Ztg. 89, 225/6 (1951). – Certains enzymes protéolytiques donnent la possibilité de lutter aussi bien contre les Nématodes que contre les Cestodes. Pour les Nématodes on a utilisé une combinaison spéciale de ferments kérationolytiques pour dissoudre la kératine dont est formée la cuticule de ces vers. Pour les Cestodes, l'expérience portait sur l'effet de l'un des principes actifs de l'huile de croton aussi frais que possible qui est une diastase protéolytique comparable à la trypsine agissant en milieu alcalin. Dans les deux cas, ces parasites intestinaux sont digérés et réduits en une masse informe. C.S.

615.33... *Die Erwerbung der Disposition zur Zahnkaries eine Folge einer C-Avitaminose*. E. OTT, Verh. schweiz. naturf. Ges. 197 (1950). – Es wird der Beweis erbracht, daß die Disposition zur Zahnkaries keine erbliche, sondern eine durch C-Avitaminose erworbene Eigenschaft ist. Ihrer Erwerbung kann durch sorgfältige Vermeidung einer solchen bereits von der Empfängnis an mit Sicherheit vorgebeugt werden. C.S.

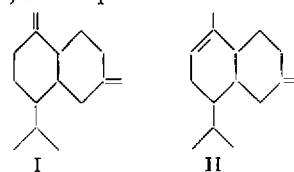
615.78... *Klinisch-experimentelle Untersuchungen über ein neues Sympathicolyticum, Präparat 7337-Ciba (Regitin)*. H. KÜHNS, Schweiz. med. Wschr. 81, 357–62 (1951). – Die Entdeckung von Substanzen, die das sympathische Nervensystem hemmen, erschloß der Behandlung peripherer Durchblutungsstörungen neue Möglichkeiten. Ausgesprochen sympathikolytische Eigenschaften zeigt ein Abkömmling des Diphenylamins, das 2-[N-p-Tolyl-N-m-oxyphenyl-aminomethyl]-imidazolin (Regitin) von der Formel:



Es gehört ebenso wie das Priscol zu den Imidazolinverbindungen und scheint etwas besser verträglich zu sein. Die Nebenwirkungen lassen sich durch langsam ansteigende individuelle Dosierung in gut erträglichen Grenzen halten. C.S.

632.9... *Sull'azione insetticida della calcioianamide*. D. DINELLI e E. CINELLI, Chem. e Ind. 33, 125–8 (1951). – L'azione insetticida della calcioianamide si spiega per la quantità di fosfina formata per azione degli agenti atmosferici e in particolare dell'umidità. C.S.

668.5... *Etude de sesquiterpènes. VI^e partie. Structure du sesquiterpène cadinénique de l'huile essentielle (h.c.) de Poléorésine de Hardwickia pinnata*. SUKH DEV et P. C. GUHA, J. Indian Chem. Soc. 26, 263–72 (1949). – La fraction $[\alpha]_D^{20}$: +38,3° (ϵ = 4,89, benzène) est composée de deux isomères structuraux, I et II.



P. ARDIZIO

668.5... *Etude de sesquiterpènes. VII^e partie. Sur l'identification du β -caryophyllène*. SUKH DEV et P. C. GUHA, J. Indian Chem. Soc. 26, 319–21 (1949). – Le β -caryophyllène est aisément caractérisé par son nitrosite bleu F. 110°, $[\alpha]_D^{20}$: +1600° (ϵ = 1,24, CHCl_3) et par ses dérivés: Nitrobenzylamine F. 172 à 173°, Nitropipéridine F. 156–157°, Chlorhydrate de nitrosite F. 138°, «Iodo-nitrosite» F. 126°. P. ARDIZIO

668.5... *Huile essentielle des feuilles de Bél (Aegle Marmelos CORR.)*. K. K. BASLAS et S. S. DESHAPANDE, J. Indian Chem. Soc. 26, 231–4 (1949). – L'h.c. des feuilles fraîches (0,6 %) a: d_{20}^{20} : 0,8476; n_D^{20} : 1,4750; $[\alpha]_D^{20}$: 52,1°; I. A.: 2,9; I. S.: 16,1, et contient 56 % d' α -d-phellandrène, du cinéol, du citronellal et du citral. P. ARDIZIO

668.5... *Huile essentielle des feuilles de Feronia Elephantum CORR.* ASHA RAM BHATI et S. S. DESHAPANDE, J. Indian Chem. Soc. 26, 342–4 (1949). – L'h.c. des feuilles de cette rutacée (rendement 0,73 %), contient 90 % d'estragole. P. ARDIZIO

668.5... *Huile essentielle des feuilles de Blumea lacera*. K. K. BASLAS et S. S. DESHAPANDE, J. Indian Chem. Soc. 27, 25–8 (1950). – L'h.c. (rendement 0,5 %) a: d_{20}^{20} : 0,982; n_D^{20} : 1,490; $[\alpha]_D^{20}$: 31,6°. Elle contient 66 % de cinéol, 10 % de d-fenchone et environ 6 % de citral. P. ARDIZIO

668.5... *Huile essentielle des baies de Lavungo Scandens (ROXB.)*. K. K. BASLAS et S. S. DESHAPANDE, J. Indian Chem. Soc. 27, 379–82 (1950). – L'h.c. des baies séchées (rendement 2,5 %) a: d_{20}^{20} : 0,945; n_D^{20} : 1,5150; $[\alpha]_D^{20}$: -1°; I. A.: 1,93; I. E.: 102,5. Elle renferme 56 % de cinéol, 30 % de cinnamate de cinnamyle et 9 % de cinnamate de méthyle. P. ARDIZIO

668.5... *Huile essentielle de la résine de Commiphora mukul HOOK. EX. STOCKS*. ASHARAM BHATI, J. Indian Chem. Soc. 27, 436–40 (1950). – L'oléorésine exsudant des incisions donne 0,37 % d'h.c. ayant: d_{32}^{32} : 0,8278; n_D^{20} : 1,4800; $[\alpha]_D^{20}$: 0°; I. S.: 50, et renfermant 64 % de myrcène, 11 % de dimyrcène et un peu de polymyrcène. P. ARDIZIO

668.5... *Huile essentielle des galls de Pistacia integerema*. K.K. BASLAS et S.S. DESHAPANDE, J. Indian Chem. Soc. 27, 441/2 (1950). – Les galls séchées donnent 1,8% d'h.c. ayant: d_{21}^20 : 0,637; n_D^{21} : 1,474; $[\alpha]_D^{21}$: 36°; I.A. 4,5, contenant 94% de d- α -pinène.

P. ARDIZIO

668.5... *Note sur l'huile essentielle de Backhousia anisata* VICKERY et la présence d'anéthole. H. H. G. MCKERN, J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales 83, 44/5 (1950). – Le feuillage de *Backhousia anisata* VICKERY livre 0,5% d'h.c. contenant 60% d'anéthole. Deux échantillons, provenant de localités différentes, montrent: $d_{15,5}^{20}$: 0,9826 et 0,9806; n_D^{20} : 1,5535 et 1,5489; α_D : -1,15° et -1,88°; P.C.: 14,5° et 12,0°; F.: 15,2° et 13,2°.

P. ARDIZIO

668.5... *Existence d'une variété physiologique de Backhousia citriodora* F. MUELL. contenant du l-citronellal. A. R. PENFOLD et al., Australian J. Sci. 13, 27 (1950). – Les feuilles de *Backhousia citriodora* F. MUELL. donnent une h.c. (I) contenant de 92 à 97% de citral. Une nouvelle variété physiologique de cette plante a été étudiée; elle donne une h.c. (II) contenant 62,5 à 79,2% de l-citronellal.

I) d_{15}^{15} : 0,8909 à 0,9000; n_D^{20} : 1,4859 à 1,4880; α_D : 0° à +0,35°.II) d_{15}^{15} : 0,8668 à 0,8738; n_D^{20} : 1,4527 à 1,4571; α_D : -9,8° à -12,5°.

P. ARDIZIO

668.5... *Utilisation des huiles essentielles d'eucalyptus commerciales*. A. R. PENFOLD et F. R. MORRISON, Museum of Applied Arts and Sciences, Sidney, Bull. n° 17, III° éd. – Ces h.c. entrent dans la composition de: désinfectants; solvants pour peintures, laques cellulósiques et caoutchouc; produits de nettoyage; parfums et leurs fixateurs; désodorisants; produits médicaux; insecticides; produits pour la flottation des minerais; détartrants pour radiateurs. L'h.c. d'*Eucalyptus Dives* est utilisée pour la production de menthol et de thymol synthétiques.

P. ARDIZIO

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

679.57... *Chemie und Technik des Vinylidenchlorids*. H. HOPFF und C. RAUTENSTRAUCH, Makromol. Chem. 6, 39–59 (1951). – Bei der Mischpolymerisation von Vinylidenchlorid (as-Dichloräthylen) $CCl_2=CH_2$ im Emulsionsverfahren unter Ausschluß von Sauerstoff und nachherigem Recken erhält man mit einer Reihe von Vinylverbindungen – vor allem mit Vinylchlorid – Fasern, Borsten, Bänder usw., welche neben einem hohen Erweichungspunkt auch ungewöhnliche Zerreißfestigkeit und große Beständigkeit gegen Säuren und Laugen aufweisen.

C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Die Zukunft der Erdölchemie

Der hervorragende Erdölchemiker Dr. G. EGLOFF hielt unlängst im American Institute of Chemists in New York eine vielbeachtete Rede, in der er auf Grund der bisherigen staunen-erregenden Entwicklung der Erdölchemie die Zukunftsaussichten dieses Industriezweigs in den USA beleuchtete.

Vor fünfzig Jahren besaßen die USA noch keine Erdölchemie; heute sind allein in den vier Jahren nach dem Zweiten Weltkrieg in dieser Industrie 6 Milliarden Dollar investiert worden. In den vergangenen fünfundzwanzig Jahren kamen 6750 neue Chemikalien auf den Markt. Der Wert der Erdöl-erzeugnisse der USA beträgt zurzeit 30 Milliarden Franken pro Jahr.

Auf dem Gebiete der Erdölverarbeitung ereignete sich im letzten Jahrhundert eine wahre Revolution. Um die Jahrhundertwende war Leuchtpetroleum noch das Hauptprodukt aus Erdöl, und niemand dachte aus Erdöl Chemikalien herzustellen, da die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe kaum bekannt waren. Im Jahre 1950 hingegen ist mit einer Produktion von 6 Millionen Tonnen Chemikalien auf Erdöl- oder Erdgasbasis zu rechnen. Wenn die Entwicklung in gleicher Weise fortschreitet, so würde sich die Erzeugung im Jahre 2000 auf 24 Millionen Tonnen belaufen.

Vom täglichen Erdölbedarf von 1,4 Millionen Tonnen werden von der Erdölchemischen Industrie nur 0,7% beansprucht. Bei gleich fortschreitender Bedarfsentwicklung ist im Jahre 2000 mit einem Raffineriedurchsatz von 2,5 Millionen Tonnen pro Tag zu rechnen, währenddem man für die Erdgasproduktion von 170 Milliarden Kubikmeter pro Jahr eine Steigerung auf 600 Milliarden Kubikmeter annimmt.

Ein derartiges Anwachsen setzt natürlich eine entsprechende Zunahme der Erdölvorräte voraus. Dr. EGLOFF vertritt in dieser Hinsicht wie die meisten Geologen die Meinung, daß die sicheren Erdölvorräte durch die Aufschlußarbeiten auf dem fünfzehnfachen Betrag der jährlichen Förderung gehalten werden können.

Die rasche Entwicklung der Erdölchemischen Industrie ist in erster Linie der Forschung zu verdanken. Im Jahre 1900 gab es dreißig Chemiker, welche in der Erdölverarbeitung tätig waren, wovon sich drei der Forschung widmeten. Heute sind über 10000 Wissenschaftler allein in der Forschung tätig und die von der Industrie zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellten Summen erreichen den Betrag von fast 500 Millionen Franken pro Jahr.

Die Erdölchemische Industrie ist in erster Linie an Massenprodukten interessiert, stellt aber auch einzelne Erzeugnisse in kleinerem Umfange her. Die Massenproduktion umfaßt Alkohole, Glykol, Glycerin, Gummi, Kunststoff, Ammoniak, stickstoffhaltige Düngemittel, Sprengstoffe, Lösungs- und Reinigungsmittel sowie Schädlingsbekämpfungsmittel. Ein Rückblick auf die Wachstumsentwicklung einiger Produktionszweige vermittelt interessante Hinweise auf die Zukunftsaussichten.

Alkohole. Im Jahre 1920 wurde eine Versuchsanlage zur Herstellung von Isopropylalkohol aus den in Krackgasen enthaltenen Propylen in Betrieb genommen, um ein Ausgangsmaterial für Aceton zu gewinnen. Heute kann sich Isopropylalkohol durchaus mit Äthylalkohol messen, und er ist im Begriffe, diesen als Lacklösungsmittel zu verdrängen. Im Jahre 1948 betrug die Produktion von Isopropylalkohol 5,5 Millionen Hektoliter.

Die Herstellung von Äthylalkohol aus dem Äthylen von Krackgasen begann im Jahre 1930; heute hat sich die Produktion von synthetischem Alkohol auf 4 Millionen Hektoliter pro Jahr gesteigert. Durch diese Herstellungsart werden über 300000 Hektaren Getreideland für die Nahrungsmittelproduktion frei. Es ist wahrscheinlich, daß im Jahre 2000 die gesamte Alkoholproduktion synthetisch sein wird, um das Getreide restlos der Ernährung zuzuführen.

Die Erzeugung synthetischen Methanols hat sich innert fünfundsiebzig Jahren zu einer Kapazität von 6 Millionen

Hektoliter entwickelt, wovon zwei Drittel aus Erdgas hergestellt werden. Äthylenglykol als Gefrierschutzmittel wird in einer Menge von fast 20 000 Tonnen erzeugt. Als Desinfektionsmittel zur Reinigung der Luft hat sich Triäthylenglykol erfolgreich durchgesetzt.

Nach langjährigen Versuchen gelang die Erzeugung von Glycerin aus dem in Krackgasen enthaltenen Propylen, wobei eine Reihe wichtiger Nebenprodukte abfiel. Die Produktion von 15 000 Tonnen Glycerin aus Propylen deckt etwa 15% des Jahresbedarfes, was dazu beiträgt, von für die menschliche Ernährung geeigneten Fetten immer mehr abzusehen. In fünfzig Jahren dürfte das synthetische Glycerin den Markt beherrschen.

Gummi. In wenigen Jahrzehnten hat sich die Erzeugung von synthetischem Gummi zu einer großen Industrie entwickelt. Hand in Hand ging eine wesentliche Verbesserung der Qualität. Zur Autoreifenherstellung wird ein Polymer von Styrol und Butadien verwendet. Für Autosehläuche wird Butylgummi benutzt. Perbunan behält seine Elastizität auch bei niederen Temperaturen. Die Produktion von synthetischem Kautschuk, welche nach dem Krieg von 1 Million auf 400 000 Tonnen gefallen war, bewegt sich wieder in aufsteigender Linie. Bis zum Jahre 2000 dürfte der Bedarf auf 2 Millionen Tonnen pro Jahr steigen.

Kunststoffe. Die auf Äthylenbasis hergestellten Massen und Kunstharze stellen eines der größten Absatzgebiete für Chemikalien aus Erdöl und Erdgas dar. Die Produktion von Polyäthylen erreichte letztes Jahr bereits 15 000 Tonnen. Es wird für Überzüge für Kabel und sonstige Isolationen verwendet. Die Erzeugung von Polystyrenkunststoffen beträgt etwa 100 000 Tonnen. Gute Zukunftsaussichten besitzen die Phenolformaldehydharze. Kunststoffe verdrängen Nichteisenmetalle immer mehr. Die Gesamterzeugung an Kunststoffen in den USA beläuft sich zurzeit auf 800 000 Tonnen pro Jahr. Im Laufe der nächsten fünfzig Jahre wird eine fünf- bis zwanzigfache Steigerung der Produktion erwartet.

Textilien. Die Erdölindustrie liefert zahlreiche Chemikalien für die Herstellung synthetischer Textilfasern. Bei der Herstellung von Nylon und Kunstseide spielen Erdölchemikalien eine Rolle. Orlon ist ein Polymer von Acrylnitril und wird aus Äthylenoxyd und Blausäure hergestellt. Terylen, eine neue synthetische Faser, wird aus Äthylenglykol und Terephthalsäure produziert, welche bei Kracken von Erdöl anfallen. Sie hat die doppelte Widerstandsfähigkeit von Baumwolle, ist gegen Säuren unempfindlich und wirkt wärmeisolierend. Damit ist die Herstellung von Kleidern aus Erdöl möglich geworden.

Dr. EGLOFF glaubt, daß die Kunstfasern Baumwolle und Wolle immer mehr verdrängen und unsere Kleidung in fünfzig Jahren fast ganz synthetisch sein wird.

Reinigungsmittel. In zwanzig Jahren ist die Gesamterzeugung von synthetischen Reinigungsmitteln, deren oberflächenaktive Stoffe zu 60 % aus Erdölprodukten bestehen, auf 500 000 Tonnen gestiegen. Eine große Rolle spielen Alkylarylsulfonate und Alkylsulfate sowie «Additives», wie Polyphosphate und Carboxymethylcellulose. In Gegenden mit hartem Wasser haben die Reinigungsmittel mehr als 50 % des Seifenmarktes erobert. Im Jahre 2000 dürfte die Erzeugung von synthetischen Reinigungsmitteln auf über 2 Millionen Tonnen angestiegen sein.

Aromaten. Die gegenwärtige Entwicklung weist darauf hin, daß sich auf dem Gebiet der Aromaten die größte Ausdehnung der erdölchemischen Industrie abspielen wird. Insbesondere

hat die Versorgung mit Benzol ein kritisches Stadium erreicht, da es in der chemischen Industrie in verstärktem Umfange benötigt wird. Durch die zunehmende Verwendung von Sauerstoff an Stelle von Luft in Hochöfen ergibt sich in Zukunft ein geringerer Bedarf an Koks, was zu einem Rückgang des Anfalls von Aromaten aus der Kohleverkokung führen muß. Man wird daher für die Versorgung mit Aromaten immer mehr auf das Erdöl zurückgreifen müssen.

Die Produktion von Benzol, welche in den USA im Jahre 1948 8,3 Millionen Hektoliter erreichte, kann den Bedarf nicht mehr völlig decken, zumal die Verwendung von Benzolabkömmlingen schnell zunimmt. Zurzeit stellt ein Werk in Texas Benzol-Kohlenwasserstoffe aus niedrigsiedenden Fraktionen des Erdöls durch Dehydrierung von Cyclohexan und Methylcyclopentan her. Das Verfahren wird in einer «Hydroforming»-Anlage durchgeführt, die im Kriege Toluol erzeugte. Das «Platforming»-Verfahren zur Verbesserung der Antiklopf-eigenschaften von «Straight-run»-Benzinen und Naturbenzinen liefert Produkte, die zwischen 30 und 55 % aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Die vermehrte Errichtung von Anlagen dieses Verfahrens wird eine verbesserte Versorgung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sichern, und die zukünftige Entwicklung dürfte noch wirtschaftlichere Herstellungsverfahren hervorbringen.

Die Kapitalinvestitionen in erdölchemischen Werken. Ungefähr 85 % der erdölchemischen Industrie sind entlang der Golfküste von Texas innerhalb eines Radius von 300 km um Houston konzentriert. Am Kriegsende hatten die Anlagen einen ungefähren Wert von 1 Milliarde Dollar. Seither sind weitere 300 Millionen Dollar investiert worden. Die nachfolgenden Zahlen geben Aufschluß über die bisherige gewaltige Entwicklung der erdölchemischen Industrie und deuten ihre zukünftige Ausbreitung auf Grund der bisherigen Tendenzen und der zu erwartenden Bevölkerungszunahme an. Umfang und Mannigfaltigkeit der erdölchemischen Industrie erfahren durch diese Darstellung Dr. EGLOFFS einen berechneten Ausdruck.

Erdölchemikalien (in 1000 Tonnen)

Jahr	1900	1950	2000
Rohstoffe aus Erdöl und Erdgas	0	2000	8000
Fertigerzeugnisse	0	6000	24000
Synthetischer Alkohol (in Mill. hl)	0	4	9
Synthetisches Glycerin	0	17	50
Aromatische Kohlenwasserstoffe	0	375	3500

Chemische Erzeugnisse, die teilweise aus Erdöl hergestellt werden (in 1000 Tonnen)

Jahr	1900	1950	2000
Synthetischer Gummi (zu 50 % aus Erdöl)	0	400	2000
Kunststoffe	0	900	3750
Synthetische Lösungsmittel (zu 60 % aus Erdöl)	0	500	2500
Schädlingsbekämpfungsmittel	0	50	250
Kunstdünger (synthetisches Ammoniak) zu 43 % aus Erdöl	0	1800	4000

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

A. Vitamine und ähnlich wirkende Stoffe

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

HP 271777 (P 48). Imidazolido-thiophane (z. B. Biotin). Debenzylierung der entsprechenden N-Benzyl-derivate mit wasserfreiem Halogenwasserstoff oder $AlCl_3$.

American Cyanamid Company, New York:

HP 272706 (P 45). Folsäure. Man läßt 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin, p-Amino-benzoylglutaminsäure und einen Aldehyd der Formel $H_2CX-CXY-CHO$ (worin X = Halogen und Y = Wasserstoff oder Halogen) aufeinander einwirken.

B. Hormone und ähnlich wirkende Stoffe

1. Stilböstrol-derivate

Beecham Research Laboratories Limited, London:

HP 271251 (P 44). Molekülverbindung von Stilböstrol und Kampher.

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

HP 273548 (49). Dinatriumsalz des Diäthylstilböstrol-bis-sulfocessigsäureesters, ein wasserlösliches Stilböstrol-derivat. Einwirkung von Acetylchloridsulfonsäure auf Diäthylstilböstrol in Pyridin, Umwandlung des erhaltenen Dipyridinium- in das Dinatriumsalz.

2. Andere

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

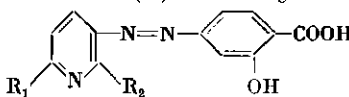
HP 274087 (48). 1³-3-Oxo-17-oxy-androsten (Testosteron). Durch Reduktion des Dioxoderivates mit einem Alkalimetall-Aluminium- oder Alkalimetall-Bor-Hydrid unter Schutz der 3-Oxogruppe durch Überführung in ein Ketonderivat mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom, z. B. in einen Enoläther.

C. Antiparasitika

1. Derivate der p-Amino-salicylsäure (PAS)

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 270987 (48). Verbindungen der Formel



worin R_1 und R_2 = Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Oxy-, Alkoxygruppen oder Halogen; gegen Tuberkulosebazillen wirksam. Durch Kupplung von diazotierter PAS mit einem entsprechend substituierten Pyridin.

HP 272947 (49). 4-Amino-2-oxy-benzol-1,5-dicarbonssäure; gegen säurefeste Bakterien wirksam. Durch Erhitzen von 4-Amino-2-oxy- oder 2-Amino-4-oxy-benzoesäure mit CO_2 und einem Carbonat.

HP 273250 (49). 2-Oxy-4-amino-5-jod-benzoesäure; gegen säurefeste Bakterien wirksam. Durch Jodierung von PAS.

Aktiebolaget Ferrosan, Malmö:

HP 274088 (P 48). Amid der PAS. Umsetzung des Methyl-esters mit Ammoniak.

2. Thiosemicarbazide und -carbazone

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 272422 (49). 4-Amino-benzal-thiosemicarbazone; hemmt das Wachstum der Tuberkelbazillen. Man setzt anstelle von reinem 4-Amino-benzaldehyd direkt das Umsetzungsprodukt, das man erhält, wenn man 4-Nitro-toluol in wässrigalkoholischer Lösung mit Schwefel behandelt, mit Thiosemicarbazid um.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 273547 (48). Thiosemicarbazide der Formel $R_1R_2CH-NH-NH-CS-NH_2$ (R_1 = aromatischer Rest, R_2 = H oder organischer Rest); gegen Tuberkelbazillen wirksam. Reduktion der entsprechenden Carbazone der Formel $R_1R_2C=N-NH-CS-NH_2$.

3. Andere Antiparasitika

Robert C. Elderfield, Hastings-on-Hudson, und James D. Head, New York:

HP 270396 (P 46). 6-Methoxy-8-(1'-methyl-4'-isopropylamino-butylamino)-chinolin; Antimalariamittel. Kondensation von 6-Methoxy-8-amino-chinolin mit einem Halogenhydrat eines 1-Methyl-4-isopropylamino-butylalogenids.

E. Merck, Darmstadt:

HP 271775 (48). N-Isoamyl-carbaminsäure-thymolester; gegen die menschliche Oxyuriasis wirksam. Aus Isoamylamin und dem Chloracidsäure- bzw. Kohlensäureester des Thymols.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 273545 (P 47). 4-Amino-6-(2'-amino-6'-methyl-pyrimidyl-4'-amino)-chinaldin-1,1'-di-methomethylsulfat; Trypanozid. Durch Quaternärisierung mit Dimethylsulfat.

D. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

1. Sedativa, Spasmolytika, Analgetika, Lokalanästhetika usw.

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

HP 270693 (48). 3-Oxy-N-methyl-morphinan; Analgetikum. Nitrierung von 1-Benzyl-2-methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroisochinolin in p-Stellung des Benzylrests, Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe, Diazotieren, Verkothen, Zyklisierung der erhaltenen p-Oxy-benzyl-Verbindung.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 270986 (48). Ester der p-Amino-salicylsäure mit Aminoalkoholen; zum Teil Lokalanästhetika.

Dr. Ivan Egger, Zürich:

HP 271591 (49). Zitronensäure-doppelsalz des Papaverins und Nicotylamids; leicht löslich.

British Schering Research Laboratories Limited, London:

HP 273544 (P 46). 3-Allyl-5-methyl-oxazolidin-2,4-dion; Antiepileptikum. Einwirkung eines Allylierungsmittels auf 5-Methyl-oxazolidin-2,4-dion oder ein Metallderivat desselben in Gegenwart eines Alkalialkoholates.

2. Auf das vegetative Nervensystem wirkende Mittel

J. R. Geigy AG., Basel: a) Basische Äther

HP 271776 (49). Basische Äther von ortho-substituierten Phenolen der Formel $Het-CH_2-C_6H_4-O-Alk-X$ (Het = heterozyklischer Rest; X = Rest eines sekundären Amins).

Schering Corporation, Bloomfield (USA):

HP 272946 (P 46). (p-Tolyl)-(pyridyl-2)-(β-dimethylamino-äthoxy)-methan. Kondensation von (p-Tolyl)-(pyridyl-2)-carbinol mit einem β-Dimethylamino-äthylhalogenid.

b) Derivate von 1-Aryl-cycloalkyl-1-carbonsäuren

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 271773 (47). Tert.-aminoalkyl-ester oder -amide von 1-Aryl-cyclopenten-(3)-1-carbonsäuren; ihre Salze sind in wässriger Lösung stabil.

HP 272708 (49). Bis-(1-phenyl-cyclopentan-1-carbonsäure-β-diäthylamino-äthylester)-äthandisulfonat; langandauernde Wirkung.

c) Verschiedene

Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):

HP 270689 (P 46). N-Thenyl-(2)-N-pyridyl-(2)-N',N'-dimethyl-äthylendiamin. Aus einem Thenyl-(2)-halogenid und Pyridyl-dimethyl-äthylendiamin.

G. D. Searle & Co., Skokie (USA):

HP 270988 (P 49). Salze von Basen mit Antihistaminwirkung mit Halogenxanthenin; Verminderung der Nebenwirkungen der betreffenden Antihistaminmittel.

E. Aminosäuren und Derivate

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

HP 269794 (P 44). dl-Tryptophan. Kondensation eines tertiär substituierten 3-Aminomethyl-indols mit einem Acylaminomalonsäurediester zum Diester der entsprechenden α-Acylamino-α-carboxy-β-(indolyl-3)-propionsäure, Verseifung zur Dicarbonsäure, partielle Decarboxylierung und Entacylierung.

E. Merck, Darmstadt:

HP 273549 (49). Methioninamid; Wirkung wie Methionin, aber besser wasserlöslich. Umsetzung von Methioninestern mit Ammoniak.

Sandoz AG., Basel: F. Verschiedenes

HP 269795 (48). Peptidartige, dem Ergotamin, Ergocristin usw. verwandte Derivate der Lysergsäurereihe. Durch Einwirkung von Aminocarbonsäuren auf das Azid der Lyserg-, Isolyserg- und Dihydrolysergsäure.

Spofo, Spojené farmaceutické závody, národní podnik, Prag:

HP 272249 (44). Bis-(4-oxy-cumarinyl-3)-essigsäure-äthylester; setzt den Prothrombinindex des Blutes herab. Kondensation von Benzotetronsäure mit Glyoxylsäure und Veresterung.

Bristol Laboratories Inc., Syracuse (USA):

HP 273815 (P 48). Gelartige Masse, geeignet als Träger für Penicillin-, Insulininjektionen. Erhitzen eines pflanzlichen Öls zusammen mit bis 10% Aluminiumstearat.

W. HEMMELER

Potentiometrie*

Theorie der Potentiometrie

Von G. SCHWARZENBACH

Chemisches Institut der Universität Zürich

Jede Grenzfläche zwischen zwei Phasen besitzt im allgemeinen eine elektrische Aufladung. Der Chemiker, insbesondere der analytische Chemiker, interessiert sich für solche Potentialdifferenzen, wenn diese in einfacher Beziehung zu der Konzentration eines ihn interessierenden Bestandteiles in einer der beiden Phasen stehen. Die andere Phase kann dann nämlich als Analysator oder als Indikator dienen und wird Elektrode genannt.

A. Direkt ansprechende Elektroden. Nach NERNST¹ soll jedes Metall, das wir in eine Lösung tauchen, auf seine eigenen Ionen in dieser Lösung ansprechen. Dieser Aussage liegt die Annahme zugrunde, daß die Phasengrenze Metall/Lösung für die Metallionen permeabel ist. An der Metalloberfläche sind dann zwei Phasen miteinander in Berührung, welche dieselben Teilchen (die Metallionen) in unterschiedlicher Aktivität enthalten, so daß es zum Ausgleich kommen muß, was deshalb eine elektrische Potentialdifferenz E erzeugt, weil die Teilchen geladen sind. Eine einfache thermodynamische Überlegung zeigt, daß E der folgenden Gleichung (1) gehorcht:

$$E = \pi + \frac{RT}{nF} \ln (M^{+n}) \quad (1)$$

π = Normalpotential, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, F = FARADAYSche Zahl, n = Ionenladung, (M^{+n}) = Ionenaktivität in der Lösung.

Die Praxis zeigt nun aber, daß nur sehr wenige Metalle sich so einfach verhalten. Ideal sind in dieser Beziehung vor allem Silber und Quecksilber. Das Potential solcher Elektroden stellt sich rasch ein, ist eindeutig definiert, nicht polarisierbar und zeigt über enorme Konzentrationsbereiche die von der NERNSTschen Gleichung (1) geforderte Abhängigkeit von der Metallionenaktivität. Aus diesem Grunde dienen Silber und Quecksilber immer wieder als Referenzelektroden (z. B. die Kalomelektrode).

Eine zweite Gruppe von Metallen verhält sich ebenfalls der Theorie entsprechend, wenn man nicht zu hohe Anforderungen an die Genauigkeit stellt, nämlich Cu, Cd,

Zn und Pb, besonders wenn man deren Amalgame als Elektroden verwendet. Allerdings ist die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials nach Gleichung (1) nicht für so weite Konzentrationsbereiche gültig². Schon sehr schwierig gestalten sich aber Potentialmessungen mit Elektroden aus Fe, Co, Ni, Sn. Elektroden aus Al, Cr, Sb, Bi, W, Mo, Pt, Au sind völlig unbrauchbar zur Bestimmung der Konzentration von Ionen dieser Metalle. Solche Elektroden sprechen viel mehr auf das pH an als auf ihre eigenen Ionen.

Glücklicherweise gibt es eine Elektrode, welche thermodynamisch richtig auf die Wasserstoffionen anspricht, nämlich eine Lösung von Wasserstoffgas in Platin oder Palladium, die sogenannte Wasserstoffelektrode. Ihr Potential stellt sich rasch ein und zeigt die geforderte Abhängigkeit vom pH und vom Wasserstoffdruck. Polarisationsversuche zeigen, daß es sich um ein richtiges Gleichgewichtspotential handelt, welches uns die freie Energie der Reaktion: $H_2 \rightleftharpoons 2 H^+$ liefert. Die Wasserstoffelektrode ist die einzige auf pH ansprechende Elektrode, welche den thermodynamischen Erfordernissen in jeder Beziehung genügt, und sie ist deshalb die Basis für alle pH -Messungen.

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß es trotz der idealen Eigenschaften der Wasserstoffelektrode auch mit ihr nicht gelingt, absolute Werte der Aktivität oder Konzentration der Wasserstoffionen in einer beliebigen Lösung genau zu messen, weil das Potential an der flüssig-flüssigen Phasengrenze beim Kontakt mit der Lösung der Referenzelektrode unbestimmt bleibt. Deshalb ist der pH -Wert eine konventionell zu bestimmende Größe³, deren physikalische Bedeutung nicht genau festliegt. An diesem Umstand trägt aber die Elektrode keine Schuld, denn die Unmöglichkeit der Bestimmung der Aktivität eines einzelnen Ions ist prinzipieller Natur². Die Abweichung des pH -Wertes, der aus dem Potential einer Wasserstoffelektrode in der üblichen Art und Weise berechnet wird (Gleichung 1) von der Größe $-\lg (H^+)$ ist aber wegen der Kleinheit der Flüssigkeitspotentiale nicht groß.

* Die folgenden drei Referate wurden anlässlich des am 25. November 1950 in Zürich vom Schweizerischen Chemiker-Verband durchgeführten Kurses für Potentiometrie gehalten.

¹ W. NERNST, Z. physik. Chem. 2, 613 (1888).

² H. S. HARNED und B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, New York 1943.

³ G. KORTÜM, Z. Elektrochem. 48, 145 (1942).

Anders ist es hingegen, wenn pH-Werte von nicht-wässrigen Lösungen mit den üblichen Anordnungen potentiometrisch gemessen werden. Es ist dann unmöglich, die physikalische Bedeutung des Meßwertes auch nur ungefähr anzugehen. Eine Wasserstoffelektrode spricht zwar auch in Eisessig, Alkohol oder Äthylen-diamin (= en) auf die Protonenaktivität an. Aber der Träger des Protons ist hier ja nicht mehr das Ion H_3O^+ wie in Wasser, sondern die Ionen $CH_3CO_2H_2^+$, ROH_2^+ , Hen^+ usw. Das erste von diesen Partikeln ist ein viel stärkerer und das letzte ein viel schwächerer Protonendonator als das Oxoniumion wässriger Lösungen. Das Potential der Elektrode wird also in Eisessig viel positiver (entsprechend einem tiefen, sogar negativen pH-Wert) und in der Aminlösung viel negativer (entsprechend einem hohen, eventuell sogar weit über 14 liegenden pH-Wert) sein als in Wasser. Die große Schwierigkeit bietet aber wieder das Flüssigkeitspotential, welches im Falle des Kontaktes von nichtwässrigen und wässrigen Lösungen sehr groß sein kann⁴. Trotz dieser Unsicherheiten kann das Potential einer Wasserstoffelektrode (oder einer andern auf pH ansprechenden Elektrode) auch in nichtwässrigen Lösungen als Indikator bei potentiometrischen Titrations dienen.

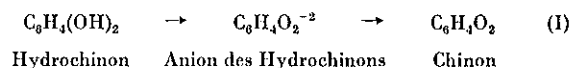
B. Redoxpotentiale. Bei den bisher besprochenen Elektroden nimmt diese selbst, mit ihrer Substanz, am Elektrodenvorgang teil. Beide Stufen des potentialbildenden Reduktions-Oxydationsvorganges können sich aber auch in Lösung befinden und die Elektrode nur zur Ableitung der Elektronen dienen. Man spricht dann vom Redoxpotential. Als Elektrode kann irgendein leitendes inertes Material dienen. Gewöhnlich bedient man sich eines blanken Gold- oder Platinbleches. Die Thermodynamik liefert für das Potential einer solchen Elektrode die folgende Gleichung (2):

$$E = \pi + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (2)$$

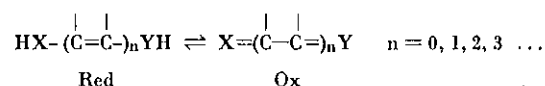
n = Anzahl der Oxydationsäquivalente, die benötigt werden, um Red in Ox überzuführen. (Ox) bzw. (Red) = Aktivität der oxydierten bzw. reduzierten Form.

Unter den vielen Reduktions- bzw. Oxydationsvorgängen sind allerdings nur wenige elektroaktiv, d. h. nur wenige erzeugen an einer inerten Elektrode ein definiertes Potential. Dies ist gewöhnlich dann der Fall, wenn sich die beiden Stufen Ox und Red nur durch die Elektronen voneinander unterscheiden, wie z. B. bei den Systemen Fe^{+3}/Fe^{+2} ; ClO_2/ClO_2^- ; $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$. Unterscheiden sich die beiden Stufen noch anderweitig, wie bei den Systemen SO_4^{-2}/SO_3^{-2} ; $SnCl_6^{-2}/Sn^{+2}$; Chinon/Hydrochinon, so besteht die Oxydation nicht nur in einer Entfernung von Elektronen, sondern sie setzt sich aus dieser und einem zweiten Teilprozeß zusammen. Ein derartiges System wird nur dann elektroaktiv sein,

wenn dieser zweite Teilprozeß ein nach beiden Seiten rasch verlaufender Gleichgewichtsvorgang ist, was z. B. beim System Sulfat/Sulfit nicht zutrifft, wohl aber beim 4- und 2wertigen Zinn in salzsaurer Lösung, da Bildung und Zerfall der Chlorokomplexe rasch verlaufen. Bei den organischen Redoxsystemen besteht der neben der Elektronenübertragung notwendige Teilprozeß in der Regel in der Abspaltung oder Anlagerung von Protonen, wie im dritten der oben angeführten Beispiele:



Die organischen Systeme sind dann elektroaktiv, wenn die bei der Oxydation zu entfernenden Wasserstoffatome nicht an Kohlenstoff sitzen, sondern an N oder noch besser an O. So kommen wir zu der folgenden allgemeinen Formel für ein elektroaktives organisches System:



wobei X und Y Sauerstoff oder Stickstoff sein können. Sämtliche der vielen elektroaktiven Systeme, bei denen es sich besonders oft um den Übergang eines Farbstoffes in den entsprechenden Leukokörper handelt, gehorchen dieser Regel.

C. Indirekt ansprechende Elektroden. Für die als Analytator oder Indikator dienenden Elektroden werden also in der Praxis nur ganz wenige Metalle verwendet. Die Hauptrolle spielen Silber und Platin. Mit Hilfe eines Kunstgriffes können diese Metalle nun aber auch zum Ansprechen auf andere als ihre eigenen Ionen gebracht werden.

Belegt man z. B. einen Silberdraht oberflächlich mit $\{AgCl\}$, so spricht er auf Chlorionen an, oder belegt man ihn mit $\{AgJ\}$, so ist sein Potential von der Konzentration der Jodionen in einer Lösung abhängig. Das kommt davon her, daß nach dem Gesetz vom Löslichkeitsprodukt die Aktivität der Silberionen bei Anwesenheit von schwerlöslichem Silbersalz $\{Agx\}$ umgekehrt proportional der Aktivität (x^-) sein muß. Ein mit Silbersulfid belegter Silberdraht (HEPAR-Reaktion) spricht auf Sulfidion an und kann infolgedessen als Indikator bei Sulfidfällungen verschiedenster Metalle dienen.

Man kann eine Elektrode auch über zwei verschiedene schwerlösliche Salze auf eine interessierende Ionensorte zum Ansprechen bringen. So sind Elektroden geschaffen worden, welche die Calciumionen anzeigen. Man bedient sich hierzu z. B. einer Cadmiumelektrode in der Aufschlammung von sowohl Cadmium- als auch Calciumoxalat. Eine Erhöhung der Aktivität von (Ca^{+2}) bringt dann über das Löslichkeitsprodukt von Ca-oxalat die Aktivität (Ox^{-2}) zum Sinken und hat wegen der Gültig-

⁴ G. SCHWARZENBACH, Helv. Chim. Acta 13, 896 (1930).

keit des Löslichkeitsproduktes von Cadmiumoxalat eine Steigung von (Cd^{+2}) und damit des Potentials zur Folge⁵.

Eine wichtige indirekt ansprechende Elektrode ist die Chinhydron-Elektrode. Das inerte Metall spricht zunächst auf das Aktivitätsverhältnis von Chinon und Hydrochinon an, d. h. auf die beiden Teilchen, die sich nur durch zwei Elektronen voneinander unterscheiden. Das Hydrochinon befindet sich aber im Gleichgewicht mit dem Hydrochinon selbst, und dieses Gleichgewicht ist natürlich pH-abhängig. Eine Kombination von Gleichung (2) mit dem Massenwirkungsausdruck von Gleichung (1) liefert dann:

$$E = \pi + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Chinon})}{(\text{Hydrochinon})} + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+) \quad (3)$$

Wenn man also das Aktivitätsverhältnis von Chinon und Hydrochinon konstant hält, was durch Sättigen der Lösung mit Chinhydron gemacht wird, so zeigt das Potential dieselbe Abhängigkeit vom pH-Wert wie eine Wasserstoffelektrode. Das ist aber nur bis etwa $\text{pH} = 9$ der Fall, da oberhalb dieses Wertes merkliche Mengen des Hydrochinons versalzt vorliegen.

In ähnlicher Weise wie auf Wasserstoffionen können Redoxpotentiale auch auf andere Ionen zum Ansprechen gebracht werden, z. B. das Potential $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ auf Fluorionen bei der Titration von Al oder Mg mit Fluorid als Maßlösung⁶ oder das Potential $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ auf Zinkionen bei der Fällungstitration von Zink.

D. Empirische Elektroden wollen wir solche Elektroden nennen, bei denen der das Potential bedingende Vorgang nicht bekannt ist. Solche Elektroden werden besonders oft für die pH-Messung verwendet, da die Wasserstoffelektrode für die Praxis allerlei Nachteile besitzt. Vor allem kann sie nicht angewandt werden, wenn die zu untersuchende Lösung reduzierbare oder flüchtige Stoffe enthält, wie das bei biologischen Lösungen fast stets der Fall ist. Derartige empirische Elektroden sind die Antimon-, Wolfram- und Tellurelektrode. Die wichtigste unter ihnen ist die Glaselektrode, die vor allem auf Grund der erstmaligen Beobachtung von HABER und KLEMENSIEWICZ⁷ für medizinische Zwecke zu einem Präzisionsinstrument entwickelt worden ist⁸.

⁵ M. LE BLANC und O. HARNAPP, Z. physik. Chem. 166, 321 (1933).

⁶ W. D. TREADWELL, Helv. Chim. Acta 13, 500 (1930).

⁷ s. L. KRATZ, Die Glaselektrode und ihre Anwendungen, Steinkopff, 1950.

⁸ M. DOLE, The Glass Electrode, New York 1941.

Die Thermodynamik kann gar keine Auskunft über das Verhalten empirischer Elektroden geben. Empirisch mußte die beste Glassorte aufgefunden werden, und jede einzelne Glaselektrode muß immer wieder geprüft werden, ob sie noch richtig anspricht, wobei Pufferlösungen verwendet werden, die mit Hilfe der Wasserstoffelektrode ausgemessen wurden.

E. Die potentiometrische Titration verwendet die erwähnten Elektroden als Indikatoren zur Ermittlung der Äquivalentspunkte, die stets daran erkannt werden, daß der Differentialquotient dE/da ($a =$ Menge Maßlösung) ein Maximum durchläuft⁹. Nur bei ohnehin schwer zu verwertenden schwachen Potentialsprüfungen kommt es vor, daß dieser nicht genau mit dem Äquivalentspunkt zusammenfällt¹⁰.

Besonders viele Titrations können mit pH-Elektroden ausgeführt werden, nämlich alle alkali- und azidimetrischen Bestimmungen, sowie viele komplexometrische Titrations¹¹ und Bestimmungen von Aldehyden und Ketonen, die mit Sulfit, Hydroxylamin oder Ammoniumsalzen reagieren, wobei äquivalente Mengen Säure oder Base produziert werden. Sehr schwache Basen (Basizitätskonstante $< 10^{-10}$), die in Wasser nicht mehr titrierbar sind, können in Eisessig oder einem anderen stark aziden Lösungsmittel zur Titration gebracht werden¹². Für besonders schwache Säuren, wie Phenole, kann Äthylendiamin als Lösungsmittel verwendet werden¹³. Ja sogar Alkohole können als Säure mit Lithiumaluminiumhydrid in der Maßlösung titriert werden¹⁴.

Blanke Gold- oder Platinelektroden dienen bei einer Unzahl von oxydimetrischen und reduktometrischen Titrations als Indikator. Bei der Überlagerung von Komplexgleichgewichten und Fällungsgleichgewichten auf ein Redoxgleichgewicht sprechen inerte Elektroden auch auf andere Reaktionen an⁶. Eine derartige Titration ist auch die Titration von Wasser nach KARL FISCHER¹⁵.

Zahllos sind auch die Fälle der Verwendung von Silberelektroden sowie Silberhalogenid- oder Silbersulfidelektroden.

⁹ Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß auch in der Schweiz unter W. D. TREADWELL um 1920 Pionierarbeit auf dem Gebiete der potentiometrischen Titration geleistet worden ist, Helv. Chim. Acta 2, 672, 680 (1919), 8, 89 (1925).

¹⁰ S. KILPI, Z. physik. Chem. 172, 277 (1935), 174, 441 (1935).

¹¹ G. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, Helv. Chim. Acta 31, 331, 456, 459 (1948).

¹² M. L. MOSS und Mitarbeiter, Anal. Chem. 20, 784 (1948).

¹³ C. J. LINTNER und Mitarbeiter, Anal. Chem. 22, 534 (1950).

¹⁴ G. F. NADEAU und L. E. BRANCHEN, Amer. Chem. Soc. 57, 1363 (1935); J. S. FRITZ, Anal. Chem. 22, 1028 (1950).

¹⁵ J. MITCHELL und D. M. SMITH, Aquametrie, New York 1948.

Elektroden für die Potentiometrie und ihre Anwendungen in Laboratorium und Technik*

Von W. INGOLD

Fabrikation von Glaselektroden und wissenschaftlicher Mitarbeiter
der Firma Polymetron AG., Zürich

Allgemeines

Die folgenden Ausführungen gelten einem speziellen Kapitel der Potentiometrie, der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, und wir wollen zunächst die hierfür in Frage kommenden *Meßketten* näher betrachten. Die Meßkette ist auch hier aufzubauen aus einer auf H-Ionenkonzentrationsänderungen ansprechenden *Meßelektrode* und einer pH-unabhängigen, konstanten *Gegenelektrode*, der sogenannten *Bezugselektrode*.

Als *Bezugselektroden* eignen sich besonders Elektroden, bei denen Quecksilber an eine Hg-Ionen enthaltende Lösung grenzt. Diese Elektrode ist natürlich nur dann konstant, wenn die Hg-Ionenkonzentration in der Umgebung des Quecksilbers konstant ist. Dies wird durch Verwendung eines schwerlöslichen Hg-Salzes, wie Hg_2Cl_2 (Kalomel), besonders einfach erreicht. Seine Löslichkeit wird noch dadurch verringert, indem als Lösungsmittel gesättigte KCl-Lösung verwendet wird. Gegen die Meßlösung ist die mit Kalomel gesättigte KCl-Lösung meist durch ein Diaphragma getrennt (vgl. etwa Abb. 2).

Als pH-Meßelektrode kommt jede Elektrode in Frage, die auf Wasserstoffionen *konzentrationsrichtig* anspricht, m. a. W. die die Bedingung für eine Konzentrationskette nach NERNST erfüllt (vgl. hierzu den vorstehenden Artikel von Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH). Aus dieser Beziehung läßt sich herleiten, daß das Elektrodenpotential E dem pH der Meßlösung direkt proportional ist:

$$E \sim K \cdot \text{pH.}$$

Graphisch ergibt sich der Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und pH aus Abb. 1. Wenn wir die Potentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung auftragen, muß sich eine Gerade ergeben. Die Steilheit dieser Geraden ist, wie aus der Formel ersichtlich, von der Temperatur abhängig. Sie beträgt beispielsweise für 20°C 58,1 mV/pH.

Konzentrationsrichtiges Ansprechen einer pH-Meßelektrode heißt also, daß die Potentialdifferenz, die wir mit ihr an zwei Lösungen, die sich im pH um eine Einheit unterscheiden, messen, bei 20°C 58,1 mV sein muß.

Als solche stehen uns näherungsweise folgende vier Meßelektroden zur Verfügung:

1. die Platin-Wasserstoff-Elektrode,
2. die Chinhydronelektrode,
3. die Antimonelektrode,
4. die Glaselektrode.

* Gekürzte Fassung.

1. Die mit Wasserstoff beladene Platinelektrode wirkt in der Tat wie eine Elektrode aus Wasserstoff, die in eine Wasserstoffionen enthaltende Lösung taucht. Sie hat den großen Vorteil, daß sie einerseits bei Einhalten einwandfreier Arbeitsbedingungen die Berechnung genauer pH-Werte aus den gemessenen Potentialwerten ermöglicht und andererseits über den ganzen pH-Bereich konzentrationsrichtig arbeitet. Sie ist sehr empfindlich gegen Verunreinigungen des Wasserstoffes wie der Meßlösung und bringt einige apparative Schwierigkeiten mit sich. Nicht verwendbar ist sie zur pH-Messung von Lösungen, welche leicht *reduzierbare* oder stark *oxydierende* Stoffe enthalten, ferner Metalle, die in der Spannungsreihe über dem Wasserstoff stehen. Sie ist auch heute noch eine wertvolle Methode für wissenschaftliche Arbeiten. Für irgendwelche industrielle Meßzwecke fällt sie jedoch außer Betracht.

2. Die Chinhydronelektrode erlaubt die pH-Bestimmung sehr einfach auszuführen. Die Meßlösung wird mit Chinhydron gesättigt und das Potential einer in die Lösung getauchten blanken Platinelektrode gegen eine Kalomelelektrode gemessen. Das so gemessene Potential einer Chinhydronelektrode stellt eigentlich das Redoxpotential von Chinhydron in Abhängigkeit vom pH der Meßlösung dar. Der Einfachheit dieser Meßmethode stehen leider beträchtliche Einschränkungen im Anwendungsbereich gegenüber. Sie ist verwendbar im pH-Gebiet 0 bis 8, und dies nur in gut gepufferten Lösungen. Schlecht gepufferte Lösungen geben im neutralen Gebiet wenig gut reproduzierbare Werte. Im alkalischen Gebiet ist Chinhydron eine Säure und wird außerdem rasch zerstört unter Bildung von sauren Oxydationsprodukten. Ferner treten Salz- und Eiweißfehler auf. Auch ist die Anwesenheit von Chinhydron im Meßgut nicht immer zulässig.

3. Die Antimonelektrode ist wegen ihrer mechanischen Stabilität wiederholt zur Lösung industrieller pH-Meßprobleme vorgeschlagen und auch verwendet worden. Bei der Sb-Elektrode ist die Abhängigkeit des gemessenen Potentialwertes von der Wasserstoffionenkonzentration selbst in Abwesenheit oxydierender oder reduzierender Stoffe keineswegs eindeutig. In verdünnten, nicht gepufferten Lösungen hängt das Potential im Bereich von pH 6–8 überhaupt nicht linear vom pH-Wert ab. Die Meßgenauigkeit soll mit der Sb-Elektrode $\pm 0,2$ pH betragen. Ihr Potential wird im übrigen erheblich von gelöstem Sauerstoff und von der Bewegung des zu messenden Elektrolyten beeinflußt. Eine eindeutige Erklärung der pH-Abhängigkeit des Antimonpotentials ist bis jetzt nicht gelungen. Infolgedessen sind natürlich

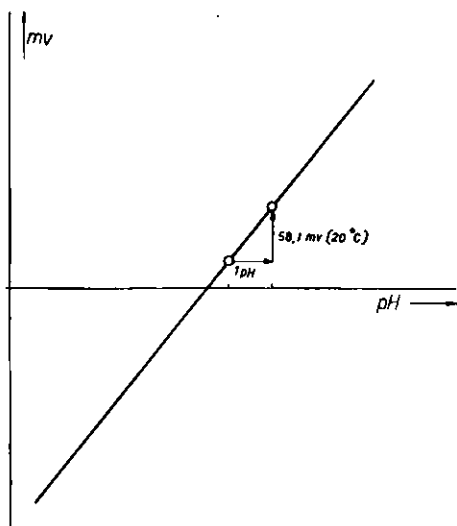


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Potentialdifferenz an der Elektrodenmeßkette in mV und pH der Meßlösung. Kurve für 20 °C (Steilheit = 58,1 mV pro pH)

auch die Abweichungen und verschiedenen Einflüsse nicht einwandfrei zu deuten¹.

4. Bei der Glaselektrode wirkt eine Membran aus einem speziellen Glas wie ein Diaphragma, das nur für Wasserstoffionen durchlässig erscheint. Werden zwei Lösungen verschiedenen pH-Wertes durch eine solche Membran getrennt, so tritt zwischen ihnen eine Potentialdifferenz auf, die der Beziehung von NERNST für Konzentrationsketten folgt, und zwar in diesem Falle

$$E = \frac{RT}{F} a (pH_1 - pH_2),$$

wobei E die elektromotorische Kraft der Meßkette, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die Äquivalentladung des Wasserstoffions, a der Umrechnungsfaktor des natürlichen in den dekadischen Logarithmus und pH_1 bzw. pH_2 die pH-Werte der Lösungen zu beiden Seiten der Membran bedeuten (Abb. 2).

Zur Messung dieser Potentialdifferenz werden in beide Lösungen pH-unabhängige Ableitungselektroden eingebracht, die gegeneinander gleiches Potential (symmetrische Kette) oder eine konstante bekannte Potentialdifferenz (asymmetrische Kette) haben. Ist die Potentialdifferenz einer solchen Kette gemessen und der pH-Wert der einen Lösung bekannt (pH_1), so läßt sich somit der unbekannte pH-Wert der zweiten Lösung nach der vorerwähnten Gleichung errechnen. Wird die Potentialdifferenz mit einem pH-Meßgerät bestimmt, so können nach vorangegangener Eichung der Meßkette mit einer bekannten Pufferlösung alle gemessenen Spannungen direkt in pH-Werten abgelesen werden.

Zwei Lösungen gleichen pH-Wertes mit gleichartigen Ableitungselektroden sollten somit bei zwischengeschalteter Elektrodenmembran keine Potentialdifferenz aufweisen. Dies ist jedoch praktisch selten der Fall; die meist noch auftretende kleine Potentialdifferenz wird als *Asym-*

metriepotential bezeichnet. Erfahrungsgemäß ist dies am größten bei einer frisch hergestellten Elektrode und fällt durch Wässern der Membran nach Tagen auf einen konstanten Endwert von wenigen Millivolt ab. Das Asymmetriepotential ist auch abhängig von der Membrandicke und der Elektrodenoberfläche. Ungeachtet dieser Erscheinung ist auch für eine neue Glaselektrode die Änderung der Potentialdifferenz bei Änderung des pH-Wertes der Meßlösung gleich wie bei der Wasserstoffelektrode, nämlich 58,1 mV pro pH-Einheit und bei 20 °C.

Durch die Glaselektrode hat die elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionen eine außerordentliche Ausweitung ihres Anwendungsbereiches erfahren, weil mit ihr alle oxydierenden und reduzierenden Lösungen sowie stark schwermetallsalzhaltige Elektrolyte ohne weiteres gemessen werden können.

Nachdem die meßtechnischen Schwierigkeiten mit dieser Elektrode als überwunden angesehen werden können und auch die laufende Registrierung und Regulierung des pH-Wertes mit diesem Elektrodensystem möglich geworden ist, bleibt in ihrem Anwendungsbereich nur insofern eine Lücke, als in stark alkalischen Lösungen gewisse vom pH, der Konzentration und der Natur der vorhandenen Alkaliionen abhängende Fehler auftreten². Immerhin stehen jetzt Spezialgläser zur Verfügung, die bis pH 11 bei einer $2n\text{-Na}^+$ -Konzentration noch kein Abweichen von der Linearität zeigen.

Jede der vier angeführten pH-Meßeletroden hat also ihre Vorzüge und Begrenzungen. Aber man darf doch sagen, daß der Glaselektrode heute die größte praktische Bedeutung zukommt, und zwar deshalb, weil man in ihr ein Hilfsmittel besitzt, das die Bestimmung der $[H^+]$ ganz unabhängig von stark reaktionsfähigen Ionen der Lösung zu bestimmen gestattet. Zwei Ursachen er-

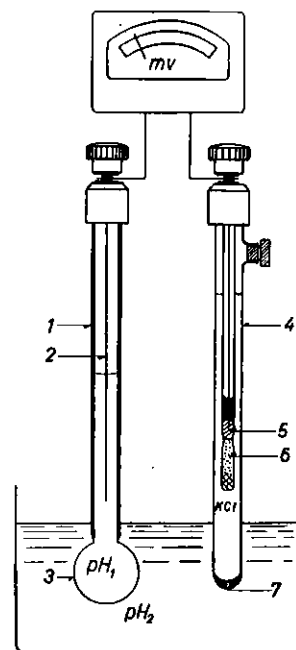


Abb. 2. Glaselektrodenmeßkette, schematisch. 1 nicht abgeschirmte Glaselektrode, 2 Ableitung der Glaselektrode, 3 pH-empfindliche Glasmembran, 4 Bezugslektrode, 5 Quecksilber, 6 Kalomel, 7 eingeschmolzener poröser Pfropfen

¹ K. SCHWABE, Z. Elektrochem. 53, 125 (1949).

² N. DOLE, *The Glass Electrode*, p. 310, John Wiley & Sons, New York 1948; H. KUBLI, Helv. Chim. Acta 29, 1966 (1946).

schwerten dem bereits 1909 von HABER und KLEMENSIEWICZ³ aufgefundenen Zusammenhang den Weg in die Praxis: Der elektrische Widerstand einer Glaselektrodenmeßkette ist, verglichen mit den drei zuerst erwähnten Meßketten, sehr hoch. Dadurch, daß man die Elektrodenmembran sehr dünnwandig und von großer Oberfläche macht, erreicht der elektrische Widerstandswert etwa 0,5 Megohm (1 Megohm = $10^6 \Omega$). Dieser immer noch beträchtliche innere Widerstand hat die genaue Spannungsmessung lange Zeit sehr erschwert. (Die Gründe hierfür werden im nachfolgenden Referat von Herrn GREUTER erläutert.)

Eine derart zart anzufassende Meßsonde ist begrifflicherweise nicht geeignet, Eingang in den industriellen Betrieb zu finden. Die große Zerbrechlichkeit, die die Glaselektrode bei ihrem Aufkommen mit sich brachte, bildet noch heute Anlaß zu gelegentlicher mißtrauischer Reserve von seiten des Betriebschemikers. Die wesentlichen Fortschritte, die im Bau von elektronischen Spannungsmeßgeräten in den letzten fünf bis acht Jahren erzielt wurden, ermöglichten schließlich die verlustlose Messung der Spannung an hochohmigen Meßketten bis in den Bereich von 1000 Megohm und mehr. Die Folge dieser Entwicklung auf meßtechnischem Gebiet ist die mechanisch robuste, dickwandige Glaselektrode, wovon Abb. 3 eine Ausführungsform zeigt.

Man wird sofort feststellen, daß sich die niederohmige Elektrode (Abb. 2) von der hochohmigen außer in der

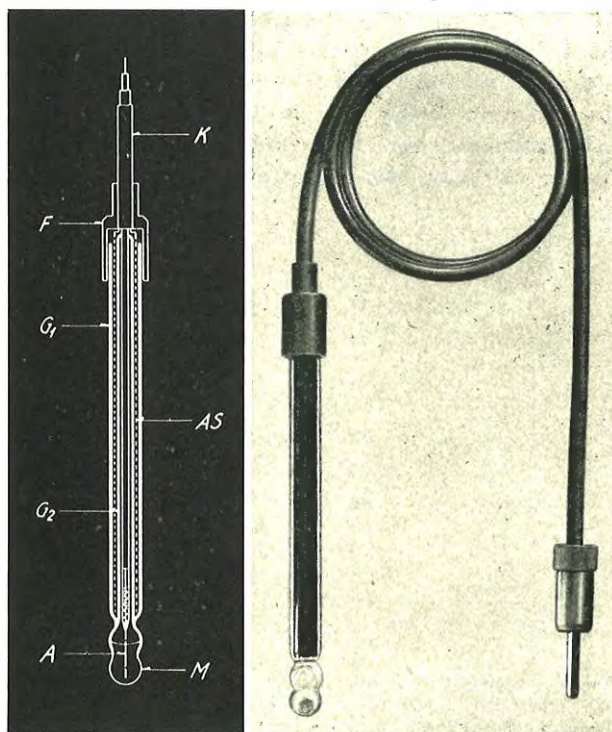


Abb. 3. Links: Schnittzeichnung durch abgeschirmte hochohmige Glaselektrode. *M* pH-empfindliche Glasmembran, *A* Glaselektrodenableitung, *G*₁ äußerer Elektrodenschicht, *G*₂ innerer Elektrodenschicht, *AS* elektrostatische Abschirmung, *F* Fassonhülse, *K* Elektrodenkabel. – Rechts: Fertig montierte Glaselektrode mit Abschirmung

³Z. physik. Chem. 67, 385 (1909).

Kugelgröße auch sonst unterscheidet: Mit der dickwandigeren Membrankugel ist nicht nur der elektrische Widerstand der Elektrode, sondern auch die Empfindlichkeit auf elektrische und kapazitive Störeinflüsse (z. B. Funken eines Motors, Luftbewegung in der Umgebung der Elektrodenableitung) auf das Ableitungssystem der Glaselektrode stark angestiegen. Um diese Einflüsse auszuschalten, müssen wir die Glaselektrodenableitung mit einem von ihr hochisolierten Schirm versehen, der die Störeinflüsse auf Erde ableiten kann (Abb. 3). Eine derart abgeschirmte Elektrode ist während der Messung vollkommen unempfindlich gegen Berührung oder elektromagnetische Felder. Eine Störung würde sich in einem Mitschwingen des Zeigers am pH-Meter mit der Frequenz des Störeinflusses äußern.

Meßprobleme

Wir wollen uns jetzt den pH-Meßproblemen zuwenden, die sich im Laboratorium und im industriellen Betrieb stellen, und sehen, in welcher Weise diese mit der Glaselektrode gelöst werden können.

Wenn wir den Wunsch haben, beispielsweise den pH-Wert eines Flüssigkeitstropfens zu messen, so ist es sofort jedermann klar, daß wir dies nicht mit der soeben beschriebenen Kugelelektrode tun können. Wir können diese Anordnung aber auch nicht verwenden, um im Dauerbetrieb den pH-Wert eines Sättigungsafates zu registrieren oder zu regulieren, da die Elektrode schon nach wenigen Minuten außer Betrieb gesetzt wird, indem sich die aktive Membran mit einer kompakten Kalksteinschicht überzieht. Die Mannigfaltigkeit der Meßprobleme in chemischer und baulicher Hinsicht bedingt also automatisch eine Vielfalt an *Elektrodenformen* und besonderen *Anordnungen* der Meßkette.

Legen wir uns einige derartige praktische Probleme vor:

Kleine Flüssigkeitsmengen

Flüssigkeitsmengen unter 1 cm³ können wir mit kugelförmigen Glaselektroden nicht mehr bequem messen. Sehr einfach wird die Messung jedoch, wenn die aktive Elektrodenmembran nach MC INNES zu einer dünnen Kapillare ausgebildet wird, welche die Meßflüssigkeit aufnehmen kann. Die Kapillare ist dann beidseitig in ein äußeres, mit einem seitlichen Tubus versehenes Glasrohr entweder eingeschmolzen (Abb. 4) oder auch nur eingekittet (Abb. 5). Im ersten Fall erhält man eine robuste Elektrode mit einem Meßvolumen von 0,5–1 cm³, während im zweiten Fall durch das Wegfallen der Einschmelzung eine mechanisch zwar weniger widerstandsfähige Elektrode, jedoch mit beinahe unbegrenzt kleinem Meßvolumen herstellbar ist. Die Kapillare ist im zweiten Fall jedenfalls so eng zu bemessen, daß die Meßflüssigkeit infolge der Wirkung der Kapillarkräfte von selbst bis über die obere Einkittstelle hochsteigt. Entleert wird die Kapillare durch Aufsetzen des unteren Kapillarendes auf ein Filterpapier.

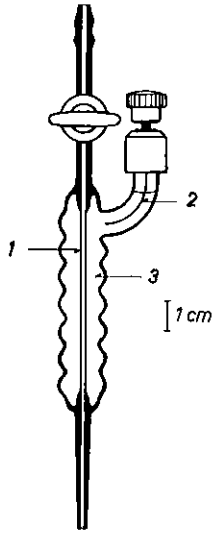


Abb. 4. Kapillarglaselektrode nach Mc INNES für 0,5–1,0 cm³. 1 Kapillare aus pH-empfindlichem Glas, 2 Glaselektrodenableitung, 3 Bezugslösung der Glaselektrode

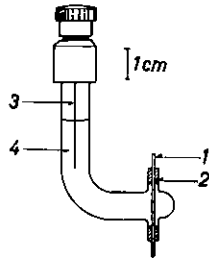


Abb. 5. Mikrokapillarelektrode. 1 Kapillare aus Elektrodenglas, 2 Kittmasse, 3 Elektrodenableitung, 4 Glaselektrodenbezugslösung

Zur Messung wird die mit Meßgut gefüllte Kapillarelektrode mit ihrer unteren Verlängerung, gemeinsam mit einer Kalomelbezugselektrode, in eine kleine, gesättigte Kaliumchloridlösung enthaltende Küvette getaucht. Die mit Hahn versehene Ausführung ist mit Vorteil immer dann anzuwenden, wenn die Messung unter Luftabschluß zu erfolgen hat, z. B. bei der pH-Messung von biologischen Flüssigkeiten, wie Blutsera. Die hahnlose *Mikrokapillarelektrode* wird diesem Erfordernis in nicht so vollkommener Weise gerecht, doch sind mit ihr exakte Messungen mit bloß 0,001 cm³ ohne weiteres möglich.

Eine für spezielle Meßzwecke wertvolle Elektrodenkombination ergibt sich nach Angabe des Verfassers durch direkten Einbau der Kalomelbezugselektrode in den Meßkanal der Kapillarelektrode (Abb. 6). Die besonderen Vorteile dieser *Meßkette* liegen in der meß-

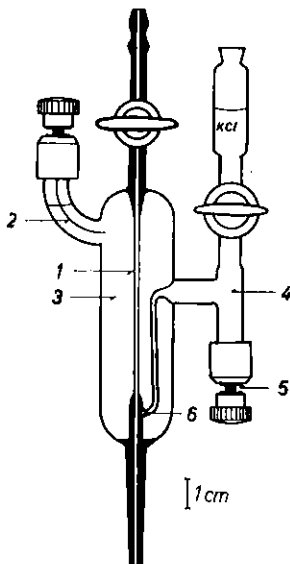


Abb. 6. Durchfluß-Kapillarelektrodenmeßkette. 1 Kapillare aus Elektrodenglas, 2 Ableitung der Glaselektrode, 3 Bezugslösung der Glaselektrode 4 Kalomelbezugselektrode 5 Anschlußklemme der Bezugselektrode, 6 eingeschmolzener poröser Pfropf (Kontaktstelle der Bezugselektrode zur Meßlösung)

fertig fest zusammengebauten Einheit von Glas- und Bezugselektrode und der daraus sich ergebenden Möglichkeit, relativ kleine, strömende Flüssigkeitsmengen im Durchlauf sehr bequem und kontinuierlich messen zu können. Dies ist überall dort erwünscht, wo der Einbau einer normalen, kugligen Glas- und Bezugselektrode in ein Meßgefäß eine zu große Menge Meßflüssigkeit bedingt. Als Anwendungsbeispiele seien erwähnt: die kontinuierliche pH-Registrierung biologischer Flüssigkeiten im Tierversuch und die industrielle pH-Registrierung im Nebenschluß. Das die Elektrode passierende Meßgut kann dabei entweder verworfen oder wieder in den Hauptstrom zurückgeführt werden. Durch Aufsaugen in die Kapillare und Schließen des Hahns können mit dieser Durchfluß-Kapillarelektrodenmeßkette selbstverständlich auch Einzelmessungen ausgeführt werden.

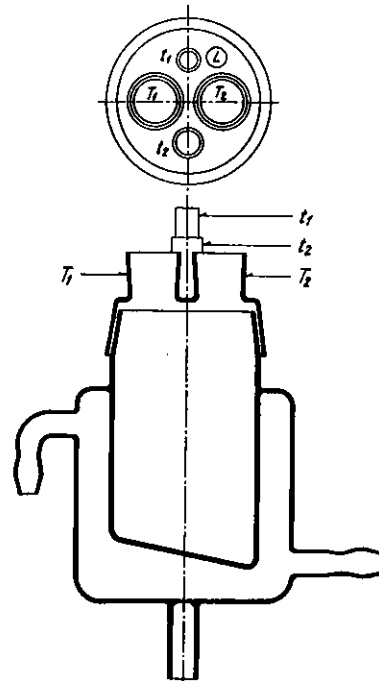


Abb. 7. Universelles pH-Meß- und Titrationsgefäß mit Heizmantel und Schließglocke zum gleichzeitigen Einbau von Glas- und Wasserstoffelektrode (T_1/T_2), Bezugselektrode (t_1), Thermometer (t_2) und Bürettschnabel (L)

Titrationen

Bei der elektrometrischen Titration einer Säure oder Base werden bekanntlich zur vorgelegten Lösung schrittweise gemessene Volumina Lauge bzw. Säure zugegeben und nach jeder Reagenszugabe der jeweils herrschende pH-Wert ermittelt. Diese pH-Werte ergeben, in einem Koordinatensystem gegen die entsprechenden Reagenszusätze aufgetragen, die Titrationskurve. Stehen zur elektrometrischen Titration 10–20 cm³ Meßlösung zur Verfügung, so läßt sich diese in einem mit zweckmäßiger Rührvorrichtung versehenen Becherglas durch Eintauchen einer normalen Kugelglaselektrode und einer Bezugselektrode ohne weiteres ausführen. Für höhere Ansprüche (CO₂-Ausschluß, konstante Temperatur) zeigt Abb. 7 ein zweckmäßiges Gefäß, dessen Schließglocke

Stutzen für gleichzeitigen Einbau von Wasserstoff-, Glas- und Bezugsselektrode, Thermometer und Bürettenschnabel besitzt: die Durchmischung erfolgt normalerweise (bei Wegfall der Wasserstoffelektrode) mit CO_2 -freiem Stickstoff mittels eines Rührgaseinleitungsrohres (in der Zeichnung nicht gezeigt). Für Titrationsen von Volumina unter $1-2 \text{ cm}^3$ bildet die Notwendigkeit eines separaten Titrationsgefäßes ein großes apparatives Hemmnis. Mit der sogenannten Napfelektrode wird diese Schwierigkeit in einfacher Weise überwunden, weil die Elektrodenkugel selbst als Titriergefäß dient¹.

Die gesamte Titrationsanordnung geht aus Abb. 8 hervor. Mit ihr können bequem $0,2-1 \text{ mg}$ oder mehr Substanz, entsprechend einem Molekulargewicht von 200 bis 1000, mit $0,1\text{n}$ -Lauge titriert und die Titrationskurve erhalten werden (Titrationsvolumen $0,5-1 \text{ cm}^3$).

Sonderfälle

Es liegt auf der Hand, daß das Anwendungsgebiet der Glaselektrodenmeßmethode durch besondere Formgebung, speziell der Meßmembran, sehr erweitert werden kann. Es seien erwähnt die Stab- und Nadelelektroden für pastöse Massen bzw. zum Einstich in halb feste Körper, wie Käse usw. Für den Textilchemiker von besonderem Interesse ist die Glaselektrode mit planer Membran, die so robust ist, daß sie unmittelbar auf das (notwendigerweise) naßfeuchte Gewebe aufgesetzt werden kann. Die Bezugsselektrode wird in diesen Fällen vorzugsweise mittels einer Brücke an die Glaselektrode parallel angeflanscht, so daß ihre KCl -Kontaktstelle jeweils mit dem Meßgut sichere Berührung hat (Abb. 9).

Zur pH -Messung im Magen wird eine kleine Kugelglaselektrode von etwa 15 mm totaler Länge und $6-7 \text{ mm}$ Durchmesser an einem abgeschirmten HF-Kabel direkt in den Magen versenkt, während die Bezugsselektrode von besonderer Form in den Mund eingeführt wird. Die beiden Ableitungssysteme bestehen in diesem Fall aus Ag/AgCl in verdünnter Kochsalzlösung.

¹ W. INCOLD, Helv. Chim. Acta 29, 1929 (1946).

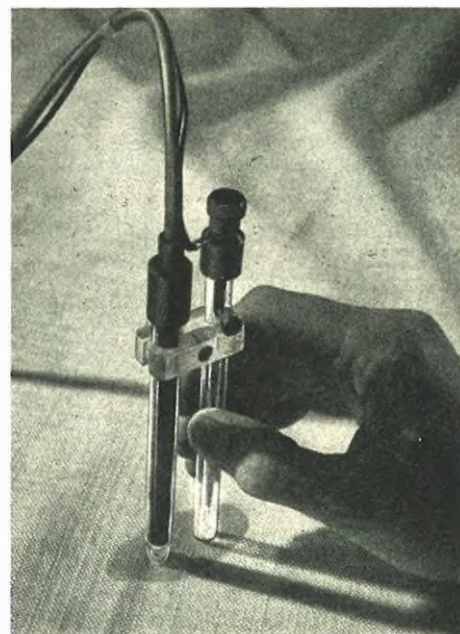


Abb. 9. Glaselektrode mit planer Meßmembran (links) und Kalomelbezugsselektrode (rechts), zur direkten pH -Messung auf feuchten Oberflächen wie Haut, Geweben, Papier usw.

Zusammengebaute Meßketten

Üblicherweise finden wir Glas- und Bezugsselektrode immer als zwei räumlich getrennte Bauelemente vor, die einzeln in ein Gefäß oder eine Apparatur eingebaut werden. In der Praxis der pH -Messung ist es häufig aus apparativen oder meßtechnischen Gründen erwünscht, die viel Raum beanspruchende und relativ umständlich zu handhabende Meßkette aus zwei Einzelelektroden in einer einzigen, die Bezugsselektrode mechanisch einschließenden Glaselektrode zu haben. Diesem Bedürfnis entsprechen die vom Verfasser entwickelten kombinierten Meßketten, von denen eine bereits bei der Besprechung der Durchlauf-Kapillarelektrodenmeßkette (Abb. 6) erwähnt wurde. In der Anwendung viel un-

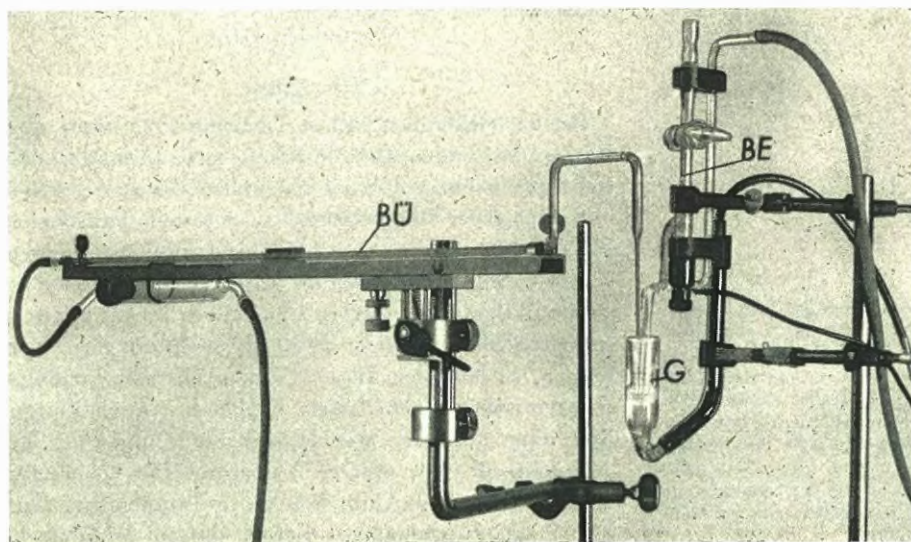


Abb. 8. Apparatur zur Mikrotitration von Säuren und Basen, nach W. INCOLD. G Napfglaselektrode, BE Bezugsselektrode, BU hohle Kapillarbürette, $0,1-0,15 \text{ cm}^3$ fassend, mit 500 Teilstrichen; freies Ende mit Natronkalkrohr verbunden. Reagensentnahme durch Eintauchen der paraffinierten Spitze in die Meßlösung mittels Hebelmechanismus

verseller als letztere sind die sogenannten *Stabmeßketten*⁵ (single rod assembly; chaîne d'électrodes unitubulaire). Der Raumbedarf (Schaftdurchmesser) dieser kompletten Meßkette in *einem* einzigen Stab ist dabei gleich groß wie derjenige einer einzelnen, abgeschirmten Glaselektrode (Abb. 3). In diesem Umstand liegen auch die wesentlichen Vorteile dieser «Einstabmeßsonde»: Eintauch- oder Einbaumöglichkeit in enge Gefäße, direkte Messung in Reagenzgläsern oder Enghalsflaschen, Behältern usw. Den industriellen Bedürfnissen entsprechend kann die Stabmeßkette ohne weiteres bis zu 1 m Länge hergestellt und durch ein geeignetes Metallrohr gegen Beschädigung geschützt werden. Abb. 10 zeigt eine laboratoriumsmäßige Ausführung. Diese stellt eine normale abgeschirmte Kugelglaselektrode dar, in der die sonst räumlich getrennte Kalomelbezugs- elektrode (*St*) fest eingehaut ist, und zwar derart, daß letztere auch gegen die Abschirmung elektrisch isoliert ist. Die elektrostatische Abschirmung ist hochisoliert gegen Glas- und Bezugs- elektrode im Raum zwischen G_1 und G_2 untergebracht (Metallbelag oder eine gut leitende Salzlösung). Der Kontakt der Bezugs- elektrode mit der Meß- lösung wird durch eine bei *S* eingeschmolzene poröse Masse hergestellt.

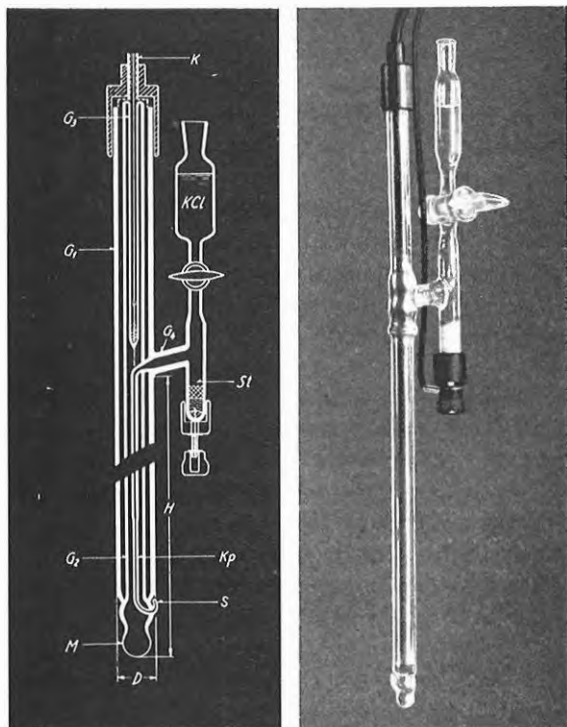


Abb. 10. Stabmeßkette, Abschirmung gegen Bezugs- elektrode isoliert; Schnittzeichnung: *M* Elektrodenmembran, G_1 äußerer Elektrodenschaft, G_2 innerer Elektrodenschaft, G_3 Glasrohr mit Glaselektroden- ableitung, $G_1 + St$ Kalomelbezugs- elektrode, *S* Austritt der Bezugs- elektrodenkapillare *Kp* und Kontaktstelle der Bezugs- elektrode/Meß- lösung, *K* abgeschirmtes Elektrodenkabel, *H* Eintauchlänge = 200 bis 900 mm, *D* Schaftdurchmesser = 10–20 mm. – Rechts: Ansicht

⁵ In der Schweiz patentiert; amerikanische und britische Patente sind angemeldet.

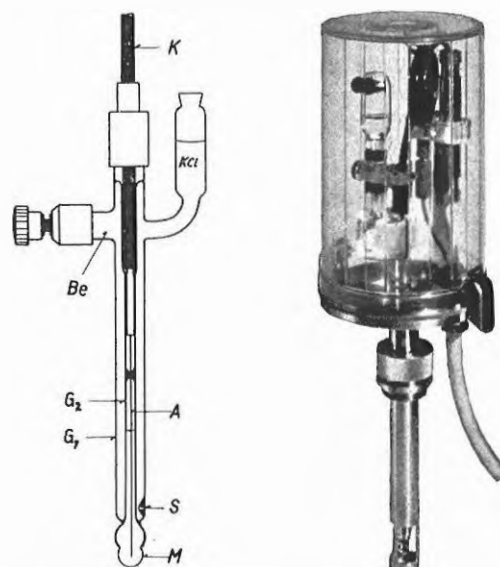


Abb. 11. Stabmeßkette, Abschirmung der Glaselektroden- ableitung teilweise übernommen durch die Kalomelbezugs- elektrode. Links: Schnitt; *M* Glaselektrodenmembran; *A* Ableitung der Glaselektrode; G_1, G_2 äußerer und innerer Elektrodenschaft; *Be* Kalomelbezugs- elektrode; *S* Kontaktstelle Bezugs- elektrode/Meß- lösung; *K* abgeschirmtes Elektrodenkabel. – Rechts: Armierte Ausführung für technische Zwecke, mit Halterung durch Stopfbüchse

Da die Bezugs- elektrode mit der Meß- lösung immer niederohmig verbunden ist, kann die Abschirmung des gegen die Meß- lösung hochohmigen Glaselektroden- ableitungssystems selbstverständlich auch durch die Bezugs- elektrode selbst erfolgen, wenn in der oben ange- deuteten Weise der Raum zwischen den Glasröhren G_1 und G_2 mit der KCl- Lösung der Bezugs- elektrode gefüllt wird (Abb. 11). Die Verbindung mit der Meß- lösung wird auch hier durch eine oberhalb der Einschmelzstelle von G_1 und G_2 im äußeren Glasrohr eingeschmolzene poröse Masse hergestellt. Dadurch erübrigt sich die zentrale Führung der Kapillaren *Kp*.

Industrielle Anwendungen

Im industriellen Betrieb begegnen wir weniger Einzel- messungen als Dauerkontrollen mit Registrierung oder aber automatischen *pH*-Regulierungen. Die industrielle Anwendung der Glaselektrode stellt an ihr zuverlässiges Arbeiten natürlicherweise erhöhte Anforderungen. Ab- gesehen von der robusten Ausführung und dem even- tuell notwendigen zusätzlichen mechanischen Schutz ist die betriebssichere *pH*-Anlage weitgehend eine Frage der Wahl der geeignetsten Elektrodentypen und des richtigen Einbaues der Meßkette in das Flüssigkeitssystem. Zwei- fellos liegt das Bestreben nahe, mit möglichst wenig Typen das ganze industrielle Anwendungsgebiet zu dek- ken; doch steht diesem Wunsche die große Vielfalt der industriellen Meßprobleme im Wege, die häufig Sonder- lösungen unvermeidlich macht.

Die zu kontrollierende Flüssigkeit befindet sich, von Souderfällen abgesehen, entweder (Abb. 12):

- A. 1. in einem *offenen Kanal* (z. B. Abwasserkanal),
 2. in einem *offenen Tank, Bottich*;
 B. in einem *geschlossenen Behälter*, oder
 C. in einer *Rohrleitung*.

Diese Fälle sind nachstehend skizziert, wobei auch die normalerweise zweckmäßigste Möglichkeit des Einbaues der Meßkette eingezeichnet ist.

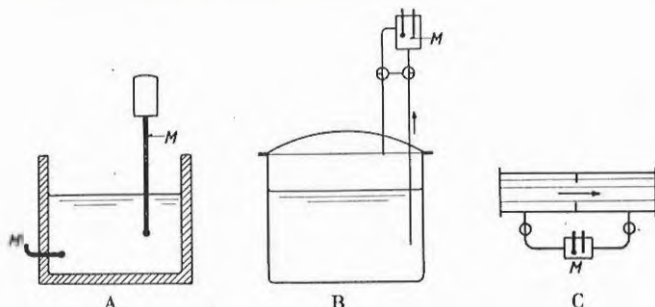


Abb. 12. Beispiele für industrielle pH-Meßanordnung

- A: *Offener Kanal, Tank oder Bottich*. M Meßkette: Eintauchelektrodenmeßkette, z. B. Stabmeßkette, gezeigt in zwei Varianten
 B: *Geschlossener Behälter*. M Meßkette: Normalelektroden in Einbaugesäß im Nebenschluß (vgl. Abb. 14)
 C: *Rohrleitung*. M Meßkette: Normalelektroden wie bei B oder nach Abb. 15

A. Zur Messung in einem offenen Kanal, Tank oder Bottich eignet sich die industrielle Ausführung der Stabmeßkette in ausgezeichnete Weise. Die Elektrode ist dabei in eine rostfreie Armatur eingebaut, so daß sie ohne Gefahr überall in die Meßlösung eingetaucht und bei Dauermessungen ortsfest montiert werden kann. Im Falle der pH-Überwachung im Cellulose-Bleichholländer jedoch liegt gerade ein Beispiel vor, wo von der Norm abgewichen werden muß, da wegen der großen Stoffdichte der einseitige Druck auf den Elektrodenschaft ein zu großes Bruchrisiko darstellt. In diesem Falle hat sich der seitliche Einbau durch die Wand des Bleichholländers bestens bewährt (vgl. Abb. 13).

B. Im allgemeinen soll aus Sicherheitsgründen davon abgesehen werden, die Elektrodenmeßkette mittels Flansch direkt in ein industrielles Reaktionsgefäß ein-

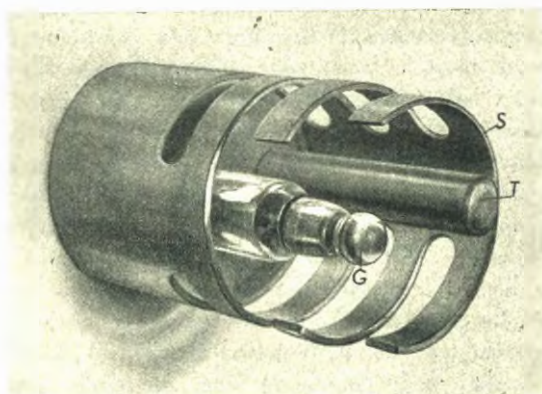


Abb. 13. Einbau einer Stabmeßkette in Bleichholländer. G Elektrodenkugel der Stabmeßkette, S Schutzrohr aus rostfreiem Stahl, T Thermometer zur automatischen Temperaturkompensation

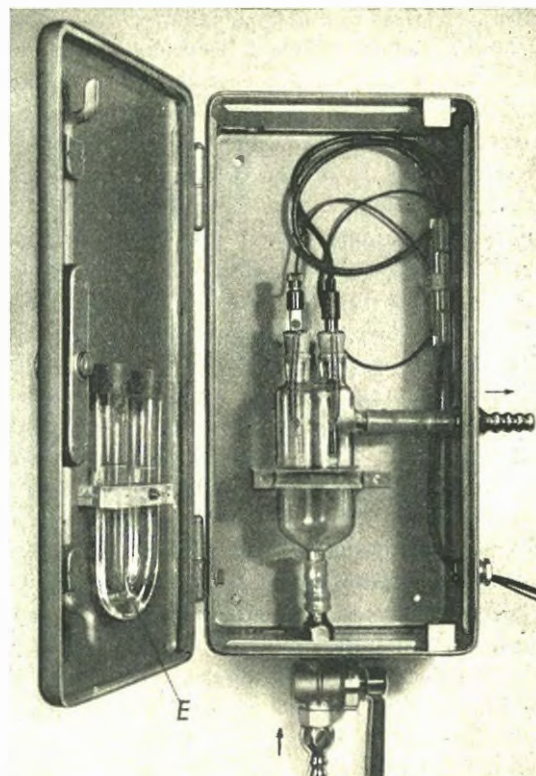


Abb. 14. Meßgefäß aus Pyrexglas mit Normalelektroden, eingehaut in Metallkasten, für kontinuierliche pH-Messung im Nebenschluß, mit Eichgefäß E. Durchfluß in der Pfeilrichtung

zubauen, da bei irgendwelchen Störungen an der Meßkette diese nicht vor einem Chargenwechsel ausgehaut oder auch nur kontrolliert werden kann. Wenn immer möglich, hat die Messung im Nebenschluß so zu erfolgen, daß mittels einer kleinen Umwälzpumpe dauernd Meßgut durch ein Meßgefäß außerhalb des Reaktionsbehälters und wieder in diesen zurückgepumpt wird. Abb. 14 zeigt ein solches Meßgefäß mit Normalelektroden, eingehaut in einen Metallkasten. Durch Dreiweghahn vor und nach dem Meßgefäß kann die Meßkette jederzeit vom Reaktionsbehälter getrennt werden und nötigenfalls ein Überprüfen der Elektroden erfolgen. Zu diesem Zweck ist an der Innenseite der Kastentür ein U-Rohr mit Pufferlösung angebracht.

C. Beim Einbau einer Meßkette in eine Rohrleitung über 1 1/2 Zoll Durchmesser ist die Messung ebenfalls generell im Nebenschluß vorzunehmen. Eine Pumpe erübrigt sich, sofern in der Rohrleitung zwischen der Nebenschlußabzapfstelle und dem Wiedereintritt ein genügend großes Druckgefälle erzeugt werden kann. In manchen Fällen ist es auch möglich, die die Meßkette passierende Flüssigkeit zu verwerfen (Wasseraufbereitung). Der direkte Einbau der Meßkette in die Rohrleitung ist angezeigt, wenn ihr Durchmesser 1 bis 1 1/2 Zoll nicht übersteigt. Sofern an der Meßstelle der Druck in der Rohrleitung den Atmosphärendruck übersteigen kann, so ist auch hier stets dafür zu sorgen, daß durch zwei Dreiweghähne die Meßstelle jederzeit überbrückt werden kann (Abb. 15).

Im Dauerbetrieb wird der Anwendungsbereich der Glaselektrode jedoch dann eingeschränkt, wenn die zu messende Lösung Bestandteile enthält, die sich auf der Glaselektrodenmembran abscheiden können. Schon eine teilweise Bedeckung der Membranoberfläche bedingt eine Verfälschung des Meßwertes, entsprechend der durch die Bedeckung erzeugten Veränderung des Asymmetriepotentials der Glaselektrode. Bei vollständiger, kompakter Bedeckung der Elektrodenmembran geht die pH-Empfindlichkeit gänzlich verloren. Beispielsweise wird eine Glaselektrode, die in mit Kalkmilch behandeltes Leitungswasser taucht, bereits nach wenigen Minuten durch eine kompakte Kalksteinschicht außer Betrieb gesetzt. Die in den Abbildungen 16 und 17 gezeigten Vorrichtungen bezwecken die vollkommene Verhinderung der Bildung von festhaftenden Überzügen aus Fremdstoffen auf der Glaselektrodenmembran⁶.

In Abb. 16 wird dies erreicht dadurch, daß die Glaselektrodenmembran mit Hilfe einer um die Elektrode kreisenden Bürste fortlaufend gereinigt wird. Das Profil der Reibfläche der Bürste richtet sich nach der jeweiligen Form der Elektrodenmembran (Kugel, Konus, Stab). Dem Ausführungsbeispiel in Abb. 16 liegt eine stabförmige Elektrodenmembran mit dickwandigem Boden zugrunde. Der für die pH-Messung aktive Elektrodenteil ist demnach ein gerader (offener) Zylinder und das Profil der Bürstenreibfläche darf folglich eine gerade Linie sein. Zur Vergrößerung der reinigenden Wirkung ist ein Bürstenpaar symmetrisch zur Glaselektrode angeordnet. Die Abb. 16 zeigt die Reinigungsvorrichtung im Längsschnitt. Die symmetrisch angeordneten Fugen (3) dienen zur Aufnahme der Bürsteneinsätze (2), die beispielsweise aus Schwammgummi bestehen können. Die stabförmige

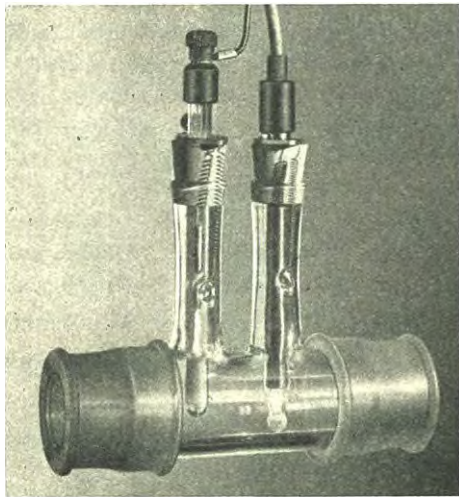


Abb. 15. Einbauefäß zur direkten pH-Messung in einer Hauptleitung, heidseitig mit elastischen Flanschmuffen ausgerüstet, Rohrdurchmesser 1 Zoll. Links: Bezugs-elektrode, rechts: Glaselektrode

⁶ Beide Vorrichtungen sind zum Patent angemeldet worden.

Membran der feststehenden Glaselektrode kommt zwischen die beiden Bürsteneinsätze zu liegen. Mittels des zentrisch angeordneten Zapfens (7) wird der Bürstenhalter über eine flexible Kupplung mit der Welle eines Motors verbunden. Um dem mit der Motorwelle flexibel verbundenen Bürstenhalter eine zentrische Rotation zu gewährleisten, ist der Führungsring (6) vorgesehen. Dieser Ring wird auf dem Halter befestigt und umfaßt lose den feststehenden Elektrodenschaft. Diese Vorrichtung eignet sich nur zum Einbau in ein Nebenschlußgefäß.

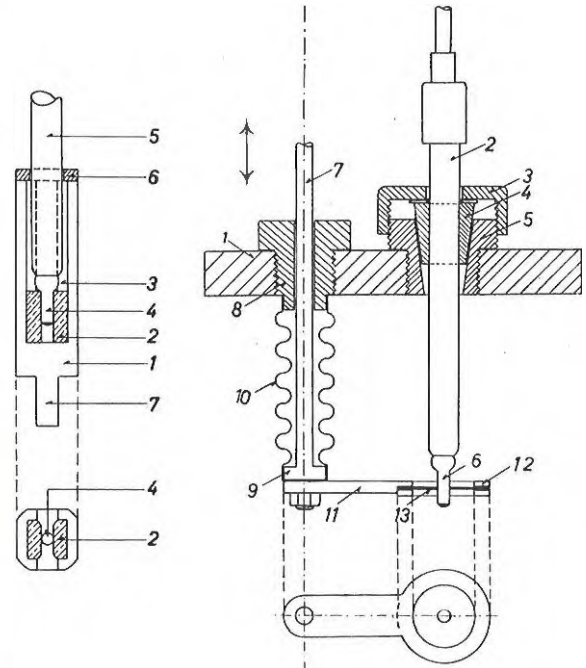


Abb. 16

Abb. 17

Vorrichtungen zur kontinuierlichen mechanischen Reinigung von Glaselektroden

Abb. 16. Ausführung für Messungen im Nebenschluß. 1 Bürstenhalter, 2 Gummeinsätze, 3 Fuge für Bürsteneinsätze, 4 stabförmige Glaselektrodenmembran, 5 Elektrodenschaft, 6 Führungsring, 7 Zapfen zur Kupplung auf Motorwelle. Unten: Aufsicht ohne Führungsring

Abb. 17. Druckfeste Ausführung zum Einbau in Hauptschluß, 1 Flanschdeckel, 2 Elektrodenschaft, 3 Überfangmutter, 4 Gummi-stopfen, 5 Schraubstutzen für Glaselektrode, 6 stabförmige Elektrodenmembran, 7 Stange, 8 Schraubstutzen, 9 Flansch, 10 Federrohr oder Gummischlauch, 11 Steg, 12 Ring, 13 scheibenförmiger, elastischer Wischer

Zum direkten Einbau in geschlossene Reaktionsgefäße, z. B. Autoklaven, wo der Antrieb eines rotierenden Wischers von unten Schwierigkeiten bereitet, ist die Lösung, wie sie Abb. 17 zeigt, zweckmäßiger. Diese Vorrichtung besteht im wesentlichen darin, daß eine stabförmige Glaselektrode (6) fortlaufend von einem ringförmigen Wischer (13) bestrichen wird, welcher durch eine Kurbel über die Stange (7) in eine auf- und abgehende Bewegung versetzt wird. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor, der auf dem Flanschdeckel angebracht ist.

Entwicklung der Potentialmeßgeräte für Laboratorium und Technik

Von E. GREUTER, Chemiker

in Firma Metrohm AG., Herisau

Die praktische Anwendung der Potentiometrie hängt außer von zweckmäßigen Elektroden ebenso sehr von zuverlässigen Potentialmeßgeräten ab. Die heute besonders viel verwendeten hochohmigen Glaselektroden konnten ihren Eingang in die Praxis erst finden, nachdem die Elektronenröhre als Hilfsmittel zur Potentialmessung herangezogen wurde.

Jede Elektrodenmeßkette stellt ein galvanisches Element dar; sie ist in der Regel aufgebaut aus Meß- und Bezugselektrode. Da das Potential der letzteren stets bekannt ist, so kann das uns interessierende Einzelpotential der Meßelektrode sehr einfach berechnet werden, sobald die Spannung der Meßkette selbst ermittelt ist¹.

Die an den Elektroden auftretenden Potentialdifferenzen vermögen einen Strom zu erzeugen, sobald diese durch einen Widerstand verbunden werden. Wir nennen sie die elektromotorische Kraft E (EMK) des Elementes. Bezeichnen wir den Schließungswiderstand mit R_a und den inneren Widerstand des Elementes mit R_i , so ist der fließende Strom $i = \frac{E}{R_i + R_a}$. Durch diesen Strom wird elektrische Energie als Wärme an die Widerstände $R_i + R_a$ abgegeben.

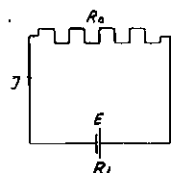


Abb. 1. Element mit Schließungswiderstand

Nach dem Ohmschen Gesetz teilt sich E auf in $i R_a + i R_i$. Die um den inneren Potentialabfall $i R_i$ verminderte elektromotorische Kraft E nennen wir Klemmenspannung U :

$$U = E - i R_i.$$

U wird sich um so mehr E annähern, je größer R_a und je kleiner R_i ist.

Der durch die Zelle fließende Strom wird durch Ionen transportiert und es tritt somit eine Konzentrationsänderung der maßgebenden Stoffe vor allem in unmittelbarer Nähe der Elektroden auf, die eine Veränderung der EMK zur Folge hat. Diese Erscheinung nennen wir *Polarisation*. Ohne näher auf sie einzutreten, soll lediglich noch festgehalten werden, daß sie um so kleiner ist, je geringer die Stromdichte an den Elektroden wird.

Durch Vergrößerung der Elektrodenoberfläche können wir somit der Polarisation entgegenwirken. Davon wird

z. B. bei der Wasserstoffelektrode durch Platinierung Gebrauch gemacht. Die einmal aufgetretene Polarisation klingt erst wieder ab, nachdem der Stromfluß unterbrochen worden ist und ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion wieder stattgefunden hat. Selbstverständlich darf der Stromfluß nicht zu lange gedauert haben.

Potentiometrische Messungen verlangen stets die Ermittlung der EMK einer Meßkette. Diese selbst hat oft, besonders bei Verwendung von Glaselektroden, einen sehr hohen inneren Widerstand. Die Betrachtungen über EMK, Klemmenspannung und Polarisation haben deutlich gezeigt, daß eine absolute Messung der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes nur möglich ist, solange ihm kein Strom oder, anders ausgedrückt, keine Energie entnommen wird. Wir wollen schon an dieser Stelle festhalten, daß sich die an eine EMK-Messung gestellte Bedingung der absoluten Stromlosigkeit nie ganz erfüllen läßt.

Es sollen nun die verschiedenen Methoden der elektrischen Spannungsmessung näher betrachtet werden. Der bekannteste Spannungsmesser ist das Voltmeter. Das für Gleichspannungsmessungen vielverwendete Drehspulinstrument ist mit einer auf einem mechanischen Drehsystem mit Zeiger montierten Spule ausgerüstet. Diese taucht in ein permanentes Magnetfeld. Das System wird durch Spiralfedern in seiner Ruhelage gehalten. Eine Auslenkung aus dieser Lage kann nur erfolgen, wenn die Federkraft durch eine Gegenkraft überwunden wird. Eine solche kommt zustande, sobald in der Spule zufolge eines durchfließenden Stromes ein Feld entsteht. Da der Spulenwiderstand stets derselbe ist, ist der fließende Strom proportional der angelegten Spannung. Präzisionsvoltmeter haben einen Instrumentenwiderstand von 1000 oder meistens weniger Ohm pro Volt Spannungsbereich. Wählen wir als Beispiel ein Instrument mit einem Widerstand von 400 Ohm und einem Meßbereich von 1 Volt. Damit soll eine EMK von 800 mV gemessen werden. Der im Instrument fließende Strom beträgt $i = \frac{0,8}{400} = 0,002$ A. Nehmen wir nun noch einen Widerstand des zu messenden Elementes von nur 1000 Ohm an, so wird die Klemmenspannung bedeutend niedriger als die EMK sein.

$$E = i R_i + i R_a. \quad U = E - i R_i.$$

$$i = \frac{E}{R_i + R_a} = \frac{0,8}{1000 + 400} = 0,00057 \text{ A} = 0,57 \text{ mA.}$$

$$U = 0,8 - 1000 \cdot 5,7 \cdot 10^{-4} = 0,23 \text{ Volt.}$$

Abgesehen davon, daß eine Meßzelle mit den für pH- und ähnliche potentiometrische Messungen üblichen Di-

¹ OSTWALD-LUTHER, *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen*, S. 576, Leipzig 1931.

mensionen durch den eben genannten Strom polarisiert wird, zeigt das Voltmeter einen für unsere Zwecke ganz unbrauchbaren Wert an.

Eine für die Zwecke der Potentiometrie geeignete Anordnung ist die *Kompensationsschaltung nach POGGENDORF*. Der zu messenden Spannung wird eine solche von gleichem Betrag entgegengeschaltet. Über dem Potentiometer R , d. h. zwischen den Punkten A und C , liegt die Spannung E_1 . Mittels des Abgreifers B kann eine beliebige Spannung zwischen den Werten 0 bis E_1 abgenommen werden. Sobald diese dem zu messenden Wert E entspricht, fließt kein Strom mehr durch die Meßzelle. Dieser Zustand wird mittels des angeedeuteten Instrumentes angezeigt (Abb. 2).

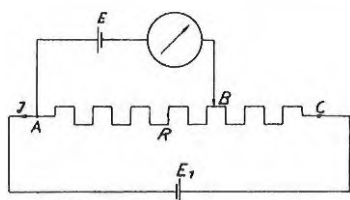


Abb. 2. Prinzip der POGGENDORFschen Kompensationsschaltung

Diese sehr interessante und zweckdienliche Schaltung verdient es, noch etwas eingehender, anhand der Abb. 3,

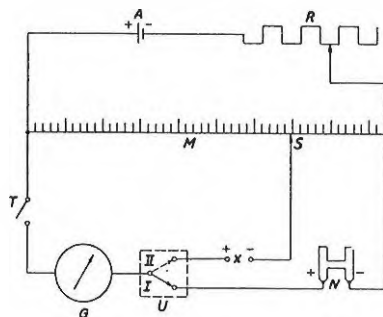


Abb. 3. POGGENDORFsche Kompensationsschaltung

besprochen zu werden. M ist ein Meßdraht oder Stöpselrheostat, der vom Strom eines Akkumulators A durchflossen wird, die Stromstärke und somit auch die Spannung an M können mittels des Schiebewiderstandes R reguliert werden, und zwar so, bis sie dem Potential des Normalelementes N entspricht. Der Tastschalter T sorgt dafür, daß das Normalelement oder die Meßkette X stets nur kurze Zeit in den Stromkreis eingeschaltet werden. Das Instrument G dient als Nullindikator in der bereits besprochenen Weise. Nachdem mit Hilfe eines Normalelementes eine definierte Spannung an M gelegt worden ist, wird der Umschalter U auf Stellung II gebracht und Stromlosigkeit durch Verschieben von S hergestellt. Die mittels S abgegriffene Gegenspannung kann leicht ermittelt werden, nachdem die Spannung über M bekannt ist.

Die Meßgenauigkeit der POGGENDORFschen Kompensationsschaltung kann sehr hoch sein. Sie ist gegeben durch die Genauigkeit des Meßdrahtes bzw. des Stöpsel-

rheostaten, des Normalelementes und der Empfindlichkeit des Nullinstrumentes. Als solches wird sehr oft das LIPPMANNSche Kapillarelektrometer verwendet. Als wesentlichen Teil weist es eine Kapillare auf, in der Quecksilber und eine Hg-Ionen enthaltende Lösung aneinandergrenzen. Durch eine elektrische Beladung der Grenzfläche ändert sich die Grenzflächenspannung, was sich durch eine Verschiebung des Quecksilbermeniskus zu erkennen gibt. Instrumente, die mit Beobachtungsmikroskop ausgestattet sind, weisen in der Regel eine Spannungsempfindlichkeit von 1 bis 0,1 mV auf. Seine Kapazität ist ziemlich groß, der Widerstand liegt in der Größenordnung von 10^4 bis 10^6 Ohm.

In der Literatur sind verschiedene Formen des Kapillarelektrometers beschrieben worden. Am meisten verwendet wird noch stets das von LUTHER beschriebene Modell².

Gelegentlich werden auch empfindliche Zeiger galvanometer oder Spiegelgalvanometer als Nullinstrumente verwendet. Mit den letzteren lassen sich bemerkenswerte Empfindlichkeiten erreichen. Als äußerst hochohmiges Instrument ist früher fast ausschließlich das Quadrantenelektrometer verwendet worden. Eine Spannungsempfindlichkeit von 0,1 mV läßt sich mit ihm gut erreichen. Für die grundlegenden Forschungen über die Glaselektrode hat es beste Dienste geleistet. Seine große Empfindlichkeit gegen die verschiedensten Einflüsse gestalten das Arbeiten umständlich, so daß es heute für potentiometrische Messungen nur noch selten verwendet wird.

Von den Schaltelementen der POGGENDORFschen Kompensationsschaltung bedarf noch das Normalelement besonderer Erwähnung. Jeder Messung muß eine definierte Einheit zugrunde liegen. Die Einheit der elektrischen Spannung und der EMK ist das Volt (Symbol: V). In der Verordnung zum Bundesgesetz über Maß und Gewicht ist es folgendermaßen definiert: «Das Volt ist die Potentialdifferenz, die zwischen zwei Punkten eines von dem unveränderlichen Strom ein Ampère durchflossenen drahtförmigen Leiters besteht, wenn in ihm die Leistung ein Watt umgesetzt wird.»

Experimentell ist es sehr schwer, die Spannungseinheit nach der Art der Definition zu reproduzieren. In der Praxis wird daher ausschließlich das Weston-Normalelement als Spannungsnormalelement benutzt. Bei sorgfältiger Zusammensetzung ist seine Spannungskonstanz außerordentlich gut. Es braucht allerdings eine gewisse Erfahrung dazu, Normalelemente herzustellen, deren Potential auch für die genauesten Spannungsmessungen absolut sichergestellt ist³. Jedenfalls ist zu empfehlen, Elemente, die für präziseste Messungen verwendet werden, sich vom Eidgenössischen Amt für Maß und Gewicht eichen zu lassen.

² OSTWALD-LUTHER, S. 500; F. KOHLRAUSCH, *Praktische Physik*, Band 2, S. 139, Leipzig 1943.

³ W. JÄGER, *Die Normalelemente*, Halle 1902.

Am 1. Januar sind an Stelle der internationalen die absoluten Einheiten eingeführt worden. Andere Länder haben diese Umstellung schon früher vorgenommen. Genaue Potentialmessungen müssen diese Umstellung berücksichtigen. Am Beispiel des gesättigten Weston-Normalelementes wirkt sie sich folgendermaßen aus:

Bei 20°C beträgt seine Spannung
1,01830 internationale Volt
oder 1,01864 absolute Volt.

Das von der Weston Comp. hergestellte Element enthält nicht eine bei Meßtemperatur, sondern eine bei 4°C gesättigte Cadmiumsulfatlösung. Seine Spannung beträgt 1,01875 internationale Volt oder 1,01909 absolute Volt.

Der Wissenschaftler mißt oft Spannungen auf 0,1 mV genau. Nach der Einführung der absoluten Einheiten ist es für die Übergangszeit notwendig, stets anzugeben, ob man in internationalen oder absoluten Einheiten mißt. Um diese Übergangszeit zu verkürzen, ist es empfehlenswert, zukünftig in absoluten Einheiten zu messen.

Mit dem Anwachsen der Bedeutung der pH-Messung sind verschiedene Geräte im Handel erschienen, die die Einzelteile der POGGENDORFSchen Schaltung in einem handlichen Apparat vereinigen. Vereinzelt gestatten sogar, die pH-Werte direkt abzulesen. In der Praxis trifft man sie nur noch wenig an, da sie meistens keine Messungen mit der Glaselektrode ermöglichen.

Die durchgeführten Betrachtungen über EMK, Klemmenspannung und Widerstand der Elektrodenmeßkette haben gezeigt, daß zwischen letzterem und dem Widerstand des Meßinstrumentes ein bestimmtes Verhältnis vorhanden sein muß, um eine Klemmenspannung zu messen, die praktisch gleich der EMK ist. Wenn auch die POGGENDORFSche Kompensationsschaltung die Bedingung der stromlosen Messung erfüllen läßt, so trifft das praktisch nur zu bei Verwendung eines Nullinstrumentes mit sehr hohem innerem Widerstand. Beispielsweise soll eine Elektrode mit einem Widerstand von 10^8 Ohm nach der Kompensationsmethode mit einer Genauigkeit von 1 mV gemessen werden. Das Nullinstrument muß also noch deutlich ansprechen auf die Potentialdifferenz von weniger als 1 mV. Damit die Klemmenspannung nicht wesentlich von der EMK abweicht, darf somit der Meßstrom des Instrumentes nur etwa 10^{-12} A betragen. Auf das Quadrantenelektrometer, das diese Bedingung erfüllt, ist bereits hingewiesen worden. In den folgenden Abschnitten werden die heute praktisch verwendeten hochohmigen Instrumente beschrieben werden. An dieser Stelle muß auch festgehalten werden, daß für genaueste Potentialmessungen die Kompensationsmethode durch keine bessere ersetzt werden ist.

Eine große Wendung in der Konstruktion von Potentialmeßgeräten brachte die Einführung der *Elektronenröhre* mit sich. Da heute in der Praxis größtenteils elek-

tronische Meßgeräte, vor allem pH-Meter, in Gebrauch sind, soll auf ihre grundlegende Wirkungsweise näher eingegangen werden, so weit das im Rahmen einer solchen Betrachtung überhaupt möglich ist.

Wir stellten fest, daß einer Meßzelle zur EMK-Messung eine nur geringe Energiemenge entnommen werden darf und der Widerstand des Meßinstrumentes denjenigen des Meßobjektes um einige Größenordnungen überreffen soll.

Meßinstrumente, wie sie für die praktische Verwendung in Frage kommen, benötigen eine relativ hohe Leistung und haben einen viel zu geringen Widerstand. Mit Hilfe der Verstärkerröhre gelingt jedoch die «Anpassung» solcher Instrumente an hochohmige Meßketten.

Ohne vorerst näher auf das Wesen der Elektronenröhre einzutreten, soll der Begriff der Anpassung an einem Beispiel erläutert werden. Es soll eine Spannung von 300 mV gemessen werden mit Hilfe einer Elektronenröhre, die einen Eingangs-(Gitter-) Strom von 10^{-12} A aufweist. Die der Meßkette entnommene Leistung ist somit $0,3 \cdot 10^{-12}$ Watt. Der Ausgang der Verstärkerröhre kann, wie wir später sehen werden, als Spannungsquelle mit dem Innenwiderstand R_i aufgefaßt werden. R_i sei z. B. 1000 Ohm, die Spannung werde nicht verstärkt, sei also wieder 300 mV. Den Widerstand des nun folgenden Drehspulmeßinstrumentes nehmen wir zu 2000 Ohm an. Der durch dieses fließende Strom ist somit $0,3/3 \cdot 10^3 = 10^{-4}$ A. Die vom Instrument aufgenommene Leistung ist somit ($N = J^2 R$) $10^{-8} \cdot 2 \cdot 10^3 = 2 \cdot 10^{-5}$ Watt.

Durch Zwischenschaltung einer Elektronenröhre gelingt es also, die Spannung eines sehr hochohmigen Meßobjektes mit einem gewöhnlichen Drehspulinstrument zu messen, dessen Leistungsaufnahme sehr viel größer ist als die dem Meßobjekt entnommene Leistung.

Die einfachste Elektronenröhre, die als Verstärker gebraucht werden kann, ist die Triode. Ihr Name rührt davon her, daß sie drei Elektroden aufweist, und zwar eine Kathode, ein Gitter und eine Anode, die sich in einem evakuierten Glaskolben befinden. Die Kathode wird durch direkte oder indirekte Heizung auf hohe Temperatur gebracht. Dank einer besonderen Oberflächenschicht können aus ihr leicht Elektronen austreten. An die Anode wird eine positive Spannung (AB) angelegt, der negative Pol der Spannungsquelle geht zur Kathode. Die aus ihr austretenden Elektronen werden von der Anode abgesogen. Innerhalb eines gewissen Bereiches der an die Anode angelegten Spannung (Anodenspannung) ist die Zahl der an sie gelangenden Elektronen von ihr abhängig nach bestimmter Gesetzmäßigkeit. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter zeigt, daß durch die Röhre wirklich ein elektrischer Strom fließt. Dieser ist null, sofern die Anschlüsse der Spannungsquelle umgepolt werden. Die Zweielektronenröhre (Diode) ist ein heute sehr viel verwendeter Gleichrichter für Wechselströme.

Die Triode weist zwischen Kathode und Anode ein maschen- oder spiralförmiges Gitter auf. Im normalen Betrieb der Röhre als Verstärker wird diese Elektrode an ein negatives Potential (GB) gegenüber der Kathode gelegt; der Potentialunterschied wird als Gittervorspannung bezeichnet. Die an die Anode wandernden Elektronen müssen das Gitter passieren. Je nach seiner negativen Spannung kann nur noch ein Teil der Elektronen durch das Gitter hindurch an die Anode gelangen. Mit Hilfe der Gitterspannung kann der Elektronenstrom gesteuert werden. Eine Spannung kann daher so gemessen werden, daß sie an das Röhrengitter angelegt wird. Die nun auftretende Anodenstromänderung ist ein Maß für die zu messende Spannung. Die Elektronen können nicht ans Gitter selbst gelangen, solange dieses genügend negativ geladen ist. Ein solches Gitter kann also einen Strom steuern, ohne daß zu ihm hin oder von ihm weg ein solcher fließt.

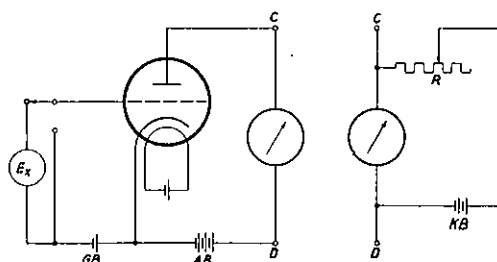


Abb. 4. Einfache Röhrevoltmeterschaltung

Eine einfache Meßschaltung mit einer Triode zeigt Abb. 4. Im Ruhezustand ist der mit dem Gitter verbundene Meßschalter direkt mit der Gittervorspannungsquelle verbunden; das zwischen den Punkten C und D liegende Ampèremeter zeigt einen bestimmten Anodenstrom, den Ruhestrom, an. Sobald nun die zu messende Spannung E_x in den Gitterkreis eingeschaltet wird, erfährt der Anodenstrom eine Änderung. Sofern die Röhre richtig betrieben wird, ist diese proportional E_x . Um die E_x proportionalen Anodenstromänderungen genauer erfassen zu können, wird meistens der Ruhestrom mit einer Hilfsspannung KB kompensiert. Moderne Schaltungen benutzen in der Regel nicht diese, sondern die nachfolgend beschriebenen Anordnungen. Sie sollte lediglich dazu dienen, die Wirkungsweise der Elektronenröhre in einfacher Weise zu erklären. Die Kapazität des Gitters ist derart klein, daß der Strom zur Aufladung bzw. Umladung des Gitters vernachlässigt werden kann. Eine im eben geschilderten Sinn ideale Röhre existiert jedoch nicht. Es fließt stets ein Gitterstrom, der je nach Röhrentype und Betriebsdaten sehr verschieden ist. Eine normal betriebene Radioröhre hat einen Gitterstrom von beispielsweise 10^{-7} bis 10^{-8} A.

Der Gitterstrom ist zur Hauptsache zusammengesetzt aus dem Ionen- und Isolationsgitterstrom. Der erstere kommt durch die Ionisation von Gasresten in der Röhre durch Elektronenstoß zustande, der zweite durch die Spannungsdifferenz und dem nur endlichen Widerstand

zwischen dem Gitter und den übrigen Elektroden. In einem pH -Meßgerät ist natürlich für die Größe des Isolationsstromes nicht nur die Isolation der Röhre selbst, sondern auch diejenige der Zuleitung von der Elektrodenanschlußklemme bis zum Gitter maßgebend.

Der Gitterstrom einer Röhre bei sonst konstanten Betriebsverhältnissen kann gegen die Gittervorspannung graphisch aufgetragen werden (Abb. 5). Bei einem bestimmten Wert des Gitterpotentials ist der Strom null.

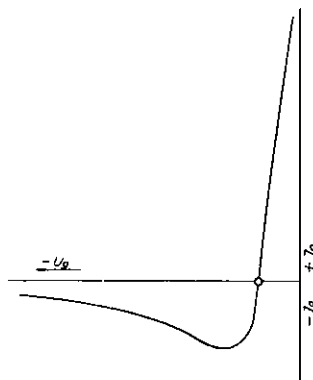


Abb. 5. Gitterstromkennlinie

Leider ist dieser Punkt sehr labil, so daß sich Röhrenschaltungen für Potentialmessungen nicht hier betreiben lassen. Man verlegt den Arbeitspunkt in der Regel mehr nach links, d. h. auf ein negatives Gitterpotential.

Anhand eines Elektrodenwiderstandes soll nun untersucht werden, in welcher Größenordnung sich der Gitterstrom einer Röhre bewegen darf, wenn diese zur Messung von pH -Meßketten verwendet werden soll. Der Widerstand einer Glaselektrode sei 500 Megohm, das Spannungsgefälle an der Elektrode durch den Meßstrom dürfe 1 mV betragen. Der Strom ist $\frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^8} = 0,2 \cdot 10^{-11}$ A (entspricht etwas weniger als $2/100$ pH), der dauernd durch die Meßkette fließen darf. Die Rechnung zeigt, daß eine normale Radioröhre nicht taugt. Es gibt Röhren mit besonders kleinem Gitterstrom, es sind die Elektrometerröhren. Mit Radioröhren gelingt es bei einzelnen Typen ebenfalls, durch besondere Behandlung und Betriebsweise den Gitterstrom so niedrig zu halten, daß sie für pH -Meter geeignet sind.

Nachdem uns bekannt ist, in welcher Größenordnung der Energieaustausch zwischen Meßzelle und Röhre ist, bleibt noch festzustellen, auf welche Weise die Röhre eine bedeutend größere Energie abgeben kann. Wir gelangen damit zur Behandlung der eigentlichen Verstärkerschaltungen⁴. Zwischen Anode und Stromquelle ist ein Widerstand (Arbeitswiderstand) eingeschaltet. Die Anode weist eine um das Spannungsgefälle U an R niedrigere

⁴ SCHINTLMEISTER, *Die Elektronenröhre als physikalisches Meßgerät*, Wien 1942; ROTHE-KLEEN, *Elektronenröhren als Anfangsstufenverstärker*, Leipzig 1948; VALLEY und WALLMANN, *Vacuum Tube Amplifiers*, Radiation Laboratory Series, New York/Toronto/London 1948.

Spannung auf als die Spannungsquelle. Sobald zufolge einer Gitterspannungsänderung der Anodenstrom eine Änderung erfährt, so ändert sich auch U . Das Voltmeter

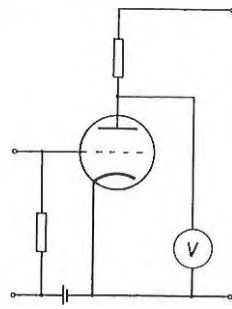


Abb. 6. Anodenverstärker

zwischen Kathode und Anode zeigt eine Spannungsänderung an, die größer ist als diejenige am Röhrengitter. Die angelegte Spannung ist also verstärkt worden. Diese Art eines Verstärkers wird als Anodenverstärker bezeichnet. Um die Spannungsänderung präziser erfassen zu können, schalten wir das Voltmeter so, daß es nur diese anzeigt. Im Prinzip haben wir eine Brückenschaltung vor uns.

Aus Gründen, die wir später erwähnen, wird R_1 sehr oft durch eine zweite Röhre ersetzt. In netzbetriebenen Geräten sind Batterien unerwünscht; die negative Vorspannung des Gitters wird durch einen Widerstand zwischen Kathode und negativem Anschluß der Spannungsquelle erzeugt.

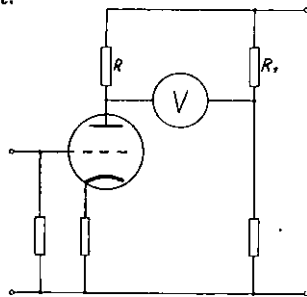


Abb. 7. Anodenverstärker in Brückenschaltung

Die von der Meßketten abgegebene Spannung ist eigentlich groß genug, um als solche direkt mit einem Drehspulinstrument gemessen werden zu können. Oft wird daher der Arbeitswiderstand der Röhre nicht an die Anode, sondern an die Kathode geschaltet (Abb. 8).

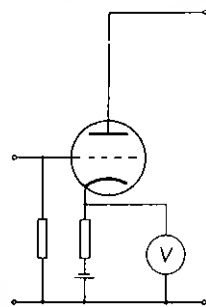


Abb. 8. Kathodenverstärker

Eine Spannungsänderung am Gitter wird vom Voltmeter nur als ein Teilbetrag von ihr angezeigt, d. h. eine Spannungsverstärkung wie im vorher erwähnten Fall des Anodenverstärkers findet nicht statt.

Auch hier wird in der Regel die schon erwähnte Brückenschaltung angewendet. Dieser Verstärker wird als Kathodenverstärker bezeichnet. Das Meßinstrument beider Verstärker verbraucht Energie, die von ihnen geliefert werden muß. Die Energieabgabe erreicht ein Optimum, wenn der Innenwiderstand des Verstärkers und der Widerstand des Meßinstrumentes in einem bestimmten Verhältnis stehen (1:1). Ohne näher den Begriff des Widerstandes des Verstärkerausganges zu erläutern, wollen wir festhalten, daß derjenige des Kathodenverstärkers bedeutend niedriger ist als derjenige des Anodenverstärkers. Der erstere paßt bedeutend besser zu den Widerständen der als Anzeige-Instrumente in der Regel verwendeten Drehspulinstrumente. Wir können ihn daher auch als typisches Gerät zur Anpassung eines hochohmigen Meßobjektes an ein relativ niederohmiges Meßinstrument auffassen. Das vorhin gegebene Zahlenbeispiel zur Erläuterung der Anpassung bezieht sich auf einen Kathodenverstärker. Je nach dem Energieverbrauch des Meßinstrumentes und der Größe der an den Verstärkereingang gelegten Spannung genügt oft der Einröhrenverstärker nicht. In solchen Fällen baut man den Verstärker mehrstufig.

Die besprochenen Verstärker sind sogenannte Gleichstromverstärker. Heute verlangt man von einem Potentialmeßinstrument meistens, daß es alle seine Betriebsspannungen dem Netz entnimmt, dessen Spannungen stets Schwankungen unterworfen sind. Das Gerät jedoch soll seine Anzeige dadurch nicht verändern, was soviel bedeutet, daß seine Betriebsspannungen absolut konstant sein müssen. Der Gleichspannungsverstärker ist in dieser Hinsicht viel empfindlicher als der Wechselspannungsverstärker.

Es ginge weit über den Rahmen dieses Vortrages hinaus, über die heute in Gleichstromverstärkern angewendeten Stabilisierungsmittel für die Betriebsspannungen zu berichten⁵. Außer den eigentlichen Stabilisierungsmitteln für die Betriebsspannungen wird auch oft noch der Verstärker selbst so gebaut, daß er weniger empfindlich gegen Spannungsschwankungen ist. Die schon erwähnte Zweiröhrenschialtung ist z. B. eine solche Maßnahme. Sie hat jedoch den Nachteil, nur solange stabilisierend zu wirken, als die Röhren gleichmäßig altern, was in der Praxis selten zutrifft. Der Aufwand für die Stromversorgung und Stabilisierung ist meist größer als der für den Verstärker selbst. Ein Verstärker, wie wir ihn bis jetzt kennengelernt haben, kann als Nullinstrument in der POGGENDORFSchen Kompensationsschialtung verwendet werden, so daß mit ihr auch ohne weiteres hochohmige Elektroden gemessen werden können.

⁵ Electronic Eng. 21, 155 (1949); Philips Techn. Rdsch. 6, Heft 2, (Februar 1941).

Bedeutend beliebter ist heute das *direktzeigende Meßinstrument*. Der Zusammenhang zwischen Gitterspannung und Anodenstrom einer Röhre ist innerhalb eines gewissen Bereiches linear. Daher ist es möglich, mit Röhren ausgestattete – also elektronische – Potentialmeßgeräte als direktzeigende Instrumente zu bauen.

In vielen der im Handel erhältlichen Geräte ist die Linearisierung durch sogenannte Gegenkopplung verbessert (Abb. 9). Ein Teil (U_C) der verstärkten Ausgangs-

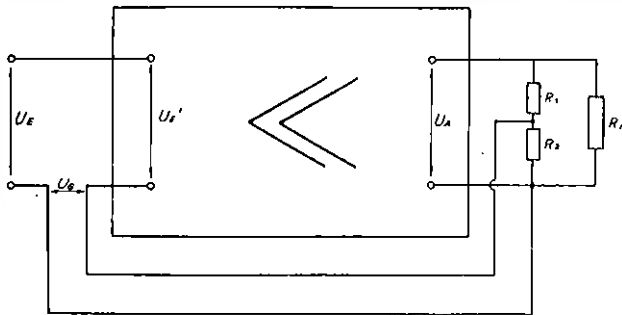


Abb. 9. Prinzip der Spannungsgegenkopplung

spannung U_A wird an den Verstärkereingang gelegt, d. h. der Eingangsspannung U_E entgegengeschaltet. Der Grad der Gegenkopplung ist durch das Widerstandsverhältnis R_1/R_2 gegeben. Die Gegenkopplung wirkt nicht nur linearisierend, sie erhöht auch den Eingangswiderstand des Verstärkers. Der Wechselstromverstärker wird durch sie auch stabilisiert. Ein direktzeigendes Meßgerät wird vorteilhaft mit Gegenkopplung ausgerüstet. Der Kathodenverstärker ist von sich aus sehr stark gegengekoppelt. Sehr oft angewendet werden auch teilweise kompensierende Geräte. Bei ihnen wird ein Teil der zu messenden Spannung kompensiert und nur der Rest gelangt zur direkten Anzeige.

Der Gleichspannungsverstärker ist noch stets das Sorgenkind vieler Konstrukteure, während der Wechselspannungsverstärker auf viel einfachere Weise stabil zu bekommen ist. Der Gedanke, die von den Meßketten gelieferte Gleichspannung vor der Verstärkung in eine Wechselspannung umzuformen, ist naheliegend. Es ist jedoch nicht einfach, einen solchen Umformer zu bauen, der auch an höchstohmigen Meßketten einwandfrei arbeitet, so daß noch die Mehrzahl der sich im Handel befindlichen pH-Meßgeräte mit Gleichstromverstärkern arbeiten.

Wir haben schon anfänglich festgestellt, daß ein modernes pH-Meßgerät die direkte Ablesung in pH-Einheiten erlaubt. Der Zusammenhang zwischen dem Potential der Meßkette und der Ionenkonzentration, also z. B. des pH-Wertes, ist durch das bekannte NERNSTsche Gesetz festgelegt. In ihm kommt auch die Temperatur vor, was soviel bedeutet, daß das an der Elektrode auftretende Potential nicht nur von der Ionenkonzentration, sondern auch von der Temperatur bestimmt wird. Bei einer Ionenkonzentrationsänderung um eine Zehner-

potenz, also z. B. um eine pH-Einheit, verändert sich das Potential bei 20 °C um 58,17, bei 50 °C um 64,12 mV. Ein in pH-Einheiten geeichtes Instrument kann entweder nur bei einer bestimmten Temperatur richtig messen oder es muß einen Temperaturkompensator enthalten, der erlaubt, die Instrumentenempfindlichkeit so zu verändern, daß die pH-Skala bei jeder Meßtemperatur richtig ist. Bei Laboratoriumsinstrumenten wird der Temperaturkompensator meistens von Hand bedient, während bei industriellen Anlagen Hand- oder automatische Kompensation angetroffen wird. Bei der letzteren befindet sich ein temperaturabhängiger Widerstand im Meßgut, der ein Schaltelement der Meßschaltung ist.

Um jedem Mißverständnis zu entgegnen, soll hier besonders betont werden, daß die Temperaturkompensation nur im besprochenen Sinn wirkt. Ionenkonzentrationsänderungen zufolge Temperaturwechsel des Meßgerätes werden nicht berücksichtigt, d. h. das Meßgerät mit Temperaturkompensation zeigt die bei der Meßtemperatur vorhandene Ionenkonzentration – oder besser Aktivität – an. Berichtigungsschaltungen, die den letztgenannten Wert stets auf eine festgelegte Temperatur korrigieren, können nur für eine bestimmte Substanz richtig sein. In der Praxis trifft man sie sehr wenig an.

Ein elektronisches Meßgerät moderner Bauart eignet sich meistens auch für industrielle Messungen. An seine Stabilität werden besonders hohe Anforderungen gestellt. Für die Betriebskontrolle werden selbstschreibende Apparate stets mehr eingesetzt. An Stelle des sonst üblichen Meßinstrumentes – oder neben dieses – tritt ein sogenannter Schreiber. Am verbreitetsten sind die Punkt- und Linienschreiber. Der eine enthält ein sehr empfindliches Drehspulmeßwerk. Periodisch wird der Zeiger durch einen Fallbügel auf ein Farbband gedrückt. Un-

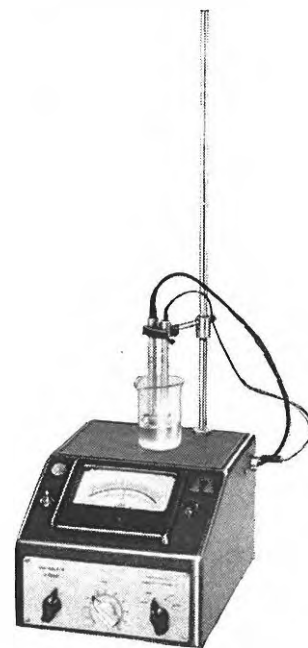


Abb. 10. pH-Meter Type E 150 A (Metrohm AG, Herisau)

ter diesem läuft das Registrierpapier durch. Die Punktfolge ist so gewählt, daß in der Regel eine Linie geschrieben wird. Der Punktschreiber braucht keine größere Energie als ein empfindliches Drehspulinstrument. Der Linienschreiber trägt auf dem Schreiber ein kleines Tintengefäß, das nach einer Seite kapillar ausmündet. Die Kapillare berührt das Registrierpapier sehr leicht, um darauf schreiben zu können. Es ist selbstverständlich, daß ein Linienschreiber eine bedeutend größere Energie braucht, da stets die Reibung der Kapillare auf dem Papier zu überwinden ist. Punktschreiber lassen sich als Mehrfachschreiber bauen, so daß mehrere Meßwerte in verschiedenen Farben aufgezeichnet werden. Die Meßwerte können gleicher oder verschiedener Art sein.

Mehrfachanlagen für pH-Registrierung können mit einem Verstärker auskommen. Synchron mit der Farbhandumschaltung läuft ein hochwertig isolierter Umschalter, der periodisch die Meßketten an den Verstärker anschaltet.

Eine große Bedeutung kommt heute der *selbsttätigen pH-Regelung* zu. Im Prinzip funktioniert sie so, daß, sobald eine Abweichung vom beliebig zu wählenden Sollwert eintritt, ein Ventil betätigt wird, das den Zufluß eines Stoffes freigibt, der den Sollwert wiederherstellt. Sobald dieser erreicht ist, schließt das Ventil wieder. Natürlich muß die Anlage so konstruiert sein, daß nicht schon durch eine geringe Sollwertabweichung das Ventil kräftig geöffnet wird und überdosiert. Eine solche Anlage käme ins Pendeln, sie ist labil. Es gibt in der Regelungs-

technik verschiedene Möglichkeiten, um dieses Pendeln zu verhindern. Meistens wird auf irgendeine Weise der Regelvorgang verzögert. So wird z. B. das Ventil nur durch Impulse betätigt. In der Impulswischenzeit bleibt das Ventil in seiner Lage stehen, unabhängig davon, ob eine Sollwertabweichung noch besteht oder nicht. Durch diese Maßnahme kann bei richtiger Wahl der Impulsdauer und Zwischenzeit eine Regelung aus dem labilen in den stabilen Zustand gebracht werden. Die Regeltechnik kennt noch weitere Mittel zur Stabilisierung eines Regelkreises.

Ein Regler muß dem Regelproblem stets angepaßt sein. Bei der pH-Regelung sind vor allem die anfallende Menge Säure oder Lauge, die zeitlichen Schwankungen, die Art der Substanz, ihre Pufferkapazität, der angestrebte Sollwert und die Regelgenauigkeit maßgebend. Mit diesen Hinweisen soll angedeutet werden, wie mannigfaltig das Regelproblem ist.

Selbstverständlich können mit den bis jetzt besprochenen Anlagen nicht nur pH-Werte, sondern auch Redoxpotentiale und rH-Werte sowie die Konzentration der verschiedensten Ionen gemessen, registriert und selbsttätig geregelt werden. Die notwendigen Voraussetzungen dafür sind heute geschaffen.

Chemische Reaktionen verlangen oft nicht die Konstanz einer der eben genannten Werte, sondern eine Veränderung nach festgelegtem Programm. Für solche Fälle leisten Programmregler außerordentlich gute Dienste. Für andere Regelaufgaben, wie z. B. Temperaturregelung, werden sie schon lange mit Erfolg verwendet.

Chronique Chronik Cronaca

Jubilär. Am 1. August feierte Prof. Dr. JOHN EGGERT, Vorsteher des Photographischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, seinen 60. Geburtstag. Als Leiter des wissenschaftlichen Zentrallabors der Agfa in Wolfen hat er in den Jahren 1921 bis 1945 auf fast allen Gebieten der Photographie gearbeitet. Neben dieser Stellung war er von 1923 bis 1937 Professor für Photochemie an der Universität Berlin. 1946 kam Prof. EGGERT an die Technische Hochschule München, von wo er im gleichen Jahre in die Schweiz übersiedelte, um als Nachfolger von Prof. RÜST die Leitung des Photographischen Institutes der ETH zu übernehmen.

Außerordentlicher Professor für organische Chemie. Der Regierungsrat von Basel-Stadt hat P.-D. Dr. C. GROB einen Lehr-

auftrag für «Spezielle organische Chemie und für theoretische organische Chemie» an der Universität erteilt unter gleichzeitiger Ernennung zum a. o. Professor.

Habilitation. An der Eidgenössischen Technischen Hochschule hat sich Dr. H. H. GÜNTIARD für «Spezielle physikalische Chemie» habilitiert.

Neuer Kantonschemiker. Ende Juni 1951 trat Dr. E. PHILIPPE, Kantonschemiker des Kantons Thurgau, im Alter von 75 Jahren in den Ruhestand. 1947 wurde er durch die Verleihung der WERDER-Medaille und des WERDER-Preises ausgezeichnet. Zum Nachfolger wurde Dr. M. HENZI gewählt.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Beschluß des Vorstandes

Während der Abwesenheit des Präsidenten, Herrn Prof. Dr. H. MOHLER, der einen Auftrag der Unesco als Experte für industrielle Chemie für den Irak angenommen hat, ist die Stellvertretung wie folgt geregelt:

Schweiz. Chemiker-Verband: Herr Dr. A. FERRERO, Genf.
Schweizerische Chemiker-Kammer:
Herr Dr. Dr. E. ZIEGLER, Kemptthal.
Chimia: Herr Dr. CH. SCHWEIZER, Gersau.

Zwischenbericht über die «Umfrage»

Wie erinnerlich, hat der SchV zu Beginn des letzten Jahres bei den Mitgliedern eine «Umfrage» veranstaltet. Als Zweck dieser Umfrage bezeichneten wir in unserem Begleitzirkular an die Mitglieder:

1. die Erfassung der gegenwärtigen beruflichen und wirtschaftlichen Lage im Chemikerberuf auf breiterer Basis als Grundlage für die sich daraus ergebenden Postulate und Maßnahmen unseres Verbandes im Interesse der Existenzsicherung seiner Mitglieder und im Chemikerberuf überhaupt,
2. die Gewinnung von Anregungen für die weitere Ausgestaltung des Chemiestudiums, und
3. die Beschaffung zuverlässiger Unterlagen für ein «Berufsbild des Schweizer Chemikers», welches von einem Berufsberater ausgearbeitet werden und der Berufsberatung künftiger Anwärter im Chemikerberuf dienen soll.

An der Umfrage haben sich 270 Mitglieder beteiligt, denen wir bei dieser Gelegenheit für ihre wertvolle Mitarbeit bestens danken möchten.

Wie wir bereits im Jahresbericht 1950 mitteilten, mußte der zugezogene Sachbearbeiter aus beruflichen Gründen leider mit der Arbeit aussetzen, doch dürfen wir damit rechnen, daß das «Berufsbild des Schweizer Chemikers» in absehbarer Zeit vorliegen und unseren Mitgliedern sowie weiteren Interessenten zugänglich sein wird.

In bezug auf die *Studienfragen* sind in der Umfrage sehr interessante, zugleich aber derart widersprechende Ansichten und Wünsche zutage getreten, daß der Vorstand beschlossen hat, die weitere Auswertung und Bearbeitung dieser Unterlagen vorerst zurückzustellen, um später darauf zurückzukommen.

Was die *derzeitige Lage im Chemikerberuf* anbelangt, so hat die Umfrage der Verbandsleitung ein überaus wertvolles Unterlagsmaterial geliefert, welches die beruflichen und wirtschaftlichen Probleme, vor die sich der Schweizer Chemiker gestellt sieht, scharf beleuchtet. Das Material ist derart umfangreich und die zur Diskussion gestellten Probleme sind derart vielfältig, daß sie zuerst dem Vorstand zur Beratung überwiesen werden mußten, bevor ihre einlässlichere Behandlung in der *Chimia* möglich ist; diese Arbeit ist im Gange, dürfte aber noch einige Zeit beanspruchen. Eines läßt sich jedoch schon heute sagen: *Zahlreiche Chemiker sind mit ihrer beruflichen Situation und mit ihrer wirtschaftlichen Lage unzufrieden, beklagen sich über mangelndes Verständnis der ihnen vorgesetzten Kaufleute und fühlen sich gegenüber den kaufmännischen Angestellten benachteiligt.* Der Vorstand des SchV ist bemüht, die ihm in dieser Hinsicht unterbreiteten Klagen und Wünsche der Mitglieder in objektiver Weise abzuklären, und wird versuchen, in Zusammenarbeit mit den Arbeitgeberorganisationen die sich aufdrängenden Reformen einzuleiten. Wir werden zu gegebener Zeit auf diese Dinge zurückkommen.

E. A. DÜNKELBERG

Auswanderungsmöglichkeiten

Algerien. Nach diplomierten Chemikern besteht zurzeit keine Nachfrage, da es im Lande nur sehr wenige pharmazeutische oder chemisch-technische Unternehmen gibt. Im übrigen sind die Lebensverhältnisse in Algerien alles eher als rosig; die Löhne sind den fortwährend steigenden Lebenskosten nur ungenügend angepaßt.

Argentinien. Nach wie vor nimmt die Behandlung der Einreisegesuche durch die argentinischen Behörden übermäßig lange Zeit in Anspruch. Auch wird die Erledigung der Einreisewilligung mehr als nötig von der Vorweisung eines Arbeitsvertrages oder eines Arbeitsversprechens abhängig gemacht. Diese Umstände sind es jedenfalls, die die Zahl der Einwanderer aus der Schweiz nicht höher ansteigen läßt, obwohl Argentinien

für viele Schweizer ein begehrenswertes Einwanderungsziel darstellt.

Australien. Überweisung von Geldmitteln nach der Schweiz: Die bestehenden Vorschriften bieten für den Einwanderer keine Gewähr, daß er bei einer eventuellen Rückreise auch nur das gebrachte Geld wieder mitnehmen kann. Gegenwärtig werden z. B. schweizerischen Rückwanderern nur 250 Pfund zum Transfer bewilligt. Gesuche um Überweisung weiterer Beträge nimmt die Exchange Control erst nach zwölfmonatigem Aufenthalt am neuen Wohnort zur Prüfung entgegen.

Erbschaften und Legate von Personen, die bei ihrem Tode in Australien Wohnsitz hatten, werden dauernd in der Schweiz ansässigen Personen in vollem Umfang überwiesen. Auch für Reisen in die Schweiz bestehen gewisse Erleichterungen.

Bolivien. Durch ein mit Datum vom 13. Februar 1951 erlassenes Dekret wird die Zuständigkeit für die Erteilung von Einwanderungsvisa neu geregelt. Von nun an kann nur noch das Ministerium für die Einwanderung in La Paz Einwanderungsvisa erteilen. Die Visumgesuche sind auf dem vorgeschriebenen Formular weiterhin bei dem für den Wohnkanton zuständigen bolivianischen Konsulat einzureichen. Das Einreisegesuch, das vom Konsulat an das Ministerium weitergeleitet wird, muß von diesem innert drei Tagen erledigt werden. Die Bewilligungen werden telegraphisch übermittelt.

In Bolivien ansässige Verwandte und Bevollmächtigte von Einwanderungswilligen können die Visumgesuche auch direkt beim Einwanderungsministerium einreichen. Sie haben jedoch für die Richtigkeit ihrer für die Erteilung des Visums maßgebenden Angaben einzustehen.

Brasilien. Auch in Brasilien ist ein fortwährendes Ansteigen der Lebenskosten festzustellen. Im übrigen haben sich die Verhältnisse für die einwandernden Schweizer kaum geändert. Selbst in der sich nun langsam entwickelnden Aluminiumindustrie in Sao Paulo sind die Aussichten für die Beschäftigung schweizerischer Spezialisten sehr gering.

Indonesien. Geldüberweisungen in die Schweiz: Geldüberweisungen nach der Schweiz sind durch die indonesische Devisenzentrale geregelt und meistens mit ziemlichen Formalitäten und Schwierigkeiten verbunden. Schweizern, die eine neue Stelle in Indonesien annehmen, ist daher zu empfehlen, diesbezüglich besondere Arrangements zu treffen, bevor sie einen Arbeitsvertrag unterschreiben.

Kanada. Kanada weist gegenwärtig eine ziemliche Nachfrage nach qualifizierten Berufsleuten auf. Auch bestehen keine nennenswerten Schwierigkeiten mehr, ein Einreisevisum zu erhalten. Da jedoch nur in ganz seltenen Fällen auf Distanz angestellt wird, bleibt nur der Weg zur Einreise auf gut Glück, der jedoch heute für tüchtige Berufsleute im allgemeinen kein großes Risiko in sich schließt. Die Einwanderung wird noch besonders dadurch erleichtert, daß den Neuankommenden ohne Rücksicht auf ihren Beruf eine Anzahl Stellenvermittlungsbüros unentgeltlich zur Verfügung stehen.

Um den Reichtum des Landes vermehrt auszuschöpfen, treffen die kanadischen Behörden verschiedene Maßnahmen zur Förderung der Einwanderung. Eine dieser Maßnahmen ist die wesentliche Lockerung der Einwanderungsbestimmungen. Auch wird den Einwanderern finanziell an die Hand gegangen durch Vorschüsse auf die Reisekosten usw.

In einem Presse-Interview äußerte sich die stellvertretende Leiterin des Technical Service Council in Toronto unter anderem, falls die Entwicklung der Industrie weiter anhalte, sei mit einem deutlichen Mangel an Ingenieur-Chemikern und Chemikern zu rechnen.

Französisch-Marokko. Obwohl grundsätzlich die Erwerbung oder Gründung eines geschäftlichen Unternehmens auch für Schweizer ohne weiteres möglich ist, ergeben sich in der Praxis doch so viele Schwierigkeiten, daß große Vorsicht geboten ist. Einer der Hauptgründe dieser Schwierigkeiten ist der Mangel an geeigneten Wohnräumen und Geschäftslokalitäten. Es ist

daher jedermann zu empfehlen, vor der Erwerbung oder der Gründung eines Geschäftes in Marokko die Situation im betreffenden Ort genau zu sondieren.

Im übrigen ist dringend davon abzuraten, aufs Geratewohl nach Marokko auszureisen, um sich an Ort und Stelle nach einer Arbeitsmöglichkeit umzusehen, da nach den bisherigen Erfahrungen unter solchen Umständen einreisende Ausländer von den zuständigen Behörden sofort wieder an die Grenze gestellt werden. Auch sind die Lohnverhältnisse in Marokko sehr schlecht.

Durch eine Verordnung vom 21. Februar 1951 werden die früheren Bestimmungen bezüglich der Einwanderung in den französischen Teil des Scherifates neu geregelt und ergänzt. Wesentlich Neues bringt die Verfügung allerdings nicht, mit Ausnahme der Strafbestimmungen für die Einwanderer, die unter Verletzung der bestehenden Vorschriften eingereist sind und eine bezahlte Stelle angenommen haben. Es wird auf die früheren Mitteilungen über Marokko verwiesen.

Pakistan. Überweisung von Ersparnissen in die Schweiz: Wir verweisen auf die seinerzeit gemachten Mitteilungen, wonach die in Pakistan niedergelassenen Schweizerbürger monatlich einen Betrag von höchstens 144 Pfund nach der Schweiz überweisen können. Bei endgültiger Rückkehr in die Schweiz werden hingegen bis zu 5000 Pfund zum Transfer bewilligt.

Süd-Rhodesien. Alle Personen, welche in Süd-Rhodesien einreisen oder sich in dieser Kolonie aufhalten wollen, haben beim Grenzübertritt einen Attest eines Röntgenarztes vorzulegen. Aus diesem Attest muß hervorgehen, daß der Gesuchsteller einer Röntgenuntersuchung unterzogen und frei von Lungentuberkulose befunden wurde. Der Attest gilt jedoch nur, wenn er nicht früher als drei Monate vor der Ausreise nach Süd-Rhodesien ausgestellt wurde.

Türkei. Obwohl sich die Einstellung der Regierung und der Bevölkerung gegenüber der Einreise von Ausländern kaum geändert hat und daher die Einwanderung in das türkische Staatsgebiet auf ein Minimum zusammengeschrumpft ist, besteht doch für einige wenige Spezialisten die Möglichkeit, sich in der Türkei niederzulassen und dort zu arbeiten. Zu diesen Fachgruppen gehören auch die Farbenchemiker, die bei den türkischen Niederlassungen der Basler Industrie Beschäftigung finden, die sich aber meistens nur vorübergehend in der Türkei aufhalten. Im übrigen ist auch in der Türkei, namentlich in Istanbul, das Leben sehr teuer, für alleinstehende Personen teurer als in der Schweiz.

Uruguay. Personen, die nach Uruguay auszuwandern beabsichtigen, tun gut daran, ihr Reisegepäck strikte auf Gegenstände des persönlichen Gebrauches zu beschränken. Apparate, Maschinen und andere Objekte, die zur Berufsausübung dienen sollen, werden von den Zollbehörden zurückgehalten und jeweils erst nach langwierigen Verhandlungen freigegeben.

USA. Die durch das Gesetz über die innere Sicherheit (Internal Security Act 1950) bedingte Abänderung der Einreise und Naturalisationsbestimmungen dehnt die Staatsschutzvorschriften auf alle Personen aus, die irgendeine «Gefährdung der öffentlichen Interessen» sowie der «Wohlfahrt und Sicherheit der Vereinigten Staaten» darstellen können.

Sämtliche Visumgesuche müssen von den Konsulaten auch in politischer Hinsicht geprüft werden. Der Bewerber hat zu beweisen, daß er keiner der verbotenen kommunistischen oder totalitären Organisationen angehört. Dabei ist es in sehr weitgehendem Maße dem Ermessen der amerikanischen Konsulate anheimgestellt, welchen Glauben sie den Erklärungen der Bewerber schenken wollen.

Da die Vorschriften über die Meldepflicht der Ausländer in letzter Zeit wiederholt geändert wurden, wird den Auswanderern empfohlen, sich nach ihrer Einreise in die USA bei den örtlichen Behörden über die geltenden Vorschriften zu erkundigen.

Die Bereitstellung der Arbeitskräfte für die Aufrüstung bleibt nicht ohne Einfluß auf die Behandlung der Einwanderungsgesuche besonders für Techniker und Angehörige hochqualifizierter Berufe.

Da von allen zur Einwanderung zugelassenen Ausländern angenommen wird, daß sie im Lande verbleiben und die USA-Staatsbürgerschaft erwerben wollen, nehmen sich zahlreiche öffentliche Stellen, private Organisationen und Vereine ihrer an, um ihnen die Eingliederung in die neuen Verhältnisse zu erleichtern.

Das Sozialwesen ist, mit Ausnahme der Alters- und Hinterbliebenenversicherung (Old Age and Survivor's Insurance) Sache der einzelnen Bundesstaaten und deshalb nicht einheitlich geregelt. Einzelne Staaten machen für die Ausländer überhaupt keine Ausnahme, während diese in anderen Bundesstaaten nicht oder nicht voll bezugsberechtigt sind.

Dagegen besitzen die eingewanderten Ausländer volle Bewegungsfreiheit. Durch Besorgung des Re-Entry-Permit können sie sich im Falle von Auslandsreisen die Wiedereinreise wenn auch nicht absolut sichern, so doch wesentlich erleichtern.

H. SCHÜRMAN

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Aluminium-Kongreß Zürich

8. bis 10. Mai 1951

(Fortsetzung)

P. URECH (Neuhausen), *Oberflächenschutz durch Aluminiumüberzüge*

Eine aussichtsreiche technische Entwicklung der vergangenen Jahre ist der Fortschritt, der bei den verschiedenen Verfahren, metallische und nichtmetallische Werkstoffe mit Aluminium zu überziehen, gemacht wurde.

Trotz den Fortschritten der Legierungstechnik usw. braucht ein Großteil unserer Werkstoffe Schutz gegen die Einflüsse von Luft, Sonne, Wind und Wasser. In den USA wird der jährliche Verlust an Eisen und Stahl durch Korrosion auf 4–8 Millionen Tonnen geschätzt. Der jährliche Rostschaden in Deutschland wurde vor dem Krieg auf 2 Milliarden RM geschätzt. Ähnlich lauten die Schätzungen aus anderen Ländern.

Die Deutsche Reichsbahn gab für den Oberflächenschutz ihrer Hoch- und Tiefbauten und ihrer Fahrzeuge jährlich etwa 48 Millionen RM aus. Es ist daher verständlich, daß Praxis und Wissenschaft sich mit der Frage des Oberflächenschutzes intensiv beschäftigen. Oberflächenschutz bedeutet Sicherung eines Teils unseres Volksvermögens, darüber hinaus aber auch eine beträchtliche Erweiterung der Verwendungsmöglichkeit unserer Werkstoffe überhaupt.

Das erste Erfordernis eines Überzuges ist Schutz, als zweites kommt ein schmückender Effekt dazu. Beides, Schutz und Veredlung, können durch Aluminium gewährleistet werden. Unter den gebräuchlichen Überzugsmetallen, wie Zink, Zinn, Kupfer, Nickel, Chrom, Blei und Cadmium, nimmt das Aluminium heute eine wichtige, aber auch eine Sonderstellung ein. Es gibt eine große Zahl von Verfahren und Patenten, um Aluminium auf andere Werkstoffe aufzubringen, von denen aber ein nur relativ kleiner Teil wirtschaftlich verwendbar ist.

Aluminiumüberzüge auf Stahl und Eisen

Es gibt zwei Typen von Aluminiumüberzügen auf Eisen. Der erste ist eine Oberflächenschicht einer Al-Fe-Legierung, welche das Zundern des Eisens infolge Oxydation verhindert. Der zweite Typ ist ein Oberflächenüberzug aus Aluminium, der die Eigenschaft hat, das Eisen vor Korrosion zu schützen.

Zum Überziehen von Eisen mit Aluminium können verschiedene Methoden verwendet werden, von denen jede ihren eigenen Überzugstyp mit besonderen Merkmalen hervorbringt. Vier Verfahren werden zur Zeit wirtschaftlich verwendet: Heißeintauchverfahren (Feuerveraluminierung), Auftrag durch Walzen, Spritzmetallüberzug und Kalorisieren.

1. *Heißeintauchen oder Feuerveraluminierung.* Analog wie Eisen durch Eintauchen in flüssiges Zinn oder Zink mit einer dünnen Metallschicht überzogen werden kann, kann man dasselbe auch durch Eintauchen in flüssiges Aluminium «veraluminieren». Die Schwierigkeit besteht in der richtigen Vorbereitung bzw. Reinigung der Eisenoberfläche. Die gebildeten Aluminiumüberzüge schwanken in der Dicke zwischen 0,01 und 0,07 mm. Sie sind sehr gleichmäßig und haben eine verhältnismäßig dünne Zwischenschicht. Die Zwischenschicht, bestehend aus $FeAl_3$, hat eine Dicke von etwa 0,004 mm. Sie erlaubt ein Biegen und Formen der überzogenen Erzeugnisse.

Ein Verfahren des Heißeintauchens wird zurzeit von der Armeo Steel Corp. in den USA zur Veraluminierung von Stahl ausgenützt.

2. *Auftrag durch Walzen.* Die Plattierung von Eisen und Stahl mit Aluminium durch Walzen erfolgt bei Blechen und Bändern.

Entsprechend vorbereitete Bleche von Eisen und Aluminium werden aufeinandergelegt und in erwärmtem Zustand durch ein Walzwerk geschickt.

Die besten Ergebnisse zur Verbindung dünner Bleche im Walzverfahren wurden erzielt, wenn Aluminiumblech mit einem Gehalt von 0,7% Silicium auf Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (0,06%) bei einer Temperatur von 200°C unter einem sogenannten «Klebestich» von 40% Reduktion gewalzt wird. Sowohl die Aluminium- wie die Stahloberflächen werden vor dem Walzen mittels Kratzbürsten aufgeraut. Am Ende des Arbeitsprozesses geschieht – unter genauer Einhaltung der Temperatur zwischen 540 und 550°C – das Ausglühen der Bleche, um die Ausbildung einer Zwischenschicht auf ein Minimum zu reduzieren.

3. *Spritzmetallüberzug.* Das vom Schweizer Erfinder SCHOOP eingeführte Metallspritzverfahren läßt sich auch auf Aluminium anwenden. Aluminium kann auf Stahl und Eisen aufgespritzt werden entweder unter Verwendung von Aluminiumdraht oder von Aluminiumpulver.

Da die Haftung der Spritzmetallüberzüge auf reiner Adhäsion beruht, sind raue Oberflächen erwünscht. Bei rohen Gußstücken ist dies ohne weiteres der Fall. Wo Aufrauhung nötig ist, eignet sich am besten das Sandstrahlen. Die verwendete Preßluft muß jedoch öl- und wasserfrei sein.

Ohne Nachbehandlung sind alle Spritzmetallschichten mehr oder weniger porös. Für einen einwandfreien Oberflächenschutz muß daher nachbehandelt werden. Dies kann geschehen durch Nachwalzen, durch Schleifen und Polieren. Durch Aufbringen eines Lacküberzuges kann dasselbe erreicht werden. Die Nachbehandlung führt auch zu einer Erhöhung der Haftfestigkeit.

Das von SCHOOP eingeführte Flammenschmelzverfahren ist eine Kombination von Schmelzflamme mit Blasstrahl.

Die Kunst besteht darin, die Blasgeschwindigkeit in Kombination mit der Schmelzflamme so weit zu steigern, daß das Metall möglichst fein verteilt mit der erforderlichen Wucht auf die zu überziehende Oberfläche auftrifft.

Beim Lichtbogenverfahren schmilzt man das Metall im elektrischen Lichtbogen und zerstäubt es mit Druckluft. Die Schwierigkeiten bestehen hauptsächlich im Auslöschten des Lichtbogens durch die Blasluft.

Ein Verfahren, das die Möglichkeit bietet, das Metall in seiner Masse gleichmäßig durchzuschmelzen und mit beliebiger Blasenergie zu zerstäuben und auf die zu überziehende Ober-



Abb. 1

fläche sehr gleichmäßig aufzutragen, ist das *Sirco-Metallspritzverfahren* (Abb. 1). Man verwendet Metalldraht, der durch ein Induktionsfeld einer Hochfrequenzspule hindurchgeführt und auf seinem ganzen Querschnitt rasch und laufend aufgeschmolzen wird.

Die Zerstäubung des geschmolzenen Metalls geschieht mittels eines inerten heißen Gasstrahls, der brennend durch eine spezielle Düse aus einer Verbrennungskammer austritt. Die Temperatur des Gasstrahls wird dem zu verspritzenden Metall bzw. seinem Schmelzpunkt angepaßt. Das geschmolzene Metall kommt nur mit heißen Gasen in Berührung und kann so fein verteilt werden, daß es in sehr dünnen Schichten mit einer bemerkenswerten Gleichmäßigkeit aufgetragen werden kann.

Mit Aluminium lassen sich folgende Werkstoffe überziehen: Eisen, Stahl; Holz; Porzellan, Steingut, Steatit usw.; Kunstharze; Kohle, Graphit usw.

4. *Kalorisieren.* Das Kalorisieren besteht im Einlegen des Werkstückes aus Stahl oder Eisen in ein Gemisch von Aluminiumpulver, Tonerde und Ammoniumchlorid. Das Glühen erfolgt in Wasserstoffatmosphäre bei 850–900°C. Es entsteht eine Schicht von mehreren Hundertstelmillimetern. Die Zusammensetzung der Kalorisiermischung ist folgende: 50% Aluminiumpulver, 45% Tonerde und 5% Ammoniumchlorid. Kalorisieranlagen bestehen in Frankreich und England; das Verfahren hat eine beachtliche Verbreitung gefunden.

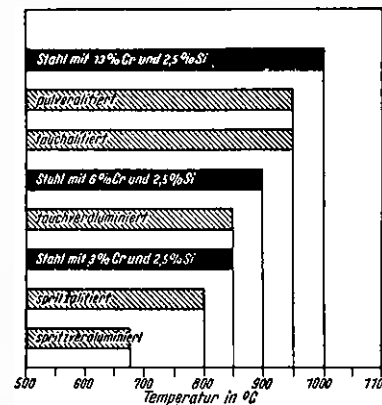


Abb. 2. Anhaltswerte für die Zunderbeständigkeit von Aluminiumüberzügen

Eine Abart des Kalorisiertens ist das *Alitieren*. An Stelle des Reinaluminiumpulvers verwendet man eine Aluminium-Eisen-Legierung + 0,5% Ammoniumchlorid. Die Eisenaluminium-Legierung enthält 35–50% Fe und ist infolge ihrer Sprödigkeit sehr leicht pulverisierbar. Das Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre ist nicht notwendig. Eine gute Vorreinigung der Werkstücke ist auch hier erforderlich.

5. *Aluminiumüberzüge auf Holz*. Aus dem Rohstoff Holz entstehen durch den Schälprozeß Furniere. Diese werden mit gekreuzten Fasern zu Sperrholzplatten verleimt. Die Sperrholzplatten ihrerseits lassen sich durch Belegen mit metallischen Blechen auf *Panzerholz* verarbeiten.

Gewöhnliche Holzbretter weisen schon hervorragende technologische Eigenschaften auf, namentlich das Verhältnis Biegefestigkeit/spezifisches Gewicht ist erstaunlich hoch. In bezug auf Verschleißfestigkeit und Beständigkeit gegen Atmosphären, Widerstand gegen Wärme und Feuer weist das Holz gewisse Nachteile auf. Infolge seiner Faserstruktur hat das Holz richtungsabhängige Festigkeitseigenschaften. Hier greift die Technik ein durch Verleimen von drei oder mehr Furnieren mit gekreuzten Fasern und erzeugt das Sperrholz, das an Festigkeit und Gleichmäßigkeit den gewöhnlichen Holzbrettern weit überlegen ist.

Für viele Anwendungen des Sperrholzes in der Elektrotechnik, der Architektur, dem Fahrzeug- und Maschinenbau hat sich eine Beplankung mit metallischen Blechen als notwendig erwiesen.

Grundsätzlich können verschiedenartige Bleche verwendet werden, doch haben sich *Aluminiumbleche*, namentlich solche aus den Legierungen Anticorodal, Aluman oder Peraluman, als am wichtigsten erwiesen. Eine Panzerholztafel bestimmter Festigkeit konsumiert bedeutend weniger Metall als eine massive Metalltafel aus der gleichen Legierung mit gleichen Festigkeitswerten.

Es wäre falsch, Panzerholz als Ersatz für Metall zu betrachten. In Wirklichkeit ist es ein *neuartiges Kombinationsmaterial* mit Eigenschaften, die zum Teil höherwertig sind als die seiner Bestandteile.

Die Verbindung von Metall und Holz erfolgt durch einen wasserbeständigen Spezialleim (Abb. 3). Für die Verwendung



Abb. 3. Darstellung des Querschnitts einer Panzerholzplatte. Sp bedeutet die Sperrholzplatte, B die beiden aufgeleimten metallischen Bleche

im Freien erhebt sich lediglich die Forderung eines für jeden Einzelfall zweckmäßigen Randverschlusses, da die Feuchtigkeit bei intakten Platten nur vom Rande her eindringen kann. Je nach Anwendung verwendet man beidseitig oder nur einseitig belegtes Panzerholz. Panzerholz läßt sich sägen, fräsen, bohren, nageln und verschrauben und innerhalb gewisser Grenzen biegen. Die Biegefähigkeit (namentlich einseitig belegter Tafeln) ist wertvoll im Karosserie- und Flugzeugbau.

6. *Aluminiumüberzüge auf Papier*. Vor etwa vierzig Jahren wurden erstmals dünne Aluminiumfolien im Bandwalzverfahren hergestellt. Diese Folie ist heute in der Verpackungsindustrie nicht mehr wegzudenken. Ihrer Oberflächenbeschaffenheit und Farbe zufolge ist sie für Reklamezwecke nachgerade prädestiniert, da sich die Aluminiumfolie färben und bedrucken läßt, wobei sich alle möglichen Effekte erzielen lassen. Die physikalischen Eigenschaften der Aluminiumfolie, wie Luft-, Dampf- und Fettdichte, gute Schmiegsamkeit in weich geglühtem Zustand sowie Licht- und Wärmereflexionsvermögen machen sie zu einem hochwertigen Verpackungsmaterial.

Durch Kombination von Aluminiumfolie mit Papier und Karton entsteht die sogenannte kaschierte Folie, die sich heute nicht nur in der Verpackungsindustrie, sondern auch im graphischen Gewerbe einer ausgedehnten Anwendung erfreut.

Oberflächenschutz durch Aluminiumanstriche

Eine wichtige und verbreitete Anwendung des Aluminiums für den Oberflächenschutz erfolgt in Form von Anstrichen.

Während Farbe, d. h. eine Mischung von Pigmenten mit trocknenden Ölen und Harzen, schon vor Jahrhunderten zu dekorativen Zwecken und in der darstellenden Kunst verwendet wurde, ist sie heute zum wohl wichtigsten Oberflächenschutzmittel geworden.

Aus dem einfachen Lack- und Farbgewerbe sind heute, namentlich in Amerika, riesige Industrien entstanden.

Die Produktion der Lack- und Farbenindustrie in den USA betrug im Jahr 1947 wertmäßig etwa \$ 800 000 000.

Die rapide Entwicklung dieser Industrie begann in Amerika kurz nach dem Ersten Weltkrieg. Die Bedeutung, die man der weiteren Entwicklung dieses Industriezweiges zumißt, dürfte daraus hervorgehen, daß 40% der Chemiker in der Lack- und Farbenindustrie ausschließlich in Forschungslaboratorien tätig sind.

Bereits sind die synthetischen Harze an Stelle der natürlichen Harze getreten; das gleiche Schicksal wird auch den vegetabilischen Ölen, wie Leinöl, chinesischem Holzöl usw., beschieden sein. Die Zeit ist nicht mehr fern, wo synthetische organische Verbindungen, wie Silicone, organische Fluorverbindungen oder Kautschukderivate, an deren Stelle treten werden.

Wird das Metall Aluminium zerkleinert und dann einer mechanischen Bearbeitung durch Hämmern, Stampfen oder in speziellen Kugelmühlen unterworfen, so zerfällt es in kleine Flitter, deren Größe von der Dauer und Intensität der Bearbeitung abhängt.

Die Einzelpartikel sind aber keine Körnchen, sondern Blättchen, obschon sie gesamthaft als Pulver – d. h. Aluminiumpulver – bezeichnet werden (Abb. 4).

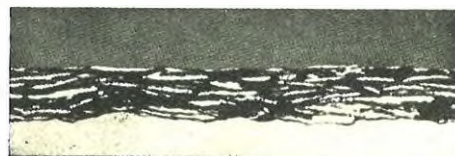


Abb. 4. Schnitt durch einen Aluminiumfarbfilm, stark vergrößert

Beim Zerkleinerungsprozeß, aber auch beim nachträglichen Auslagern, erfolgt eine beträchtliche Sauerstoffaufnahme, d. h. die natürliche Oxydhaut der Aluminiumflitter wird wesentlich verdickt. Während bei Rohaluminium und Halbfabrikaten der Oxydgehalt höchstens 0,01% beträgt, enthält das Aluminiumpulver für Anstrichzwecke je nach Feinheit 6–12% Oxyd.

Der Zerkleinerungsprozeß von Aluminium zu Aluminiumpulver erfolgt unter Zusatz von Fett, zur Hauptsache von Stearinsäure. Diese Stearinsäure, die sich zum Teil noch mit dem Aluminium zu Aluminiumstearat umsetzt, bildet zusammen mit der starken Oxydhaut einen außerordentlichen Schutz gegen chemische oder elektrochemische Angriffe.

Aluminiumfarbe als Rostschutz

Infolge der besonderen Struktur der Aluminiumschüppchen und deren stark geschützten Oberfläche eignet sich das Aluminiumpulver speziell zur Herstellung von Rostschutzfarben. Außerdem reflektieren mit Aluminiumfarbe gestrichene Oberflächen das Licht zu etwa 70%.

Das gleiche gilt auch für die Wärmestrahlung. Flächen, die der Sonne ausgesetzt sind, erwärmen sich daher weniger als mit einer gewöhnlichen Farben gestrichene. Diese Eigenschaft in Verbindung mit Rostschutz wird bei Behältern, die durch Wärme leicht zersetzliche oder verdampfbare Flüssigkeiten enthalten, ausgenützt. Die Verdampfungsverluste großer Benzintanks konnten durch Aluminiumanstriche beispielsweise auf 70-65 % gesenkt werden. Mit Aluminiumpulver können auch hitzebeständige Rostschutzfarben hergestellt werden. Mit besonderen hitzebeständigen Bindemitteln hergestellt, halten solche Anstriche Temperaturen bis 600°C aus.

Als Bindemittel haben sich besonders Kunstharzlacke vom Typ Durophen bewährt.

Aluminiumfarbe wiegt bei gleichem Volumen nur etwa die Hälfte von gewöhnlicher Farbe; sie ist daher sehr ausgiebig. Mit 1 kg Farbe werden gestrichen:

Bleimennige	6 m ²
Eisenmennige	9 m ²
Bleiweiß	7-8 m ²
Eisenglimmer	8 m ²
Aluminiumfarbe	15-20 m ²

Von den zahlreichen Anwendungen von Aluminiumfarbe als Rostschutz seien erwähnt: Eisenkonstruktionen aller Art, Öfen, Maschinen, Gasometer, Benzin- und Öltanks, Behälter, Rohrleitungen aller Art.

Aluminiumanstriche auf Holz

Während Aluminiumanstriche auf Metall – insbesondere Stahl und Eisen – neben der Oberflächenveredlung die Rolle des Rostschutzes übernehmen, wirken sich diese bei Anwendung auf Holz als treffliches Konservierungsmittel aus. Die Verwitterung des Holzes ist ein Prozeß, hervorgerufen durch das Einschrumpfen und Verwerfen des Holzes beim Wechsel des Feuchtigkeitsgehaltes. Die Oberflächenschichten des Holzes verlieren in raschem Wechsel Feuchtigkeit, sobald sie dem Regen, der Sonne oder einem raschen Feuchtigkeitswechsel der Atmosphäre ausgesetzt sind.

Die Wirkung der Feuchtigkeitsveränderungen besteht im Aufspringen, Reißen, Platzen und Bersten des Holzes sowie in der Bildung einer weichen, schlaffen Oberfläche an Stelle einer glatten, harten Oberfläche bzw. einer gegen die Abnutzung widerstandsfähigen Oberschicht.

Der Witterungseinfluß wird verstärkt durch die Frostwirkung, durch mechanische Abschabung infolge Regen, Hagel und Wind, vielleicht auch durch chemische Veränderungen der Holzsubstanz, hervorgerufen durch die Wirkung von Licht, Wasser und Sauerstoff. Der Wert von Farbanstrichen auf Holz im allgemeinen liegt in der Wirkung auf die Verzögerung der Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe. Durch Aluminiumanstrich bzw. Grundierung wird das Holz gegen Verwerfung und Rißbildung geschützt und umgekehrt die Ausdehnung und Zusammenziehung des Holzes auf ein Minimum beschränkt. Dadurch wird aber auch die Integrität des Farbfilms aufs beste erhalten.

Versuche in den USA, die auf über zwanzig Jahre zurückgehen, haben gezeigt, daß Aluminiumfarbe als Grundierfarbe auf Holz besonders geeignet ist. In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurden in Amerika Tausende von Holzhäusern mit Aluminiumfarbe grundiert. Nach übereinstimmenden Berichten von amtlichen Laboratorien, Holzfirmenverbänden und Farbanstrichtechnologien gibt das System Al-Grundierung und zwei Deckanstriche den besten Holzschutz und die geringsten Unterhaltungskosten. Der Bau von Holzhäusern ist allerdings bei uns viel weniger verbreitet als in Amerika, doch ist auch bei der bei uns üblichen Bauart die Anwendung von Holz noch beträchtlich, abgesehen vom Innenausbau. Eine Anwendung, bei der die Aluminiumgrundierung besonders empfohlen

werden kann, sind Fensterrahmen. Fensterrahmen sind den Einflüssen der Witterung besonders stark ausgesetzt und können durch Aluminiumgrundierung wirksam geschützt werden (Abb.5).

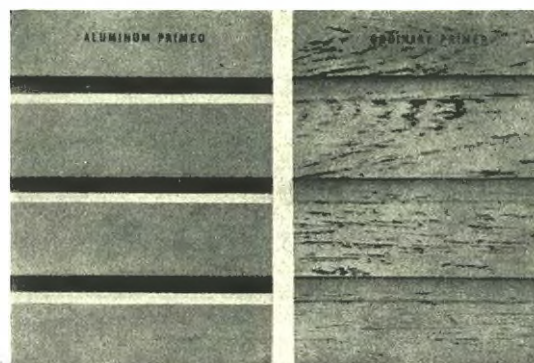


Abb.5. Vergleich von Anstrichen mit und ohne Aluminiumgrundierung nach vierjähriger Wetterprobe

Versuche haben ergeben, daß ein Film aus Leinölfirnis 14mal mehr Feuchtigkeit durchläßt als ein solcher aus Leinölfirnis mit Aluminiumpulver als Pigment. Die Aluminiumschüppchen haben nämlich die Eigenschaft, sich flach aneinander zu reihen und auszurichten. Man nennt diese Eigenschaft das «Leafing» oder die Schwimffähigkeit. Die schuppenartig übereinander gelagerten Metallblättchen verhindern weitgehend einen raschen Feuchtigkeitswechsel in der Holzoberfläche (Abb.6).

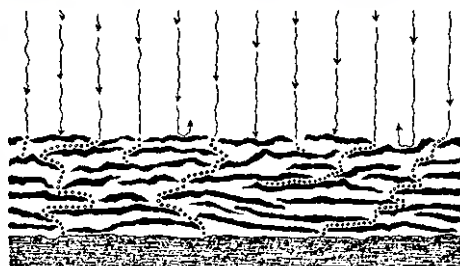


Abb.6. Einwirkung der Atmosphärrillen auf einen Aluminiumfarbfilm

Wichtig für die Erfolge mit Aluminiumfarbe ist natürlich die Wahl des geeigneten Bindemittels.

Trotz der enormen Entwicklung auf dem Gebiet der Kunstharzbindemittel hat der Leinölfirnis seine Bedeutung für wetterfeste Aluminiumanstriche, sei es für die Grundierung oder auch als Deckanstrich, nicht verloren. Der Firnis muß aber eine gute Viskosität besitzen und zwischen zwei und sechs Stunden vollkommen klebfrei trocknen. Die reinen Leinöl-Standardöle haben sich im Aluminiumanstrich auf Holzuntergrund gut bewährt und werden fast ausschließlich dafür verwendet. Es werden auch Mischungen Leinöl-Holzöl-Standardöl als sehr dauerhaftes Bindemittel für den gleichen Zweck empfohlen.

Dem Verhalten von Farbanstrichen auf Holz bei Brandausbrüchen muß große Bedeutung beigemessen werden. Diese können bei der Übertragung des Feuers mit- oder entgegenwirken. Außerdem kann die Entwicklung von giftigen Räuchen und Dämpfen eingeschlossene Menschen gefährden.

Versuche, die von französischen Feuerschutzfachleuten durchgeführt wurden, haben ergeben, daß Aluminiumfarbe, sei es als Grundierung oder Deckanstrich, vorzüglichem Feuerschutz bietet und der Feuerübertragung einen überraschend großen Widerstand entgegengesetzt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Erkenntnis der vorzüglichen Eignung der Aluminiumfarbe auf Holz, sei es nun als Grundier- oder Deckfarbe oder beides zusammen, von den Amerikanern schon weitgehend ausgenützt wurde. Der Hauptgrund in der bevorzugten Anwendung der Aluminiumfarbe in Amerika dürfte in dem wechselvollen Klima dieses Kontinents zu suchen sein. Große Hitze im Sommer und starke Fröste im Winter erfordern ein besonders hochwertiges Schutzanstrichmaterial, was für die meteorologischen Verhältnisse in der Schweiz ebenfalls zutreffen dürfte.

Es bleibt zu wünschen, daß diesem hochwertigen Produkt der Aluminiumindustrie in der Anstrichtechnik vermehrtes Interesse entgegengebracht wird.

Autoreferat

B. MAUDERLI (Menziken), Die technische Oberflächenbehandlung des Aluminiums

Eine große Zahl von Verfahren dient der Oberflächenbehandlung der Aluminiumwerkstoffe. Sie lassen sich in vier Hauptgruppen unterteilen:

- a) Die *mechanische Oberflächenbehandlung* dient der Beseitigung von Oberflächenfehlern und groben Verunreinigungen (Grob- und Feinschleifen, Bürsten, eventuell Sandstrahlen), der Erzeugung einer bestimmten dekorativen Wirkung (Feinschleifen, Polieren, Bürsten, Satinieren, Marmorieren) und der Aufräuhung, um bessere Haftung von Deckanstrichen zu gewährleisten (Grob- und Feinschleifen, Bürsten, Sandstrahlen).
- b) Die *chemischen Verfahren* sollen die Oberfläche reinigen (Entfetten, Beizen), die Korrosionsbeständigkeit verstärken (chemische Oxydations- und Phosphatierungsverfahren), den Glanz erhöhen (chemisches Polieren und Glänzen).
- c) Die *elektrolytischen Prozesse* wollen die Metalloberfläche gegen chemische und mechanische Einflüsse widerstandsfähiger machen. Für dekorative Zwecke finden sie weitverbreitetste Anwendung.
- d) Die *Lack- und Kunstharzdeckschichten* dienen dem Korrosionsschutz und dekorativen Zwecken.

Es werden die in der Schweiz zu Bedeutung gelangten Verfahren unter dem Gesichtswinkel der Al verarbeitenden Industrie besprochen. Ihre Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten sowie die hauptsächlichsten Fehlerquellen werden erörtert.

Bei der *mechanischen Oberflächenbehandlung* arbeitet man nach den gleichen Methoden wie bei den andern technischen Metallen. Dies bedingt, daß leider oft die gleichen Werkzeuge verwendet werden. Dadurch können Fremdmittelteilchen auf den Aluminiumwerkstoff gelangen, was Schädigung des Werkstückes zur Folge haben kann. Es ist daher zu empfehlen, die Werkzeuge für die Bearbeitung des Aluminiums zu reservieren.

Da Kratzer und andere Oberflächenverletzungen die Korrosionsanfälligkeit steigern, ist eine möglichst glatte Oberfläche anzustreben.

Neben der Härte ist vor allem die Homogenität des Werkstoffes für die Bearbeitbarkeit von Bedeutung. Grobe Ausseigerungen und Oberflächenlunker können das einwandfreie Polieren von Gußstücken erschweren.

Zum Entfetten werden heute an Stelle der leicht brennbaren Lösungsmittel Benzin, Benzol und deren Derivate chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Tri- oder Perchloräthylen, verwendet. *Zum Beizen* dienen saure und alkalische Lösungen, welche das Metall angreifen. Die Stärke des Angriffes ist eine Funktion von Konzentration, Temperatur und Behandlungszeit. Durch Zusätze von Inhibitoren kann der Angriff abgeschwächt werden.

Die *chemischen Oxydationsverfahren*, von denen das MBV-Verfahren am bekanntesten ist, verstärken die natürliche Oxydhaut des Aluminiums und dienen dem Korrosionsschutz. Sie eignen sich ebenfalls gut zur Erzeugung eines Lackhaftgrundes. In neuerer Zeit sind Phosphatierungsverfahren bekanntgeworden, von denen das amerikanische Alodine bei uns am verbreitetsten ist. Sie erfüllen ähnliche Zwecke wie die chemischen Oxydationsverfahren.

Mit Hilfe des Alupolverfahrens gelingt es auf chemischem Wege, auf Aluminium und einer großen Zahl von Legierungen eine gute Glanzwirkung zu erzeugen, welche auch durch anschließende anodische Oxydation nicht stark abgeschwächt wird.

Von den elektrolytischen Prozessen ist die anodische Oxydation von größter Wichtigkeit. Obwohl sie rein äußerlich in der Arbeitsweise dem Galvanisieren ähnelt, bestehen doch grundsätzliche Unterschiede. Drei Verfahren haben besondere technische Bedeutung erlangt: das Chromsäure- (England), das Oxalsäure- (Deutschland) und das Schwefelsäure-Verfahren (Amerika). In der Schweiz arbeitet man vorwiegend nach dem letztern.

Während die MBV-Schicht eine Dicke von 0,001–0,002 mm erreicht, erzielt man auf anodischem Wege (in der praktischen Anwendung) solche von bis zu 0,04 mm.

Die Oxydschicht, insbesondere die Schwefelsäureschicht ist porös und besitzt große Saugfähigkeit für Farbstoffe, was man sich auf dem Gebiete der Schilderfabrikation und bei der Herstellung von gefärbten Zier- und Schmuckgegenständen zunutze macht. Die Poren der Schicht müssen zur Erlangung höchster Korrosionsbeständigkeit abgedichtet, gesealt werden, was mit Heißwasserdampf, heißem Wasser oder Salzlösungen, Öl, Hartwachsen oder Lacken geschehen kann.

Anodisch oxydierte Aluminiumgegenstände finden in vielen Industriezweigen sowie in der Landwirtschaft weitverbreitete Anwendung.

Die anodische Oxydation wird eingehend besprochen, wobei insbesondere die Ursachen verschiedener Fehler aufgezeigt werden, welche zur Hauptsache auf unrichtige Materialwahl und ungeeignete Arbeitsmethoden zurückzuführen sind.

Im Behälterbau werden oft sehr hohe Ansprüche an die chemische Beständigkeit gestellt. Von stark sauren oder alkalischen Medien wird die anodische Oxydschicht gelöst. In diesen Fällen wird zur Oberflächenbehandlung mit Kunstharzdeckschichten geschritten. Von den vielen Methoden, welche zur Verbesserung der Haftfestigkeit dieser Kunststoffe empfohlen werden, hat sich im technischen Großapparatebau das Sandstrahlen am besten bewährt.

Autoreferat

(Schluß folgt)

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Electron Microscopy. Von W. G. WYCKOFF. 248 Seiten. Interscience Publishers, New York und London 1949. Gebunden \$ 5.00.

Der bekannte Forscher gibt hier eine sehr anregend geschriebene und auch leicht lesbare Einführung in das Gebiet, nützlich insbesondere für all die vielen, die heute Veranlassung

haben, sich für dieses Instrument der Forschung zu interessieren. Die Darstellung ist nicht lehrbuchartig; das Ziel des Autors ist vielmehr, Technik und Anwendung der Elektronenmikroskopie vor allem vorzuführen und zu veranschaulichen. Immerhin werden gleichzeitig viele nützliche Detailangaben vermittelt; auch gibt das Buch recht ausführliche Literatur-

zusammenstellungen im Anschluß an die einzelnen Kapitel. Von diesen Kapiteln handeln 1–3 vom Mikroskop selbst, 4–6 bringen die hier ja besonders wichtigen und zum Teil sehr raffinierten Methoden zur Vorbereitung der Präparate, 7–10 geben Beispiele für Anwendungen vor allem auf biologische Objekte, makromolekulare Substanzen und Makromoleküle selbst. Insbesondere die Anwendungsbeispiele sind durch viele ausgezeichnete Aufnahmen illustriert, die zum großen Teil aus dem Laboratorium des Verfassers stammen. F. GRÜN

Lebensmitteltechnologie. Einführung in die Verfahrenstechnik der Lebensmittelverarbeitung. Von R. HEISS. 344 Seiten. Verlag Bergmann, München 1950. Broschiert DM 27.60, gebunden DM 29.70.

Der Verfasser, Dozent und Direktor des Institutes für Lebensmitteltechnologie in München, stellt in seinem Werk die Aufgabe des Ingenieurs im Lebensmittelbetrieb in den Vordergrund, die er jedoch nicht einseitig in der Energieversorgung und der Bearbeitung von Transportfragen sieht, da bei vielen Gebieten der Lebensmittelindustrie die Veränderung des Zustandes, also rein physikalische Vorgänge, die eigentliche Bearbeitung vorstellen. Deshalb wird das Werk mit den verfahrenstechnischen Grundprozessen eingeleitet. Es folgen zwei Abschnitte über Herstellungsverfahren, bei welchen mechanische bzw. thermische Prozesse überwiegen, und es schließt mit einem Abschnitt über biochemische Technologie. Immer wieder wird auf die Abfallverwertung hingewiesen. Dem Verfasser ist es mit seinem Werk gelungen, eine durchaus moderne Lebensmitteltechnologie zu schaffen. H. MOHLER

Allgemeine und anorganische Chemie. Von TH. REBER. 516 Seiten. Verlag Büchergilde Gutenberg, Zürich 1950.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes, das als Doppelband der Reihe «Forschen und Leben» der Büchergilde Gutenberg erschienen ist, wendet sich in erster Linie an solche Leser, die keinen Chemieunterricht an einer höheren Schule erhalten konnten, und an solche, die früher erworbene Kenntnisse auffrischen oder ergänzen möchten. In sorgfältiger und gründlicher Darstellung wird der Leser in dem sehr instruktiv illustrierten Buch (276 Abbildungen) vom Einfacheren zum Komplizierteren (moderne Atomtheorie) geführt. Das Buch ist klar und anregend geschrieben. Es berücksichtigt auf technischem Gebiet speziell die schweizerischen Verhältnisse. H. MOHLER

Allgemeine Warenkunde der Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände. Von J. PRITZKER. 4. Auflage. 548 Seiten. Ott-Verlag, Thun 1951. Gebunden Fr. 16.60.

Die dritte Auflage des bekannten Buches von Dr. J. PRITZKER, ehemals Laboratoriumsleiter des Verbandes schweizerischer Konsumvereine, erschien 1943 in einem Umfang von 492 Seiten. Die Neuauflage erfuhr eine gründliche Bearbeitung, der Umfang wurde um rund 50 Seiten erweitert und das Buch weist nun 155 gegen 75 Abbildungen in der dritten Auflage auf, außerdem zeigt es 8 farbige Tafeln. Das Buch ist sehr klar und leicht verständlich geschrieben und vermittelt eine Fülle interessanter Wissens. Die Ausstattung des Buches ist sehr gut. H. MOHLER

Lumineszenz. Ergebnisse und Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie. Von F. BANDOW. 255 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950. Gebunden DM 26.—.

Fluoreszierende und phosphoreszierende Stoffe werden in Wissenschaft und Technik als Hilfsmittel und Indikatoren bei vielen physikalischen, chemischen, biologischen, medizinischen und mineralogischen Aufgaben angewandt. Im vorliegenden Werk, das als Band 2 der von F. GÖSSLEB herausgegebenen Sammlung «Physik und Technik» erschienen ist, wird der Hauptwert auf die experimentellen Ergebnisse gelegt, und es werden die grundsätzlich wichtigen Versuche hervorgehoben.

Auf Einzelheiten der Meßpraxis wurde soweit eingegangen, daß Chemiker und Biologen sich ein Urteil über die vorhandenen Möglichkeiten bilden können. Chemische Beispiele sind so dargestellt, daß auch der Physiker sich einen Überblick verschaffen kann.

The Electronic Theory of Organic Chemistry. Von M. J. S. DEWAR. 324 Seiten. Oxford University Press, London 1949. Gebunden 30 s.

Das Buch gibt eine kritische Darstellung der Theorien der organischen Chemie unter Berücksichtigung der modernen Quantentheorie.

Le Mécanisme de l'Oxydation. Comptes-Rendus du 8^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay tenu à Bruxelles (10–15 septembre 1950). 503 pages. Editeur: R. Stoops, Bruxelles 1950. Broché fr. b. 500.—, relié fr. b. 550.—.

Verständliche Elemente der Wellenmechanik. Eine Einführung für experimentelle Naturwissenschaftler. I. Teil: Photonen, freie Elektronen, einlektronige Atome. Von K. JELLINEK. 304 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1950. Gebunden Fr. 34.—.

Es ist für jeden Physiker und Chemiker sehr wünschenswert, die Grundprinzipien der Wellenmechanik zu verstehen. Der Verfasser unternimmt hier den Versuch, das Verständnis der komplizierten Materie durch anschauliche Darstellung zu erleichtern.

Ortskurvengeometrie in der komplexen Zahlenebene. Von W. MICHAEL. Verlag Birkhäuser, Basel 1950. 93 Seiten. Gebunden Fr. 11.50.

Die Ortskurven stammen aus der Elektrotechnik, wo sie, namentlich in der Theorie der Wechselstrommaschinen und Wechselstromapparate, eine wichtige Rolle spielen.

Dechema-Werkstofftabelle. Bearbeitet von E. RABALD, herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt a. M. 2. Auflage. Als Manuskript gedruckt, 1948. DM 24.80.

Auf 130 Seiten im Format A 4 wird in kürzester tabellarischer Form über das Verhalten von 38 Werkstoffen, die für den Bau von Apparaten und Maschinen der chemischen Technik gebraucht werden, gegenüber 365 aggressiven Mitteln berichtet. Diese Mittel sind nicht begrenzt auf definierte chemische Verbindungen; auch Stoffgemische, wie sie in der Praxis hauptsächlich vorkommen, sind berücksichtigt. Diese Tabelle ist unter der Leitung von Dr. E. RABALD, Mannheim, in enger Zusammenarbeit mit der Dechema-Beratungsstelle für Werkstofffragen und unter Mitwirkung zahlreicher Fachleute aus Wissenschaft und Technik entstanden. Das vorliegende Ergebnis ist eine Diskussionsgrundlage für die weitere Bearbeitung des für die chemische Technik so wesentlichen Gebietes der Werkstoffe zum Bau chemischer Apparate und Maschinen.

Dechema-Erfahrungsaustausch. Herausgegeben im Auftrage der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt a. M., von H. BRETSCHNEIDER und K. FISCHBECK. Seit 1950 in zwangloser Reihe erscheinende Blattfolgen. Je 100 Blatt DM 30.—.

Mit dem Dechema-Erfahrungsaustausch wird bezweckt, dem Chemie-Ingenieur praktische Erfahrungen und gesicherte Erkenntnisse bereitzustellen, um ihm unnötige Sucharbeit zu ersparen, wenn er vor eine neue Aufgabe gestellt wird. Durch den Dechema-Erfahrungsaustausch wird der Teilnehmer rasch an den wesentlichen Punkt geführt, an welchem die spezielle Aufgabe und damit seine eigentliche Arbeit beginnt. Das geschieht in Form einer schriftlichen zwanglosen Diskussion über die grundlegenden Probleme des chemischen Apparatewesens.

Diese Erörterung wird durch Diskussionsblätter eingeleitet, die schließlich zu Arbeitsblättern ausgestaltet und durch Mitteilungsblätter ergänzt werden. Die Blätter erscheinen als vielfältige Manuskripte in zwangloser Folge und lassen sich durch eine einfache Systematik übersichtlich ordnen. Bisher sind erschienen: Genormte Laboratoriumsgeräte (35 Blätter), Destillieren und Rektifizieren (55 Blätter), Konstruktive Kurzzeichen der chemischen Technik (22 Blätter), Wärmeaustauscher (58 Blätter), Dichtungen und Packungen (11 Blätter).

Handbuch für Beleuchtung. Herausgegeben von der Zentrale für Lichtwirtschaft in Zürich. Bearbeitet von R. SPIESER, J. GUANTER und H. KESSLER. 3. Auflage. 200 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1950. Gebunden Fr. 24.—.

Das sehr gediegen ausgestattete Handbuch gliedert sich wie folgt: Allgemeines (lichtelektrische Größen und Einheiten, Auge, Sehen, Beleuchten, allgemeine Leitsätze für elektrische Beleuchtung), Lampen und Leuchten (Glühlampen, Entladungslampen, Fluoreszenzlampen, Leuchtenarten und Anwendung), Projektierung, Messung (Beleuchtungsmessung in Innenräumen), Industrie, Gewerbe, Landwirtschaft (Industriehallen, Arbeitsplatzbeleuchtung, Holz- und metallverarbeitende Betriebe, Gewerbeherstellung und -verarbeitung, Lederverarbeitung, graphisches Gewerbe, Malerei und Spritzwerk, Coiffeurgewerbe, Nahrungsmittelgewerbe), Bureau, Verkauf (Bureau-

und Verkaufsräume, Schaufenster, Schaukasten), Wohnhaus (Allgemeines, Beleuchtung der einzelnen Räume), Gasthaus, Versammlungsstätten (Gäste- und Betriebsräume, Saalbauten, Kino, Theater, Kirchen), Schule, Spital, Straßen, Plätze, Sport (Ausführungsrichtlinien, Berechnung, Messung der Beleuchtungsstärke), Werbung (Lichtreklamen, Leuchtschriften, Anleuchten von Bauwerken usw.). Das Handbuch ist ein Ratgeber für Lichtinstallateure, Architekten, industrielle, kaufmännische und landwirtschaftliche Betriebe, Schulen, Spitäler und Ärzte. Die neue Auflage berücksichtigt die während der letzten Jahre im In- und Ausland gemachten Fortschritte in der Beleuchtungstechnik.

Die Chemie in Versuchen. Gesammelt und bearbeitet von W. KINTTOR. Verlag Phywe AG., Göttingen.

Die jeweils 30 Blätter umfassenden Lieferungen der Kartei «Die Chemie in Versuchen» sind in erster Linie für den Unterricht bestimmt. Darstellung und Illustrationen sind sehr instruktiv.

Combustibles liquides et gazeux naturels. Par Y. MAYOR. 280 pages. Presses Documentaires, Paris 1950.

Report on the Principles of Rheological Nomenclature. By J. M. BURGERS and G. W. SCOTT BLAIR. North Holland Publishing Comp., Amsterdam 1949. f 2.50.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Juni und Juli 1951 folgende Exporte zu verzeichnen:

Warengruppe	Juni 1951	Juli 1951
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	26 305	25 744
b) Chemikalien*	13 816	11 161
c) Farbwaren	26 021	23 177
d) Technische Fette, Öle usw.	2 181	1 714
Total	68 323	61 796
Zum Vergleich 1950 . . .	42 503	46 716

* Ohne Zollpositionen 1084-7

Die Gegenüberstellung der Exporte im ersten Semester 1950 und im gleichen Zeitraum des laufenden Jahres ergibt folgendes Bild:

Warengruppe	I. Semester 1950	I. Semester 1951
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	112 112	170 820
b) Chemikalien*	35 663	70 093
c) Farbwaren	97 888	157 333
d) Technische Fette, Öle usw.	7 539	10 784
Total	253 202	409 030

* Ohne Zollpositionen 1084-7

Am 31. Juni 1951 hat die Europäische Zahlungsunion, der die Schweiz allerdings erst am 1. November 1950 beigetreten ist, ihr erstes Geschäftsjahr abgeschlossen.

Rückblickend darf heute festgestellt werden, daß im Zusammenhang mit dem neuen Zahlungsmechanismus auf dem Wege der Liberalisierung des Außenhandels ein nicht unbeachtlicher Fortschritt erzielt worden ist. Vom Endziel der völligen Beseitigung der Einfuhrrestriktionen sind wir allerdings noch weit entfernt. Die teilweise Liberalisierung des Außenhandels unter den Mitgliedstaaten der EPU ist aber insofern für die schweizerische Exportwirtschaft besonders erfreulich, als mit diesen Staaten ja der regste Warenaustausch besteht. Der Beitritt der Schweiz zur Zahlungsunion hatte aber nicht nur zur Folge, daß die von den übrigen Unionsländern aufgestellten Freilisten ebenfalls auf unser Land angewandt werden, sondern daß auch bei den Positionen, die weiterhin der Kontingentierung unterliegen, vielfach gewisse Ausweitungen des Exportvolumens möglich waren. Da unter den Unionsländern der Saldenausgleich nicht mehr bilateral, sondern multilateral erfolgt, mußten auch die Ausfuhr und die Einfuhr nicht mehr in dem Maße aufeinander abgestimmt werden, wie dies unter der Herrschaft bilateraler Zahlungsabkommen notwendig ist. Es war daher einzelnen Ländern möglich, bestimmte Einfuhrkontingente für schweizerische Waren, so unter anderem für chemische Erzeugnisse, zu erhöhen. Ohne Zahlungsunion wären verschiedene Länder dazu nicht in der Lage gewesen. Die Mitwirkung der Schweiz in der neuen Wirtschaftsorganisation hat sich deshalb auch für unsere Industrie in verschiedenen Richtungen durchaus günstig ausgewirkt.

Über die Neuregelung der Wirtschaftsbeziehungen mit verschiedenen Ländern während der letzten zwei Monate kann folgendes berichtet werden:

Bekanntlich konnte das am 27. September 1950 mit der Bundesrepublik Deutschland abgeschlossene Handelsabkommen erst am 27. Januar 1951 in Kraft gesetzt werden. Seine Durchführung stieß aber in bezug auf den schweizerischen Export immer wieder auf Hindernisse. Nachdem sich Westdeutschland schon im Oktober 1950 der Europäischen Zahlungsunion gegenüber in einer Zahlungskrise befunden hatte, wiederholten sich die gleichen Schwierigkeiten im Februar 1951, so daß sich die deutsche Regierung veranlaßt sah, die Erteilung von Importlizenzen für Einfuhren aus den übrigen Mitgliedstaaten der Zahlungsunion vorübergehend einzustellen. Nachdem dann für die Monate April und Mai eine Übergangslösung gefunden werden konnte, faßten am 15. Juni 1951 die obersten Organe der Zahlungsunion verschiedene Beschlüsse über die Neuregelung der Einfuhren in Westdeutschland, eine Regelung, die erwarten läßt, daß weitere Krisen vermieden werden können. Für die Zeit ab 1. Juni 1951 wurde für Importe aus EPU-Ländern ein bestimmter Plafond festgelegt, der sich für die Schweiz bei den kontingentierten Waren auf 4,6 Millionen Dollar und bei den ehemals liberalisierten Produkten auf 2,8 Millionen Dollar bezieht.

Im Juni 1951 fanden auch bilaterale Besprechungen zwischen der Schweiz und Westdeutschland statt. Diese hatten den Beschlüssen der Leitung der Zahlungsunion Rechnung zu tragen und bezogen sich beim Warenverkehr in erster Linie auf die Regelung der Frage, wie die Kontingente für die letzten sieben Monate des laufenden Jahres freigegeben werden sollen. Es wurde vereinbart, im Juli für Industrieerzeugnisse total 11,88 Millionen Dollar und im August sowie im Oktober je 7,28 Millionen Dollar durch deutsche Ausschreibungen zur Verfügung zu stellen. Diese Ausschreibungen beziehen sich jedoch nur auf die kontingentierten Positionen. Zusammen mit den Ausschreibungen für landwirtschaftliche Erzeugnisse erreichen sie einen Totalbetrag von 32,2 Millionen Dollar, d. h. durchschnittlich pro Monat die von der Zahlungsunion bewilligten 4,6 Millionen Dollar.

Die Ausnützung der Quoten für die Ausfuhr exliberalisierter Waren erfolgt im Wege monatlicher Ausschreibungen, die für alle der Zahlungsunion angeschlossenen Länder gemeinsam durchgeführt werden.

Am 11. Juli 1951 wurden durch Notenwechsel die im Sommer 1950 mit Frankreich abgeschlossenen Vereinbarungen um drei Monate verlängert. Gleichzeitig wurden die in diesen Vereinbarungen enthaltenen Ein- und Ausfuhrkontingente erhöht.

Im Verkehr mit dem französischen Mutterland, einschließlich Saargebiet, beträgt die Erhöhung drei Zwölftel der vertraglichen Kontingente, einschließlich der Ergänzungen vom 22. Februar 1951. Die am 31. August 1951 noch nicht ausgenützten Betreffnisse der Jahreskontingente sind noch bis 30. November 1951 ausnützbar. Im Verkehr mit den übrigen französischen Gebieten beträgt die Erhöhung sechs Zwölftel der Jahreskontingente. Davon sind allerdings die Hälfte auf die Kontingente des künftigen Abkommens anrechenbar. Durch diese Sonderregelung soll vermieden werden, daß zu kleine Kontingente verteilt werden müssen. Zudem wurde damit der Tatsache Rechnung getragen, daß jeweils bis zum Inkrafttreten einer Neuregelung in den überseeischen Gebieten Monate verstreichen. Es wurde daher auch vereinbart, daß diese Kontingente so lange gelten, bis die Instruktionen über die Durchführung des neuen Vertrages im betreffenden Überseegebiet eingetroffen sind.

Der Zahlungsverkehr mit Argentinien wurde im Mai 1945 im Zusammenhang mit der Dollar-Bewirtschaftung der Überwachung unterstellt. Ein eigentlicher bilateraler Verrechnungsverkehr wurde aber erst als Folge des argentinisch-schweizerischen Handelsabkommens vom Jahre 1947 eingeführt. Damals wurde nicht die Schweizerische Verrechnungsstelle mit der Zahlungsüberwachung betraut, sondern man ließ sie auf der Auszahlungsseite durch die Schweizerische Nationalbank ausüben. In der Zwischenzeit sind die besonderen Gründe für die Aufrechterhaltung dieses speziellen Systems weggefallen. Auch ist im Zusatzabkommen vom 3. August 1950 eine fast den ganzen laufenden Verkehr umfassende Zahlungsregelung getroffen worden. Gewisse Erfahrungen zeigten ferner die Wünschbarkeit einer eingehenden Überwachung des Verkehrs. Dies bedingt, daß nunmehr auch in bezug auf Argentinien die im bilateral gebundenen Zahlungsverkehr allgemein üblichen Bestimmungen angewandt werden. Der Bundesrat hat daher am 20. Juli 1951 die Regeln des Bundesratsbeschlusses über die Zahlung von Forderungen im gebundenen Zahlungsverkehr mit dem Ausland vom 12. Mai 1950 auch auf den Zahlungsverkehr mit Argentinien anwendbar erklärt. Damit tritt für Forderungen aus Warenlieferungen nach Argentinien die Forderungsanmeldung mit der Kontingentsbescheinigung anstelle des bisherigen Argentinien-Transfer-Zertifikates.

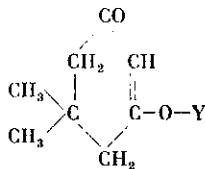
Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

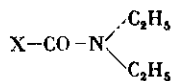
Schädlingsbekämpfung, Förderung des Pflanzenwachses

J. R. Geigy AG., Basel:

272170 (48). Dihydroresorcin-carbaminsäureester. Durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



mit einem Caraminsäurederivat der Formel



wobei Y einen abspaltbaren Rest und X Chlor oder Brom bedeutet.

Società Elettrica ed Elettrochimica del Caffaro, Milano:

273640 (P 48). Herstellung eines Hexachlorcyclohexans ohne den widerwärtigen Geruch des Rohproduktes. Man behandelt das Rohprodukt mit einem Sulfonierungsmittel, trennt letzteres ab und wäscht das Produkt mit Wasser.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

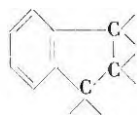
273885 (P 47). Räucherstoffe zur Ausbreitung von thermisch verdampfbaren Schädlingsbekämpfungsmitteln, enthaltend ein Mittel zum Verdampfen des Wirkstoffes, das bei Atmosphärendruck einer sich selbst unterhaltenden, exothermen, gasentwickelnden, flammenlosen, nicht detonierenden Zersetzung fähig ist, ein in der Wärme verdampfbares flüssiges Schädlingsbekämpfungsmittel und einen festen Träger für letzteres.

Aktiebolaget With. Becker, Stockholm:

273317 (P 47). Mittel gegen Parasiten, z. B. gegen gewisse Pilze. Man behandelt Kalk mit einer Substanz, welche dessen Löslichkeit in Wasser verzögert, und mischt diesen Kalk mit einem Kupfersalz.

Chemisches Forschungsinstitut der Industrie Österreichs, Wien:

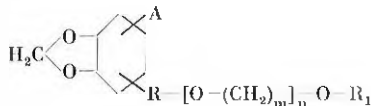
272171 (P 48). Bekämpfung tierischer Schädlinge mit Verbindungen der Atomkonfiguration



Beispiel: Indendichlorid

U.S. Industrial Chemicals, Inc., New York:

271849 (P 46). Insektizid, enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R und R₁ organische Reste bedeuten.

N.V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, Boekelo:

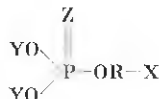
273635 (P 46). Herstellung von Kupferoxychlorür durch Einwirkung von Kupfer, Sauerstoff und Chlorgas auf eine Lösung von Kupferchlorid.

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik (Verein für chemische und metallurgische Produktion, Nationalunternehmen), Prag:

273316 (P 47). Herstellung von Halogenverbindungen aromatischer Mercuriverbindungen von der Formel RHgY, worin Y ein Halogenatom bedeutet. Diazotierung eines aromatischen Amins der Formel RNH₂, Umsetzung des erhaltenen Diazoniumsalzes mit einem Mercurihalogenid zu einem Doppelsalz der Formel RN₂Y·HgY₂ und Behandlung des Doppelsalzes mit einem kupferhaltigen Reduktionsmittel in einem ionisierend wirkenden Medium, wobei das kupferhaltige Reduktionsmittel in ein wasserlösliches Cuprihalogenid verwandelt wird.

Wwe. Bertha Brändli-Schafroth, Bern:

273402 (46). Bekämpfung von Insekten unter Verwendung eines Wirkstoffes der Formel



in welcher Y Alkylreste, Z Sauerstoff oder Schwefel, R einen Arylrest und X einen negativen Substituenten bedeutet.

United States Rubber Company, New York:

271845 (P 38 und 39). Mittel gegen Pflanzenschädlinge, enthaltend ein halogeniertes Chinon und ein halogeniertes Hydrochinon oder ein Salz des letzteren.

Ernst Ambühl, Barcelona:

273637 (48). Förderung des Wachstums von Kulturpflanzen und deren Samen, indem man denselben aus Sukkulente entnommene Stoffe zuführt, die eine zellenvermehrnde und damit das Wachstum verbessernde Wirkung haben.

Textilvercellung

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

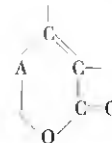
273926 (46). Reduktionsmittel für Schwefelfarbstoffe. Behandlung von Dextrin in konzentrierter Lösung in der Wärme mit Schwefelnatrium.

273374 (48). Teilester einer mehrbasischen Sulfidcarbonsäure, Weichmachungsmittel für Cellulosefasern. Umsetzung von Thio-glykolsäure mit dem Diester aus Maleinsäure und N-β-Oxyäthyl-ölsäureamid.

271896 (48). Färbepreparat, enthaltend eine sauer färbbare komplexe Chromverbindung eines o-Oxy-o'-amino-monoazofarbstoffes und einen Aldehyd, der Affinität zur Faser besitzt.

274205 (49). Färbepreparat, enthaltend einen o,o'-Dioxymono-azofarbstoff, der an sich zwar zum Färben aus neutralem bis schwach alkalischem, nicht aber aus saurem Bade geeignet ist, und einen an sich zum Färben aus saurem Bade geeigneten Farbstoff.

272256 (46). Waschmittel für Textilien, enthaltend eine im Tageslicht blau bis violett fluoreszierende Cumarinverbindung mit der Atomgruppierung



worin A einen Benzolkern bedeutet, der in 7-Stellung durch eine stickstoffhaltige Gruppe, deren N-Atom am aromatischen Kern haftet, substituiert ist.

Seifenfabrik Hochdorf AG., Hochdorf:

272814 (49). Wasch-, Emulgier- und Netzmittel. Umsetzung einer Arylverbindung mit einem mehrwertigen Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure und Sulfonierung der entstandenen Aralkylverbindung in der Weise, daß ein Gemisch entsteht, das 5 bis 40 % nicht-sulfonierte Aralkylverbindung enthält.

273375 (49). Oberflächenaktives Mittel. Umsetzung von Glycerin, Kokosöl und Talg in Gegenwart rauchender Schwefelsäure und Überführung des Produktes in das Natriumsalz.

Durand & Huguenin AG., Basel:

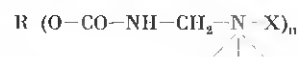
273928 (48). Farbstoffpräparat zum Färben und Drucken von Textilien, enthaltend den Tetraschwefelsäureester des Tetrahydro-1,2,2',1'-dianthracinonazins und ein Salz einer Oxynaphthalinsulfonsäure bzw. -carbonsäure als Puffersubstanz.

American Cyanamid Company, New York:

272413 (P 44). Beize für stickstoffhaltige Fasern, enthaltend ein Erdalkalimetallsalz, ein kationaktives Mittel und eine Chromverbindung.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

273061 (P 47). Druckpaste in Form einer pigmentierten Emulsion, enthaltend ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



worin R einen aliphatischen Rest, X das Anion einer Säure und n eine ganze, 1 übersteigende Zahl darstellt.

A. HALPER

Korrigenda

Im Autoreferat von A. FÜRST und R. SCORONI: «Die Konfiguration der 4-Oxy-cholestan» (Chimia 5, 108, 1951) sind durch einen Irrtum die Bezeichnungen für die beiden 4-Oxy-cholestan verwechselt worden. Die Angaben sind folgendermaßen zu berichtigen: Das 4-Keto-cholestan liefert bei der katalytischen Hydrierung (Pt-Eisessig) 4β-Oxy-cholestan; durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht aus dem gleichen Keton des 4α-Oxy-cholestan.

A. FÜRST

In der Patentrubrik (Chimia 5, 168, 1951) heißt es unter HP 273398: «... Einwirkung eines Alkalihypochlorits...» Es soll statt dessen heißen: «... Einwirkung eines Alkylhypochlorits...»

W. HEMMELER

Nichtrostende Stähle

Von Dr. Ing. LUIGI PIATTI

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Nichtrostender Stahl wird mit Erfolg für viele Zwecke verwendet. Man gebraucht ihn im Maschinen-, Motoren- und Eisenbahnbau, in Bauwesen, Architektur und Innenarchitektur, in Chirurgie, Krankenpflege und Zahnheilkunde, im Haushalt und in Großküchen, in der Textilindustrie und der Färberei, in der Industrie der Nahrungs- und Genußmittel, um nur einige Anwendungsgebiete herauszugreifen.

Eine Reihe von Eigenschaften hat ihm diese Bevorzugung bei der Auswahl von Werkstoffen eingetragen, wie die Fähigkeit, nicht zu rosten, seine allgemeine Korrosionsbeständigkeit und der damit verbundene Vorteil, mit ihm in Berührung kommende Medien nicht zu verunreinigen, seine guten Festigkeitswerte, seine Hitzebeständigkeit, sein gutes Aussehen und die Möglichkeit, seine Oberfläche leicht zu reinigen.

Was uns jedoch hier vorwiegend interessiert, ist die Verwendung dieses Materials in der *chemischen Industrie* und in derjenigen der angewandten Chemie.

Wir sprechen dabei ausdrücklich von *nichtrostendem* Stahl und nicht von rostfreiem, wie man ihn manchmal nennt. Einen gewöhnlichen, rostenden Stahl kann man wohl durch Abbürsten «rostfrei» machen; er ist dann aber noch lange nicht «nichtrostend».¹

Wir müssen uns ferner darüber klar sein, daß die Bezeichnung «nichtrostender Stahl» ein weitumfassender Sammelbegriff ist und daß es sich daher um nichtrostende *Stähle* handelt. Ebenso, daß damit sowohl einfache nichtrostende als auch nichtrostende und allgemein *korrosionsbeständige* Stähle gemeint sein können.

Unter einer Korrosion verstehen wir dabei «den unbeabsichtigten, von der Oberfläche ausgehenden, chemischen oder elektrochemischen Angriff eines Stoffes auf einen metallischen Körper».

Das Rosten ist demnach auch eine Korrosion. Man gebraucht daher vielfach für die höherwertigen Stähle die Bezeichnung «säurebeständige Stähle».

Gewöhnliche Kohlenstoffstähle oder auch niedriglegierte Stähle zeigen, feuchter Luft ausgesetzt, die Erscheinung des Rostens. Schon bei Temperaturen von einigen hundert Graden verzundern sie in Gegenwart von Sauerstoff.

Bereits 1903 versuchte daher F. M. BECKETT zunderbeständige Legierungen als niedriggekohltes Ferrochrom

¹ Vgl. dazu die Bemerkungen von E. AMÉEN, Uddeholms Techn. Mitt. 1936, Nr. 1.

aus Erzen darzustellen². Im Oktober 1912 fand dann HARRY BREARLEY auf der Suche nach geeigneten Stählen für Gewehrläufe, daß Stahl, der weniger als 0,70 % Kohlenstoff, aber mehr als 12 % Chrom enthält, *nichtrostend* ist. In seinem Patent beanspruchte BREARLEY den Zusatz von 9 bis 16 % Chrom, um Stähle nichtrostend zu machen. In Sheffield wurden auf diese Weise im Jahre 1914 etwa 50 Tonnen solchen Stahles im Elektroofen hergestellt.

Der Grenzwert des Chromgehaltes wird jedoch im allgemeinen zwischen 12,5 und 13 % angenommen². Eisen zeigt dann die Erscheinung der *Passivität*.

Ursachen der Beständigkeit der Stähle

Es ist schon lange bekannt, Eisen dadurch unempfindlich gegenüber der Einwirkung von Säuren zu machen, daß man es in konzentrierte Salpetersäure taucht. Dabei geht das Eisen aus dem aktiven in den passiven Zustand über. Das unedlere Chrom kann noch leichter als Eisen passiviert werden. Setzt man also Chrom dem Eisen zu, so erhält man leicht passivierbare Legierungen, eben die nichtrostenden Stähle³.

Nach NERNST besitzen alle Metalle in Berührung mit einem Elektrolyten einen gewissen Lösungsdruck, unter dessen Wirkung die Metalle positive Ionen in die Flüssigkeit senden. Diesem Lösungsdruck wirkt der osmotische Druck der bereits in der Lösung vorhandenen Ionen des Metalles entgegen. Durch die Wechselwirkung der beiden Drücke bildet sich an der Berührungsstelle zwischen Metall und Flüssigkeit ein elektrisches Potential aus. Werden nun die Potentiale der verschiedenen Metalle in ihrer n/10-Lösung gemessen und wird der für Wasserstoff gefundene Wert willkürlich gleich Null gesetzt, so erhält man die Reihe der sogenannten Normalpotentiale, die gewöhnlich die *elektrochemische Spannungsreihe* genannt wird. Taucht man nun zwei Metalle verschiedenen Potentials in einen Elektrolyten und verbindet man diese beiden Metalle leitend miteinander, so bildet sich eine elektrochemische Kette oder ein galvanisches Element, bei welchem das elektronegativere Metall die Anode bildet und das elektropositivere die Kathode.

Durch die Passivierung nun erhalten die Metalle ein

² E. E. THUM, *The Book of Stainless Steels*, 2. Auflage, S. 25, Cleveland 1935.

³ Vgl. P. SCHAFMEISTER, Techn. Mitt. Krupp 2, 20 (1934); ebenso auch U.S. Pat. 1197256.

solches Potential, das vielfach wesentlich höher liegt, als man es nach ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe erwarten würde.

Über das Wesen der Passivität hatte wohl anfangs die Ansicht der Ausbildung einer schützenden Oxydhaut mit einem höheren Potential als das Metall die meisten Anhänger. Nunmehr wird auch die Auffassung vertreten, daß z. B. Eisen dadurch von dem aktiven in den passiven Zustand übergehen kann, daß eine adsorptive Absättigung der freien Valenzen der Oberflächenatome durch Sauerstoff erfolgt; oder aber auch, daß unter dem Einfluß des Passivierungsmittels eine Elektronenverschiebung zwischen dem Eisenatom und dem Chromatom stattfindet, wodurch die Eisenatome die Elektronenkonfiguration eines Edelmetalles annehmen⁴.

Die Oxydhauttheorie hat seit der Arbeit von HABER und GOLDSCHMIDT⁵ zahlreiche Forscher beschäftigt. Schon vor etwa 24 Jahren gelang es U. R. EVANS⁶, den auf der metallischen Oberfläche des Eisens unsichtbaren Oxydfilm zu isolieren und sichtbar zu machen. Es gelang ihm ferner zu zeigen, daß die von ihm von unlegiertem Eisen isolierten Oxydfilme noch die Struktur der Metalloberfläche aufweisen⁷.

Eine solche Oxydhaut soll sich demnach auf der Oberfläche eines leicht passivierbaren Metalles oder einer solchen Legierung durch geeignete Behandlung mit einem passivierenden Medium, wie Salpetersäure, bilden. Dieser Film muß dicht und daher auch nicht zu dick sein, weil er sonst leicht zum Einreißen neigt. Eine möglichst glatte Oberfläche des Metalles vor dem Passivieren ist deshalb erforderlich, weil – wie schon U. R. EVANS zeigte⁸ – beispielsweise stärkere Schleifstriche die Festigkeit der passiven Schicht vermindern. Gutes Polieren der Metalloberfläche vor der Behandlung ist daher erforderlich. Die Passivität einer Oberfläche kann jedoch schon durch leichtes Sandstrahlen vernichtet werden⁹.

Alle Medien, die die Ausbildung einer solchen passiven Schicht fördern oder sie zumindestens nicht stören, sind deshalb für derartige Stähle nicht schädlich, wie oxydierende Stoffe. Reduzierende Medien dagegen zerstören den Schutzfilm und greifen daher das Metall an. Das *Oxydationspotential* einer Flüssigkeit kann aber auch zu hoch für die Passivität sein. Ist nämlich das Sauerstoffangebot an die Oberfläche zu groß, so wird die passive Schicht, die stets etwas porös ist, durchschlagen, und der Wert, bei dem dies erfolgt, ist das *Durchschlagspotential*. Bei manchen, an sich gut beständigen Stählen treten Korrosionen durch Lösungen von Chloriden deswegen ein, weil wegen der Anwesenheit der leicht beweglichen Chlorionen das Durchschlagspotential so tief zu unedlen Werten verschoben ist, daß das von dem

Luftgehalt der Lösungen herrührende Oxydationspotential unterschritten wird. Es kommt dann zu dem bekannten *Chlorid-Lochfraß*.

Diese Erscheinungen treten insbesondere auch bei den austenitischen Chrom-Nickel- bzw. Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen auf.

Auf der Suche nach einem geeigneten Material für Schutzhülsen von Thermoelementen fand nämlich BENNO STRAUSS in der Versuchsanstalt von Krupp (Essen) im Jahre 1909 gänzlich neue Edelmstähe.

Bei diesen, in Gemeinschaft mit E. MAURER bis 1912 durchgeführten Forschungsarbeiten wurden zwei Gruppen neuer Stähle entwickelt, und zwar eine martensitische Gruppe, als «VM» bezeichnet (0,5 % C, 14 % Cr und 1,8 % Ni), und die austenitischen «VA»-Stähle (0,25 % C, 20 % Cr und 7 % Ni). Im Oktober 1912 wurden entsprechende Patente angemeldet¹⁰ und im Jahre 1914 wurden auf der Baltischen Ausstellung in Malmö (Schweden) aus diesen Stählen hergestellte Stäbe, Bleche und Gegenstände erstmalig gezeigt. Die Weiterentwicklung dieser Werkstoffe ergab zunächst die bekannten 18/8-Chrom-Nickel-Stähle, später Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle¹¹ und schließlich die anderen austenitischen Chrom-Nickel- bzw. Chrom-Nickel-Molybdän- und die Chrom-Nickel-Molybdän-Kupfer-Stähle, mit und ohne Zusatz von Stabilisatoren, wie Niob, Titan und Tantal.

Die Begriffe *martensitisch* bzw. *austenitisch* bedürfen wohl einer kurzen Erläuterung.

Metallurgische Grundlagen

Während die meisten Metalle und Legierungen ihren geordneten und definierten Atomaufbau bis zum Schmelzpunkt beibehalten, hat Eisen (ebenso wie u. a. Phosphor, Schwefel und Zinn) die Eigenschaft, im festen Zustand bei bestimmten Temperaturen die Kristallstruktur zu wechseln. Eisen tritt daher in *allotropen* Modifikationen auf. Der Übergang von einer Zustandsform in eine andere erfolgt bei bestimmten Temperaturen unter Wärmeerscheinungen, die sich beim Abkühlen oder beim Erhitzen durch Abgabe bzw. Binden von Wärme äußern. Die Abkühlungs- und Erhitzungskurve des reinen Eisens zeigt daher verschiedene Haltepunkte. Unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Eisen, also von 1528 °C, unterscheidet man demnach¹²:

α -Eisen unterhalb 768 °C	γ -Eisen von 906 bis 1401 °C
β -Eisen von 768 bis 906 °C	δ -Eisen von 1401 bis 1528 °C

Die Temperaturen, bei denen das Eisen aus einem Zustand in den anderen übergeht, tragen folgende Bezeichnungen:

⁴ Vgl. dazu auch E. HOUDREMONT, *Handbuch der Sonderstahlkunde*, S. 465, Berlin 1943.

⁵ HABER und GOLDSCHMIDT, *Z. Elektrochem.* 12, 64 (1906).

⁶ U. R. EVANS, *J. Chem. Soc.* 1927, 1020.

⁷ P. SCHAFMEISTER, *Techn. Mitt. Krupp* 2, 20 ff. (1934).

⁸ U. R. EVANS, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* 1929, 1.

⁹ L. GUITTON, *Métaux & Corrosion* 22, 47, 81 (1947).

¹⁰ D. P. 304 126, 304 159.

¹¹ H. SCHOTTKY und Mitarbeiter, *Kruppsche Werkstofforschung im Schrifttum*, *Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. I*, 28 (1938).

¹² H. U. RAUHUT, *Werkstoff-Ratgeber*, 4. Auflage, S. 26, Essen 1949; F. ULLMANN, *Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Bd. 4, 2. Auflage, S. 138, Berlin und Wien 1929.

Während des Abkühlens entspricht	Während des Erhitzens entspricht
Ar ₄ der Umwandlung δ → γ bei 1401°C	Ac ₂ der Umwandlung α → β bei 768°C
Ar ₃ der Umwandlung γ → β bei 898°C	Ac ₃ der Umwandlung β → γ bei 906°C
Ar ₂ der Umwandlung β → α bei 768°C	Ac ₄ der Umwandlung γ → δ bei 1401°C

Diese Verhältnisse sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

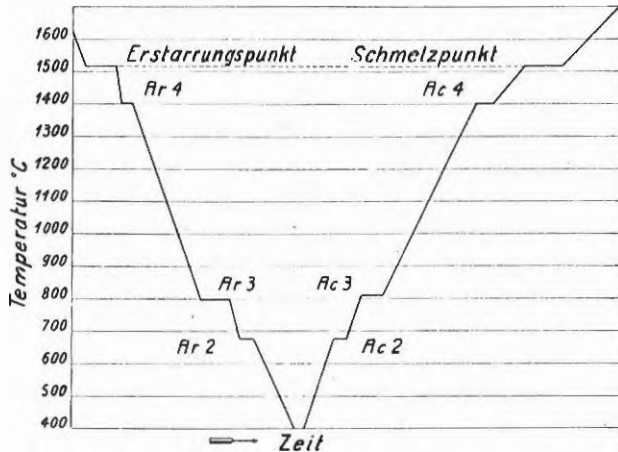


Abb. 1. Abkühlungs- und Erhitzungsverlauf des reinen Eisens

Alpha-Eisen ist die einzige magnetische Form, und sie hat die Kristallstruktur des raumzentrierten Würfelgitters. Es kann einige Hundertstelprozent Kohlenstoff in Form einer festen Lösung aufnehmen und bildet dabei als Gefügebestandteil den sogenannten *Ferrit*. Der Beständigkeitsbereich des Ferrites erstreckt sich von etwa 910°C für reines Eisen mit steigendem Kohlenstoffgehalt bis zu Raumtemperatur und noch tiefer. Ferrit ist daher ein Gefügebestandteil der gewöhnlichen Kohlenstoffstähle.

Gamma-Eisen hat die Struktur eines flächenzentrierten Würfelgitters. Es vermag, in Abhängigkeit von der Temperatur, bis zu 1,7 % Kohlenstoff aufzunehmen, und die so gebildete feste Lösung nennt man als Gefügebestandteil *Austenit*. Dieser Austenit ist jedoch nur bei höherer Temperatur beständig; durch Abkühlen wandelt er sich vollständig um. Erfolgt diese Abkühlung jedoch rasch, beispielsweise durch Eintauchen in Öl oder Wasser, so tritt nur eine teilweise Umwandlung ein, die zu einem Gefüge führt, das man als *Martensit* bezeichnet¹³.

In einem vereinfachten Schaubild (Abb. 2) sind diese Verhältnisse graphisch wiedergegeben¹⁴. Daraus ist der Bereich des austenitischen Gebietes deutlich zu erkennen.

Diese graphische Darstellung gilt jedoch nur für das System Eisen-Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Tem-

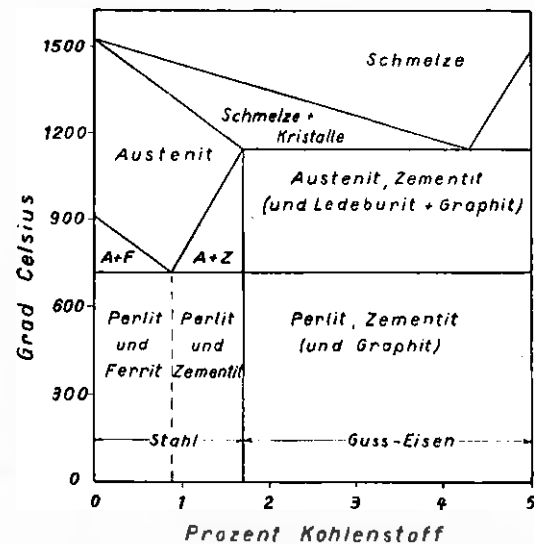


Abb. 2. Vereinfachte Darstellung des Systems Eisen-Kohlenstoff

peratur. Für die nichtrostenden Stähle ist aber die Tatsache wichtig, daß man rasch abgekühlten Austenit auch für Raumtemperatur und noch tiefere Temperaturen dadurch stabilisieren kann, daß man als Legierungselement etwa 8 % Nickel zusetzt. Mit einem solchen Nickelgehalt befinden sich derartige Stähle allerdings an der Grenze des austenitischen Gebietes, und R. H. ABORN und E. C. BAIN¹⁵ wiesen darauf hin, daß beispielsweise eine niedriggekohlte Legierung mit 18 % Chrom bei Raumtemperatur in physiko-chemischem Sinne wahrscheinlich erst dann wirklich stabil ist, wenn sie mindestens 25 % Nickel enthält.

Es ist dann allerdings Austenit nicht mehr einfach eine feste Lösung von Kohlenstoff in Gamma-Eisen, sondern eine wesentlich komplexere, aus den Komponenten der Legierung bestehende feste Lösung.

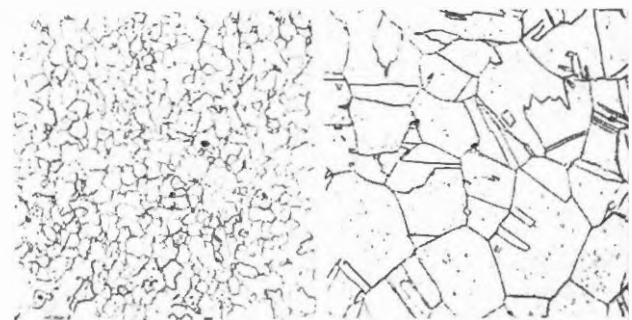


Abb. 3. Gefügebilder von ferritischem (links) und austenitischem (rechts) Stahl

Von den verschiedenen Gefügebestandteilen der Stähle seien nur noch kurz der *Zementit* erwähnt, der eine Verbindung von Eisen und Kohlenstoff, ein Carbid mit 6,68 % C, darstellt, und schließlich noch der *Perlit*, ein Gemisch von Mikrokrystallen aus Ferrit und Zementit.

¹³ J. C. FISHER, J. H. HOLLOWAY und D. TURNBULL, *Kinetics of the Austenite-Martensite Transformation*, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 185, 691 (1949).

¹⁴ M. FONTANA, Ind. Eng. Chem. 43, Heft 2, p. 63 A (1951).

¹⁵ R. H. ABORN und E. C. BAIN, Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18, 837 (1930).

Mit der erstmaligen technischen Darstellung solcher unmagnetischer austenitischer Chrom-Nickel-Stähle hatten B. STRAUSS und E. MAURER der Stahlfabrikation ein Gebiet erschlossen, das insbesondere für die chemische Industrie und die der angewandten Chemie von grundlegender Bedeutung ist. In manchen Fabrikationszweigen verursachten diese Werkstoffe eine wahre Revolution. Zahlreiche Produkte können heute in großem Maßstabe unter Druck und bei hoher Temperatur nur in Reaktionsgefäßen erzeugt werden, die aus korrosionsbeständigen Stählen bestehen.

Im Vergleich zur gesamten Stahlerzeugung beträgt die Produktion solcher nichtrostender Stähle freilich nur etwa 1%¹⁶. Die industrielle Wichtigkeit dieser Werkstoffe läßt sich aber danach keineswegs einschätzen. Wesentlich aufschlußreicher ist vielmehr die Tatsache, daß ihre Produktion allein in den Vereinigten Staaten von Amerika sich im Jahre 1938 auf 179 260 Tonnen belief, im Jahre 1948 aber auf 652 000 Tonnen. Seit 1934 hat sich die Erzeugung derartiger Stähle mehr als verzehnfacht.

Einteilung der nichtrostenden Stähle

Die nichtrostenden Stähle lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen, und zwar in

1. ferritische
2. martensitische und
3. austenitische Stähle.

Je nach dem Gehalt an Chrom, Nickel und Kohlenstoff sowie der Wärmebehandlung sind jedoch Übergänge zwischen diesen Hauptgruppen vorhanden, wie die ferritisch-carbidischen, die halferritischen und die austenitisch-ferritischen Stähle.

In neuerer Zeit wurde insbesondere über die letztgenannte Übergangsguppe vielfach berichtet¹⁷.

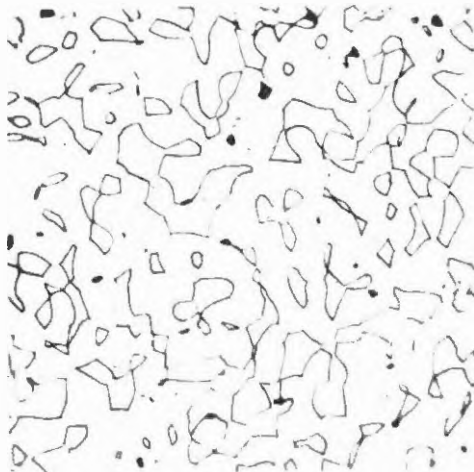


Abb. 4. Austenitisch-ferritisches Gefüge

¹⁶ Symposium, Ind. Eng. Chem. 41, 2139 (1949).

¹⁷ J. HOCHMANN, Rev. Nickel 1950, Heft 7/8, S. 53 (mit Literaturangaben).

Wenn man nämlich beispielsweise in dem bekannten austenitischen 18/8-Chrom-Nickel-Stahl den Chromgehalt über 20% erhöht, den Nickelgehalt jedoch unverändert beläßt, so verändert sich das rein austenitische Gefüge in ein austenitisch-ferritisches (Abb. 4).

Eine Erhöhung des Chromgehaltes bringt also eine Ferritbildung mit sich. Chrom ist daher, ebenso wie etwa Silicium, Wolfram, Molybdän, Vanadium oder Titan, ein Alphabildner oder Ferritbildner. Im Gegensatz dazu stabilisiert eine Erhöhung des Nickelgehaltes den Austenit. Während eine Legierung mit 20% Chrom und 8% Nickel austenitisch-ferritisch ist, wird sie rein austenitisch, sobald man ihren Nickelgehalt über 12% bringt. Nickel ist daher ein Gammabildner.

In Abb. 5 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt, und zwar ersieht man daraus den Einfluß des Chrom- bzw. Nickelgehaltes auf den Gefügestand. Der Gehalt an Kohlenstoff ist dabei allerdings auch von Bedeutung; er wurde aber zur Vereinfachung der Verhältnisse in dem vorliegenden Fall als konstant zu ca. 0,1% angenommen.

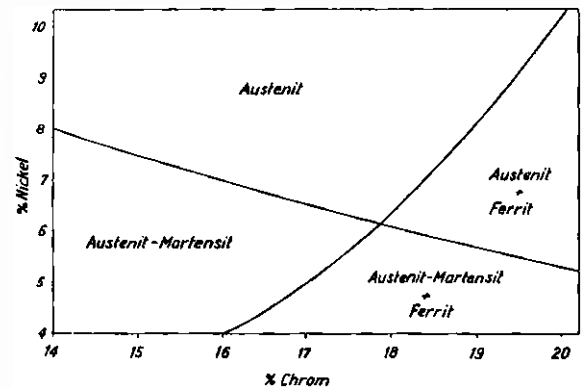


Abb. 5. Gefügebereiche nach MAURER und SCHERER

Stähle mit austenitisch-ferritischem Gefüge werden in solchen Fällen verwendet, bei welchen die Gefahr interkristalliner Korrosionen besteht. Auf diese Erscheinungen kommen wir in Abschnitt «Schweißprobleme» noch zu sprechen.

Ein etwas höherer Ferritgehalt in austenitischen Stählen bringt jedoch die Möglichkeit mit sich, daß ein solcher Stahl, dessen Zusammensetzung einem nichtrostenden Werkstoff entspricht, in Berührung mit oxydierenden Medien zu rosten beginnt. Ein Ferritgehalt von über 20% ist in vielen Fällen in dieser Hinsicht gefährlich.

Wesentlich für die Stabilität der Passivierung ist nämlich die Homogenität des Gefüges. Durch Potentialunterschiede im Material selbst können sich Lokalelemente ausbilden, die die Passivität aufheben.

Die Anwesenheit eines höheren Ferritgehaltes in solchen Stählen läßt sich dadurch feststellen, daß ein derartiger Werkstoff magnetisch ist. Rein austenitische Stähle sind unmagnetisch.

Im Schlibbild läßt sich der Ferritgehalt solcher Stähle deutlich erkennen (vgl. Abb. 4).

Typen nichtrostender Stähle

Eine klare Bezeichnung der verschiedenen Sorten nichtrostender Stähle ist für ihre praktische Verwendung von Wichtigkeit. Jedes Stahlwerk, das solche nichtrostende Stähle produziert, verwendet jedoch eigene Benennungen seiner Produkte, und es ist daher nicht überraschend, daß Hunderte von Markenbezeichnungen bestehen, die hier natürlich nicht aufgeführt werden können. Alle diese Stähle werden aber in Typen eingeteilt, die in verschiedenen Ländern genormt sind. In der Schweiz verwendet man meist die Einteilung des «American Iron and Steel Institute» (AISI), die auch in der Folge benutzt ist.

Die Tabellen 1, 2 und 3 zeigen *im wesentlichen* die verschiedenen Typen der ferritischen, martensitischen und austenitischen nichtrostenden Stähle.

Tab. 1
AISI-Typen ferritischer nichtrostender Stähle

AISI-Type	Charakteristische Legierungselemente %	C-Gehalt %	Abgekürzte Bezeichnung
405	11,5–13,5 Cr; 0,1–0,3 Al	0,08 max.	13-%iger Chromstahl
430	14–18 Cr	0,12 max.	17-%iger Chromstahl
430 F	14–18 Cr; 0,07 min. P, S, Se; 0,6 max. Mo oder Zr	0,12 max.	Automatenstahl
442	18–23 Cr	0,25 max.	21-%iger Chromstahl
446	23–27 Cr; 0,25 max. N	0,35 max.	27-%iger Chromstahl

Tab. 2
AISI-Typen martensitischer nichtrostender Stähle

AISI-Type	Charakteristische Legierungselemente %	C-Gehalt %	Abgekürzte Bezeichnung
403	11,5–13 Cr	0,15 max.	12-%iger Chromstahl, Turbinenqualität
410	11,5–13,5 Cr	0,15 max.	härthbarer Cr-Stahl
414	11,5–13,5 Cr; 1,25–2,5 Ni	0,15 max.	12/2
416	12–14 Cr; 0,07 min. P, S, Se; 0,6 max. Zr, Mo	0,15 max.	Automatenstahl
420	12–14 Cr	0,15 max.	13-%iger Chromstahl
431	15–17 Cr; 1,25–2,5 Ni	0,20 max.	16/2
440 A	16–18 Cr; 0,75 max. Mo	0,6–0,75	härthbarer
440 B	16–18 Cr; 0,75 max. Mo	0,75–0,95	17-%iger
440 C	16–18 Cr; 0,75 max. Mo	0,95–1,2	Chromstahl

Tab. 3
AISI-Typen austenitischer nichtrostender Stähle

AISI-Type	Charakteristische Legierungselemente %	C-Gehalt %	Abgekürzte Bezeichnung
301	16–18 Cr; 6–8 Ni	0,08–0,15	17/7
302	17–19 Cr; 8–10 Ni	0,08–0,15	18/8
302 B	17–19 Cr; 8–10 Ni; 2–3 Si	0,08–0,15	18/8 hochzunderbeständig
303	17–19 Cr; 8–10 Ni; 0,07 min. P, S, Se; 0,6 max. Zr, Mo	0,15 max.	18/8 Automatenstahl
304	18–20 Cr; 8–11 Ni; 2 max. Mn	0,08 max.	18/8 tiefgekühlt
305	17–19 Cr; 10–13 Ni	0,12 max.	18/12
308	19–21 Cr; 10–12 Ni	0,08 max.	20/10
309	22–24 Cr; 12–15 Ni	0,20 max.	25/12
310	24–26 Cr; 19–22 Ni	0,25 max.	25/20
316	16–18 Cr; 10–14 Ni; 1,75–2,75 Mo	0,10 max.	18/12/Molybdän
317	17,5–20 Cr; 10–14 Ni; 3–4 Mo	0,10 max.	19/12/Molybdän
321	17–19 Cr; 8–11 Ni; Ti: 5 × Cmin.	0,12 max.	18/10 Ti-stabilisiert
347	17–19 Cr; 9–12 Ni; Nb: 10 × Cmin.	0,12 max.	18/10 Nb-stabilisiert

Außer den aufgeführten Werkstoffen stehen dem Verbraucher jedoch noch eine Reihe anderer Qualitäten zur Verfügung. Erwähnt sei dazu zunächst ein Stahl, der heute in Deutschland wieder erzeugt wird und der dem früheren Kruppschen V 16 A entspricht. Er enthält maximal 0,07 % Kohlenstoff, 18 % Chrom, 18 % Nickel, 2 % Molybdän, 3 % Kupfer und außerdem einen Stabilisator, wie Tantal oder Niob. (Auf die Bedeutung solcher Stabilisatoren kommen wir noch zu sprechen.) Dieses Material zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegenüber der Einwirkung heißer Schwefelsäure aus. Ein anderer Stahl wieder, mit maximal 0,07 % Kohlenstoff, 18 % Chrom, 13 % Nickel und 4,5 % Molybdän, hat sich insbesondere gegenüber hypochlorit- und chlorit-haltigen Lösungen sehr gut bewährt.

Schweißprobleme

Ein ferritischer Stahl mit 17 % Chrom ist gegen oxydierende Säuren, wie Salpetersäure, unter bestimmten Bedingungen der Konzentration und der Temperatur gut beständig. Wird ein solches Stück jedoch geschweißt und dann ohne weitere Behandlung der Einwirkung solcher Säuren ausgesetzt, so tritt Kornzerfall, die *interkristalline Korrosion*, ein¹⁸. Um eine solche Korrosionserscheinung zu vermeiden, muß der geschweißte 17-%ige Chromstahl während einiger Stunden einer Tem-

¹⁸ Vgl. L. PIATTI, Schweiz. Arch. 17, 88 (1951).

peratur von 600 bis 800°C ausgesetzt werden. Diese Bedingungen sind jedoch bei den einzelnen Stählen verschieden.

Das Schweißen von Stählen bringt naturgemäß ein Erhitzen des Materials auf hohe Temperaturen mit sich. Unmittelbar neben der Schweißbraupe hat das Metall Temperaturen von über 1000°C und in einer Entfernung von etwa 5–20 mm eine solche von 450–900°C. Das Erhitzen ferritischer Stähle auf über 1000°C und austenitischer Stähle auf 450–900°C bewirkt nun eine bedeutungsvolle Gefügeveränderung, die sich an den Korngrenzen auswirkt.

Bei allen Metallen und homogenen Metall-Legierungen stellen die Korngrenzen, korrosionstechnisch betrachtet, schwache Stellen dar, da ja schon durch das Zusammenstoßen von Kristallen verschiedener Richtung dort Spannungen auftreten.

Werden nun die Stähle auf die angegebenen Temperaturen erhitzt, so zerfällt die instabile feste Lösung des Kohlenstoffes unter Bildung von Chromcarbiden, die an die Korngrenzen wandern und sich dort ablageren¹⁹. In Abb. 6 ist diese Erscheinung deutlich zu erkennen.



Abb. 6. Ablagerung von Chromcarbiden an den Korngrenzen

Ist ein derart veränderter Stahl der Einwirkung von Elektrolyten und selbst sonst mild wirkenden korrodierenden Medien ausgesetzt, so bilden sich an den Korngrenzen Lokalelemente aus, die dort in kurzer Zeit schwere Zerstörungen, eben interkristalline Korrosion, hervorrufen können. Nach früheren Angaben soll die Verarmung der Grundmasse an Chrom – durch die Ausscheidung als Chromcarbide – für diese Erscheinung ursächlich sein²⁰.

In welcher Weise ein solcher Angriff auf die Korngrenzen verläuft, ist in Abb. 7 ersichtlich.

¹⁹ Vgl. dazu auch W. EPRFECHE, *Kristallchemie der Metallcarbide und ihre Bedeutung in der Metallkunde*, *Chimia* 5, 49 ff. (1951).

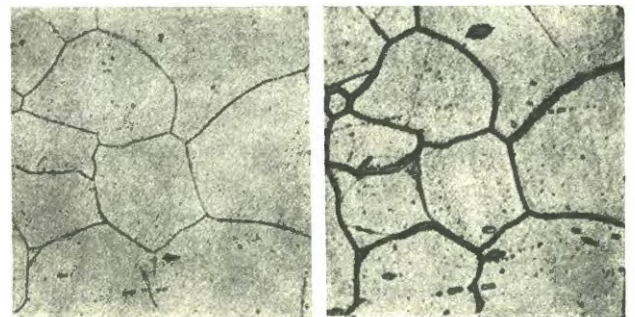
²⁰ B. STRAUSS, H. SCHOTTKY und J. HINNÜBER, *Z. anorg. allg. Chem.* 188, 309 (1930).

Solche Zerstörungen sind aber vermeidbar. Wie schon vorhin erwähnt, besteht eine Möglichkeit dazu darin, das geschweißte Stück einer Warmbehandlung zu unterwerfen. Ein ferritischer 17-%iger Chromstahl z. B. muß während einiger Stunden auf 600–800°C erhitzt werden. Für einen austenitischen 18/8-Chrom-Nickel-Stahl wären solche Temperaturen jedoch verderblich, denn gerade in diesem Bereich geht die Carbidausscheidung vor sich. Dieser Stahl muß vielmehr auf etwa 1050°C erhitzt und dann plötzlich abgekühlt werden.

Durch diese Warmbehandlung erfolgt ein Wiederauflösen der ausgeschiedenen Chromcarbide, da die Löslichkeit von Kohlenstoff in solchen Stählen bei 1000°C etwa fünfmal so groß ist wie bei 600°C. Das Abschrecken wieder hat den Zweck, das gewünschte Gefüge zu erhalten.

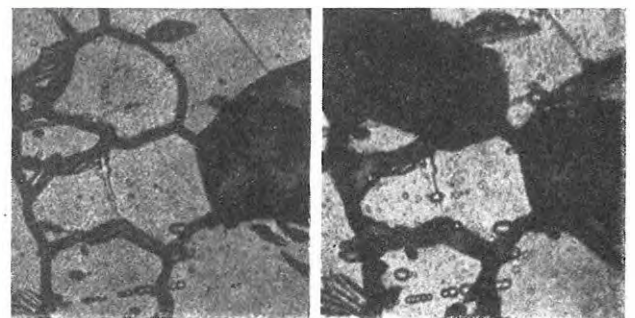
Ein Glühen geschweißter Werkstücke ist jedoch nicht immer möglich, und für größere Objekte steht auch der notwendige Glühofen vielfach nicht zur Verfügung.

Man zieht es nun in einem solchen Fall vor, von dem für einen bestimmten Zweck gewählten nichtrostenden Stahl die *Schweißqualität* zu verwenden. Solche Stähle können nämlich – auch ohne Nachbehandlung – ohne Gefahr des Kornzerfalles geschweißt werden, wenn man ihnen einen *Stabilisator* zusetzt, ein Metall, das zu Kohlenstoff eine größere Affinität besitzt als Chrom. Derartige Stähle sind in den obigen Tabellen aufgeführt. Sie enthalten als Stabilisatoren Titan, Niob oder Tantal. Diese Elemente bilden nämlich Carbide, die insofern stabil sind, als sie sich beim Erhitzen des Materials nicht



10 Stunden

76 Stunden



117 Stunden

156 Stunden

Abb. 7. Fortschreitende Korrosion von 18/8-Cr-Ni-Stahl in kochender 65-%iger Salpetersäure (N. A. NIELSEN)

ausscheiden und den Kohlenstoff verhindern, bei höherer Temperatur in Lösung zu gehen.

Wichtig bei der Verwendung solcher Stabilisatoren ist das Erfüllen der Forderung, daß eine solche Menge an Stabilisator zugesetzt wird, die mit Sicherheit den im Stahl vorhandenen Kohlenstoff bindet. Man verwendet daher von Titan fünfmal so viel, wie Kohlenstoff vorhanden ist, und von Niob zehnmal so viel. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,08 % macht dies 0,4 % Titan bzw. 0,8 % Niob.

Es ist aber auch möglich, zu dem gleich guten Ergebnis wie bei der Verwendung von Stabilisatoren auf etwas billigere Weise zu kommen. Dies geschieht durch möglichst starke *Verminderung des Kohlenstoffgehaltes* des Stahles. Ist nämlich dieser Kohlenstoffgehalt gering, so können sich schädliche Carbide gar nicht erst bilden. Gegenwärtig ist man bei austenitischen Stählen bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,03 % angelangt. Allerdings hat ein durch Carbidbildnerzusatz stabilisierter Stahl gegenüber dem tiefgekohlten den Vorteil der dauernden Verwendbarkeit auch bei höheren, über 300°C liegenden Arbeitstemperaturen. Dagegen läßt sich ein tiefgekohlter Stahl gut auf Hochglanz polieren, was beim stabilisierten Stahl nicht der Fall ist.

Das Erhitzen austenitischer Stähle ist aber nicht nur wegen des Ausscheidens von Carbiden gefährlich. Bei Temperaturen über 500°C erleiden solche Stähle *Gefügeveränderungen*, und zwar durch teilweise Umwandlung in Martensit, oder – bei niedrigem Kohlenstoffgehalt – in Ferrit. Solche Stähle sind dann magnetisch; ihre Beständigkeit gegenüber korrodierenden Medien ist vermindert.

Einfluß von Legierungselementen

Ein Zusatz von einigen Zehntelprozent eines Elementes zu solchen Stählen kann also ihre praktische Verwendbarkeit weitgehend verändern. Ähnlich wie die Verbesserung der Schweißbarkeit dieser Werkstoffe, kann ein Zusatz von Legierungselementen die Beständigkeit gegenüber korrodierenden Medien, die thermische Beanspruchbarkeit und die mechanischen Eigenschaften weitgehend beeinflussen.

So erhöht ein Zusatz von 2 bis 2,5 % Molybdän zu einem austenitischen Chrom-Nickel-Stahl, wie der Übergang von der AISI-Type 302 zu der Type 316, die Säurebeständigkeit des Werkstoffes beträchtlich. Molybdän passiviert nämlich Eisen noch stärker als Chrom. Beim Arbeiten mit Bisulfiten hat sich solches Material besonders bewährt.

Allerdings muß stets darauf geachtet werden, daß der Molybdängehalt eines solchen Stahles nicht zu hoch ist. Wie bereits erwähnt, ist Molybdän ein Ferritbildner. Es besteht aber außerdem noch die Gefahr der Bildung der sogenannten *Sigma-Phase*²¹. Durch die Ausschei-

dung dieser Sigma-Phase, einer Eisen-Chrom-Verbindung, erleidet der Stahl eine erhebliche Einbuße an Zähigkeit. Seine Anfälligkeit gegenüber abtragender Korrosion wird erhöht. Die Empfindlichkeit gegenüber interkristalliner Korrosion wird wohl vermindert, doch ist ein solches Material im ganzen wesentlich weniger beständig.

Ein Zusatz von *Kupfer* als Legierungselement erhöht die Beständigkeit derartiger Stähle in Berührung mit Schwefelsäure. Ein etwas höherer Anteil an *Schwefel* als der normale Gehalt von etwa 0,03 % eines 18/8-Chrom-Nickel-Stahles erleichtert seine Verarbeitbarkeit auf der Drehbank. Seine Säurebeständigkeit wird dadurch allerdings vermindert. *Silicium* erhöht die Zunderbeständigkeit.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß es durch Ausnutzung der Legierungsfähigkeit des *Stickstoffes* und seiner Wirksamkeit als Austenitbildner bei hochchromhaltigen Legierungen möglich ist, unter einem Mindestaufwand an Nickel und bei Kohlenstoffgehalten unter 0,10 %, praktisch rein austenitische Stähle herzustellen²². So haben sich Stähle mit 23 % Chrom, 3–5 % Nickel und 0,25–0,30 % Stickstoff – wie die Typen 23/3/29 und 23/5/23 – gut bewährt. Die Bedeutung solcher Stickstoff-Stähle liegt hauptsächlich in der Ersparnis eines verhältnismäßig großen Anteiles an Nickel, eine Tatsache, die insbesondere zu Zeiten hohen Nickelverbrauches wichtig sein kann. Allerdings steht der Nickelersparnis ein erhöhter Aufwand an Chrom gegenüber.

Richtige Verwendung nichtrostender Stähle

Es wurde schon früher darauf hingewiesen²³, daß man nichtrostende Stähle manchmal als eine Art Wundermaterial betrachtet, das gegen jede Art chemischen Angriffes beständig sei. Die dadurch bedingten Überbeanspruchungen der Werkstoffe brachten dann Mißerfolge mit sich, die gelegentlich zu einem *völlig ungerichtfertigen Pessimismus* führten.

Nichtrostende Stähle haben sich seit Jahrzehnten in einer Unzahl von Fällen ausgezeichnet bewährt. Das Wesentliche für ihre erfolgreiche praktische Verwendung ist jedoch stets *die richtige Auswahl des für den betreffenden Fall bestgeeigneten Werkstoffes*.

Abb. 8 zeigt als Lochkorrosion die Folgen der industriellen Verwendung eines einfachen nichtrostenden Stahles mit 17 % Chrom, anstelle einer dafür erforderlichen säurebeständigen Qualität. Diese, an sich vermeidbare Zerstörung des Werkstoffes wurde durch Unkenntnis der Typen verursacht.

Wie ja schon aus den Tabellen 1, 2 und 3 hervorgeht, weisen diese Stähle sehr verschiedene Zusammensetzung auf. Das Verhalten der einzelnen Typen bei gegebener

²¹ E. C. BAIN und GRIFFITHS, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. 75, 166 (1927); W. FELIX und E. EISERMANN, Schweiz. Arch. 15, 84 (1949); Techn. Rdsch. Sulzer 1949, Nr. 2, 1.

²² W. TOFAUTE und H. SCHOTTKY, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 3, 103 (1940); H. SCHOTTKY, Z. Metallkde. 39, 120 (1948).

²³ Siehe Note 18.

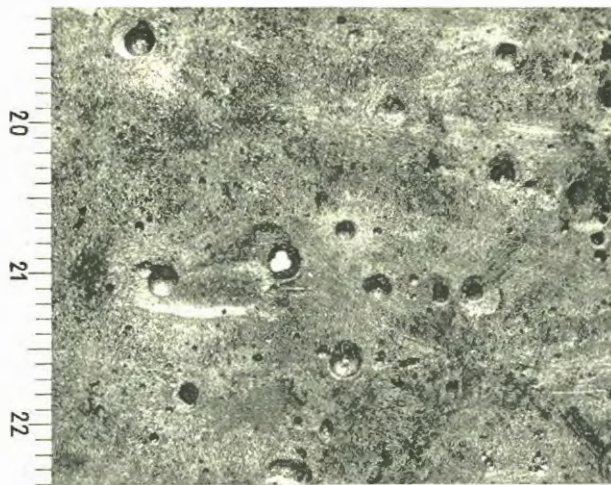


Abb. 8. Korrosion, verursacht durch unrichtige Wahl des Werkstoffes

mechanischer, thermischer und chemischer Beanspruchung ist deshalb sehr unterschiedlich.

So zeigt beispielsweise ein 13-%iger Chromstahl mit 0,10 % Kohlenstoff in hochglanzpolierter Form eine vollständige Rostbeständigkeit. Er kann als martensitischer Stahl vergütet werden²⁴ und leistet in diesem Zustand u. a. für Ventilspindeln gute Dienste. Leichten Säureangriffen dagegen widersteht erst ein ferritischer Stahl mit 17 % Chrom. Bei stärker angreifenden Medien müssen dann jedoch die säurebeständigen Qualitäten herangezogen werden, wie die Stähle 18/8, 18/8/Mo, 18/10 usw.

Vielfach kann die erfolgreiche Verwendung einer bestimmten Stahltype mit Sicherheit vorausgesagt werden. In anderen Fällen dagegen muß auf die Besonderheiten der Arbeitsbedingungen Rücksicht genommen werden. Das einfache Nachschlagen in «Beständigkeitslisten» kann dann ein falsches Bild geben. Es darf nämlich nicht übersehen werden, daß vielfach das mit sol-

²⁴ Das Vergüten ist ein Härten mit nachfolgendem Anlassen, meist auf höhere Temperaturen, zur Erzielung hoher Zähigkeit bei einer bestimmten Zugfestigkeit.

chen Stählen in Berührung kommende Gut nicht aus chemisch reinen Verbindungen besteht. Selbst geringe Verunreinigungen in gelöster oder auch suspendierter Form können schon die Einwirkung des Mediums auf den Werkstoff erheblich verändern. Diese Veränderung kann dabei sowohl im Sinne einer Verhinderung von Korrosionen, leider aber auch so erfolgen, daß der Angriff auf den Stahl sich wesentlich verstärkt.

Es ist daher stets zu empfehlen, für Beständigkeitsversuche das tatsächlich aus dem Betrieb stammende Gut zu benutzen und dabei *mindestens* die Bedingungen einzuhalten, denen das Material praktisch ausgesetzt werden soll. Wesentlich zweckmäßiger ist es sogar, solche Versuche unter *verschärften* Bedingungen durchzuführen. Trotzdem gelangen manchmal im Betrieb Verunreinigungen in das Gut – beim Umpumpen, Manipulieren, Lagern –, die bei den Versuchen unberücksichtigt bleiben und die aber das Verhalten der Werkstoffe erheblich beeinflussen können.

Auch darf nicht übersehen werden, daß Stähle keine chemisch definierten Körper sind, sondern industrielle Produkte. Solche Werkstoffe verhalten sich daher auch unter gleichen äußeren Bedingungen nicht völlig gleich. Welche Bedeutung der Beschaffenheit der Oberfläche nichtrostender Stähle ihrem Korrosionsverhalten in wenig oxydierenden Medien zukommt, wurde kürzlich gezeigt²⁵.

Zusammenfassung

Nichtrostende Stähle haben sich seit langem, insbesondere in der chemischen Industrie, gut bewährt.

Eine Vielzahl von Typen solcher Stähle steht zur Verfügung.

Die richtige Auswahl des für einen bestimmten Fall bestgeeigneten Stahles ist für seine praktische Beständigkeit ausschlaggebend.

²⁵ J. M. DEFRANOUX, Rev. Nickel, Jauv./Fév./Mars 1951, p. 4.

Hochvakuumphotozellen und Sekundärelektronenvervielfacher

Von N. SCHAETTI und W. BAUMGARTNER
Institut für technische Physik an der ETH, Zürich

Im folgenden soll in einem kurzen Überblick eine Charakteristik der heute verwendeten Hochvakuumphotozellen gegeben werden, in welchen der äußere lichtelektrische Effekt ausgenutzt wird. Anschließend wird die Verstärkung der Photoströme mit Hilfe der Sekundärelektronenvervielfacher besprochen und abschließend ein kurzer Hinweis auf Anwendungen auf dem Gebiete der chemischen Untersuchungstechnik gegeben.

Die Photokathoden der für sichtbares Licht hochempfindlichen Photozellen bestehen aus einer Kombi-

nation der Alkalimetalle mit den Elementen der 5. und 6. Vertikalreihe des periodischen Systems. Unter den Alkalimetallen nimmt das Cs als Metall mit der kleinsten Ionisierungsenergie die hervorragendste Stellung ein. Der wichtigste Vertreter der ersten Kombination ist Cs-Sb, derjenige der zweiten Gruppe Cs-O.

Die Kombinationen mit der 5. Reihe bilden die sogenannten Legierungskathoden, diejenigen mit der 6. Vertikalreihe die Schichtkathoden.

Die Überprüfung der Wellenlängenabhängigkeit der

Photoelektronenausbeute und der Lichtabsorption in der Kathodenschicht zeigt, daß beide Gruppen sich maßgebend voneinander unterscheiden:

1. Der Photoeffekt läuft im wesentlichen parallel der Absorptionskurve der Schicht. Da letztere immer sehr dünn ist (ca. 100 m μ), so handelt es sich um eine Absorption durch das Grundgitter mit einem Absorptionskoeffizienten von ca. 10⁶ cm⁻¹.

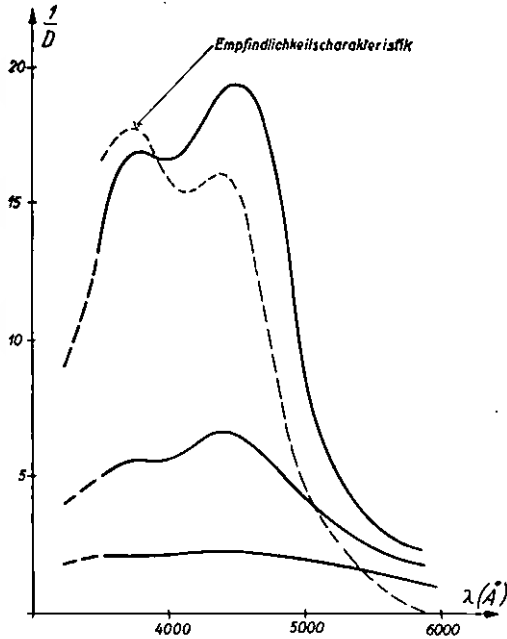


Abb. 1. Absorption der Li-Sb-Schicht

Dieser Fall tritt bei den Legierungskathoden auf. Abb.1 zeigt das Verhalten von Li-Sb nach unseren Messungen¹. Absorption und lichtelektrische Ausbeute laufen parallel. Dieselben Verhältnisse liegen bei Cs-Sb vor, wie dies aus Messungen von BURTON hervorgeht².

2. Dem Photoeffekt entspricht keine in den verwendeten dünnen Schichten feststellbare Absorption. Diesen Fall finden wir bei den Schichtkathoden für das langwellige Maximum vor. Abb.2 zeigt diesen Sachverhalt

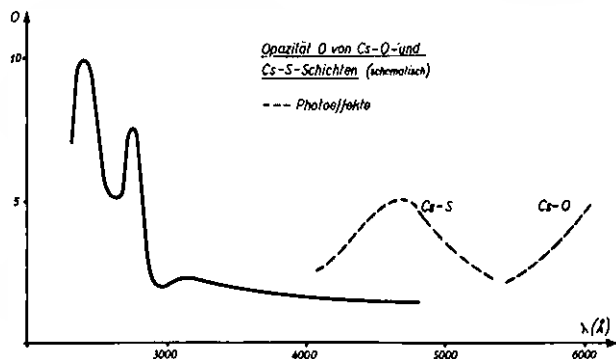


Abb. 2. Absorption von Cs-O- und Cs-S-Schichten

¹ N.SCHAETTI und W.BAUMGARTNER, *La Cathode photoélectrique Lithium-Antimoine*, Le Vide 1951, im Erscheinen.

² ZWORYKIN-RAMBERG, *Photoelectricity*, S. 58, New York 1949.

schematisch³. Diese Figur zeigt deutlich, daß die Photoemission von Cs-O- und Cs-S-Kathoden im sichtbaren Wellenlängengebiet nicht parallel der Grundgitterabsorption geht. Zum gleichen Resultat ist ebenfalls ASAO⁴ gelangt.

Mit Hilfe des BLOCHSchen Bändermodells der Festkörper läßt sich versuchsweise folgende Deutung dieser Tatbestände geben:

Im Fall 1 erfolgt die Ablösung der Photoelektronen aus dem obersten besetzten Band des Grundgitters. Im Fall 2 sind atomar oder kolloid dispers verteilte Emissionszentren vorhanden. Ihre Konzentration läßt die Absorption erst in dicken Schichten wirksam in Erscheinung treten.

Dieses verschiedene Verhalten äußert sich in der Quantenausbeute der Photokathoden. Beim Hauptvertreter der Legierungskathoden beträgt diese 10 bis 30 %*, während sie für denjenigen der Schichtkathoden, Cs-O, kleiner als 1 % ist.

Die Deutung für den Fall 1 läßt bei den Legierungskathoden ein halbleiterartiges Verhalten der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vermuten. Zu diesem Schluß gelangen ebenfalls ZWORYKIN und BURTON² wie auch SOMMER⁵.

In Abb.3 wird das Verhalten der Cs-Sb- und Li-Sb-Schichten gezeigt¹.

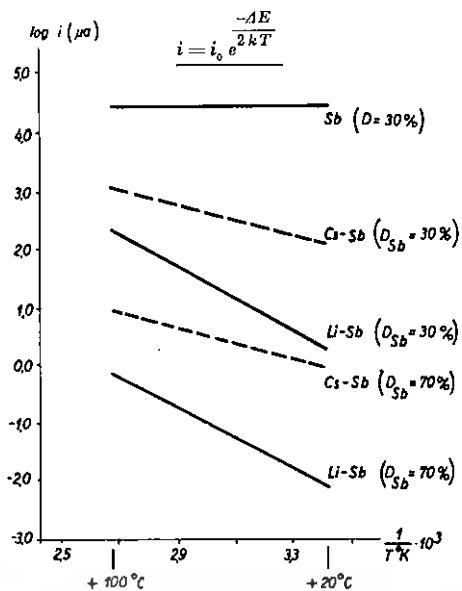


Abb. 3. Leitfähigkeit von Cs-Sb- und Li-Sb-Schichten in Funktion der Temperatur

Es sind die Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Temperaturintervall +20 bis +100°C aufgetragen. Während eine relativ dicke Sb-

* Bezogen auf auffallendes Licht.

³ W. BAUMGARTNER und N. SCHAETTI, *Photoeffekt bei Cs-O-, Cs-S-, Cs-Se- und Cs-Te-Photokathoden*, Helv. Physica Acta 23, 524 (1950).

⁴ ASAO, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* 22, 448 (1940).

⁵ SOMMER, *Proc. Phys. Soc. (London)* 55, 145 (1943).

Schicht keine Temperaturabhängigkeit aufweist und metallische Leitfähigkeit zeigt, weisen die formierten Cs-Sb- und Li-Sb-Schichten ein halbleiterartiges Verhalten auf*. Die Kurven sind Geraden, aus deren Neigung die Aktivierungsenergie ΔE bestimmt wurde. Sie ergibt sich zu 1,07 Volt für Li-Sb und 0,53 Volt für Cs-Sb.

Nach diesen grundsätzlichen Betrachtungen sollen die einzelnen Kathoden, ihre Herstellung und ihre Charakteristiken behandelt werden.

Legierungskathoden: Sie sind durch GÖRLICH⁶ in Dresden entwickelt worden. Die wichtigsten Vertreter sind: Cs-Sb, Cs-Sb=Ag, Cs-Bi und Li-Sb.

Caesium-Antimon-Kathode: Sie ist die empfindlichste der heute bekannten Kathoden. Sie besitzt ihre höchste Ausbeute im blauen Spektralbereich und ist nur wenig rot-empfindlich. Abb. 4 gibt die spektrale Empfindlichkeitscharakteristik wieder. Das Formierungsverfahren

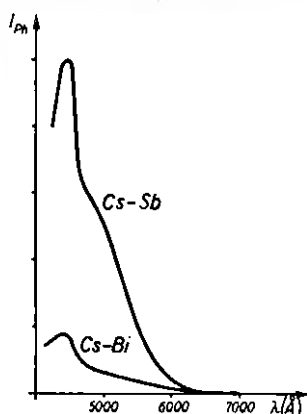


Abb. 4. Spektrale Empfindlichkeitscharakteristik der Cs-Sb- und Cs-Bi-Kathoden

ist relativ einfach: Aus einer Verdampfungsquelle wird ein dünner Belag von Antimon auf die Glaswand der Zelle aufgedampft. Aus einem seitlichen Ansatz wird sodann mit einem Bunsenbrenner Caesium in die Zelle eingetrieben und mit dem Antimonspiegel legiert. Es entsteht ein in Durchsicht roter Belag. Aus der Färbung der Schicht kann schon auf den Grad der Formierung geschlossen werden. Die Bildung der Verbindung Cs-Sb wird durch Aufheizen der Zelle auf 150–200°C intensiviert.

Nach diesem Formierungsverfahren werden Photokathoden von 40–100 $\mu\text{A}/\text{Lumen}$ Empfindlichkeit erhalten. (Gemessen mit W-Lampe von $T=2360^\circ\text{K}$.)

Caesium-Antimon-Silber-Kathode: Der Oberflächenwiderstand der Cs-Sb-Schicht ist sehr groß. Für viele Anwendungen ist dies sehr störend, denn bei intensiver Belichtung der Kathode entsteht in ihr ein Potentialgefälle, das z. B. in Sekundärelektronenvervielfachern ein Absaugen der ausgelösten Photoelektronen verun-

möglicht. Man ist also in vielen Fällen gezwungen, diese Kathoden auf einer leitenden Unterlage herzustellen oder, bei Durchsichtskathoden, diese von einem gut leitenden Belag zu umgeben. Dies läßt sich vermeiden, wenn man an Stelle des reinen Sb eine Legierung von Ag und Sb verwendet. Diese kann z. B. 50% Sb und 50% Ag enthalten. Der Zellenwiderstand einer solchen Zelle ist bedeutend kleiner, ohne daß die Empfindlichkeitscharakteristik und die Ausbeute wesentlich verändert werden.

Mehrschichtkathoden: Untersuchungen an Legierungskathoden, insbesondere an Cs-Sb-Zellen, haben ergeben, daß undurchsichtige Kathoden dieser Art stets weniger empfindlich sind als durchsichtige (10–20 $\mu\text{A}/\text{Lumen}$). Diese Erscheinung ist bereits von GÖRLICH⁶ mitgeteilt worden.

Dicke Legierungskathoden, die aber schichtweise aufgebaut werden, von uns Mehrschichtkathoden genannt, zeigen ein anderes Verhalten, indem sie empfindlicher sind als die normalen Legierungskathoden.

Das Herstellungsverfahren ist das folgende: Es wird eine dünne Cs-Sb-Zelle hergestellt und durch thermische Behandlung auf die maximale Ausbeute gebracht. Auf diese Zelle wird wiederum eine dünne Schicht Antimon aufgedampft, mit Cs-Dampf behandelt und der Wärmebehandlung unterzogen. Dieses Verfahren wird 3–4mal wiederholt. Und auf diese Weise gewinnt man eine undurchsichtige Kathode, deren Ausbeute in der Regel bedeutend höher ist als diejenige einer einfachen Durchsichtskathode. Die nach diesem Verfahren von uns erzielte höchste Ausbeute betrug 180 $\mu\text{A}/\text{Lumen}$.

Caesium-Wismut-Kathode: Wird das Antimon durch Wismut ersetzt, so erhält man eine Kathode mit etwas verschiedener spektraler Ausbeute. Sie ist insbesondere mehr rot-empfindlich. Die normalen Ausbeuten sind dabei kleiner als bei Sb: sie betragen 5–10 $\mu\text{A}/\text{Lumen}$. Diese Kathoden können jedoch mit Sauerstoff sensibilisiert werden, was eine Erhöhung der Ausbeute, verbunden mit einer Verschiebung der langwelligen Grenze nach längeren Wellenlängen, bewirkt. Diese Sensibilisierung besteht in einer Glimmentladung in reiner Sauerstoffatmosphäre von einigen Zehntelmillimetern Druck nach dem Aufdampfen der Bi-Schicht. Auf diese Weise erhält man Zellen von 15–25 $\mu\text{A}/\text{Lumen}$ Empfindlichkeit.

Ersetzt man in der Cs-Sb-Kathode das Caesium der Reihe nach durch Rb, K, Na, so nimmt die Ausbeute von Kathode zu Kathode ab. Geht man von Na zu Li, so steigt sie wieder an und die Kathode Li-Sb besitzt dieselbe Empfindlichkeit wie die Rb-Sb-Kathode.

Bedeutungsvoll bei der Li-Sb-Kathode ist ihr kleiner thermischer Emissionsstrom. Wir haben in der letzten Zeit diese Kathode näher untersucht^{1,7}. Dabei war zuerst die Herstellung des reinen Li zu studieren. Durch Destillation des Li im Hochvakuum und Einfüllen in

* Weitere Untersuchungen bei tiefen Temperaturen sind im Gange.

⁶ P. GÖRLICH, Z. Physik 101, 335 (1936).

⁷ N. SCHAETTI und W. BAUMGARTNER, Antimon-Lithium-Photokathode, Z. angew. Math. Physik 1, 268 (1950).

Ampullen ist dieses Problem gelöst worden. Es ist sodann gelungen, gut empfindliche Zellen herzustellen. Abb. 5 zeigt die spektrale Empfindlichkeitscharakteristik einer Li-Sb-Zelle von 6 $\mu\text{A}/\text{Lumen}$ Empfindlichkeit und im Vergleich dazu die Kurve einer 30 $\mu\text{A}/\text{Lumen}$ Cs-Sb-Zelle.

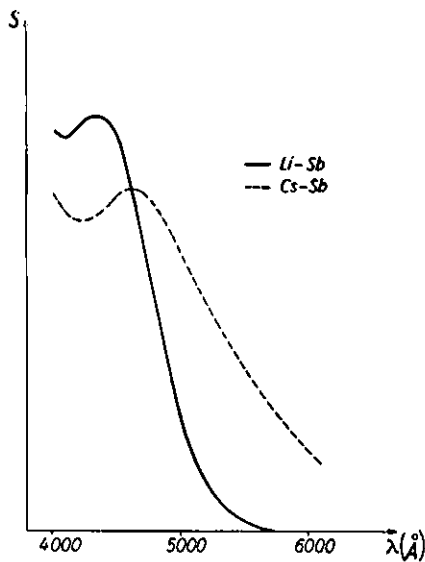


Abb. 5. Spektrale Empfindlichkeitscharakteristik der Li-Sb-Kathode

In Tab. 1 sind schlußendlich die charakteristischen Daten der wichtigsten Legierungskathoden zusammengestellt.

Tab. 1

Schicht	Lage des Empfindlichkeits-Maximums Å	Lage der langwelligen Grenze Å	Mittlere Empfindlichkeit $\mu\text{A}/\text{Lumen}$ W-Lampe T — 2360°K	Maximale Empfindlichkeit $\mu\text{A}/\text{Lumen}$
Cs-Sb	4500	7000	40-100	120
Cs-Sb Mehrschicht	4500	7000	50-120	180
Cs-Sb=Ag			60	
Rb-Sb	4400		20	25
Rb-Sb Mehrschicht	4400		30-40	50
K-Sb	4000	6200	4-10	10
Li-Sb	4200-4300	5700	5-30	40
Cs-Bi	4300	7500	5-10	
Cs-Bi mit O ₂ sensibilisiert	4600	8000	10-25	30

Schichtkathoden: Ihr Hauptvertreter ist die rot- und infrarot-empfindliche Caesiumoxydzelle. Diese Kathode wird normalerweise auf einer Silberunterlage hergestellt. Sie kann dabei als Aufsichts- oder Durchsichtskathode hergestellt werden. Das Formierungsverfahren ist in beiden Fällen etwas voneinander verschieden.

Ein Verfahren für die Herstellung einer infrarot-empfindlichen Durchsichtskathode ist das folgende:

1. Aufdampfen von Silber auf die Zellenwand bis zu einer Lichtdurchlässigkeit von 35 %.
2. Oxydation der Silberschicht durch Glimmentladung in reinem Sauerstoff bis zu einer Lichtdurchlässigkeit von 75 %.
3. Nachsilbern bis zu einer Durchlässigkeit von 50 %.
4. Einführen von Cs in die Zelle und Formieren bei +70°C bis zur Erreichung der maximalen Ausbeute.
5. Einführen eines großen Cs-Überschusses in die Zelle.
6. Oxydation der Cs-Schicht bei gleichzeitiger Kühlung der Schicht durch Einlaß von Sauerstoffspuren unter Kontrolle der Ausbeute für weißes, rotes und infrarotes Licht. Langsame Steigerung der Temperatur auf +100°C.
7. Nach Erreichen der maximalen Ausbeute Erhöhung der Temperatur auf +150°C.
8. Nach Erreichen der maximalen Ausbeute für infrarotes Licht, Aufdampfen von Silber unter Kontrolle der Infrarotempfindlichkeit bei einer Temperatur von 100°C.
9. Eventuell nochmaliges kurzes Aufheizen auf +150°C.

Das Herstellungsverfahren ist somit bedeutend komplizierter als im Falle der Legierungskathoden. Abb. 6 zeigt die spektrale Empfindlichkeitscharakteristik einer nach dem besprochenen Verfahren hergestellten Caesiumoxydkathode.

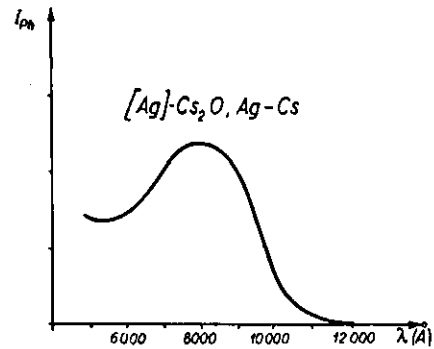


Abb. 6. Spektrale Empfindlichkeitscharakteristik der [Ag]-Cs₂O-Cs-Kathode

Verschiedene Anwendungen dieser Kathoden ließen es als wünschenswert erscheinen, noch weiter in das Infrarotgebiet vorzustoßen. Es wurde daher untersucht, ob durch Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel, Selen oder Tellur eine solche Verschiebung der langwelligen Grenze und des Empfindlichkeitsmaximums zu erreichen wäre. Es zeigte sich aber, daß das Gegenteil der Fall war und daß ein Ersatz des O durch eines dieser anderen Elemente sowohl Maximum als auch langwellige Grenze gegen kürzere Wellenlängen zurück verschiebt*. Abb. 7 zeigt die Empfindlichkeitscharakteristiken dieser verschiedenen Schichtenkathoden nach unseren Messungen³. In Tab. 2 sind die charakteristischen Daten dieser Zellen-Gruppe zusammengestellt.

* Aus gewissen Gründen vermuten wir, daß diese Maxima eine Folge kolloidaler anstatt wie im Falle von Sauerstoff atomarer Einlagerung von Cs in der Schicht sind.

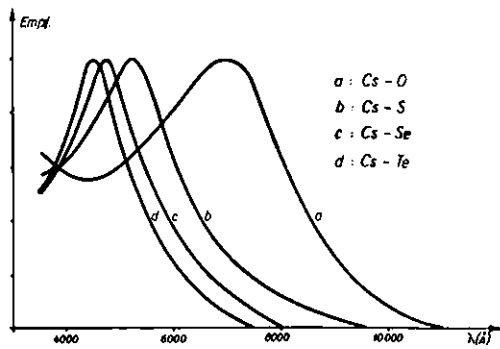


Abb. 7. Spektrale Empfindlichkeitscharakteristik der Cs-O-, Cs-S-, Cs-Se- und Cs-Te-Kathoden

Tab. 2

Kathode	Grenzwellenlänge in λ	Wellenlänge des Maximums in λ	Empfindlichkeit in $\mu\text{A/Lm}$ $T = 2360 \text{ K}$
Cs-O	10000–12000	7000–8000	30–50
Cs-S	8500–10000	4750–5300	10–20
Cs-Se	7500–8500	4750	5–10
Cs-Te	7000	4500	5–10

Sekundärelektronenvervielfacher

In den letzten Jahren hat die Verwendung der Erscheinung der Sekundärelektronenemission zur Verstärkung kleinster Photoströme außerordentlich an Bedeutung gewonnen. Ursprünglich für die Fernsehtechnik entwickelt, haben die Sekundärelektronenvervielfacher auch auf anderen Gebieten wichtige Anwendungsmöglichkeiten gefunden.

Diese Vervielfacher beruhen auf der Eigenschaft aller festen Körper, beim Beschuß durch Elektronen selbst solche, die sogenannten Sekundärelektronen, abzugeben. Die Zahl der pro einfallendes primäres Elektron ausgelösten Sekundärelektronen hängt dabei von der Beschleunigungsspannung der primären Elektronen sowie von den Eigenschaften des untersuchten Stoffes ab.

Die großen Vorteile der Anwendung der Sekundärelektronenvervielfacher zur Verstärkung kleinster Photoströme liegen im günstigen Verhältnis von Nutz- zu Stör-signal über eine außerordentlich große Frequenzbreite. Bei normaler Verstärkung ist das Stör-signal, abgesehen vom Rauschen der Zelle selbst, durch die äußeren Schaltungselemente gegeben und damit unabhängig von der Größe des Signals selbst. Es tritt somit bei kleinen Signalen besonders störend hervor.

Bei Verwendung einer Photozelle setzt sich die Rauschspannung zusammen aus der am Belastungswiderstand R durch den Schrotstrom i_s der Photokathode erzeugten Rauschspannung U_s sowie durch die an diesem Widerstand auftretenden Wärmerauschspannung U_r . Die erste Komponente ist proportional der Quadratwurzel aus dem Photostrom I , während die zweite Komponente eine gegebene Größe darstellt.

Die Wärmerauschspannung U_r ist:

$$U_r = 4 k T \Delta f R.$$

Die Rauschspannung erzeugt durch den Schrot der Zelle:

$$U_s = i_s R = R \sqrt{2 e \Delta f I}.$$

T = absolute Temperatur in Grad Kelvin,

e = Ladung des Elektrones = $1,60 \cdot 10^{-19}$ Coulomb,

k = BOLTZMANNsche Konstante = $1,38 \cdot 10^{-23}$ Watt-sec./Grad,

$4 k T = 1,6 \cdot 10^{-20}$ Wattsec. bei Zimmertemperatur,

Δf = Frequenzbreite in Hertz.

U_r wird für einen Widerstand von 1000 Ohm, bei einer Frequenzbreite von 10^8 Hertz, bei Zimmertemperatur $4 \cdot 10^{-5}$ Volt. Diese Größe bestimmt den Wert des Photostromes, der eine der Wärmerauschspannung äquivalente Nutzspannung erzeugt, zu:

$$I = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{10^3} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ A.}$$

Der Photostrom, der eine der Wärmerauschspannung U_r gleiche Rauschspannung U_s erzeugt, ist $5 \cdot 10^{-5}$ A.

Bei Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers ergibt sich der Rauschstrom am Ausgang des Vervielfachers zu:

$$I_s = i_s a^n \sqrt{\frac{a}{a-1}},$$

wo i_s = Schrotstrom der Photokathode des Vervielfachers,

a = Sekundäremissionsfaktor = Verstärkung pro Stufe,

n = Zahl der Prallplatten oder Stufen bedeuten.

Die Formel zeigt, daß im Vervielfacher der Rauschstrom der Photokathode außer der normalen Verstärkung a^n

eine geringe zusätzliche um den Wert $\sqrt{\frac{a}{a-1}}$ erfährt.

Dieser letzte Term ist eine Folge der Schwankungen der pro Primärelektron ausgelösten Zahl an Sekundärelektronen. Er ist unbedeutend und beträgt für $a=4$ nur 1,15.

Unter der Annahme eines Vervielfachers mit 10 Prallplatten und eines Sekundäremissionsfaktors von 4,0 ergeben sich unter denselben Voraussetzungen wie im Beispiel der einfachen Photozelle:

Photostrom I , der eine der Wärmerauschspannung $U_r = 4 \cdot 10^{-5}$ Volt im Widerstand von 1000 Ohm äquivalente Nutzspannung erzeugt:

$$I = \frac{4 \cdot 10^{-8} \text{ A}}{4^{10}} = 3,84 \cdot 10^{-14} \text{ A.}$$

Photostrom I , der eine der Wärmerauschspannung U_r gleiche Rauschspannung U_s erzeugt:

$$\frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ A}}{4^{10} \sqrt{\frac{4}{4-1}}} = 4,2 \cdot 10^{-11} \text{ A.}$$

Aus diesem Zahlenbeispiel geht die Überlegenheit der Verstärkung mit Hilfe der Sekundärelektronenemission ohne weiteres hervor.

Bereits im Jahre 1920 wurde der Gedanke erörtert, diese Erscheinung für die Verstärkung von Elektronenströmen zu verwenden. Doch scheiterte die Umsetzung in die Praxis daran, daß alle damals bekannten Schichten nur kleine Sekundärelektronenausbeuten aufwiesen und damit nur kleine Verstärkungsgrade gestatteten.

Für die Herstellung von Sekundärelektronenvervielfachern werden Schichten benötigt, die bei möglichst niedriger Beschleunigungsspannung der primären Elektronen eine möglichst hohe Sekundärelektronenausbeute aufweisen. Solche Schichten sind die Photokathoden, hauptsächlich die Cs-O- und Cs-Sb-Kathode. Die ersten Vervielfacher sind ausnahmslos mit der erstgenannten Schicht hergestellt worden.

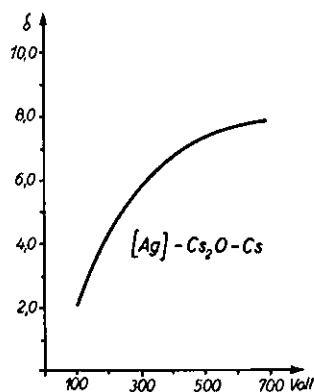


Abb. 8. SE-Ausbeute der [Ag]-Cs₂O-Cs-Kathode

Die erreichbaren Ausbeuten waren sehr gut. Abb. 8 gibt die Ausbeute, d. h. die pro Primärelektron ausgelöste Zahl an Sekundärelektronen, nach unseren Messungen wieder. Abb. 9 zeigt die Ausbeuten für verschiedene Schichtkathoden nach Messungen von WEISS⁸.

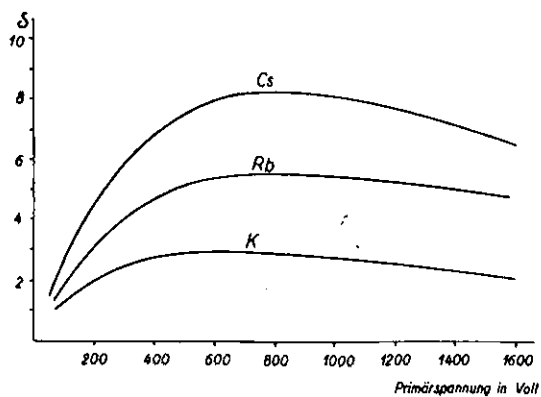


Abb. 9. SE-Ausbeuten von Cs-, K- und Rb-Schichtkathoden

Neben der guten Ausbeute zeigten diese Schichten aber einige Nachteile:

1. Der Formierungsprozeß dieser Vervielfacher war ziemlich kompliziert, da in derselben Röhre neben der

⁸ G. WEISS, *Über Sekundärelektronenvervielfacher*, Fernsehen u. Tonfilm 7, 41 (1936).

Photokathode 6–11 Prallplatten auf gute Ausbeute gebracht werden mußten. Dadurch konnten nur Mittelwerte erreicht werden und nicht für Photozelle und alle Prallplatten maximale Ausbeuten.

2. Die Prallplatten wiesen, wie die Photokathode, eine bedeutende thermische Emission auf.

3. Die Prallplatten waren photoelektrisch empfindlich.

4. Ihre Stabilität war nicht sehr gut, und sie ließen daher nur kleine Belastungen zu.

Wie die Cs-O-Kathode kann auch die Cs-Sb-Kathode als sekundäremittierende Schicht verwendet werden. Dies ist in den bekannten RCA-Vervielfachern der Fall. Die Ausbeutekurve ist von ZWORYKIN angegeben worden⁹ (Abb. 10). Für diese Anwendung werden diese Schichten auf Nickel- oder Silberunterlage hergestellt. Bei guter Ausbeute hat die Cs-Sb-Schicht den Vorteil einer besseren Stabilität als die Cs-O-Kathode. Zudem ist ihre thermische Emission bedeutend kleiner. Sie weist jedoch, wie die Cs-O-Kathode, den Nachteil auf, im Dauerbetrieb Ermüdungserscheinungen zu zeigen, welche sich in einer Abnahme der Verstärkung während des Betriebes äußern.

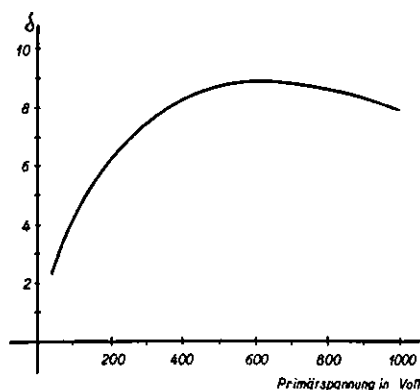


Abb. 10. SE-Ausbeute der Cs-Sb-Kathode

Neben diesen beiden Photokathoden haben hauptsächlich die folgenden Legierungen als sekundäremittierende Schichten Bedeutung erlangt:

Silber-Magnesium-Legierung: Diese Legierung ist erstmalig durch ZWORYKIN, RUEDI und PIKE¹⁰ beschrieben worden. Ausgehend von der Tatsache, daß die Magnesiumverbindungen hohe Sekundärelektronenausbeuten aufweisen können, häufig aber nicht stabil sind, wurden verschiedene Legierungen mit Mg untersucht. Dabei hat sich die Ag-Mg-Legierung als am geeignetsten erwiesen. Es handelt sich dabei um Legierungen mit 1–15 % Mg. Die Mg-Konzentration ist innerhalb dieser Grenzen nicht kritisch, hingegen ist sie von großem Einfluß auf die Bearbeitbarkeit des Materiales und wird aus diesem Grunde möglichst niedrig gewählt.

⁹ ZWORYKIN-RAMBERG, *Photoelectricity*, S.137, New York 1949.

¹⁰ ZWORYKIN, RUEDI und PIKE, *Silver-Magnesium-Alloy as a Secondary Electron Emitting Material*, J. Appl. Physics 12, 696 (1949).

Die Herstellung der Legierung geschieht in Graphitiegeln unter einer Salzschutzschicht zur Vermeidung einer Oxydation¹¹. Abb. 11 zeigt die Ausbeute einer Ag-Mg-Legierung mit 4 % Mg, gemessen in einem unserer Vervielfacher.

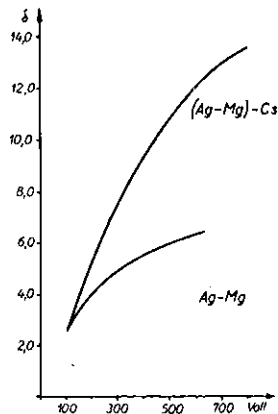


Abb. 11. SE-Ausbeute der Ag-Mg-Legierung

Von Interesse ist die Steigerung der Ausbeute infolge Anlagerung von Cs. Leider sind die so erhaltenen Ausbeuten aber nicht immer konstant, sondern nehmen im Betrieb auf den normalen Wert ab.

Nachteile der Ag-Mg-Legierung sind:

1. nicht gute Reproduzierbarkeit bei der Herstellung und dadurch großer Ausschub bei der Herstellung der Vervielfacher,
2. geringe Haltbarkeit an Luft,
3. helles Leuchten der Prallplatten im Betrieb bei höherer Belastung mit Rückwirkung auf die Photokathode.

Kupfer-Beryllium-Legierung: Kompakte Be-Schichten zeigen unter Umständen ebenfalls große Ausbeuten an Sekundärelektronen. Auf diese Tatsache sind in Deutschland Legierungen von Cu-Be und Ni-Be untersucht worden¹². Der Gehalt an Be betrug dabei 2 %. Abb. 12 zeigt die Ausbeutewerte einer solchen Legierung nach unseren Messungen in Vervielfachern.

Die Vorteile dieser Legierung sind:

1. gute Reproduzierbarkeit,
2. gute Haltbarkeit an Luft,
3. schwaches Leuchten der Legierung bei höherer Strombelastung.

Weitere Vorteile beider Legierungen:

1. einfache Formierung zur Erreichung hoher Ausbeuten,
2. kleine thermische Emission,
3. geringe lichtelektrische Empfindlichkeit,
4. sehr gute Stabilität und Wegfall von Ermüdungserscheinungen im Dauerbetrieb (vgl. ¹³).

¹¹ N. SCHAETTI, *Photozellen mit Sekundärelektronenvervielfachern*, *Helv. Physica Acta* 23, 108 (1950).

¹² J. MATTHES, *Z. techn. Physik* 22, 232 (1941).

¹³ N. SCHAETTI, *Sekundärelektronenvervielfacher*, *Z. angew. Math. Physik* 2, 123 (1951).

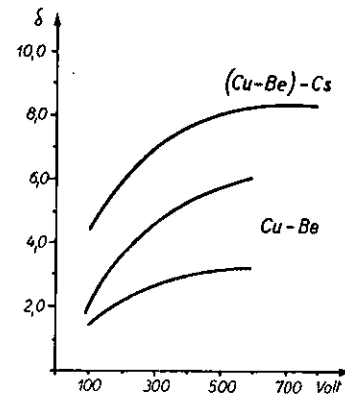


Abb. 12. SE-Ausbeute der Cu-Be-Legierung

Im übrigen sind von uns noch einige weitere Legierungen auf ihre Sekundärelektronenemission hin untersucht worden. Es handelt sich um Ag-Be, Ag-Al, Ag-Ca (vgl. ¹¹).

Nach diesen Betrachtungen über die sekundäremitierenden Schichten, die zur Herstellung von Vervielfachern Verwendung finden, soll kurz auf den Aufbau der Vervielfacher eingegangen werden.

Ein Sekundärelektronenvervielfacher besteht aus einer Anzahl auf stetig höherem Potential sich befindlichen Prallplatten. Abb. 13 zeigt den grundsätzlichen Aufbau.

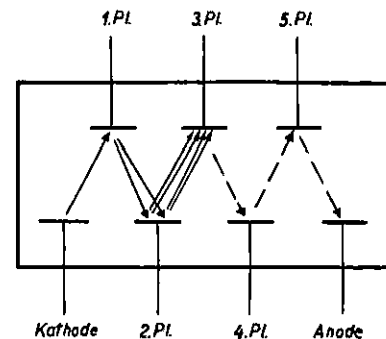


Abb. 13. Grundsätzlicher Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers

Es muß nun dafür gesorgt werden, daß alle an einer Prallplatte ausgelösten Sekundärelektronen auf die nächste Platte gelangen und dort ihrerseits neue Sekundärelektronen auslösen. Dies kann mit Hilfe von elektronenoptischen Hilfsmitteln erreicht werden. Die Lösung dieser Aufgabe ist im Laufe der Zeit auf verschiedenen Wegen versucht worden.

In Amerika wurde von ZWORYKIN sowohl ein elektrostatischer wie auch ein magnetischer Vervielfacher realisiert (vgl. ¹³). Die erste Lösung war ziemlich kompliziert und hat keine praktische Anwendung gefunden (L- und T-Type-Multiplier). Der magnetische Typus war hingegen der erste Vervielfacher, der eine gute Leistungsfähigkeit aufwies (Abb. 14). Der Aufbau besteht aus einer Anzahl hintereinander gestellter Prallplatten. Gegenüber den Prallplatten sind die Absangelektroden an-

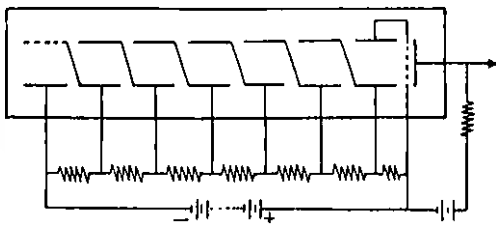


Abb. 14

Schema eines magnetischen Sekundärelektronenvervielfachers

geordnet, die jeweils auf dem Potential der folgenden Prallplatte sind. Durch ein Magnetfeld senkrecht zur Zeichnungsebene werden die an den Prallplatten losgelösten Elektronen in zykloidenförmige Bahnen gezwungen und auf die nächste Prallplatte fokussiert. Bei kleinen Stromdichten war diese Abbildung gut, hingegen führten höhere Stromdichten rasch zu Defokussierung und dadurch zu Sättigung (maximaler Anodenstrom ca. 0,1 mA).

Abb. 15 zeigt die Ausführung eines solchen Vervielfachers, wie er bei uns im Jahre 1939 hergestellt wurde.

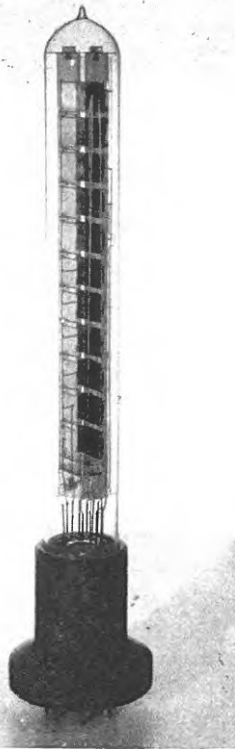


Abb. 15

Magnetischer Vervielfacher (Institut für technische Physik ETH)

In Deutschland ist in erster Linie der Netzvervielfacher entwickelt worden. Er ist im Aufbau prinzipiell sehr einfach und besteht aus hintereinander gestellten feinmaschigen Netzen, die auf hohe Sekundäremission gebracht sind. Ihre Ausbeute ist kleiner als bei den anderen Vervielfachern, weil pro Stufe nur ein Teil der

Primärelektronen verstärkt wird, während der übrige Teil unverstärkt durch die Maschen gelangt. Abb. 16 zeigt eine Ausführung dieses Vervielfachers, hergestellt im Jahre 1938.

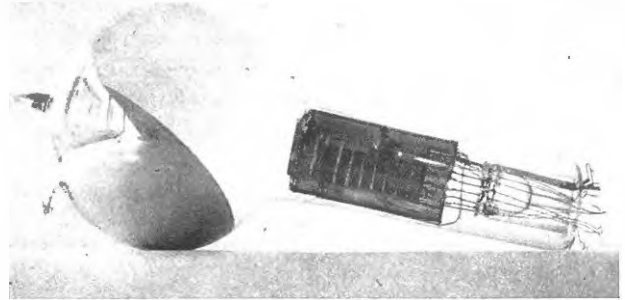


Abb. 16. Netzvervielfacher (Institut für technische Physik ETH)

Durch RAYCHMAN ist sodann in neuerer Zeit der Schaufelvervielfacher entwickelt worden¹⁴. Die Parallelelektroden sind so geformt, daß die ausgelösten Sekundärelektronen durch das elektrostatische Feld auf die nächste Platte fokussiert werden. Abb. 17 zeigt die Ausführung eines solchen Vervielfachers aus unserem Institut (Jahr 1951). Die 17 Prallplatten bestehen aus

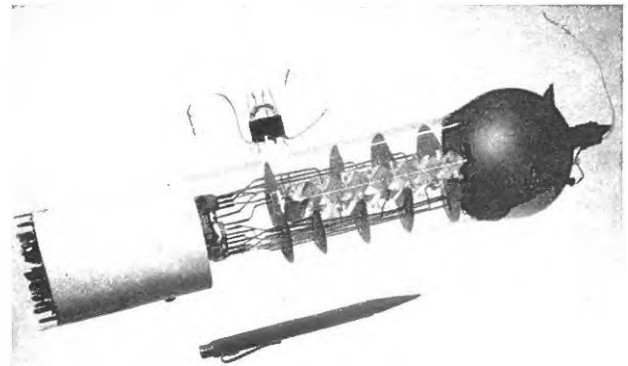


Abb. 17. Elektrostatistischer Vervielfacher (Institut für technische Physik ETH)

Cu-Bc-Legierung (Totalverstärkung 10^9), die Photokathode ist eine Li-Sb-Kathode. Aus diesem Vervielfachertyp ist sodann die hekannte kreisförmige Anordnung der Parallelektroden entwickelt worden (RCA-Vervielfacher, vgl.¹³).

Die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten von Photoeffekt und Sekundäremission für die Chemie liegen in Spektral- und Absorptionsmessungen. Immer sind die Grenzen einer mit Photozellen arbeitenden Apparatur bezüglich dieser selbst durch folgende Punkte festgelegt:

1. Schrotstrom der Photokathode,
2. Dunkelstrom,
3. Übersteuerung und Ermüdung.

¹⁴ ZWORYKIN und RAYCHMAN, Proc. I. R. E. 27, 558 (1939).

Oft ist es angezeigt, Schwankungen der Lichtquelle durch Verwendung zweier Photozellen in einer Kompensationsschaltung zu eliminieren. Auch läßt sich der Dunkelstrom durch vorsichtigen konstruktiven Aufbau des Meßgerätes bezüglich Isolation und, falls er nicht zu starke Schwankungen aufweist, etwa durch einen Gegen-EMK herabdrücken, so daß sich die durch den Schrotteffekt gegebene prinzipielle Grenze erreichen läßt. Wie solche Überlegungen im Einzelfalle durchzuführen sind, kann man etwa einem Artikel von OLDENBERG und BROIDA¹⁵ entnehmen, wo eine mit zwei Sekundärelek-

¹⁵ O. OLDENBERG und P. H. BROIDA, *Application of photoelectric multiplier tubes to the sensitive measurement of absorption or change of relative light intensities*, J. Opt. Soc. Amer. 40, 381 (1950).

tronenvervielfachern in Brückenschaltung arbeitende Anlage für Absorptionsmessungen besprochen wird, die Änderungen von 10^{-4} bei spektral zerlegtem Licht zu messen gestattet. Die Literaturhinweise¹⁶⁻¹⁹ geben weitere Anwendungen von Photozellen und Sekundärelektronenvervielfachern auf chemischem Gebiet.

¹⁶ K. G. KESSLER und R. A. WOLFE, *The measurement of the intensity ratios of spectral lines with electron multiplier tubes*, J. Opt. Soc. Amer. 37, 133 (1949).

¹⁷ R. W. ENGSTROM, *Multiplier phototube characteristics, application to low light levels*, J. Opt. Soc. Amer. 37, 420 (1949).

¹⁸ H. W. BANCOCK, *Integrating Photometer for low Light levels*, J. Opt. Soc. Amer. 40, 409 (1950).

¹⁹ B. A. BRICE, M. HALWER und R. SPEISER, *Photoelectric light scattering photometer for determining high molecular weights*, J. Opt. Soc. Amer. 40, 768 (1950).

Chronique Chronik Cronaca

International Symposium on Abrasion and Wear

Die Rubber-Stichting in Delft hält in ihrem neuen Gebäude Oostsingel 178 am 14. und 15. November 1951 ein internationales Symposium über Kautschukabnutzung ab. Die

Teilnehmerzahl ist auf 150 beschränkt. Anmeldeformulare, die sofort ausgefüllt zurück sein müssen, können vom Sekretariat der Rubber-Stichting, Postbox 66, Delft, Holland, bezogen werden.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Neue Mitglieder

Bertossa Giuseppe, cand. ing. chem., Roveredo GR
Burg Heinz, stud. chem., Turmstr. 6, Winterthur
Greuter Erwin, dipl. Chemiker, Haldenweg 18, Herisau
Letsch Heini, dipl. Chemiker, Edisonstr. 7, Zürich 50
Michel Kurt, Dr. phil., Dynamostr. 19, Baden

Pongratz Edmond, 6, Route du Bout du Monde, Genève
Rein Ed., Dr. Ing. Chem., Secstr. 69, Zürich

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Aluminium-Kongreß Zürich

8.-10. März 1951

(Schluß)

E. ZURDRÜGG (Neuhausen), *Argonarc-Schweißen von Aluminium*

Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick wird das Schutzgasschweißen im allgemeinen besprochen. Man kann zwei Ausführungsvarianten unterscheiden. Bei der ersten wird der Lichtbogen zwischen dem zu schweißenden Werkstück und einer nicht abschmelzenden Wolframelektrode gebildet. Bei der zweiten wird der Aluminiumzusatzdraht selbst als Elektrode gebraucht und der Abschmelzgeschwindigkeit entsprechend nachgeführt. In beiden Fällen sind Elektrode, Lichtbogen und Schweißstelle von einem inerten Gas (Argon oder Helium) umhüllt. Der Lichtbogen kann mit Gleichstrom oder mit Wechselstrom gespeist werden. Beim Schweißen mit

Gleichstrom spielt die Polarität eine wichtige Rolle. Je nachdem, ob die Elektrode oder das Werkstück elektronenemittierende Kathode ist, spricht man von direkter oder indirekter Polarität. Im ersten Fall wird durch die Energie der aufprallenden Elektronen eine ziemlich eng begrenzte Schweißzone des Werkstückes erhitzt, und es entsteht ein schmales, tiefes Schmelzbad, was ein gutes Durchschweißen relativ dicker Bleche ermöglicht. Bei Aluminium bleibt die Schweißnaht leider mit einer schmutzig schwarz verfärbten Oxydschicht bedeckt. Im zweiten Fall entsteht ein spiegelblankes Schmelzbad, demzufolge auch eine saubere oxydfreie Naht. Die Elektrode wird aber hierbei so stark erwärmt, daß nur mit relativ geringen Stromstärken mit Wolframelektrode und umgekehrter Polarität geschweißt werden kann.

Beim Schweißen mit Wechselstrom lassen sich die Vorteile der beiden Polungsarten ausnützen. Die Halbwellen mit negativer Polung der Wolframelektrode ermöglichen ein gutes

Durchschweißen, während bei positiver Elektrode die Oberfläche vom Oxyd befreit wird. Damit der Lichtbogen in den Halbperioden der umgekehrten Polarität nicht erlischt, wird der Schweißstrom mit einem Hochfrequenzstrom überlagert. Dies ermöglicht, normale Schweißtransformatoren mit 60 bis 80 Volt Zündspannung zu benutzen.

Nach Beschreibung der Schweißgeräte und Zubehör wird auf die Vorteile, die das Schutzgas-Lichtbogenschweißen bei Aluminium bietet, hingewiesen. Vor allem ist es die Möglichkeit, Aluminium ohne Anwendung von Flußmitteln zu schweißen, die das Verfahren besonders interessant macht. Die umständlichen Nachbehandlungsarbeiten und die Gefahr der Korrosion durch Flußmittelrückstände oder -einschlüsse fällt weg. Die hohe Schweißgeschwindigkeit, die beim Schweißen von Hand bis 25 cm pro Minute und bei automatischem Vorschub des Elektrodenhalters leicht das Zehnfache betragen kann, ist ein weiterer Vorteil des Schutzgasschweißens. Die hohe Schweißgeschwindigkeit hat nicht nur wirtschaftliche, sondern auch technische Vorteile. Je kürzer die Schweißgeschwindigkeit ist, um so kleiner ist die Überhitzungsgefahr für empfindliche Legierungen und um so geringer sind die betreffenden Verwerfungen und Spannungen. Bei sehr großen Schweißgeschwindigkeiten von 100 cm und mehr besteht sogar die Möglichkeit, Halbzeug aus vergüteten Legierungen ohne große Festigkeitseinbuße zu schweißen.

Autoreferat

P. JUNIÈRE (Paris), *Les récentes utilisations de l'aluminium dans la grande industrie chimique*

L'auteur passe très rapidement en revue les réalisations classiques d'emploi de l'aluminium dans la construction du matériel pour industrie chimique: acide nitrique - acide gras - formol, etc. . . .

Parlant d'abord des conditions économiques pendant la guerre et les années qui suivirent, qui se traduisaient par des difficultés d'approvisionnement de certains matériaux, puis des nouvelles techniques mises au point depuis peu et de nombreux essais au contact de produits divers, l'auteur décrit des applications récentes ayant un caractère incontestable de nouveauté. Il cite à titre d'exemple, la substitution de l'aluminium au cuivre pour la construction de colonnes à distiller, l'utilisation pendant la guerre de l'aluminium pour la construction d'appareils à récupération de produits pyrolytiques, l'utilisation plus récente de l'aluminium et de ses alliages pour la construction d'appareils pour fabrication de produits organiques, d'urée ou pour la réalisation d'appareils de distillation sous vide très poussé, de gaines de ventilation, de canalisations de fluides, de récipients pour le transport de produits tels que les détergents de synthèse, etc. . . .

En conclusion, tout en constatant la concurrence croissante des aciers spéciaux et des demi-produits à base de résine synthétique, l'auteur estime que, grâce aux nouvelles possibilités des usines françaises de laminage quant aux formats des tôles et au nouveau procédé de soudage en atmosphère inerte, on peut espérer trouver des applications intéressantes de l'aluminium dans la construction du matériel pour industrie chimique.

Autoreferé

E. HONEGGER (Zürich), *Leichtmetall in der Textilindustrie*

Die Verwendung von Leichtmetall im Textilmaschinenbau und für Utensilien der Textilindustrie hat im Laufe der letzten Jahrzehnte stetig zugenommen. Die besondern Eigenschaften der Leichtmetalllegierungen, insbesondere das Verhältnis der Festigkeit zum spezifischen Gewichte, die schöne Farbe und die große Korrosionsfestigkeit sowie die Leichtigkeit, mit der Walz- und Gießlegierungen hergestellt und verarbeitet werden können, machen sie zu den zweckmäßigsten Baustoffen für zahlreiche Bestandteile der Textilindustrie. Früher mag dann und wann der Preis die Verbreitung der Leichtmetalllegierungen

erschwert haben; die Fortschritte in den Produktionsverfahren führten aber zu einer schrittweisen Senkung der Herstellungskosten und einer entsprechenden Erweiterung der Konkurrenzfähigkeit des Leichtmetalls. In vielen Fällen kommt übrigens den Anschaffungskosten angesichts der langen Lebensdauer der angefertigten Konstruktionsteile und Gegenstände keine zu große Bedeutung zu.

Die bekannte Eigenschaft des Aluminiums zu schwärzen, war früher dessen Verwendung im Textilmaschinenbau sehr hinderlich, da durch die geschwärzten Hände der Arbeiter leicht auch Garne und Textilien verschmutzt wurden. Diese Gefahr ist aber durch technische Fortschritte vollkommen beseitigt worden. Einmal sind neue Legierungen entwickelt worden, die schon an und für sich weniger zum Schwärzen neigen, unter denen an erster Stelle das Anticorodal zu nennen ist, das auch aus andern Gründen für die hier besprochenen Verwendungsgebiete zu empfehlen ist. Ferner ist in der «anodischen Oxydation» eine Oberflächenbehandlung gefunden und entwickelt worden, die jede Abfärbeneigung des Leichtmetalls ausschaltet. Der anodischen Oxydation, die zudem die Aluminiumlegierung gegen Korrosion schützt, werden alle Gegenstände und Konstruktionsteile der Textilindustrie unterzogen, bei denen auf eine beständige und widerstandsfähige Oberfläche besonderer Wert gelegt wird.

Der geringen spezifischen Masse der Aluminiumlegierungen kommt in den weitaus meisten Anwendungen im Textilmaschinenbau eine gewisse Bedeutung zu; jedoch sind zahlreiche Anwendungen bekannt, in denen sie die ausschlaggebende Rolle spielt. Dies ist der Fall bei Teilen der Webstuhllade, deren Massen, zufolge der stets sich wiederholenden Beschleunigungen und Verzögerungen, einen starken Einfluß auf die Beanspruchung der ganzen Konstruktion und insbesondere auch auf die Lagerkräfte der Kurbelwelle und der Stoßarme ausüben; demnach beeinflussen sie auch den Leistungsverbrauch und den Lauf des Webstuhls. So sind denn verschiedene Maschinenfabriken dazu übergegangen, einzelne Teile der Lade aus gegossenem und vergütetem Leichtmetall herzustellen; zweifellos ließen sich aber aus vermehrter Verwendung von Leichtmetall für diese pulsierenden Konstruktionen weitere Vorteile erzielen.

Als weitere interessante Verwendung im Maschinenbau aus der allerneuesten Zeit, die mit der geringen spezifischen Masse des Aluminiums in Zusammenhang steht, sei die Fabrikation von Spindeln für Spinn- und Zwirnmaschinen angeführt. Der in der Lagerhülse geführte Teil der Spindel wird nach wie vor aus hochwertigem vergütetem Stahl hergestellt; während aber früher der Großteil des obern Spindelteles, der der Hülse als Sitz und Führung dient, aus Holz hergestellt wurde, sind neuerdings verschiedene Fabriken dazu übergegangen, hierfür Leichtmetall zu verwenden. Was hier am Leichtmetall ganz besonders geschätzt wird, ist die Formbeständigkeit, die das Holz nicht in gleicher Vollkommenheit aufweist; tatsächlich haben holzverkleidete Spindeln bei der gelegentlich etwas schwankenden Temperatur und Feuchtigkeit der Fabrikräume Verformungen gezeigt, die wohl - absolut gemessen - sehr klein sind, die aber doch groß genug sein können, um bei den hohen heutigen Drehzahlen den ruhigen Lauf der Spindel zu beeinträchtigen.

Auch in vielen andern Fällen hat Aluminium den Konkurrenzkampf mit Holz erfolgreich bestanden. Eines der interessantesten Beispiele, in dem eine Schweizer Firma bahnbrechend vorangegangen ist, liegt in der Anfertigung der Schäfte für die Weberei vor. Die auf- und niedergehende Bewegung der Schäfte erfordert die Reduktion ihrer Masse auf das unvermeidliche Mindestmaß. Durch Jahrzehnte war daher Holz der ausschließliche für den Schaftrahmen benutzte Baustoff. Gezogene Anticorodalprofile fallen nicht schwerer aus als die entsprechenden Holzkonstruktionen, sind aber diesen weit überlegen durch ihre absolute Formbeständigkeit und ihr zweckmäßiges Profil,

das das Einhängen in den Webstuhl und die Aufnahme der Stützen für die Litzenschiene wesentlich zu vereinfachen gestattet. Zudem weisen diese Schäfte, die in der Neuanschaffung wohl spürbar teurer zu stehen kommen, eine so viel größere Lebensdauer auf, daß sie an sich schon den höhern Anschaffungspreis rechtfertigen würden. Tatsächlich haben Schäfte mit Leichtmetallrahmen einen wahren Siegeszug in den Webereien zuerst der Schweiz, dann aber auch anderer Länder gehalten.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Kettbäumen und den Zeugbäumen. Auch hier steht die Leichtmetallausführung in Konkurrenz mit den früheren Holzkonstruktionen. Als Hauptvorteile der Leichtmetallausführung sind wiederum die absolute Formbeständigkeit und die große Lebensdauer anzuführen. Bei den Kettbäumen hat das Leichtmetall auch die Grenzscheiben zu erobern vermocht, die früher vorwiegend oder fast ausschließlich aus Gußeisen hergestellt wurden; das geringe spezifische Gewicht hat hier an erster Stelle zugunsten von Leichtmetalllegierungen gesprochen, da die Grenzscheiben zu dem Massenträgheitsmoment des ganzen Baumes sehr viel beitragen und dieses auf den Zettelmaschinen stark zur Geltung kommt. Da die Zettelbäume oberflächlich angetrieben werden, um eine konstante Fadengeschwindigkeit einzuhalten, rotieren sie anfänglich mit größter Drehzahl; Antriebs- und Bremsmomente erreichen dann Höchstwerte, die mit dem Massenträgheitsmoment des Kettbaumes proportional sind.

Die günstigen Bearbeitungs- und Herstellungseigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen sind weitgehend der relativ tiefen Lage der Schmiede-, Walz- und Preßtemperatur einerseits, der Schmelz- und Gießtemperatur andererseits zu verdanken. Zudem lassen sich die Eigenschaften zahlreicher Legierungen nach abgeschlossener Formgebung durch thermische Vergütung heben und besondern Bedürfnissen anpassen. — Die Gußlegierungen zerfallen in solche für Sandguß, solche für Kokillenguß und gewisse Legierungen, die nach beiden Verfahren gegossen werden können. Zunehmende Verbreitung finden nach dem Spritzgußverfahren hergestellte Gegenstände, besonders für relativ kleine, in großer Zahl benötigte Teile, wie sie an Ring- und Zwirnmachines, aber auch an Spul- und andern Maschinen vielfach vorkommen. Bei vielen Anwendungen dieser Art ist das Herstellungsverfahren entscheidend für die Wahl des Materials, das geringe spezifische Gewicht bleibt aber eine sehr geschätzte Beigabe.

Der Vortrag erscheint *in extenso* in der Zeitschrift «Aluminium Suisse», wo einige konkrete Beispiele aus der großen Anzahl von Anwendungen der Aluminiumlegierungen in der Textilindustrie anhand von Abbildungen die Entwicklungstendenzen der neuesten Zeit auf diesem Gebiete illustriert werden.

Autoreferat

A. FLEISCH (Lausanne), *Aluminium und Vitamine*

Die Vermutung, daß Aluminium die Vitamine des Kochgutes zerstören könnte, besitzt von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit, wissen wir doch, daß Metallionen rasch zur Zerstörung von Vitaminen führen können. Bekannt ist dies vor allem für Kupfer, das ein hervorragender Katalysator bildet für viele chemische Reaktionen, und damit auch für die Zerstörung von chemischen Körpern. Aus diesem Grunde sind die ehemals schön gelb und rot funkeln Kessel und Röhren aus Messing und Kupfer aus der modernen Lebensmittelindustrie verschwunden und haben dem rostfreien Stahl Platz gemacht. Aber auch Eisen und Mangan sind Katalysatoren, und dasselbe kann von vornherein auch für Aluminium (wenigstens als Möglichkeit) vermutet werden. Nicht Behauptungen für und dagegen entscheiden die Frage, sondern einzig und allein ausgedehnte, exakte wissenschaftliche Untersuchungen. Wegen der großen praktischen Bedeutung für die Volkernährung haben wir vor einigen Jahren solche Untersuchungen in großem Stil durchgeführt, um das Problem zu einer sicheren Lösung zu bringen. Von dem Dutzend her gut

bekannter Vitamine fallen die meisten von vornherein außer Betracht, weil sie entweder chemisch sehr widerstandsfähig sind oder in der Nahrung sowieso im Überschuß zugeführt werden. Vom medizinischen Standpunkt aus sind es die Vitamine A, B₁, B₂, C und D, die Interesse besitzen, weil diese am ehesten in ungenügender Menge in der Nahrung vorhanden sind. Für die systematische Prüfung fällt das antirachitische Vitamin D außer Betracht, und zwar aus folgenden Gründen: Dieses Vitamin D ist erstens sehr beständig, und zweitens kann seine Bestimmung nur durch komplizierte Versuche am Tier erfolgen. Die Vitamine B₁ und B₂ sind ebenfalls chemisch ziemlich stabil, besonders in saurer Lösung, was für die meisten Kochgüter zutrifft. Nur alkalische Lösung und Temperaturen über 100°C greifen sie an. Auch das Vitamin A ist gut beständig; geschädigt wird es in erster Linie durch Sauerstoff und Licht. Es bleibt somit das antiskorbutische Vitamin C. Dieses ist als das sensibelste, unstabilste bekannt. Alle möglichen Einflüsse, wie Erhitzen, Luftzutritt, Metallionen, bewirken eine rasche Zerstörung. Wegen dieser Unbeständigkeit ist somit das Vitamin C das geeignete Objekt für die geplanten Untersuchungen über die Schädlichkeit des Aluminiums. Zudem ist die Methode der Bestimmung einfach und rasch, so daß große Serienversuche durchgeführt werden können.

Es ist bekannt, daß beim Kochen in Aluminiumgeschirr kleinste Spuren von Aluminium gelöst werden und in das Kochgut übergehen; namentlich die saure Reaktion der Gemüse und des Obstes begünstigt diese Lösung des Aluminiums. Wir haben deshalb verschiedene Nahrungsmittel untersucht, nämlich Milch, Kartoffeln, Blumenkohl, Kohlrabi und Aprikosen. Die Kartoffeln wurden gewählt, weil sie erstens ein Hauptnahrungsmittel und zweitens eine der Hauptquellen für Vitamin C darstellen. Die genannten fünf Nahrungsmittel wurden unter gleichen Bedingungen gekocht in folgenden Kochgeschirren:

1. Aluminium normal,
2. Aluminium ematalsiert,
3. Kupfer, neu verzinkt,
4. gebrauchtes Kupfergeschirr, schlecht verzinkt,
5. Emailgeschirr,
6. Pyrexglas,
7. glasiertes Tongeschirr (Fondue-Kachel),
8. emaillierter Stahlguß,
9. Wasserbadkochtopf,
10. Kochkiste (Selbstkocher),
11. Aluminiumüberdrucktopf.

Wir haben im ganzen mehrere tausend Bestimmungen von Vitamin C ausgeführt und das ganze Material statistisch nach der Fehlertheorie berechnet. Die Präzision unserer Bestimmung war sehr hoch; der Fehler beträgt weniger als 1% des normalen Vitamingehalts.

Und nun die Resultate. Einleitend ist zu betonen, daß die Erhitzungsdauer von wesentlichem Einfluß auf die Zerstörung des Vitamins C ist. Nehmen wir als Beispiel die Milch. Wird ein kleines Quantum Milch auf großer Flamme rasch zum Sieden gebracht, so ist die Zerstörung des Vitamins C gering. Wird aber langsam erhitzt, wie dies beim Kochen von großen Mengen der Fall ist, so ist die Zerstörung wesentlich größer. Die Großküche ist immer ein Zerstörer des Vitamins C. Das Ideal ist die kleine Küche des Haushalts.

Dieser Faktor der variablen Erhitzungsdauer wurde selbstverständlich bei unseren Versuchen ausgeschaltet. Für alle elf Kochgeschirre war die Heizintensität der elektrischen Platte bzw. des Gasbrenners so ausprobiert, daß die Milch immer innert 7 Minuten von der Zimmertemperatur zum Kochpunkt gebracht wurde. Da die frischgekochte Milch nicht sofort genossen wird, sondern zuerst abgekühlt und eventuell längere Zeit steht, haben wir die Vitaminzersetzung im Verlauf von 24 Stunden quantitativ verfolgt.

Resultate: Innert 24 Stunden fällt der Gehalt an Vitamin C der Frischmilch, in Glas bei Zimmertemperatur aufbewahrt, von 1,8 mg % auf 0,5 mg % ab. Das Kochen der Milch in Aluminiumgeschirr verringert den Gehalt von 1,8 auf 1,65 mg %. Auch diese gekochte Milch verliert beim weiteren Aufbewahren in Glas und bei Zimmertemperatur innert 24 Stunden immer mehr an Vitamin C, und ihr Gehalt fällt auf 0,4 mg % ab. Es ist somit festzustellen, daß der zerstörende Einfluß des Kochens in Aluminium nur gering ist. Alle andern Kochgeschirre, mit Ausnahme von Pyrex, bewirken eine größere Zerstörung von Vitamin C; besonders stark ist die Zerstörung in Kupfergeschirren, sowohl in neuverzinnten als besonders in schlecht verzinnten. Das Resultat, daß Pyrex und Aluminium die geringste Vitamin-C-Zerstörung verursachen, darf auf Grund der zahlreichen Versuche und der Präzision der Methode als gesichert betrachtet werden. Pyrex ist, wie gesagt, etwas überlegen, wobei der Unterschied direkt nach dem Kochen aber sehr gering ist. Beim Aufbewahren während 24 Stunden kommt die Überlegenheit von Pyrex etwas besser zur Geltung.

Die Überlegenheit von Pyrex gegenüber Aluminium normal ist gewissermaßen nur eine theoretische, im Experiment realisierbare; denn es ist zu betonen, daß die Erhitzungsdauer in beiden Geschirren trotz der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit dieselbe war. Bei der küchenmäßigen Zubereitung hingegen macht sich die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Pyrex nachteilig bemerkbar, indem bei gegebener Heizquelle die Erhitzungsdauer in Pyrex länger wird, was die Zerstörung von Vitamin C begünstigt.

Die bisher besprochenen Versuche basierten auf der Tendenz, alle Faktoren gleichzuhalten und nur das Kochgeschirr als einzige Variable einzuführen. Deshalb wurde trotz der verschiedenen Wärmeleitung der einzelnen Kochgeschirre die Erhitzungsdauer bis zum Siedepunkt für alle Kochgeschirre gleich gestaltet. Die Realisierung einer gleich langen Erhitzungsperiode für alle Kochgefäße ist eine künstliche, im Experiment herzustellende Bedingung. Beim küchenmäßigen Kochen ist es anders. Hier ist eine Heizquelle von konstanter Größe gegeben, sei es die Gasflamme oder die elektrische Heizplatte. Kochgeschirre mit schlechter Wärmeleitfähigkeit bedingen in der Küche eine längere Erhitzungsdauer als solche, die gute Wärmeleiter sind.

Methodisch sind wir so vorgegangen, daß vier Gasflammen auf genau gleiche Größe eingestellt wurden, was kontrolliert wurde durch die Erhitzungsdauer der gleichen Menge Wasser im gleichen Geschirr auf den vier verschiedenen Flammen.

Hier macht sich die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Pyrex geltend. In den Metallkochgeschirren beträgt die Erhitzungsdauer bis zum Kochen rund 5 Minuten, bei Pyrex hingegen 15 Minuten, also das Dreifache. In dieser Versuchsserie haben wir nun Milch, Kartoffeln, zwei Gemüse und Aprikosen miteinbezogen. Bei allen Nahrungsmitteln wurde das Vitamin C im frischen Zustand bestimmt. Milch wurde bis zum Siedepunkt erhitzt, dann das Vitamin C bestimmt und eine Stunde in Glasbehälter aufbewahrt und wiederum das Vitamin C titriert. Die andern Nahrungsmittel wurden gargekocht bis zum fertigen Eßzustand, dann Vitamin C bestimmt, im Glasbehälter aufbewahrt und nach einer Stunde nochmals titriert.

Alle Resultate sind durchaus einheitlich. Beim Kochen der fünf Nahrungsmittel in Aluminium findet eine gewisse Zerstörung von Vitamin C statt, die je nach Kochgut 10–50 % beträgt. Aber die Zerstörung von Vitamin C ist am geringsten beim Kochen in Aluminium. Etwas schlechter als Aluminium ist emaillierter Stahlguß. Noch schlechter ist Kupfergeschirr, noch schlechter Pyrex und Wasserbad. Hier macht sich der ungünstige Einfluß der langen Erhitzungszeit geltend. Die Kochkiste zerstört am meisten Vitamin C wegen des langdauernden Hochhaltens der Temperatur. Nur ein Kochgeschirr wurde gefunden, das der Aluminiumpfanne überlegen ist, das ist der Aluminiumüberdrucktopf. Da darin die Kochzeit für Kartoffeln und Gemüse kürzer ist, ist die Zerstörung an Vit-

amin C um 10 bis 30 % geringer. Unsere Schlußfolgerungen lauten somit:

Die Zerstörung von Vitamin C beim Kochen ist um so geringer, je schneller erhitzt wird und je kürzer die Kochzeit ist. Schlechte Leitfähigkeit des Kochgeschirrs erhöht die Zerstörung. Günstig für die Erhaltung des Vitamins C ist rasches und hohes Erhitzen, aber für kurze Zeit, und darnach rasch abkühlen. Hinsichtlich des chemischen Einflusses ist Aluminium besonders günstig, es zerstört wenig Vitamine. In bezug auf eine möglichst geringe Zerstörung von Vitamin C im Kochgut steht die Aluminiumpfanne an der Spitze. Sie wird nur übertriften von dem Überdrucktopf.

Autoreferat

O. HÖGL (Bern), *Aluminium und Gesundheit*

Aluminium ist ein junges Metall. Man kennt keine «Aluminiumzeit», wie es eine «Eisenzeit» oder «Bronzezeit» gab, es sei denn, man wollte die unsrige mit «Aluminiumzeit» bezeichnen. Vor einigen Jahrzehnten erst ist das Aluminium als Gebrauchsmetall auf dem Markte erschienen und hat sich rasch viele Anwendungsgebiete erobert. Gibt es heute noch einen Haushalt in der Schweiz, in dem keinerlei Aluminiumgeschirr in Gebrauch stünde? Überlegen wir uns, was diese Eroberung des Marktes für Folgen hatte. Jeder Kochtopf aus Aluminium mehr bedeutet einen Kochtopf aus anderem Material weniger. Das hat sich sicherlich auf den Verkauf der Geräte aus anderem Material jahrzehntelang sehr nachteilig ausgewirkt. Und es ist menschlich sehr wohl verständlich, daß die Hersteller der alten Geräte versucht haben, zunächst am neuen Konkurrenten eine Schwäche oder schlechte Eigenschaft zu finden, die dessen Verwendung gehindert oder gar unterbunden hätte. Bei einem neuen Material ist man ja auch nie ganz sicher, ob es wirklich gänzlich unschädlich ist. Hier mag wohl der eine Grund liegen, weshalb da und dort versucht wurde, Aluminium als gesundheitschädlich darzustellen.

Denken wir uns den Fall, daß an Stelle des Aluminiums Kupfer für Kochgeschirre neu eingeführt worden wäre. Es wäre wohl ein Sturm der Entrüstung gegen diejenigen losgebrochen, die es gewagt hätten, ein Metall, das bei unsauberer Behandlung den giftigen Grünspan bilden kann, für Pfannen oder Kessel zu empfehlen. Der Gebrauch des Kupfergeschirrs ist aber uralt, und jedermann weiß, wie dasselbe zu behandeln ist. Mit Stolz zeigt der Küchenchef seine Reihe blank geputzter Kupfergeschirre auf dem Sims in der Küche. Blank geputzt ist das Kupfer ebenso unschädlich wie manches andere Material. Man muß eben jeden Gegenstand zweckentsprechend behandeln. Immerhin kann bei dem einen Material schon eine geringe Nachlässigkeit üble Folgen, wie Verdauungsstörungen, Erbrechen und dergleichen, erzeugen, während bei einem andern erst grobe Fahrlässigkeit dazu führt. Auch ein Aluminiumtopf sollte natürlich sauber gehalten werden. Wenn auch Schäden durch dieses Metall selber kaum je festgestellt wurden, können in den anhaftenden Resten von Speisen sich einmal auch gefährliche Bakterien entwickelt haben. Wie für den Menschen, ist eben auch für die Bakterien ein allfälliger geringer Aluminiumgehalt kaum schädlich, so daß sie sich unter Umständen kräftig entwickeln und giftige Stoffe, sogenannte Toxine, bilden können. Vielleicht ist in dieser Weise auch einmal ein Schaden auf das Aluminium zurückgeführt worden, statt auf dessen ungenügende Pflege.

Ein weiterer Umstand, welcher ein gewisses Mißtrauen gegen Aluminium als berechtigt erscheinen ließ, ist wohl in der Wirkung löslicher Aluminiumsalze auf den lebenden Körper zu erblicken. Bekannt ist hier vor allem der Alaun, Kalium-Aluminium-Sulfat, eine stark sauer schmeckende und insbesondere adstringierend wirkende Substanz. In verdünnter Lösung kann man bei Alaun eine gewisse Ähnlichkeit im Geschmack mit einem rauhen, gerbstoffreichen, sauren Wein feststellen. Das war wohl die Veranlassung, daß vor Jahrhunderten Alaun offenbar bei der Bereitung von Kunstwein Anwendung

fand. Jedenfalls sah sich bereits die Regierung des Kaisers Maximilian im Jahre 1488 veranlaßt, folgende Verordnung zu erlassen:

«Es soll auch niemen keinen Wein machen mit Alaun, mit Glas, mit Kalkke, mit gebranntem Wein, mit Flugsinter noch mit keinerlei Sachen, daz jeman an dem Leibe geschaden möge.»

Alaun wirkt stark färend auf Eiweißstoffe und kann, verbunden mit der stark sauren Wirkung, schwere Gesundheitsstörungen verursachen. Es handelt sich dabei jedoch um eigentliche lokale Verätzungen des Magens, die stets durch große Aluminiummengen von einigen Gramm entstehen. Schäden solcher Art sind insbesondere früher hie und da vorgekommen.

Etwas Gutes haben Anfeindungen und Diskussionen stets an sich: die Wahrheit kommt, wenn auch manchmal mit einiger Mühe, an den Tag. Das Für und Wider muß durch feste Tatsachen belegt werden, was eine intensive Bearbeitung des Gebietes zur Folge hat. So war es auch hier. Eine recht umfangreiche Literatur ist entstanden, mit welcher man einen großen Schrank füllen könnte.

Als Zentralstelle der Schweiz, die sich mit der Zusammensetzung und Wirkung von Lebensmitteln und von Lebensmittelzusätzen zu befassen hat, konnte natürlich das Laboratorium für Lebensmittelchemie am Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern diesen Diskussionen gegenüber nicht achtlos bleiben. Erstmals ging Herr Dr. VON FELLEBERG, der damalige I. Chemiker an unserem Amte, im Jahre 1928 an das Studium dieser Frage heran. Die Literatur wurde beschafft und eingehend durchgearbeitet. Gleichzeitig wurden praktische Untersuchungen darüber ausgeführt, ob Aluminiumgeschirr die Nahrung ungünstig beeinflussen und gesundheitsschädigend wirken könne. Herr Dr. VON FELLEBERG prüfte vor allem, welche Menge Aluminium bei der Zubereitung in die Speisen oder Getränke übergehe.

Eine ähnliche Frage wurde dann nahezu zwanzig Jahre später, im Jahr 1947, aufgegriffen, wobei mein Mitarbeiter, Herr Dr. HADORN, das Problem des sogenannten Aluminiumbackpulvers bearbeitete. Unter Aluminiumbackpulver ist ein solches zu verstehen, in welchem als saure Komponente an Stelle von Weinstein oder von sauren Phosphaten wiederum Alaun Verwendung findet. In den USA sind solche Backpulver, offenbar ohne Schaden zu stiften, seit Jahrzehnten stark benützt worden. Bei den Arbeiten von Herrn Dr. HADORN ergaben sich einige Tatsachen, die im Sinne unseres heutigen Themas von wesentlicher Bedeutung sind.

a) Die *Literatur* erwies sich nicht immer als zuverlässige Quelle, da die *exakte Bestimmung des Aluminiums* in Lebensmitteln keine ganz einfache Sache ist. Einzelne Autoren fanden in unveränderten Naturprodukten, die von Pflanzen oder Tieren stammen, überhaupt kein Aluminium. Ein solcher Befund beweist, daß die Methode des Nachweises nicht genau genug ist; ist es doch möglich, sozusagen jedes Element in jedem natürlichen Produkt zu finden. Man muß nur den Nachweis genügend fein führen können. Andere Autoren fanden wiederum sehr beträchtliche Mengen. So schätzte z. B. SMITH im Jahre 1928 die Zufuhr von Aluminium mit der natürlichen Nahrung pro Tag auf etwa 500 mg. Das ist sicherlich viel zuviel. Wenn man aber bedenkt, daß Aluminium praktisch allgegenwärtig ist, daß es das Metall ist, welches sozusagen «auf der Straße» liegt, dann werden solche zu hohe Befunde verständlich. Jede Verunreinigung mit Erde oder Staub enthält auch Ton. Ton ist jedoch eine Aluminiumverbindung. Wird nun mit rigorosen chemischen Methoden aufgeschlossen, so muß diese Komponente zum Vorschein kommen. In der Ernährung haben aber kleine Mengen von Ton sicherlich keinerlei Bedeutung, da sie äußerst schwer löslich sind und die Verdauungsorgane unverändert passieren.

Unsere erste Aufgabe mußte also sein, eine *sichere Bestimmungsmethode* zu finden. Herrn Dr. HADORN gelang dies nach einigen Bemühungen durch Anwendung der sogenannten Erio-

chromcyanidmethode. Diese letztere ist an sich nicht sehr einfach, gab aber stets absolut zuverlässige Werte. Durch Bestimmung des Aluminiums in einer Reihe von sorgfältig gereinigten Lebensmitteln konnte man hierauf die Angaben der verschiedenen Autoren auf ihre Zuverlässigkeit prüfen. In dieser Weise gelang es schließlich, die Werte der Literatur für die uns interessierende Frage nutzbar zu machen. Auf Grund der eigenen Untersuchungen und vieler bereits vorhandener Angaben konnte schließlich geschätzt werden, welche Menge an Aluminium wir uns mit einer natürlichen, d. h. durch keinerlei Kochgeschirr oder andere Bearbeitung beeinflussten Nahrung zuführen. HADORN kam zum Schluß, daß sich diese Menge auf 1,5–10 mg pro Tag belaufe.

b) *Wie groß ist die Erhöhung dieser täglichen Zufuhr durch die Zubereitung der Speisen in Aluminiumgeschirr?* Die Ergebnisse der Arbeiten von VON FELLEBERG und von HADORN sowie die zuverlässigen Angaben der Literatur stimmten hier recht gut miteinander überein: Manche Lebensmittel, insbesondere solche, die Fett oder Eiweiß in größerer Menge enthalten, nehmen Aluminium in kaum feststellbaren Spuren auf. Auch salzhaltige Lebensmittel wirken nicht unbedingt aggressiv auf die Aluminiumgeräte. Es scheint, daß Eiweiß und Fett eine beträchtliche Schutzwirkung ausüben. Stark saure, kohlehydratreiche Produkte, d. h. vor allem Früchte, Fruchtsäfte, Konfitüren, Salate und dergleichen, greifen Aluminium deutlich an. Dennoch bleibt auch in den ungünstigsten Fällen (z. B. zwei Mahlzeiten mit stark sauren Speisen) die Vermehrung relativ gering. HADORN schätzt sie auf maximal 8 mg pro Tag in einer menschlichen Ration, im günstigsten Fall dagegen kaum auf 1/10 mg.

c) *Reinheit des Aluminiums.* Eine weitere Schwierigkeit bei der Auswertung älterer Arbeiten lag darin, daß sich dieselben mit einem ganz anders gearteten Material befaßt hatten, als demjenigen, welches uns heute zur Verfügung steht. Die Reinheit und damit die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums im Geschirr hat sich in den verflossenen Jahren sehr wesentlich verändert. Während vor Jahren nach MONIER WILLIAMS ein Aluminium Verwendung fand, das 94–95% Reinaluminium enthalten haben soll, hat man heute mit 99,9% und noch größerer Reinheit oder mit Speziallegierungen zu rechnen, die noch widerstandsfähiger sind als das reine Metall.

In seinem *Lehrbuch der Intoxikationen*, herausgegeben 1902 bis 1906, äußert sich der bekannte Toxikologe KOBERT wie folgt:

«Die Verwendung von Aluminiumgeschirr in der Küche verbietet sich ihrer geringen Haltbarkeit wegen ganz von selbst.»

Sie sehen aus dieser Äußerung, die damals von kompetentester Stelle erfolgte, die gewaltige Änderung, die seither eingetreten ist. Um was handelte es sich bei den 6 und vielleicht mehr %, die außer Aluminium in dem Metall enthalten waren? Vielleicht nicht nur um harmlose Substanzen. Wenn also um 1900 vor dem Gebrauch von Aluminiumgeschirr gewarnt wurde, so taten dies die damals für die Volksgesundheit Verantwortlichen unter Umständen mit vollem Recht. Fünfzig Jahre sind seither verstrichen. Die Technik der Aluminiumgewinnung wurde gewaltig verbessert. Es kann festgestellt werden, daß die Schweiz in der Aluminiumverarbeitung schon sehr früh führend war, so daß vielleicht selbst vor fünfzig Jahren die Angaben von MONIER WILLIAMS in unserem Lande nicht zutreffend waren. Heute arbeiten wir aber, wie oben ausgeführt, mit einem gänzlich andern Material.

Doch nun zurück zu unsern Betrachtungen über den Gehalt des Aluminiums in der Nahrung. Wir haben gesehen, daß natürlicherweise in der täglichen Ration wohl maximal 10 mg Aluminium enthalten sein können. Es können aber auch nur 1–2 mg sein.

Durch die Verwendung von Aluminiumgeschirr zum Kochen und Aufbewahren steigt die Menge entweder kaum oder maximal wiederum um etwa 8–10 mg an. Wir hätten also, grob gerechnet, mit höchstens 20 mg Aluminium pro Tag zu rechnen.

Ob mit oder ohne Aluminiumgeschirr – die Größenordnung bleibt die gleiche.

Wird, wie in den USA, eine größere Menge Gebäck gegessen, welches mit Aluminiumbackpulver hergestellt wurde, so steigt die Zufuhr bereits auf über 100 mg, d. h. auf etwa den 5–6fachen Wert des früheren Maximums. Trotz dieser relativ viel größeren Menge wurde in den USA noch nie ein Gesundheitsschaden durch ein mit solchem Backpulver hergestelltes Gebäck sicher nachgewiesen. Dennoch sah man sich in der Schweiz bisher nicht veranlaßt, Aluminiumbackpulver zuzulassen, da diese Aluminiummenge dennoch als unnatürlich hoch bezeichnet werden muß. Da auch kein eigentliches Bedürfnis nach der Einführung solcher Backpulver besteht, blieb man bei der früheren Regelung. Unnatürliche Zusätze sollen auf das Mindestmaß herabgesetzt werden.

d) *«Zufuhr» und «Aufnahme» von Aluminium.* Ich nehme die Darlegung dieser Verhältnisse zum Anlaß, ganz allgemein einige Worte über das physiologische Verhalten des Aluminiums zu sagen. Die Diskussion über die Schädlichkeit oder Zweckmäßigkeit des Aluminiumbackpulvers in den USA gab dort Anlaß zu eingehender Bearbeitung auch dieses Problems. Zahlreiche Tierversuche wurden durchgeführt. Wir nehmen eine solche Untersuchung als Beispiel. Längere Zeit hindurch ernährte man Serien von Versuchstieren einerseits mit einer Nahrung, die relativ sehr reich an Aluminium war. Man wollte damit die Verhältnisse überprüfen, wie sie bei sehr starkem Genuß von Gebäck, hergestellt mit Aluminiumbackpulver, eintreten. Andere Serien wurden auf einer praktisch aluminiumfreien Kost gehalten. Bei den Tieren, die mit der aluminiumreichen Nahrung ernährt worden waren, zeigten sich keinerlei vermehrte gesundheitliche Störungen gegenüber den Kontrolltieren. Eine Untersuchung der inneren Organe, dieser «Aluminiumtiere» ergab kaum höhere Gehalte an Aluminium in denselben. Solche Versuche zeigen, daß eine *Aufnahme* des zugeführten Aluminiums nur in ganz geringem Maße erfolgt. Die Aufnahme ins Körperinnere ist eben noch keineswegs gleichzusetzen der *Zufuhr durch die Nahrung*. Der Körper ist offenbar sehr wohl in der Lage, nur diejenige geringe Menge an Aluminium, die er für nötig hält, aufzunehmen, den Rest jedoch mit den Abfallprodukten der Verdauung wieder auszuscheiden. Eine Gefahr innerlicher Schäden besteht also selbst bei beträchtlicher Vermehrung der Aluminiumzufuhr aus diesem Grunde nicht, weil dieses Metall nur in sehr geringem Maße ins Körperinnere übergeht.

c) *Ist Aluminium lebensnotwendig?* Viele Elemente, selbst solche, die in größerer Menge starke Giftwirkung entfalten, gelten heute als lebensnotwendig. Es bedeutet dies, daß eine meistens winzige Quantität unbedingt mit der Nahrung zugeführt werden muß, um dem Körper die Erhaltung gewisser Lebensfunktionen zu ermöglichen. Fehlt auch jede Spur, so stellen sich, manchmal erst nach vielen Jahren, schwere Mangelerscheinungen ein. Wir erinnern in diesem Zusammenhang an die Elemente Kupfer, Kobalt, Mangan, Zink und andere. Die Frage, ob auch Aluminium in kleinster Menge den höhern Lebewesen zugeführt werden muß, um sie gesund zu erhalten, ist noch nicht geklärt. Da Aluminium, wie oben erwähnt, stets und überall zugegen ist, kann ein Mangel natürlich kaum je eintreten. Die geringe in inneren Körperteilen auffindbare Menge und die Schwierigkeit der Aufnahme dieses Metalles aus den Verdauungsorganen ins Körperinnere haben manchen Forscher die Vermutung aussprechen lassen, daß Aluminium für den Körperhaushalt nicht notwendig sei. Auf Grund der in unserem Laboratorium durch die Herren von FELLEBERG und HADORN ausgeführten Untersuchungen glauben wir eher zu einer andern Auffassung gelangen zu müssen. Die exakte Bestimmung des Aluminiums in verschiedenen Teilen der Lebensmittel hat doch zu sehr bemerkenswerten Differenzierungen geführt. So fand man im Innern des Hühnerreis weniger als 1 mg Aluminium pro kg, während die Membran unter der Schale bis zu 91 mg pro kg enthielt. Während zahlreiche Körperteile von Tieren

sehr geringe Mengen von Aluminium enthalten, weist das Brustfell von Kühen Mengen von 10–15 mg pro kg auf. Ähnlich verhält es sich bei pflanzlichen Produkten. Äpfel und Kartoffeln enthalten im Innern um 1 mg Aluminium pro kg. In der Schale steigt der Wert beim Apfel auf 6 mg, bei der Kartoffel auf 200–300 mg. Man könnte also zu der Meinung gelangen, daß das Aluminium als eine Art Härtungsmittel für zähe, hautartige Körperteile dient. Es ist dies lediglich eine Vermutung, die durch zahlreiche weitere Untersuchungen gestützt werden müßte.

So wie die Verhältnisse heute liegen, kann immerhin festgestellt werden, daß die Aluminiummenge, die von den Geschirren an die Nahrung abgegeben wird, in der gleichen Größenordnung liegt wie der natürliche Gehalt der Nahrung und des Körpers. Eine übermäßige Anreicherung tritt also nicht ein.

Zum Schluß möchten wir nochmals auf die Schädlichkeit des Aluminiums in Form von Alaun zu sprechen kommen. Steigen die Mengen an gelöstem und in dieser Form gegessenem Aluminium, etwa als Alaun, sehr beträchtlich an, z. B. auf mehrere Gramm, d. h. einige 1000 mg, dann treten effektive Gesundheitsschäden ein. Es handelt sich aber in diesem Falle um Schädigungen lokaler Natur, dort, wo die genügend konzentrierte Lösung ihre ätzende und eiweißfällende Wirkung entfalten konnte. Eine Tiefenwirkung bzw. eine solche auf den Gesamtorganismus kann einzig sekundär, als Folge der Verätzung und der sich daraus ergebenden Zersetzung des Gewebes, eintreten. Solche Mengen löslicher Aluminiumsalze, die eine mehrhundertfache Konzentration der maximal durch Geschirr je festgestellten betragen, können aber nach menschlichem Ermessen bei der Speis Zubereitung nicht entstehen, es sei denn, daß die Hausfrau Schwefelsäure oder Salzsäure an Stelle von Suppe kochen würde!

Wir fassen zusammen:

Unsere Nahrung und unser Körper enthalten gewisse, wenn auch geringe Mengen von Aluminium, 1–10 mg/kg. Ungefähr die gleiche Menge führen wir uns auch mit unserer täglichen Nahrung regelmäßig zu.

Die Verwendung von Aluminiumgeschirr bei der Zubereitung der Speisen läßt dieses Quantum normalerweise kaum, bei Genuß stark saurer Speisen um einige Milligramm, ausnahmsweise bis auf den doppelten Wert, ansteigen.

Erhöht sich die Zufuhr durch die Nahrung beträchtlich, z. B. auf den 5–10fachen Betrag, so tritt dennoch kaum eine Vermehrung des Aluminiumgehaltes im Blute und in den inneren Organen ein, da offenbar die Durchlässigkeit der Darmwandung für Aluminiumverbindungen sehr gering ist. Die Gefahr einer Ansammlung von Aluminium im Körper und eine dementsprechende chronische Schädigung erscheint auf dem Wege über die Nahrung als ausgeschlossen.

Erst viel höhere, mehrhundertfache Mengen von löslichen Aluminiumsalzen können schädlich wirken. Solche Mengen können aber bei der Nahrungszubereitung in Aluminiumgeschirr nie auftreten.

MONIER WILLIAMS, der bekannte englische Forscher auf dem Gebiete der Spurenelemente, äußert sich in bezug auf Aluminium folgendermaßen:

«Es besteht keinerlei glaubwürdige Tatsache, ja nicht einmal ein vernünftig begründeter Verdacht, daß Aluminium in der Nahrung in den Mengen, wie sie von Geschirren oder anderen Geräten im Haushalte oder Gewerbe stammen können, irgendwie schädlich auf die Gesundheit wirken könnte.»

Die Untersuchungen in unserem Laboratorium haben zu denselben Schlußfolgerungen geführt. Bei meinem Amtsantritt 1941 fand ich in der Eidgenössischen Lebensmittelverordnung keinerlei einschränkende Bestimmungen in bezug auf Aluminiumgeschirr vor. Die seither gesammelten Erfahrungen bei uns und im Auslande geben keinerlei Veranlassung, hier in Zukunft anders vorzugehen.

Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Rauschgifte und Genußmittel. Herausgegeben von K. O. MÖLLER. 431 Seiten. Verlag Benno Schwabe & Co., Basel 1951. Fr. 19.50.

Das Buch orientiert in sachlicher, wissenschaftlicher, aber auch für den Laien verständlicher Weise über Rauschgifte und Genußmittel, die bei allen Völkern und in allen Ländern eine große Rolle spielen. Wie in den nordischen Ländern, so fehlt auch im deutschen Sprachgebiet ein entsprechendes Buch, so daß eine deutsche Ausgabe des in dänischer Sprache unter der Redaktion von K. O. MÖLLER, Professor der Pharmakologie an der Universität Kopenhagen, erschienenen Buches zu begrüßen ist. Es wurde von zehn Autoren bearbeitet. Mit Rücksicht auf den schweizerischen Leserkreis wurde das juristische Kapitel auf die schweizerische Gesetzgebung bezogen. H. MÖLLER

Aspects of the Constitution of Mineral Oils. Von K. VAN NES und H. A. VAN WESTEN. Mit einer Einführung von H. I. WATERMAN. 484 Seiten. Elsevier Publishing Comp., Inc., New York, Amsterdam, London, Brüssel 1951. Gebunden f 30.90.

An Introduction to Organic Chemistry. 7. Auflage. Bearbeitet von B. HARROW und P. M. APPELBAUM. 480 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1951. Gebunden \$ 5.—.

Eine ausgezeichnete moderne Einführung in die organische Chemie.

Farbe und Farbwahrnehmung. Einführung in das Studium der Farbreize und Farbpfindungen. Von P. J. BOUMA †. 358 Seiten. Herausgegeben von N. V. Philips, Eindhoven (Pay-Bas) 1951. Deutsche Ausgabe des in *Chimia* 4, 221 (1950) besprochenen Buches. Bearbeitung von W. DE GROOT.

Der Ultraschall in der Medizin. Band 3: Beiträge zum Problem der Dosismessung und Dosierung in der Ultraschalltherapie. Herausgegeben von K. WÖBER. 86 Seiten. S. Hirzel Verlag, Zürich 1951. Broschiert Fr. 6.—.

Das Problem wird von der Seite der theoretischen Physik, der Biophysik, der Biologie, der klinischen und ärztlichen Praxis eingehend behandelt (vgl. auch *Chimia* 4, 290, 1950).

Chemie-Lexikon. Band II. Von H. RÖMPF. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. Textseiten 971–1915. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1951. Gebunden DM 68.—.

Mit dem vorliegenden zweiten Band ist nunmehr das «Chemie-Lexikon» zum Abschluß gekommen (vgl. *Chimia* 4, 266, 1950).

British Chemical Plant. Herausgeber: British Chemical Plant Manufacturers Association, London 1951. 299 Seiten.

Reichhaltig und gediegen illustrierter Katalog über chemische Apparaturen und Einrichtungen.

Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genußmittel. Von G. GASSNER. 2. Auflage. 372 Seiten. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1951. Gebunden DM 26.—.

Das Buch wurde 1913 in Angriff genommen, die Fertigstellung der ersten Auflage verzögerte sich jedoch bis in das Jahr 1931. Auch das Erscheinen der zweiten Auflage hat sich verzögert. Die Zahl der Abbildungen ist um 94, nämlich von 718 auf 812, erhöht worden. Auch bei den neuen Abbildungen wurde der Grundsatz der Darstellung in einem einheitlichen Vergrößerungsmaßstab von 200fach beibehalten. Die Ausstattung des Buches ist wie bei der ersten Auflage vorzüglich.

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

**Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale**

66.0 . . . *Strahlmühlen.* H. MIESSNER, Chem.-Ing.-Techn. 23, 225-6 (1951). — Auf dem Gebiete der Zerkleinerung ist die Entwicklung der sogenannten Strahlmühlen («Jet»-Mühlen, oft auch als «Fluid Energy»-Mühlen bezeichnet) vorerst wegen des außerordentlich hohen Energiebedarfes nur langsam vor sich gegangen. Es handelt sich bei diesen Mühlen um Prallmühlen. Die Beschleunigung des Mahlgutes wird jedoch nicht durch mechanisch bewegte Apparateile bewirkt, sondern durch die Energie der in den Mahraum expandierenden Gas- oder Dampfstrahlen. Es steht heute fest, daß sich mit Hilfe dieser Mühlen Produkte herstellen lassen, die so weit von dem mit bisher bekannten Typen erzielbaren Mahlgut abweichen, daß ihre verbesserten Eigenschaften den wesentlich höheren Energieverbrauch reichlich kompensieren. Konstruktiv wurden bisher vier Typen entwickelt («Micronizer», «Wheeler», «Blaw-Knox» und «Eagle»-Mühle). C. S.

66.0 . . . *Eindampfen und Trocknen.* H. MIESSNER, Chem.-Ing.-Techn. 23, 227 (1951). — Die Entwicklung besonderer großtechnischer Verfahren zum Eindampfen und Trocknen wurde namentlich durch die hohen Anforderungen der Nahrungsmittelindustrie hinsichtlich Erhaltung von Aroma, Geschmack, Vitamingehalt, Löslichkeit usw. bedingt. So werden

Fruchtsäfte in Dünnschicht verdampfern konzentriert, die nach dem Fallprinzip arbeiten. Das Produkt wird auf die zur besseren Verteilung der Flüssigkeit innen mit Rillen versehene Verdampferfläche aufgesprüht. Mit der Eindampfanlage kann eine Gefriertrocknungsanlage verbunden werden. Eine ebenfalls recht schonende Trocknungsmethode wird zur Gewinnung von Kaffeepulver auf einem Bandtrockner angewendet. Von den üblichen Trocknungsarten wird in den USA die Zerstäubungstrocknung und die Trocknung in Kombination mit Zerkleinerung («Flash Drying») recht häufig angewendet. Die Entwicklungstendenz geht dort dahin, durch entsprechende Formgebung und Verwendung von Schnellverschlüssen eine leichte Reinigungsmöglichkeit und damit die Voraussetzung für die Verarbeitung verschiedener Produkte in der gleichen Apparatur zu schaffen. C. S.

66.0 . . . *Destillation.* H. MIESSNER, Chem.-Ing.-Techn. 23, 227-8 (1951). — Auf dem Gebiete der Destillation scheint sich die technische Anwendung der Molekulardestillation, bei der das zu destillierende Gut auf der Heizfläche in dünnster Schicht durch Zentrifugalkraft verteilt wird, nicht wesentlich über das ursprüngliche Anwendungsgebiet der Destillation von maritimen Ölen ausgedehnt zu haben. Der Grund dafür dürften die hohen Anschaffungs- und Betriebskosten sowie die geringe Fraktionierungswirkung sein. Gegenwärtig wird dem Problem, eine Apparatur zu schaffen, die bei hohem Vakuum geringen Druckverlust und eine gute Fraktionierungswirkung besitzt, ganz besondere Interesse entgegengebracht. C. S.

66.0... *Staubfließverfahren*. II. MIESSNER, Chem.-Ing.-Techn. 23, 228 (1951). – Die Schwierigkeiten des Riesel- oder Staubfließverfahrens (Chimia 3, 248, 1949) liegen vor allem in der Aufbereitung des zu verarbeitenden Materials, da ein zu großer Staubanteil störend wirkt. Geringer Platzbedarf, große Leistung, schnelle Betriebsbereitschaft sind jedoch Vorteile, die eine Ausdehnung des Verfahrens auf viele Gebiete erwarten lassen.

C.S.

66.0... *Filtern und Zentrifugieren*. II. MIESSNER, Chem.-Ing.-Techn. 23, 229 (1951). – Auf dem Gebiete des Filtrierens und Zentrifugierens hat sich in den USA ein kontinuierlich arbeitender Drehfilter bestens bewährt, bei welchem der Kuchen durch das mit geringem Vorschub arbeitende Schabermesser abgenommen wird. Ein anderer Drehfilter wird für die gleichzeitige Filtration und Trocknung (z. B. von Kochsalz, Natriumsulfat und Gießereisand) verwendet, indem man durch die Kuchenschicht Warmluft hindurchsaugt. Zum Zentrifugieren scheinen sich Tellerzentrifugen bewährt zu haben, von denen die «Merco»-Zentrifuge näher bekannt ist. Sie wird zur Abscheidung feiner Schlämme verwendet, die gleichzeitig ausgewaschen werden können.

C.S.

66.0... *Mischen*. II. MIESSNER, Chem.-Ing.-Techn. 23, 229 (1951). – Bei Mischvorgängen fällt in den USA die häufige Verwendung von Propellerrührern auf. Sie sind meist exzentrisch angebracht. Ein einfaches Mittel, um Emulsionen herzustellen, ergibt sich aus der Zusammenschaltung zweier Zentrifugalpumpen, wobei das Gemisch von der einen Pumpe durch die andere entgegen deren Förderichtung gefördert wird.

C.S.

66.0... *Gasblasensäulen für Gas-Flüssigkeits-Kontakt*. II. L. SHULMAN und M. C. MÖLSTAD, Ind. Eng. Chem. 42, 1058–70 (1950). – Für manche Fälle der Absorption, Desorption und von chemischen Reaktionen verwendet man an Stelle der sonst üblichen Füllkörpersäulen besser Gasblasensäulen ohne Füllkörper. Bei diesen werden am Boden durch poröse Platten Blasen eines Gases erzeugt, welche dann durch die kontinuierlich von oben herabfließende Flüssigkeit aufsteigen.

C.S.

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

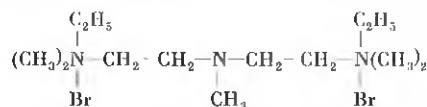
661.54... *Calciumcyanamid*. M. L. KASTENS und W. G. MCBURNEY, Ind. Eng. Chem. 43, 1020–33 (1951). – Neben seiner Bedeutung in der Landwirtschaft als Dünge-, Unkrautvertilgungs- und Entblätterungsmittel besitzt das Calciumcyanamid CaCN_2 schon seit längerer Zeit Bedeutung für die Erzeugung von Melaminharzen. In den letzten zehn Jahren sind noch weitere Möglichkeiten, das Calciumcyanamid als chemisches Ausgangsprodukt zu verwenden, dazugekommen. So wurden aus ihm Sulfonamide, Sulfoguanidin, Sulfothiazol, Sulfodiazin, Sulfomerazin und Sulfomethazin abgeleitet. Während des Zweiten Weltkrieges wurde das Nitroguanidin ein wichtiges rauchloses Treibmittel. Auch Folsäure wurde technisch aus Calciumcyanamid gewonnen. Das vielversprechendste der neuen Absatzgebiete für Calciumcyanamid scheint aber die Erzeugung von Acrylnitril zu sein, welches man aus Calciumcyanamid über Calciumcyanid erhalten kann. Dazu kommen noch verschiedene Verwendungsarten von geringerer Bedeutung.

C.S.

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

615.31... *Über die stufenweise Quaternisierung von aliphatischen Polyaminen. Neue Verbindungen mit ganglienblockierender Wirkung*. A. MARXER und K. MIESCHER, Helv. Chim. Acta 34, 924–31 (1951). – Neuerdings wird der curareähnlichen Wirkung mancher quaternärer Amine erhöhtes Interesse entgegengebracht. Quaternäre Derivate von Di- und Trialkylen-poly-

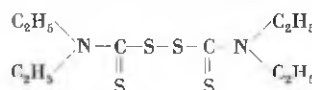
aminen zeigten im allgemeinen eine nur geringe Hemmung der neuromuskulären Übertragung, dagegen erwiesen sich einige als stark wirksame, ganglienblockierende Mittel. Eine besonders große therapeutische Breite bei relativ langdauernder Wirkung kommt dem N,N,N',N',3-Pentamethyl-N,N'-diäthyl-3-aza-pentyl-1,5-diammonium-dibromid («Pendiomid») folgender Formel zu:



Die Anwendung von Pendiomid dürfte überall dort in Betracht kommen, wo generalisierte oder nur auf bestimmte Bezirke begrenzte Störungen im autonomen Nervensystem beeinflusst werden sollen. Gegenwärtig ist es noch nicht möglich, das Indidaktionsgebiet dieses Mittels abzugrenzen.

C.S.

615.31... *Antabus bei chronischem Alkoholismus*. J. E. STAEHELIN und H. SOLMS, Schweiz. med. Wschr. 81, 295–301 (1951). – Tetraäthylthiuram-disulfid (Antabus, Abstinyl, Espéral, Refusal, Aversan, Anti-Ethyl usw.) mit der Formel



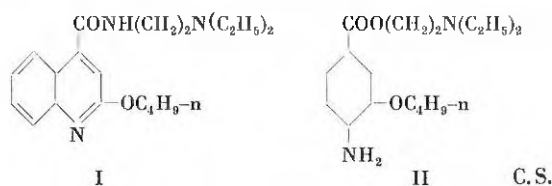
das seit vielen Jahren in der Kautschukindustrie als Vulkanisationsbeschleuniger bekannt ist, macht den Organismus alkoholintolerant. Dadurch wird der heilungswillige, einsichtige Trinker seinen Entschluß, abstinent zu bleiben, viel leichter verwirklichen können, da ihm fortan der Alkohol statt Genuß oder Ablenkung Ekel verschafft; das Trinken wird ihm «vergiftet».

C.S.

615.32... *Recherches sur la biosynthèse des caroténoïdes chez un microorganisme. Production de caroténoïdes marqués par Phycomyces blakesleeanus*. W. H. SCHÖPFER et al., Experientia 7, 218–9 (1951). – SCHÖPFER a montré antérieurement que *Phycomyces blakesleeanus* est l'organisme de choix pour l'étude de la biosynthèse des caroténoïdes, et particulièrement de celle du carotène β . Pour cette biosynthèse, l'acétate de sodium ajouté au milieu de culture sert comme précurseur des caroténoïdes. En utilisant de l'acétate marqué grâce au ^{14}C soit du groupe méthyle, soit du groupe carboxyle, on vient de constater que 25% des atomes de carbone du caroténoïde proviennent du groupe méthyle et 50% du groupe carboxyle.

C.S.

615.78... *Über lokalanästhetisch wirksame basische Ester und Amide verschiedener Alkoxy-amino-benzoesäuren*. J. BÜCHI et al., Helv. Chim. Acta 34, 1002–13 (1951). – Da von den p-Aminobenzoessäureestern das mäßig wirksame Novocain einerseits zu den ungiftigsten Lokalanästhetika gehört und andererseits das Percain (I) das am stärksten wirksame, jedoch wesentlich giftigere Mittel ist, wurde versucht, durch Einführung einer Butoxygruppe in den Benzolkern des Novocains die Vorzüge der beiden Arzneimittel, d. h. starke Wirkung und geringe Giftigkeit, zu vereinigen. Von den verschiedenen möglichen Isomeren wurde der m-Butoxy-p-aminobenzoessäure- β -diäthylaminoäthyl-ester (II) als am besten wirksam befunden. Die Einführung einer Butoxygruppe in die Novocain-Molekel bewirkte eine starke Erhöhung der lokalanästhetischen Wirkung, ohne aber die Wirkung und Intensität des Percains zu erreichen. Die Toxizität liegt etwas günstiger als beim Percain.



615.78... *Zur Therapie der Schlafbehinderung. Ein pharmakotherapeutischer Beitrag mit der neuen Schlafmittelkombination Plexonal.* H. BAER, Schweiz. med. Wschr. 81, 495-500 (1951). – Die hauptsächlichsten Nachteile der bisher bekannten Schlafmittel sind geringe Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Wirkung bei vielen Patienten, mangelnde Verträglichkeit und Gewöhnung. Dazu können noch Suchtfähigkeit und relativ kleine therapeutische Breite kommen. Weniger Mängel weisen Kombinationen von verschiedenen Hypnotika auf. Schon früher hat sich eine Kombination von Diäthylbarbitursäure, Phenyläthylbarbitursäure und Allylisobutylbarbitursäure als besonders wertvoll erwiesen. Eine weitere Verbesserung wurde durch Hinzufügen von Scopolamin und Dihydroergotamin erreicht. Dieses Kombinationspräparat, welches unter dem Namen «Plexonal» in die Therapie eingeführt wurde, zeichnet sich durch große Zuverlässigkeit, gute Verträglichkeit und Fehlen von Gewöhnung und Süchtigkeit aus. C.S.

615.78... *Intoxikationspsychosen durch Sedormid, Saridon und Contra-Schmerz.* R. FAHNI, Schweiz. Arch. Neur. 65, 62 (1950); nach Schweiz. med. Wschr. 81, 503 (1951). – Die im freien Handel erhältlichen Schlaf- und Schmerzmittel Sedormid, Saridon und Contra-Schmerz können bei Überdosierung schwere Schädigungen erzeugen. Die schwersten Erscheinungen zeigten sich bei *Sedormid* (Allylisopropylacetylarnstoff)-Sucht, bei einer durchschnittlichen Tagesdosis von 5-7 Tabletten. Es wurden

Stammhirnsymptome beobachtet, in einem Fall kam es zum Delirium. Bei den kombinierten Analgetika *Saridon* (1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-isopropyl-5-pyrazolon, Phenacetin und Coffein) (20-30 Tabletten täglich) und *Contra-Schmerz* (Acetylsalicylsäure, Phenacetin, Coffein u. a.) (6-15 Tabletten täglich) kam es zu Rauschzuständen. Außerdem ließen sich Schwerbesinnlichkeit, Gedächtnisstörungen und Affektabilität feststellen. In einigen Fällen kam es zu Magendarmschädigungen mit schwerer Abmagerung, in einem Falle möglicherweise zu einem Geschwür. Ferner waren Charakteränderungen während der Suchtperiode charakteristisch, hauptsächlich Wegfall von Hemmungen mit Neigung zu Delinquenz bzw. sexueller Haltlosigkeit. C.S.

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

679.51/53... *Celluloseacetobutytrat als Gießharz.* C. J. MALM et al., Ind. Eng. Chem. 43, 1094-8 (1951). – Von den gemischten Estern eignet sich das bisher hauptsächlich als Lackrohstoff verwendete Celluloseacetobutytrat auch für die Warmverformung. Bei Zusatz von Weichmachungsmittel, Harz und Wachs kann die Verformung im Gegensatz zu den bisherigen Preßharzen bei etwa 150°C ohne Anwendung von Druck oder flüchtigen Lösungsmitteln vorgenommen werden. Dadurch wird die Apparatur wesentlich vereinfacht. C.S.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

1. Galvanische Metallüberzüge

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):

272268 (P 45). Galvanische Abscheidung von Metall durch einen derart periodisch wechselnden Strom, daß ein Teil des gebildeten Belages durch den in umgekehrter Richtung verlaufenden Strom von kürzerer Dauer wieder abgetragen wird.

Friedrich Grimm, Grenchen (Schweiz):

274248 (48). Aus Legierungen bestehende Niederschläge mittels Strömen verschiedener Spannungen, wobei Strom von höherer Spannung auf mindestens eine unlösliche Anode und Strom von niedriger Spannung auf mindestens eine lösliche Anode einwirkt.

2. Anodisches Glänzen und Polieren von Metallen

Société Jacquet-Hispano-Suiza, Montreuil-sous-Bois (Frankreich):

271945 (P 39). Polieren von Metallen mittels eines Elektrolyten, der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Perchlorsäure oder deren Salze enthält.

272840 (P 39). Polieren von Metallen mittels eines sauren Elektrolyten, der Arsenationen enthält.

272841 (P 39). Polieren von Metallen mittels eines sauren Elektrolyten, der Phosphorsäure und Chromsäure oder deren Salze enthält.

Alloy Research Corporation, Baltimore (USA):

274534 (P 47). Anodische Behandlung von Metallen in einem Glykolsäure, Schwefelsäure und Wasser enthaltenden Bade.

Metallurgie

1. Eisen und Stahl

Theodor Ed. Sueß, Kochel (Deutschland):

269857 (50). Herstellung eines kohlenstoffarmen Baustahles mit höchstens 0,2% C und einem Mn : C-Verhältnis von mindestens 7, durch Frischen einer mangan- und kohlenstoffhaltigen Roheisen-schmelze mit angenähert reinem Sauerstoff.

Gaz de France, Ex-Société d'Eclairage, Chauffage et Force Motrice, Paris:

274316 (P 47). Zementieren von Stahl mit entwässertem Stadtgas in einem auf 900-1000 °C erhitzten Ofen.

2. Schutzüberzüge auf Metallen

Arnost Gut, Prag (Tschechoslowakei) und John Mathiason, São Paolo (Brasilien):

271947 (P 48). Bildung eines metallenen, gegen Korrosion und feste Ablagerungen schützenden Überzuges auf den innern Oberflächen hohler Metallgegenstände, durch Behandeln mit einer Zinn- und Quecksilberionen und Salpetersäure enthaltenden Lösung.

Internationella Siporex Aktiefolaget, Stockholm (Schweden):

273409 (P 47). Herstellung einer das Anhaften des Baumaterials nicht verhindernden Rostschuttschicht auf Armierungseisen mittels einer ein Bindemittel enthaltenden Aufschlämmung des Baustoffes.

Société Continentale Parker, Clichy (Frankreich):

273704 (P 40). Bildung einer größtenteils aus Phosphat bestehenden Schicht auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen mittels einer wässrigen, ein primäres Phosphat, ein Oxydationsmittel und eine komplexe Fluorverbindung enthaltenden Lösung.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Deutschland):

274537 (P 49). Phosphatierung von Metallen mit primäres Phosphat und Chlorat als Beschleunigungsmittel enthaltenden Lösungen, wobei das Gewichtsverhältnis von P₂O₅: Beschleunigeranion sowohl in der Ansatz- als auch in der Ergänzungs-lösung zwischen 1 : 0,30 und 1 : 0,60 beträgt.

3. Chemische Metallreinigung

Vernal S. A., Genf (Schweiz):

272273 (48). Polieren und Glänzen der Oberfläche von Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen auf rein chemischem Wege, durch Eintauchen der Gegenstände in ein erwärmtes Bad, das eine Ätzlauge und ein oxydierendes Salz enthält.

273961 (48). Bildung glänzender Oberflächen auf Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Eintauchen in ein saures Bad, das mindestens ein katalytisch wirkendes Metallsalz enthält.

W. TSCHUDI

Chromatographie*

Theoretische Grundlagen der Chromatographie

Von R. SIGNER

Chemisches Institut der Universität Bern

I. Die Scheidetrichterreihe als Modell der Chromatographiesäulen

Im folgenden wird versucht, die verschiedenen Chromatographieverfahren auf gemeinsame und wohlbekannte einfache Erscheinungen zurückzuführen.

Vieles läßt sich an einer Scheidetrichterreihe erläutern, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist. Jeder Kreis bedeutet

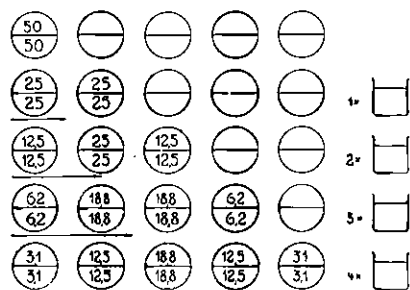


Abb. 1. Konzentrationen in einer Scheidetrichterreihe

einen Trichter mit je 100 cm^3 leichter und 100 cm^3 schwerer Phase. In den ersten sollen 100 mg eines in beiden Phasen löslichen und mit dem Verteilungskoeffizienten 1 versehenen Stoffes gegeben werden. Nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes finden sich in der untern und obern Phase je 50 mg dieser Substanz, wie dies die Zahlen zuäusserst links in der obersten Reihe der Figur andeuten. Nun soll die schwere Phase aller Trichter um eine Einheit nach rechts verschoben werden. Man beginnt mit der Operation am rechten Ende und gießt die 100 cm^3 schwere Phase aus dem letzten Trichter in ein erstes Becherglas. Die schwere Phase des zweitletzten Trichters kommt in den letzten, die des drittletzten in den zweitletzten und so fort. Am linken Ende der Reihe fügt man in den ersten Trichter 100 cm^3 neue schwere Phase. Die zweite Zeile zeigt die Verteilung der 100 mg gelöster Substanz in den zwei ersten Trichtern nach Beendigung dieser Operation. Eine weitere Ver-

schiebung von 100 cm^3 der schweren Phase durch die ganze Reihe ergibt die Substanzverteilung der dritten Zeile in Abb. 1, während die folgenden Zeilen den Ort der Stoffanteile in beiden Phasen nach je einer weiteren Verschiebung anzeigen. Das in Abb. 1 festgehaltene Experiment zeigt folgende sehr wesentliche Eigenarten der Verteilung des gelösten Stoffes.

1. Der Stoff verteilt sich mit jeder weiteren Verschiebungsoperation auf eine größere Zahl von Scheidetrichtern. Am Anfang war alles in einem Trichter, nach einer Verschiebung in zweien, nach der zweiten Verschiebung in dreien usw.
2. Die Konzentrationsverteilung in der Scheidetrichterreihe ergibt nach einigen Verschiebungen eine symmetrische Glockenkurve. Nach fünf Verschiebungen finden wir in den fünf Trichtern 6,2, 25, 37,6, 25 und 6,2 mg Gelöstes.
3. Das Maximum der Glockenkurve wandert den halben Weg, um den man die Phasen verschoben hat. Die Pfeillängen unter den Reihen der Abb. 1 geben die Lagen der Glockenkurvenmaxima an. Bei der Verschiebung der schweren Phase über einen Trichter ist das Maximum zwischen erstem und zweitem Trichter; bei der Verschiebung über zwei Trichter ist es um eine Trichtereinheit gewandert, bei der Verschiebung um drei über anderthalb Einheiten.
4. Die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen den beiden Phasen in der Scheidetrichterreihe läßt sich auf zwei verschiedene Arten bestimmen. Man kann entweder nach einer relativ kleinen Anzahl von Verschiebungen die Menge des Gelöstes in jedem Trichter bestimmen oder man verschiebt die Phase so viele Male, bis das Gelöste praktisch vollständig aus der Reihe der Trichter in die Reihe von Bechergläsern ausgetreten ist, und bestimmt in diesen die Konzentration.

Wenn man die Voraussetzungen, die der Abb. 1 zugrunde liegen, ändert, ergeben sich weitere Gesetze für die Stoffverteilung, Gesetze, die auch bei den verschiedenen Chromatographiearten gelten.

* Die folgenden drei Referate wurden am 21. April 1951 in Bern vor dem Schweizerischen Chemiker-Verband gehalten.

1. Veränderung der Länge der Trichterreihe

Es werde mit Reihen von 10, 100 und 1000 Trichtern und einem Stoff mit dem Verteilungskoeffizienten 1 gearbeitet. In der ersten Reihe wird 9mal, in der zweiten 99 und in der dritten 999mal verschoben. Die entsprechenden Glockenkurven der Konzentrationen zeigt Abb. 2, und zwar entspricht die Kurve *A* der Reihe mit

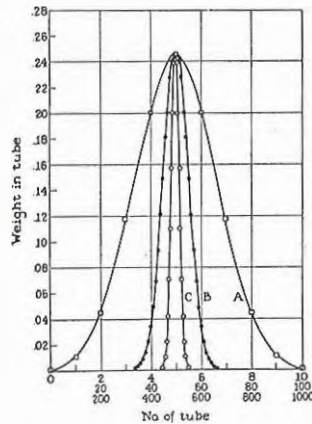


Abb. 2. Konzentrationsverteilung bei verschiedenen langen Scheidetrichterreihen

10 Trichtern, die Kurve *B* derjenigen mit 100 und die Kurve *C* der längsten Reihe mit 1000 Trichtern. Je länger die Reihe, um so größer die Zahl der Trichter, in denen der gelöste Stoff verteilt ist. Vergleicht man aber die Zahl der Trichter mit Substanz mit der Gesamtzahl aller Trichter der Reihe, so erkennt man, daß die Glockenkurve mit zunehmender Länge der Trichterreihe eine immer schmalere Grundlinie aufweist. Je länger die Reihe, um so kürzer das Reihenstück, in dem sich der ganze gelöste Stoff befindet.

2. Veränderung des Verteilungskoeffizienten

Bisher wurde dem gelösten Stoff der Verteilungskoeffizient 1 zugeteilt und an Abb. 1 abgeleitet, daß die Glockenkurve halb so rasch durch die Reihe wandert wie die bewegte untere Phase. Beim Verteilungskoeffizient ∞ , also bei einem Stoff, der sich nur in der oberen Phase löst, bleibt bei dem Versuch der Abb. 1 die gesamte gelöste Menge im ersten Scheidetrichter, die Wanderungsgeschwindigkeit ist 0. Der Verteilungskoeffizient 0 ist vorhanden bei einem Stoff, der sich nur in der untern Phase löst. Er wird sich mit der Geschwindigkeit 1 durch die Reihe bewegen, d. h. so rasch wie die untere Phase. Die Geschwindigkeit, mit der sich der gelöste Stoff durch die Trichterreihe verschiebt, läßt sich also aus dem Verteilungskoeffizienten, der Geschwindigkeit der bewegten Phase und den Phasenvolumina berechnen.

3. Veränderung der Zahl gelöster Stoffe

Löst man im ersten Scheidetrichter der Abb. 1 mehrere Stoffe mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valerian-

säure), so findet man nach 25 Phasenverschiebungen eine Verteilung gemäß Abb. 3. Bei einer längeren Scheidetrichterreihe tritt im Gegensatz zu Abb. 3 eine vollständige Trennung ein, indem die Glockenkurven sich nicht mehr überschneiden.

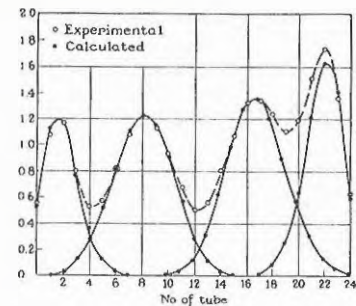


Abb. 3. Konzentrationsverteilung mehrerer Komponenten in der Scheidetrichterreihe

4. Konzentrationsabhängige Verteilungskoeffizienten

Den bisherigen Betrachtungen liegt ein konzentrationsunabhängiger Verteilungskoeffizient entsprechend der Kurve *a* in Abb. 4 zugrunde. Viele Stoffe liegen in der einen oder andern Phase in konzentrationsabhängiger Form vor, sei es in einem Assoziations- oder Dissoziationsgleichgewicht. Dann ist die Verteilung zwischen den beiden Phasen meist auch konzentrationsabhängig, entsprechend den Kurven *b* oder *c* der Abb. 4. Eine Substanz mit der Konzentrationsverteilung *b* gibt eine asymmetrische Glockenkurve im Versuch gemäß Abb. 1, und zwar fällt der rechte Ast steiler ab als der linke. Bei einer Konzentrationsverteilung entsprechend Kurve *c* in Abb. 4 ist der linke Ast der Glockenkurve steiler als der rechte.

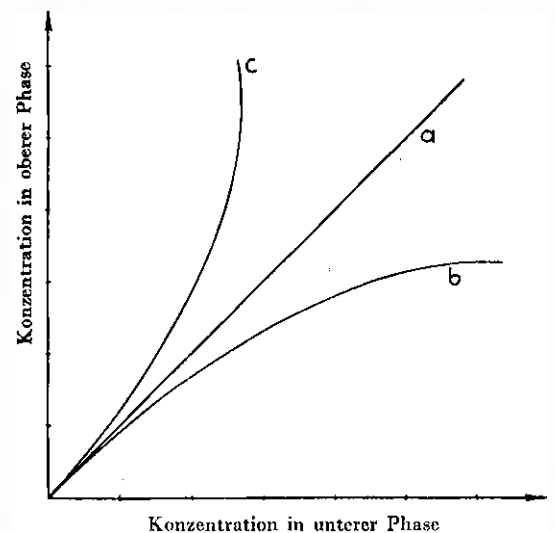


Abb. 4. Verschiedene Funktionen der Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Erscheinungen mit Scheidetrichterreihen die Vorgänge bei den verschiedenen Chromatographieverfahren verständlich machen.

II. Einzelne Chromatographieverfahren

1. Diskontinuierliche Gegenstromextraktion

L. C. CRAIG¹ hat in den letzten Jahren verschiedene Apparattypen hierzu entwickelt und ihre Leistungsfähigkeit bei Trennproblemen der organischen Chemie gezeigt. Es sind im Prinzip verschieden lange, mehr oder weniger automatisch arbeitende Scheidetrichterreihen, wie sie im ersten Teil des Vortrages zu theoretischen Betrachtungen herangezogen wurden. In einer großen Zahl von zylindrischen Gefäßen befinden sich die zwei flüssigen Phasen, im ersten Gefäß zudem die zu zerlegende Stoffmischung. Eine Kippbewegung aller Gefäße sorgt für rasche Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes. Hierauf wird die eine Phase in der ganzen Gefäßreihe verschoben. Ein neuer Phasenanteil tritt am Anfang der Reihe in die Apparatur ein, am Ende der Reihe fällt eine erste Fraktion dieser Phase an. In wenigen Stunden ergibt sich eine große Reihe von Fraktionen. In jeder wird die gelöste Substanz als Trockengehalt oder kolorimetrisch oder mit einer andern quantitativen Methode festgestellt. Komponenten des Gemisches, die in den beiden Phasen ziemlich verschiedene Verteilungskoeffizienten besitzen, liegen in der Fraktionenreihe vollständig getrennt vor. Trägt man die Konzentration des Gelösten in jeder Fraktion gegen die Fraktionsnummer auf, so ergibt sich für jede Komponente die aus dem Verteilungskoeffizienten berechnete Glockenkurve und die Glocken liegen ganz nebeneinander. Sehr verwandte Stoffe ergeben zufolge der noch beschränkten Zahl von Gefäßen (200 bei den größten Apparaturen) Überschneidungen. Die CRAIGsche Apparatur hat bereits vorzügliche Dienste bei Trennungen und bei Prüfungen auf Einheitlichkeit geleistet, insbesondere im Gebiet der Peptide. Den chromatographischen Verfahren gegenüber hat sie den Vorteil, größere Mengen bis zu einigen Gramm zu verarbeiten zu können, die Trennschärfe ist wegen der begrenzten Stufenzahl dagegen geringer.

2. Verteilungschromatographie²

Zwei Abänderungen der Scheidetrichterreihe sind nötig, um zur Verteilungschromatographie zu gelangen. I. Das Volumen des einzelnen Gefäßchens wird unendlich klein, dafür die Zahl aller Gefäße unendlich groß. Wie günstig sich dies auf die Trennung auswirkt, wurde im Abschnitt I bereits erläutert. II. Die Gleichgewichtseinstellung und die Verschiebung der einen Phase sind nicht mehr zwei zeitlich getrennte Operationen, die abwechselungsweise eine nach der andern ausgeführt werden. Man läßt vielmehr die eine Phase, die bewegte, an

der fein verteilten andern, der stationären, ununterbrochen vorbeiströmen, aber so langsam, daß die Gleichgewichtseinstellung trotz langsamer Diffusion durch die Phasengrenzfläche gewährleistet ist.

Die experimentelle Anordnung ist äußerst einfach. Feine, submikroskopisch poröse Teilchen, etwa Stärkekörner oder Cellulosefäserchen oder Silikagelkörner, werden mit der stationären Phase durchtränkt und in einer Röhre zu einer Säule geschichtet, und es wird die bewegte Phase langsam durch die Säule filtriert, nachdem sie oben mit einer geringen Menge der zu trennenden Mischung beladen wurde. Gemischkomponenten, die in der bewegten Phase viel stärker löslich sind als in der stationären, bewegen sich als schmales Band mit der Geschwindigkeit der bewegten Phase durch die Säule. Je löslicher die Stoffe in der stationären Phase sind, um so geringer ist ihre Wanderungsgeschwindigkeit. Da bei genügender Feinheit der porösen Teilchen auf 1 cm Säulenlänge Hunderte von Trennstufen entfallen und man leicht mit Säulen von einigen Dezimetern Gesamtlänge arbeiten kann, ist die erstaunliche Trennschärfe leicht verständlich.

Eine besonders einfache Modifikation der Verteilungschromatographie, geeignet für kleinste Substanzmengen von Bruchteilen von Milligrammen, ist die Papierchromatographie, über die P. V. TAVEL in einem besonderen Vortrag berichtet.

Das Hauptproblem bei jeder Trennung durch Verteilungschromatographie ist das Finden eines günstigen Phasenpaares. Die Erfahrung lehrt aber, daß man für alle Stoffklassen geeignete Kombinationen findet. Es wurden schon Fett-, Zucker-, Aminosäure-, Farbstoff- und viele andere Mischungen zerlegt. Einige Mittel, um die Verteilung von Stoffen zwischen einer wässrigen und einer organischen Phase zu beeinflussen, sind:

Elektrolytzusatz,

pH-Variation,

Zusatz von Komponenten, welche die Auflösung der Phasen ineinander begünstigen, wie niedere Alkohole, Ketone usw.

3. Adsorptionschromatographie³

Auch diese älteste Chromatographieart kann aus der eingangs behandelten Scheidetrichterreihe verstanden werden. Man denke sich statt der stationären Phase einen hochdispersen festen Stoff mit Adsorptionsfähigkeit für die gelösten Moleküle. An die Stelle einer Verteilungsisotherme nach Abb. 4 tritt eine Adsorptionstherme. Auf der Ordinate ist statt Konzentration in der stationären Phase anzugeben die Gewichtsmenge Adsorbiertes pro Gramm des dispersen Stoffes. Auch bei der Adsorption ist ein Gleichgewicht zwischen der an der Oberfläche gebundenen Menge und der in Lösung befindlichen vorhanden und es treten die drei Kurventypen der Abb. 4

¹ L. C. CRAIG und D. CRAIG, Abschnitt *Extraction and Distribution in Technique of Organic Chemistry*, Bd. III. Herausgegeben von ARNOLD WEISSBERGER, Interscience Publishers, New York und London 1950. Dem Artikel von CRAIG sind auch die Abbildungen 2 und 3 dieses Aufsatzes entnommen.

² Neuere Literatur findet sich in: *Biochemical Society Symposia*, no. 3: *Partition Chromatography*, University Press, Cambridge 1950.

³ Neuere Literatur findet sich in: *Discussions of the Faraday Society*, no. 7 (1949): *Chromatographic Analysis*.

auch für die Adsorption auf. Wenn nun die flüssige Phase gemäß Abb. 1 über die Adsorbentien in der Gefäßreihe bewegt wird, treten ganz analoge Erscheinungen auf wie bei der Scheidetrichterreihe. Eine nicht adsorbierte Substanz läuft so rasch wie die flüssige Phase durch die Reihe, eine sehr stark adsorbierte bewegt sich nicht und eine mäßig adsorbierte hat eine mittlere Geschwindigkeit. Die Form der Adsorptionsisotherme bedingt die Konzentrationsverteilung im Substanzband des Chromatogramms analog wie bei der Scheidetrichterreihe.

Wie bei der Verteilungschromatographie sind auch hier die Einheiten räumlich sehr klein bei beachtlicher Säulenlänge, womit die Trennschärfe außerordentlich hoch wird, und wie dort wird auch hier die flüssige Phase ununterbrochen langsam strömen gelassen, wobei an jeder Stelle längs der Säule das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt sein soll.

Als Adsorbentien sind eine Unmenge anorganischer und organischer Stoffe im Gebrauch. Vieles spricht dafür, daß die Adsorption nicht mit gleicher Intensität an der gesamten Oberfläche der Teilchen erfolgt, daß vielmehr besondere aktive Stellen vorhanden sind. Bei manchen Adsorbentien werden aktivierende Vorbehandlungen wie Erhitzen usw. vorgenommen. Die Aktivität ist, wie man leicht verstehen kann, von vielen Einzelheiten bei der Präparation und Handhabung abhängig, und es ist bei manchen Stoffen schwer, die genau gleiche Adsorptionsfähigkeit zu reproduzieren. Für vergleichende Untersuchungen legt man sich daher gern eine größere Reserve eines individuellen Stoffes an.

Über die Adsorptionsintensität, also die Kraftwirkungen zwischen Oberfläche der Teilchen und den gelösten Molekülen, ist einiges bekannt. Solange man Adsorbentien ohne ionogene Gruppen betrachtet, kommt es hauptsächlich auf die Stärke der VAN DER WAALSschen Kräfte der gelösten Moleküle an. Dies ist aus folgender Tabelle⁴ zu ersehen:

R-COOH	↓ Abnahme der Adsorption Zunahme der Wanderung ↓
R-CONH ₂	
R-OH	
R-NH ₂	
R-COOCH ₃	
R-N(CH ₃) ₂	
R-NO ₂	
R-OCH ₃	
R-H	

R ist der Azobenzolrest $C_6H_5N=NC_6H_4-$. Die für die vergleichenden Chromatographieversuche verwendeten Azofarbstoffe unterscheiden sich nur in einer Atomgruppe. Ihre Adsorptionsfähigkeit nimmt von oben nach unten in der Reihe ab. Die Wanderungsgeschwindigkeit in einer Chromatographiesäule ist bei RH größer als bei ROCH₃ und hier größer als bei RNO₂ usw.

⁴ H. BROCKMANN, *Chromatographie and the Relation between Constitution and Adsorption Affinity*, Discussions of the Faraday Society 7, 58 (1949).

Die Adsorption ist natürlich auch vom Lösungsmittel abhängig, indem dieses mit dem gelösten Stoff um die Besetzung der aktiven Stellen konkurriert. Das stark adsorbierte R-COOH der obigen Tabelle wird mit Eisessig als Lösungsmittel sehr rasch durch eine Säule gespült, mit Alkohol langsamer und mit einem Kohlenwasserstoff nur sehr langsam.

Sobald das Adsorbens ionogene Gruppen besitzt, gilt die in obiger Tabelle wiedergegebene Reihe nicht mehr. Ein Adsorbens mit sauren Gruppen wird die organischen Basen besonders stark festhalten, ein Adsorbens mit basischen Gruppen die Säuren.

Von der Leistungsfähigkeit der Chromatographiesäulen gibt die Aminosäureanalyse nach STEIN und MOORE⁵ ein gutes Bild.

Etwa 2 mg eines Eiweißhydrolysates werden mit einer Alkohol-Wasser-Mischung durch eine Stärkesäule von 0,9 cm Durchmesser und 30 cm Länge getrieben. Das Eluat wird während etwa fünf Tagen in etwa 250 Portionen zu 0,5 cm³ aufgefangen und in jeder Fraktion die Aminosäuremenge quantitativ bestimmt. Es tritt eine fast vollständige Zerlegung gemäß Abb. 5 ein; die einzelnen Aminosäuren lassen sich mit einer Genauigkeit von etwa 3% bestimmen.

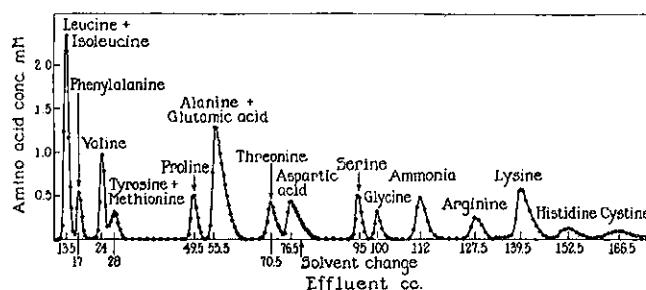


Abb. 5. Aminosäureanalyse des Rinderserumalbumins nach STEIN und MOORE

4. Ionenaustauschchromatographie

Es ist nochmals die Scheidetrichterreihe der Abb. 1, welche das Verständnis auch dieser Methode vermittelt. Die unbewegliche Phase sei jetzt ein fein disperser fester Stoff mit vielen stark ionisierten Gruppen in seiner Oberfläche, beispielsweise ein aromatisches Kunstharz mit Sulfonsäuregruppen. Zwischen den beiden Ionenarten besteht ein wichtiger Unterschied. Die Kationen können abdissoziieren in die flüssige Phase, in diesem Fall Wasser, die Anionen sind Bestandteile des festen Stoffes und damit fixiert. Trennt man die wässrige Phase vom Festkörper ab, so ist diese wegen der Elektroneutralität frei von H-Ionen. Die Kationen werden vom anionischen festen Stoff zurückgehalten. Gibt man aber in den ersten Trichter der Abb. 1 eine kleine Menge eines Elektro-

⁵ W. H. STEIN und ST. MOORE, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*, Bd. 14, New York 1950.

lyten, beispielsweise Natriumchlorid, und trennt nunmehr die wässrige Phase vom Festkörper ab, so findet man darin die ganze Menge der Cl-Ionen des zugefügten NaCl, aber als Kationen teils Wasserstoff-, teils Natriumionen, deren Summe gleich derjenigen der Chlorionen ist. Der Festkörper hält einen Teil der zugefügten Natriumionen fest und hat eine hierzu äquivalente Menge Wasserstoffionen freigegeben. Bringt man die wässrige Phase aus Trichter 1 mit dem organischen Festkörper von Trichter 2 in Kontakt, so erfolgt der zweite Austausch von Natrium- gegen Wasserstoffionen. Bei der systematischen Verschiebung der wässrigen Phase durch die Trichterreihe der Abb. 1 ist der Austausch bald vollständig. Auf der rechten Seite der Reihe tritt Salzsäure in äquivalenter Menge zum links eingeführten Natriumchlorid aus.

Die Ionenaustauschsäulen haben bereits vielerlei Anwendungen gefunden. Bei der Wasserentsalzung setzt man in einer ersten Säule aus den Salzen die entsprechenden Säuren frei und bindet diese in einer zweiten Säule salzartig an einen basischen Festkörper. Beide Säulen lassen sich nach voller Beladung mit den entsprechenden Ionenarten wieder regenerieren. Eine wichtige Anwendung im analytischen Laboratorium ist die

quantitative Abscheidung der basischen und sauren Aminosäuren aus Eiweißhydrolysaten⁶.

Es wurde bisher auf die einfachen theoretischen Grundlagen aller Chromatographieverfahren hingewiesen. Die genaue Behandlung der einzelnen Phänomene ist, wie man leicht einsehen kann, eher kompliziert. Einmal handelt es sich bei den Säulenfüllstoffen meist um hochdisperse Festkörper. Ihre Charakterisierung hat in den letzten Jahren durch Verwendung der Röntgenographie und des Elektronenmikroskopes große Fortschritte gemacht, muß aber sicher noch viel verfeinert werden, ehe ein volles Verständnis der Adsorptionsvorgänge erwartet werden kann. Andererseits ist die Frage der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen oder der Adsorption eines Stoffes aus Lösung noch weit von einer exakten theoretischen Behandlung entfernt. Es ist demnach verständlich, daß beim Chromatographieren noch viel Empirie im Spiel ist. Trotzdem haben die chromatographischen Methoden dank ihrer Einfachheit, Trennschärfe und Vielseitigkeit der Anwendung rasch eine überragende Bedeutung erlangt.

⁶ Näheres über Theorie und Anwendungen findet sich im Buch von R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*, John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, London, dessen Literaturregister auf 615 Originalarbeiten verweist.

Die Säulenchromatographie und ihre Anwendung auf die fettlöslichen Vitamine*

Von O. ISLER

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. Basel

I. Einleitung

Der Entdecker der Chromatographie, der russische Botaniker M. TSWETT, erläuterte die Methode in seinen ersten Arbeiten folgendermaßen¹:

«Wird eine gemischte Lösung durch eine Säule eines Adsorbators filtriert, so werden die Farbstoffe adsorptionsweise niedergeschlagen, verjagen sich aber gegenseitig und ordnen sich der Adsorptionsreihe gemäß in der Richtung des Stromes. Stoffe, welche mit dem angewandten Adsorptionsmittel keine undissoziierbaren Adsorptionsverbindungen eingehen, wandern mehr oder weniger schnell durch die Säule ab. Nachträgliche Filtrierung des reinen Lösungsmittels wird begreiflicherweise die Trennung der Stoffe noch vollständiger machen.»

«Wir sehen somit, daß die Gesetze der mechanischen Affinität sich zu den vollkommensten physikalischen Trennungen der in gewissen Flüssigkeiten löslichen Stoffe anwenden lassen.»

Das Prinzip der Röhrenchromatographie wird in Abb. 1 dargestellt. Tab. I zeigt die historische Entwicklung der Chromatographie und Tab. II die wichtigsten Übersichtsarbeiten.

Wir werden zuerst einige wesentliche Punkte der chromatographischen Adsorptionsmethode in der Reihen-

folge Methodik und Apparatives, Lösungs- und Adsorptionsmittel behandeln und dabei ausführlich auf das Arbeiten mit Aluminiumoxyd im sogenannten Durchlaufchromatogramm eingehen. Darauf wird die Anwendung der Röhrenchromatographie auf die wichtigsten fettlöslichen Vitamine dargestellt anhand ausgewählter Beispiele und wichtiger historisch-methodischer Einzelheiten. Zum Schluß werden einige allgemeine Gesichtspunkte besonders hervorgehoben.

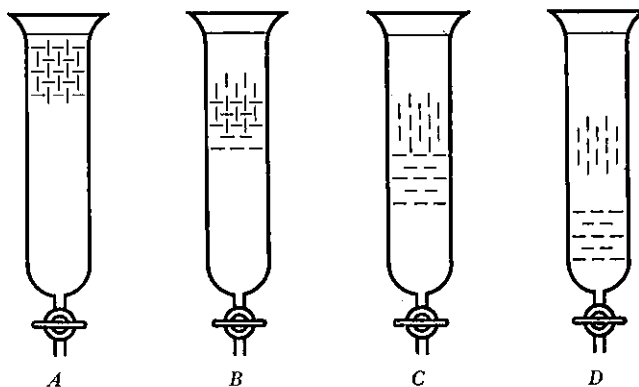


Abb. 1. Entwickeln des Chromatogrammes (A–D) durch verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Farbstoffe (| | | bzw. — — —) beim Durchlauf eines Lösungsmittels durch die Säule

* Herrn Dr. O. STRAUB danke ich für die Durchsicht der Druckbogen.

¹ Ber. bot. Ges. 24, 316, 384 (1906).

Tab. I. Historische Entwicklung der Chromatographie

1906	M. TSWETT, Entdeckung für Pflanzenfarbstoffe. Frühere Anwendung in der Ökemie, vgl. Nature 166, 1000 (1950)
1931	Allgemeine Einführung in die organische Chemie durch R. KUHN, A. WINTERSTEIN, E. LEDERER und H. BROCKMANN (Carotine); P. KARRER, R. MORF und K. SCHÖPP (Vitamin A)
1934	Chromatographie im Ultravioletlicht: P. KARRER und K. SCHÖPP, A. WINTERSTEIN und K. SCHÖN
1935/37	Durchlaufchromatogramm bzw. flüssiges Chromatogramm von A. WINDAUS et al. zur Isolierung von Vitamin D ₂ und D ₃ . Ausbau der Technik des Durchlaufchromatogramms für farblose Verbindungen durch die Schulen von T. REICHSTEIN und L. RUZICKA

Tab. II. Wichtige Übersichtsarbeiten und Monographien

1.	A. WINTERSTEIN und G. STEIN, Z. physiol. Chem. 220, 247, 263 (1933)
2.	A. WINTERSTEIN in Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, S. 1403-37, Julius Springer-Verlag, Wien 1933
3.	L. ZECHMEISTER und L. V. CHOLNOKY, M. Chem. 68, 68-80 (1936)
4.	Dieselben: Die chromatographische Adsorptionsmethode, Grundlagen, Methodik, Anwendungen, Springer-Verlag, Wien 1937; Principles and Practice of Chromatography, Chapman & Hall, London, J. Wiley & Sons, New York 1943 und 1949
5.	H. BROCKMANN in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, S. 547-70, Verlag Chemie, Berlin 1943
6.	G. HESSE, Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, Monographie, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1943
7.	HAROLD H. STRAIN, Chromatographic Adsorption Analysis (Revised Reprint), Monographie, Interscience Publishers, Inc., New York 1945 und 1947
8.	Ann. Acad. Sci. (New York) 49, Art. 2, S. 141-326 (1948)
9.	E. LEDERER, Progrès Récents de la Chromatographie, Actualités Scientifiques et Industrielles, S. 1079, Paris 1949
10.	Disc. Faraday Soc. Nr. 7, Gurney & Jackson, London 1949

2. Methoden und Apparatives

Im ursprünglichen Verfahren wird das Chromatogramm in der Säule entwickelt; die gebildeten Zonen werden mechanisch getrennt (z. B. Zerschneiden der Säule) und jede Zone für sich eluiert. Diese Ausführungsform wurde für farbige Verbindungen entwickelt. Man verwendet zweckmäßig kurze Säulen.

Im Durchlaufchromatogramm oder der fraktionierten Elution werden alle Zonen fortlaufend aus der Säule ausgewaschen und der Durchlauf portionenweise eingedampft. Bei diesem Verfahren, das wir bevorzugen, sind lange Säulen vorteilhaft.

Sehr oft kombiniert man die beiden Ausführungsformen und isoliert das aufgetrennte Substanzgemisch teils aus der Säule und teils aus dem Durchlauf.

Abb. 2 zeigt eine besonders saubere Vorbereitung für ein Durchlaufchromatogramm, und Tab. III resümiert allgemein die Darstellung von Chromatographiesäulen.

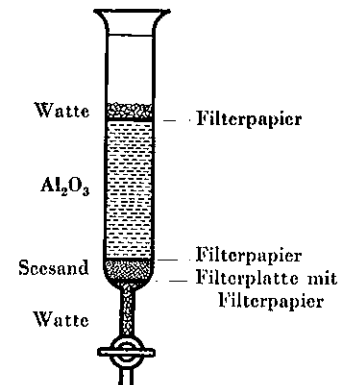


Abb. 2. Säule für Durchlaufchromatogramm (Schule REICHSTEIN)

Tab. III. Apparatives

- | | |
|----|--|
| a) | Größe unserer Säulen: |
| | Für Vorversuche und Standardisierung |
| | Ø 15 mm, Länge 10 cm |
| | Für ein mittleres Chromatogramm |
| | Ø 30 mm, Länge 60 cm |
| | Für ein großes Chromatogramm |
| | Ø 70 mm, Länge 1 m |
| b) | Abschluß unten durch Wattebausch (Filterplatte, Seesand, Glaswolle), oben durch Filterpapier (Wattebausch) |
| c) | Einfüllen durch Einstampfen (trocken) durch Einrieseln in Lösungsmittel durch Einschlämmen in die Säule |

Wir bevorzugen das Füllen der Säulen durch Einschlämmen des Adsorptionsmittels. Beim Arbeiten mit sauerstoffempfindlichen Substanzen evakuieren wir das

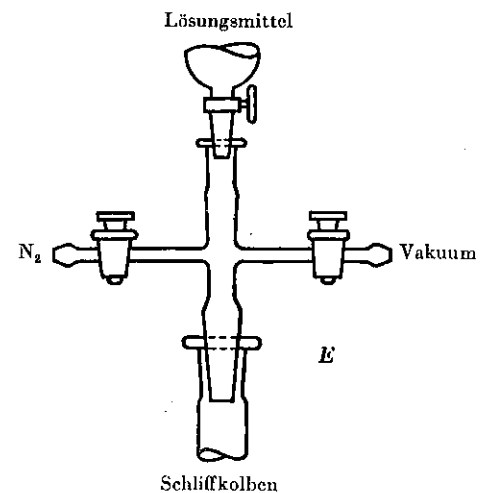


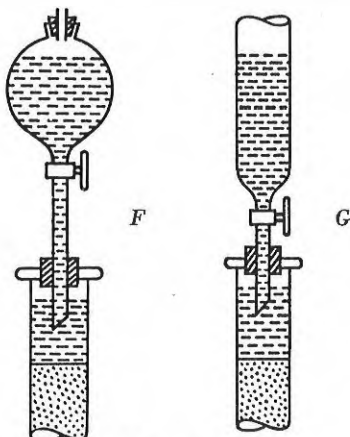
Abb. 3. Aufsatz zur Begasung des Adsorptionsmittels

Adsorptionsmittel vorerst in einem Schliffkolben unter Anwendung von Aufsatz *E*, begasen mit Stickstoff, evakuieren und geben dann das Lösungsmittel zum Einschlüssen in die Säule zu.

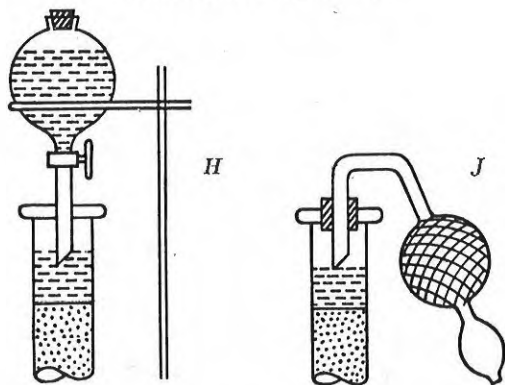
Einige Beispiele für den Lösungsmittelnachschub sind in Abb. 4 dargestellt. Die regelmäßige Ausbildung der Zone eines Chromatogramms erfolgt bei gleichmäßigem Druck durch eine kleine Flüssigkeitssäule (*F-H*). Aus Zeitmangel muß man oft den Durchfluß des Lösungsmittels beschleunigen; dies gelingt durch Druck mittels eines Gummiballons (*J*), eines Aquariummotors (Marke Cylon) oder einer Bombe mit Reduzierventil.

Tab. IV. Chromatographie farbloser Verbindungen

- a) Beobachtung im Ultraviolettlicht. Viele Substanzen werden dadurch sichtbar; überdies verblaßt die Eigenfarbe des Adsorptionsmittels oft beim Haften farblosere Verbindungen.
- b) Markierung der Zonen durch Zugabe von ähnlich adsorbierenden Farbstoffen.
- c) Test des Durchlaufs (bzw. der Säule) mit Farbreaktion (KMnO₄, Tetranitromethan usw.) und Indikatorpapier.
- d) Kontrolle des Durchlaufs mittels UV-Absorptionsmessung.
- e) Empirische Trennung des Chromatogramms und Vergleich der eingedampften Eluate.



Druck durch Flüssigkeitssäule



Flüssigkeitsreservoir ohne Druck

Druck mit Gummiballon

Abb. 4. Lösungsmittelnachschub

In Tab. IV sind die Methoden zur Chromatographie farbloser Verbindungen aufgezählt.

3. Allgemeine Angaben über Lösungs- und Adsorptionsmittel

Die üblichen Lösungsmittel sind in Tab. V in der Reihenfolge ihres Eluierungsvermögens aufgeführt. In Zukunft dürften die chlorierten Kohlenwasserstoffe häufiger angewandt werden, da sie gutes Lösungsvermögen besitzen und nicht brennbar sind.

Tab. V. Übliche Lösungsmittel

Die Adsorption ist am größten aus dem ersten, die Elution am stärksten durch das letzte Lösungsmittel der nachfolgenden Reihe

- Petroläther, Sdp. 50–60° > Sdp. 60–80° > Sdp. 80–100°
- Tetrachlorkohlenstoff
- Benzol
- Methylenchlorid, Chloroform, Äther
- Essigester, Aceton
- n-Propylalkohol > Äthanol > Methanol
- Wasser
- Pyridin oder Eisessig

Gebräuchlich sind auch Gemische mit steigendem Eluierungsvermögen wie Petroläther, Petroläther + 2%, + 4%, + 6%, + 8% Äther oder Benzol, Benzol + 25%, + 50%, + 75% Chloroform. Wir arbeiten oft mit der Reihe: Petroläther – Benzol – gewöhnlicher Äther – Methylalkohol – Methylalkohol/Eisessig. Die Schule REICHSTEIN bevorzugt die Reihe Petroläther – Benzol – Chloroform – Methanol.

Die Haftfestigkeit der chemischen Verbindungen wird bedingt durch ihre funktionellen Gruppen. Diese ordnen sich nach abfallender Haftfestigkeit in folgende Reihe: COOH > OH, NH₂, SH > CHO, CO > COOR > Br, Cl > -CH=CH-

Die üblichen Adsorptionsmittel sind in Tab. VI ungefähr in der Reihenfolge ihrer Adsorptionsfähigkeit aufgeführt. Dabei ist zu beachten, daß die Aktivität der einzelnen Mittel bei verschiedenem Wassergehalt in weiten Grenzen schwankt. Zwei besondere Adsorbentien, Kohle und Silikagel, möchten wir überhaupt nicht einreihen.

Tab. VI. Übliche Adsorptionsmittel

Ungefähr in der Reihenfolge zunehmender Adsorptionsfähigkeit

- Stärke, Zucker, Inulin
- Magnesiumcitrat, Talk
- Calciumphosphat, Calciumsulfat
- Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Zinkcarbonat
- Calciumhydroxyd, Calciumoxyd
- Magnesiumoxyd
- Aktiviertes Aluminiumoxyd

Die Schule von Prof. KARRER arbeitet mit einer großen Zahl verschiedener Adsorptionsmittel und wählt für jede Aufgabe das geeignetste Mittel aus. Wir chromatogra-

phieren beinahe ausschließlich mit Aluminiumoxyd; nicht weil es ein ideales Mittel ist, sondern weil seine Tücken am besten bekannt sind. Einige genauere Angaben über dieses gebräuchlichste Adsorptionsmittel können auch als Wegleitung für die Behandlung und die Standardisierung anderer Adsorbentien dienen.

4. Das Arbeiten mit Aluminiumoxyd

Eine wissenschaftliche Beurteilung der Aluminiumoxydsorten gibt R. J. TAYLOR². Die Umwälzung des Aluminiumoxyds, das z. B. von den Firmen Merck, Darmstadt, AIAG, Chippis, oder Wander, Bern, bezogen werden kann, wird in Tab. VII resümiert.

Tab. VII. Vorbehandlung und Regenerierung von Al_2O_3

- a) Evtl. Vorbehandlung zur Neutralisation:
In Essigester zwei Tage stehen lassen (bzw. mit Essigester und einer Spur Eisessig kochen), abfiltrieren, mit Wasser und Methanol waschen und trocknen.
- b) Aktivierung: Erhitzen auf 300–500° in irgendeinem Ofen oder einer Pfanne (vorteilhaft ist eine Rösttrommel). Zur Erzielung eines weniger aktiven Al_2O_3 kann man in Glasgefäßen im Vakuum ½ Stunde auf 195 bis 200° erhitzen (Prof. REICHSTEIN).
- c) Partielle Desaktivierung:
Durch Liegenlassen an feuchter Luft bei periodischer Kontrolle der Aktivität oder durch Zugabe einer bestimmten Wassermenge (½%, 1%) und Schütteln in Kolben oder Flaschen, bis das Al_2O_3 homogen ist (5–15 Minuten).
- d) Regenerierung des Al_2O_3 nach der Chromatographie:
Waschen mit Alkohol (Behandeln mit Essigester, Filtration), trocknen, erhitzen usw.

Die Aktivität eines Aluminiumoxydmusters kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden: Am gebräuchlichsten ist die Standardisierung nach H. BROCKMANN und H. SCHODDER mit einem Probechromatogramm mit Azofarbstoffen, die in Tab. VIII näher erläutert wird. M. KOFLER³ mißt das Adsorptionsvermögen eines einzelnen Farbstoffes. Diese Methode ist ausbaufähig. Genauer, aber viel umständlicher ist die Messung der Benetzungswärme nach P. B. MÜLLER⁴.

Tab. VIII. Standardisierung nach BROCKMANN⁵

Farbstoffreihe mit zunehmender Haftfestigkeit:

1. Azobenzol, 2. p-Methoxyazobenzol, 3. Sudangelb,
4. Sudanrot, 5. p-Aminoazobenzol, 6. p-Oxy-azobenzol

Definition der Aktivität von Aluminiumoxyd:

- Trennung von 1 und 2 = Aktivität I, von 2 und 3 = Aktivität II, von 3 und 4 = Aktivität III, von 4 und 5 = Aktivität IV, von 5 und 6 = Aktivität V

² J. Chem. Ind. 68, 23 (1949).

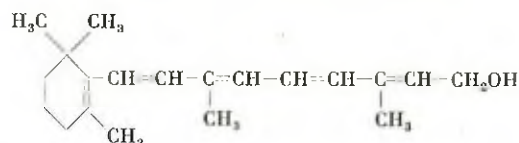
³ Helv. Chim. Acta 28, 711 (1945).

⁴ Helv. Chim. Acta 26, 1945 (1943), 27, 404 (1944).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 73 (1941).

Das von uns verwendete Aluminiumoxyd «Chippis» besitzt nach dem Glühen meist die Aktivität III; mit ½% Wasser desaktiviert, die Aktivität IV; mit 1–1½% Wasser desaktiviert, die Aktivität V.

5. Vitamin A oder Axerophthol



a) *Erkennung*: Blaufärbung mit Antimontrichlorid in Chloroformlösung, Blaufärbung mit Tonsil bzw. sauren Erden. Im Ultraviolettlicht gelbgrüne Fluoreszenz. UV-Absorption $E_{1\text{cm}}^{1\%} 325\text{ m}\mu = 1750$ (in Cyclohexan).

b) *Wanderungsgeschwindigkeit*: Die Ester wandern schneller als der Vitamin-A-Alkohol, die Zersetzungsprodukte (Anhydrovitamin A und Isoanhydrovitamin A) schneller als die Ester. Die Carotine trennen sich leicht vom Alkohol und schwer von den Estern.

c) *Zersetzlichkeit*: Empfindlich gegen Luft und Säuren. Alkohol und Ester zersetzen sich an sauren Säulen; die Ester werden an alkalischen Säulen verseift. Die Eluate zeigen im UV-Spektrum oft Absorptionsbanden, die ursprünglich nicht vorhanden waren. Der Not gehorchend, haben wir die Vorbeugung und das Neutralisieren des Aluminiumoxyds eingeführt.

d) *Chromatographie eines gemischten Vitamin-A-Konzentrates aus Fischleberölen* (Gehalt ca. $1 \cdot 10^6$ I. E./g).

Ein präparatives Durchlaufchromatogramm von 20 g Konzentrat an 2 kg Aluminiumoxyd (Aktivität IV), das mit der Lösungsmittelreihe Petroläther-Benzol-Äther-Methanol gewonnen wurde, wird mit Abb. 5 und Tab. IX resümiert:

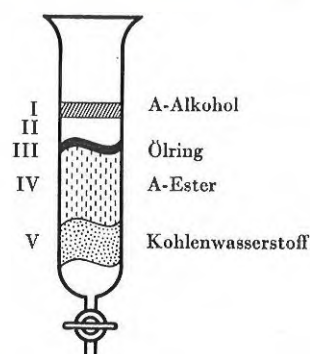


Abb. 5. Zonenfolge im Vitamin-A-Chromatogramm

Das präparative Chromatogramm lieferte somit 6,3 g einer Vitamin-A-Esterfraktion mit 63% und 4,0 g einer Vitamin-A-Alkoholfraktion mit 23%, zusammen mit 86% der ursprünglich gemessenen Aktivität.

Das gleiche Konzentrat wurde nach den chromatographischen Analysenverfahren von P. B. MÜLLER und von N. T. GRIDGEMAN bestimmt. Die Trennung nach

Tab. IX. Auswertung des Durchlaufchromatogramms

Zone Abb. 5	Lösungsmittel	Durchlauf Liter	Rückstand g	n_D^{20}	Gehalt in I. E./g	Gehalt von ursprünglicher Aktivität	Hauptbestandteil
V	Petroläther	ca. 1	2,0	1,525	$0,24 \cdot 10^6$	2 %	Kohlenwasserstoff
IV	Petroläther	ca. 3	6,3	1,592	$2,15 \cdot 10^6$	63 %	Vitamin-A-Ester
II/III	Benzol	ca. 2	7,0	1,479	$0,24 \cdot 10^6$	8 %	Nebenprodukte
I	Äther	ca. 4	4,0	1,560	$1,25 \cdot 10^6$	23 %	Vitamin-A-Alkohol
	Methanol	ca. 2	1,6	1,534	$0,13 \cdot 10^6$	1 %	Nebenprodukte
	Total	12	19,9	—	—	97 %	—

P. B. MÜLLER⁶ mit Hilfe von verschieden aktivierten Aluminiumoxydschichten ergab pro 1 g Konzentrat einen Estergehalt von $0,65 \cdot 10^6$ I. E. und einen Alkoholgehalt von $0,30 \cdot 10^6$; total $0,95 \cdot 10^6$ I. E. Vitamin A/g (Abb. 6). Die Verseifung des Konzentrates nach N. T. GRIDGEMAN⁷ unter nachfolgendem Durchlaufchromatogramm des Vitamin-A-Alkohols ergab einen Gehalt von $1,02 \cdot 10^6$ I. E. Vitamin A/g Konzentrat. Beide Analysenmethoden gehen somit etwas höhere Werte als das präparative Chromatogramm.

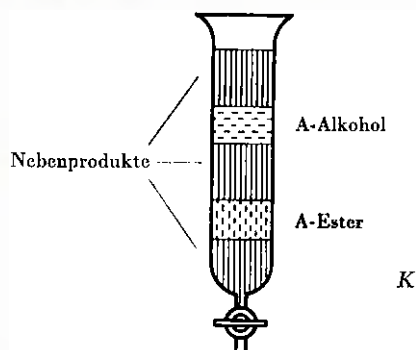
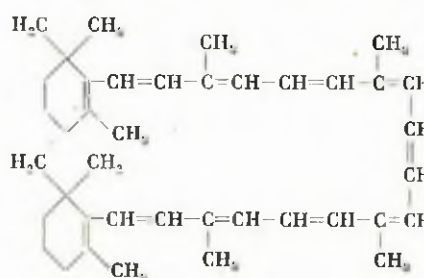


Abb. 6. Analyse nach P. B. MÜLLER (Aluminiumoxyd mit fünf verschiedenen Aktivitäten)

e) *Reindarstellung und technische Anwendung:* Die erste Reindarstellung des Vitamin A aus Fischölen gelang Prof. KARRER 1931 durch mehrfache Chromatographie an Aluminiumoxyd⁸. Dies war das Paradestück zur Veranschaulichung der Leistungsfähigkeit der neuen Reinigungsoperation. In gleicher Weise gelang uns 1947 die erste Reindarstellung von synthetischem Vitamin A⁹. In der Technik hielt sich die Chromatographie sehr lange neben der gebräuchlicheren Molekulardestillation zur Konzentrierung von Fischölen. Bei der Ausarbeitung der Vitamin-A-Synthese wurde die Chromatographie überflüssig. Die synthetischen Reinpräparate werden heute durch Kristallisation gewonnen.

⁶ Helv. Chim. Acta 27, 443 (1944), 30, 1172 (1947).
⁷ Analyst 73, 662 (1948).
⁸ P. KARRER, R. MORF und K. SCHÖPP, Helv. Chim. Acta 14, 1036, 1431 (1931).
⁹ O. ISLER, W. HUBER, A. RONCO und M. KOFLER, Helv. Chim. Acta 30, 1911 (1947).

6. β -Carotin oder Provitamin A



a) *Erkennung:* Gelbrote Farbzone; Blaufärbung mit Antinontrichlorid in Chloroform; Absorptionsmessung $E_{1\text{ cm}}^{1\%} 465\text{ m}\mu = 2440$ (Cyclohexan).

b) *Wanderungsgeschwindigkeit:* Etwas langsamer als α -Carotin, etwas schneller als γ -Carotin und Lycopin, viel schneller als die Chlorophylle, Xanthophylle und Vitamin-A-Alkohol.

c) *Zersetzlichkeit:* Empfindlich gegen Luft. Dazu Möglichkeit teilweiser Isomerisierung beim Chromatographieren an Aluminiumoxyd.

d) *Reindarstellung:* Carotinpaste wird technisch aus Palmöl und Karotten hergestellt. Aus diesen Pasten kann man im Laboratorium durch doppeltes Durchlaufchromatogramm (Abb. 7) und nachfolgende Kristallisation wie folgt reines β -Carotin gewinnen:

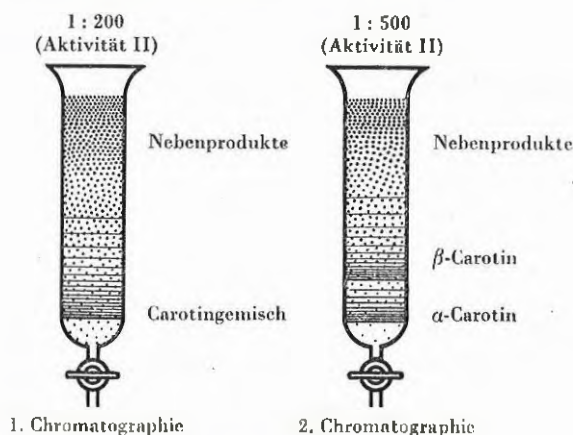
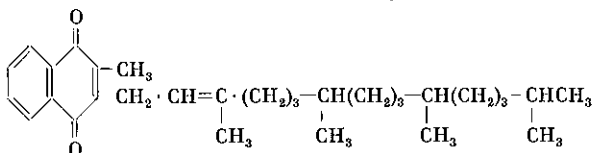


Abb. 7. Reinigung von β -Carotin

Das Gemisch von Ester und Alkohol wird an der 30-fachen Menge Aluminiumoxyd (Aktivität IV) chromatographiert (Abb. 8). Man eluiert den Ester mit der 100-fachen Menge Petroläther und darauf den Alkohol mit der 100fachen Menge Benzol. Die hier angewandten Mengenverhältnisse Substanz zu Aluminiumoxyd zu Eluierungsmittel von 1:30:100:100 werden beim Arbeiten mit unbekanntem Verbindungen als Norm empfohlen.

e) *Reindarstellung und technische Anwendung*: Die erste Isolierung von reinem α -Tocopherol gelang den Amerikanern EVANS, EMERSON und EMERSON¹⁷. Diesen Forschern war die Chromatographie wenig vertraut, und sie benutzten sie nur zur Reinigung der Allophanate an Calciumcarbonatsäulen. Die direkte Chromatographie des Unverseifbaren von Weizenkeimölen beschrieben zuerst P. KARRER und H. SALOMON¹⁸. Bei der Synthese des Vitamin E, die wir in Zusammenarbeit mit Prof. KARRER ausführten, gelang die erste Reindarstellung durch Chromatographie an Aluminiumoxydsäulen¹⁹. Bei der technischen Ausarbeitung der Synthese konnte die chromatographische Reinigung durch eine Hochvakuumdestillation ersetzt werden. Technische Bedeutung besitzt die Chromatographie weiterhin für die Trennung des Gemisches verschiedener Tocopherole, das bei der Molekulardestillation vieler Öle anfällt.

9. Vitamin K₁ oder Phyllochinon



a) *Erkennung*: Blaufärbung mit Natriummethylat in Äthylalkohol (= DAM-KARRER-Test). UV-Absorption $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 249 \text{ m}\mu = 417$ (in Petroläther), UV-Absorption des Dihydrovitamin-K₁-Diacetates $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1600$ (in Petroläther).

b) *Zersetzlichkeit*: Das Vitamin K₁ ist lichtempfindlich und wird an Aluminiumoxyd teilweise zerstört. Man benutzt deshalb zweckmäßig weniger aktive Adsorptionsmittel zu seiner Chromatographie. Die Dihydrovitamin-K₁-Diester sind an Aluminiumoxyd völlig beständig.

c) *Reindarstellung von Dihydrovitamin-K₁-Diacetat*: Acetyliertes Kondensationsprodukt aus Acetylphytol und Methylnaphtohydrochinon, das etwa 40% Dihydrovitamin-K₁-Diacetat enthält, wird an der 100fachen Menge Aluminiumoxyd adsorbiert, mit Petroläther gewaschen und dann mit Benzol eluiert (Abb. 9). Da unmittelbar vor der Esterzone ein stark fluoreszierendes Nebenprodukt durch die Säule wandert, kann das Di-

hydrovitamin-K₁-Diacetat in einer kleinen Benzolfraktion abgetrennt werden. Einengen und Umkristallisieren aus Äthylalkohol liefert die reine Verbindung vom Smp. 59°.

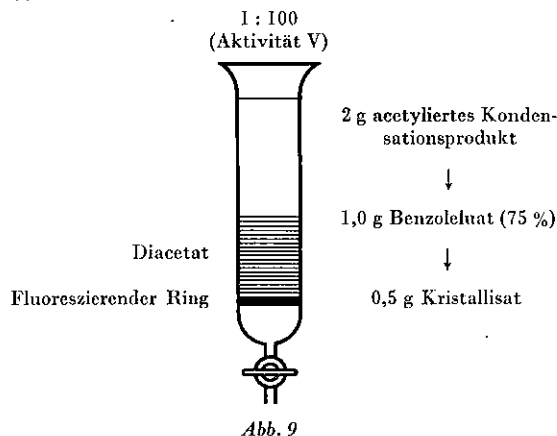


Abb. 9

d) *Reindarstellung und technische Anwendung*: Die Reindarstellung gelang P. KARRER, H. DAM und Mitarbeitern²⁰ durch mehrfache Chromatographie an Magnesiumsulfat- und Zinkcarbonatsäulen. E. A. DOISY und Mitarbeiter²¹ chromatographierten erst an künstlichen Zeolithen, die sonst zum Weichmachen des Wassers dienen, und anschließend am Kohlepräparat «Darco». Bei der Konzentrierung der ersten Syntheseprodukte aus Methylnaphtohydrochinon und Acetylphytol²² benutzen wir Magnesiumsulfat und Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel. Bald darauf ersetzte L. F. FIESER die chromatographischen Reinigungsverfahren durch das Zentrifugieren der in Petroläther schwerlöslichen Dihydroverbindung²³.

10. Allgemeine Gesichtspunkte

Bei der Behandlung der fettlöslichen Vitamine konnte gezeigt werden, daß die erste Reindarstellung dieser Wirkstoffe nur unter Anwendung der Chromatographie gelungen ist. Mit der gleichen Methodik, die am Naturstoff ausexerziert war, wurden später die ersten synthetischen Präparate angereichert. Bei der Verfahrensentwicklung der synthetischen Vitamine schied die Chromatographie wieder als Reinigungsoperation aus, da in der Technik die Lösungsmittel-extraktion, die Kristallisation und die Destillation gegenüber der Chromatographie bevorzugt werden. Dagegen hielt sich die Chromatographie bei der Gewinnung der Vitamine aus natürlichen Materialien. Ähnliche Verhältnisse können aus dem Schrifttum für viele andere Wirkstoffe abgelesen werden.

Die Chromatographie ist in erster Linie eine Laboratoriumsmethode. Hier ist sie einer der unentbehrlich-

¹⁷ J. Biol. Chem. 113, 319 (1936).

¹⁸ Helv. Chim. Acta 21, 514 (1938).

¹⁹ P. KARRER und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta 21, 520 (1938); P. KARRER und O. ISLER, U.S. Pat. 2411967.

²⁰ Helv. Chim. Acta 32, 310, 1464 (1939).

²¹ J. Biol. Chem. 130, 219 (1939).

²² O. ISLER, U.S. Pat. 2325681.

²³ J. Amer. Chem. Soc. 61, 2559 (1939).

sten Behelfe. Wer mit Naturstoffen arbeitet, darf die Chromatographie heute nicht mehr umgehen. In vielen Instituten ist es sogar zur Regel geworden, daß jedes Zwischenprodukt vor der Analyse chromatographiert wird. Voraussetzung für das Gelingen der Chromatographie ist, daß die Substanzen unter den angewandten Bedingungen beständig sind. Hierüber geben meistens die Absorptionsspektren der Produkte Auskunft. Die Ultraviolettabsorptionsmessung ist ohnehin eine der aufschlußreichsten Auswertungsmethoden für die anfallenden Eluate.

Die Anwendungsformen der Chromatographie seien noch kurz nach ihrer Wichtigkeit in folgende Reihe geordnet:

1. Auftrennung von Gemischen.
2. Reinigung irgendwelcher Produkte.
3. Prüfung auf Reinheit und Einheitlichkeit (eventuell Identitätsbeweis durch Mischchromatogramm im sogenannten Dreiröhrentest).
4. Erste Anhaltspunkte für die Strukturaufklärung.

Bei der Ausführung der Chromatographie wird man, wenn möglich, im Licht oder im Ultraviolettlicht beobachten oder den Verlauf der Adsorption mittels Farbreaktionen verfolgen. Diese direkte Beobachtung kann

mit dem Zielen beim Schießen verglichen werden. Eine besondere Knacknuß ist die Chromatographie farbloser Verbindungen ohne besondere Merkmale, wobei diese Verbindungen leider das Gros der chemischen Produkte ausmachen. Man kann diese Aufgabe mit den indirekten Schießverfahren vergleichen, bei denen man das Ziel nicht beobachten kann. Diese besondere Aufgabe wird am zweckmäßigsten gelöst mit der Arbeitsweise von Prof. REICHSTEIN, die auch uns bei unübersichtlichen Verhältnissen als Wegweiser dient:

«Pro 1 g zu chromatographierender Substanz werden 30 g Aluminiumoxyd eingesetzt und solange mit je 100 cm³ eines Lösungsmittels gewaschen, bis nichts mehr aus der Säule eluiert wird; darauf fährt man fort mit je 100 cm³/g des nächsten Eluierungsmittels und so fort.»

Es wird vermutet, daß TSWETT die Anregung zu seiner grundlegenden Entdeckung vom Basler Chemieprofessor SCHÖNBEIN erhielt. Wiederum ein Schweizer, A. WINTERSTEIN, schrieb die erste zusammenfassende Darstellung. Die Schulen von KARRER, RUZICKA und REICHSTEIN haben die neue Methode entwickelt und allgemein bekannt gemacht. Der große Beitrag, den unsere klassischen Forschungsstätten an die Entwicklung der Röhrenchromatographie geleistet haben, ist eine Verpflichtung für alle schweizerischen Laboratorien, die Chromatographie anzuwenden und weiter auszubauen.

Papierchromatographie

VON P. V. TAVEL

THEODOR-KOCHER-Institut, Universität Bern

Es gibt in der modernen Chemie kaum eine Methode, die zugleich so einfach und so leistungsfähig ist wie die chromatographische Trennung auf Filtrierpapier. Kleine Mengen von Gemischen empfindlicher niedermolekularer Stoffe lassen sich damit in relativ kurzer Zeit schonend trennen. Das Verfahren kann mit einfachsten Mitteln in jedem Laboratorium auch von Nichtchemikern leicht gehandhabt werden.

Arbeitsweise

Die originelle Methode stammt von CONSDEN, GORDON und MARTIN, die sie erstmals zur Trennung von Aminosäuren in Wollhydrolysaten verwendet und 1944 veröffentlicht haben¹.

Ein Tropfen von 5–10 mm³ der Lösung des Gemisches, enthaltend 10–300 µg Aminosäuren, wird auf einem Streifen Filtrierpapier einige Zentimeter vom Ende entfernt aufgetragen und getrocknet. Das Ende des Papierstreifens taucht man in einen kleinen Trog mit Lösungsmittel, z. B. n-Propanol, so, daß die Stelle mit dem Gemisch ca. 2 cm außerhalb des Randes des Gefäßes zu liegen kommt. Der Trog wird in einem verschließbaren

Kasten derart befestigt, daß das Papier frei herunterhängt (Abb. 1). Die Luft, die den Streifen umgibt, muß mit dem Dampf des Lösungsmittels gesättigt sein. Das Papier saugt nun die Flüssigkeit aus dem Trog, die im Verlaufe von 12–18 Stunden etwa 30 cm weit hinunterfließt. Dabei werden die Komponenten des Gemisches je

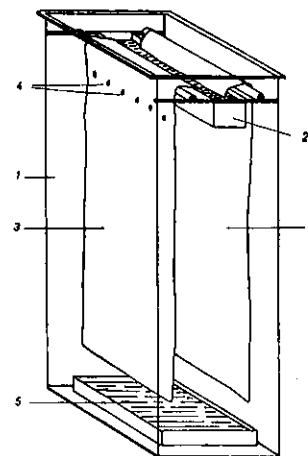


Abb. 1. Entwickeln eines Chromatogramms. 1 Glaskasten mit Deckel, 2 Trog mit Lösungsmittel, 3 Filtrierpapier, 4 Gemischproben, 5 Schale mit Lösungsmittel zum Sättigen der Luft

¹ R. CONSDEN, A. H. GORDON und A. J. P. MARTIN, Biochem. J. 38, 224 (1944).

nach ihren Löslichkeitseigenschaften mehr oder weniger weit mitgespült. Dieser Vorgang heißt «Entwickeln» des Chromatogramms. Nun trocknet man das Papier bei guter Lüftung bei 60–100° und bestimmt die Lage der Aminosäuren mit Hilfe der Ninhydrinreaktion. Zu diesem Zwecke wird der Streifen aus einem Zerstäuber mit der Ninhydrinlösung besprengt, getrocknet und erhitzt. Die einzelnen Aminosäuren geben sich an ziemlich scharf begrenzten Farbflecken zu erkennen. Die Strecke, welche eine Verbindung auf dem Chromatogramm zurücklegt, ist für diese charakteristisch und kann zu ihrer Identifizierung dienen.

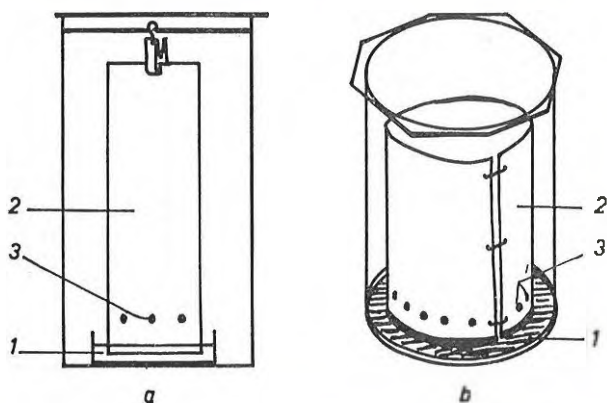


Abb. 2. Aufsteigende Chromatographie. 1 Lösungsmittel, 2 Filterpapier, 3 Gemisch

Statt das Lösungsmittel im Papier hinunterfließen zu lassen, kann der Streifen mit seinem untern Ende in die Flüssigkeit gehängt werden, damit es wie in einem Docht hinaufsteigt (Abb. 2a). Das Gemisch wird etwa 2 cm über dem Lösungsmittel aufgetragen. Diese «aufsteigende» Papierchromatographie läßt sich mit einfacheren Geräten ausführen. Das Entwickeln nimmt auf diese Weise kaum mehr Zeit in Anspruch. Meist entwickelt man mehrere Gemische und Vergleichssubstan-

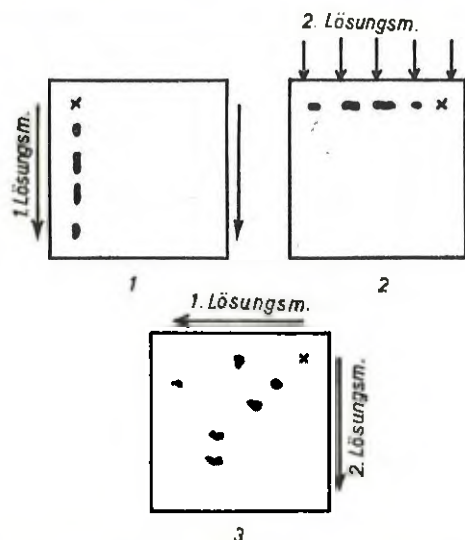


Abb. 3. Herstellung eines zweidimensionalen Chromatogramms
x Ausgangspunkt des Gemisches 30 x 30 mm

zen gleichzeitig auf einem Bogen, den man zu einem Zylinder gerollt in das Lösungsmittel stellt (Abb. 2b).

Wo mit einem Lösungsmittel keine genügende Trennung erwirkt werden kann, entwickelt man nach dem Trocknen mit einem zweiten Lösungsmittel senkrecht zur ersten Richtung, wobei die Komponenten zweidimensional über das ganze Blatt verteilt werden (Abb. 3). Auf diese Weise gelingt es, mehr als 20 Aminosäuren in einem Chromatogramm voneinander zu trennen.

Grundsätzlich kann gewöhnliches Filterpapier verwendet werden, da es aber zu dicht ist, wandert das Lösungsmittel für praktische Zwecke zu langsam. Heute haben sich allgemein die WHATMAN-Filterpapiere Nr. 1 und 4 eingeführt. Nr. 1 ist «langsamer», gibt aber etwas schärfer begrenzte Flecken. Diese Papiere sind auch weitgehend von störenden Verunreinigungen (Schwermetallen) befreit.

Der Trennungsvorgang

Die Trennung beruht bei den bisher untersuchten Mischungen auf Verteilungschromatographie². Die Adsorption an der Papierfaser beeinflusst die Trennung nur in Ausnahmefällen (Farbstoffe, hochmolekulare Verbindungen). Das an die Cellulose gebundene Wasser, das bei lufttrockenem Papier bis zu 20 % betragen kann, wirkt als stationäre, das Lösungsmittel als mobile Phase. Die Länge des Weges, die eine Verbindung im Chromatogramm zurücklegt, hängt vom Verhältnis ihrer Löslichkeit in den beiden Phasen ab. Je mehr das Verhältnis zugunsten der Löslichkeit in Wasser verschoben ist, um so weniger weit wandert die Komponente. Umgekehrt bedingt eine gute Löslichkeit im Entwicklungsmittel eine Verschiebung über eine lange Strecke. Im allgemeinen läßt sich die Wanderung einer Verbindung nicht aus den Verteilungskoeffizienten im voraus berechnen, außer bei einigen homologen Reihen, wo gewisse empirische Regeln bekannt sind. Das beste Lösungsmittel muß, soweit es nicht in der Literatur angegeben ist, von Fall zu Fall ermittelt werden.

R_F-Werte, Trennschärfe

Das Verhältnis $\frac{\text{Weg der Komponente}}{\text{Weg der Lösungsmittelfront}}$ nennt man den R_F-Wert einer Komponente. Als «Lösungsmittelfront» bezeichnet man die Trennlinie zwischen trockenem und nassem Papier. Die R_F-Werte sind von der Entwicklungsdauer und der Länge des Papierstreifens unabhängig, dagegen für jedes Lösungsmittel verschieden. Sie bedeuten für jede Verbindung eine charakteristische Konstante, die heute für die meisten Aminosäuren^{1,3}, Zucker¹, Carboxylverbindungen und zahlreiche andere Stoffe in der Literatur gefunden werden können.

Genaue Bestimmungen von R_F-Werten müssen bei definierter Temperatur vorgenommen werden. Die Tem-

² R. SIGNER, *Chimia* 5, 245 (1951).

³ C. E. DENT, *Biochem. J.* 43, 169 (1948).

¹ S. M. PARTRIDGE, *Biochem. J.* 42, 238 (1948); *Nature* 158, 270 (1946).

peraturkonstanz ist für die Trennung nur dann wesentlich, wenn die Verteilungskoeffizienten deutlich temperaturabhängig sind. Im allgemeinen reicht eine Konstanz von $\pm 2^\circ$ aus.

Zwei Verbindungen lassen sich ohne spezifische Nachweisreaktionen im Chromatogramm im allgemeinen noch einwandfrei nebeneinander erkennen, wenn sich ihre R_F -Werte um mindestens 10% unterscheiden. Je länger das Chromatogramm ist, desto größer wird der Abstand zwischen zwei benachbarten Flecken. Man kann die Trennung aber nicht durch Verlängern des Entwicklungsweges beliebig steigern, weil die Flecken um so diffuser werden, je weiter sie wandern. Bei kleinen R_F -Werten läßt man gelegentlich das Lösungsmittel beim Entwickeln vom Papier abfließen, um trotz beschränkter Papierlänge eine Vergrößerung der Entwicklungsstrecke zu erreichen. Freilich muß dafür Sorge getragen werden, daß die Komponenten auf dem Chromatogramm verbleiben.

Lösungsmittel

Zur Trennung der Aminosäuren haben sich als Lösungsmittel Phenol, Kollidin, n-Butanol, n-Propanol, Benzylalkohol u. a. gut bewährt, wenn man sie mit Wasser nahezu sättigt. Trotzdem zu erwarten ist, daß sich nur Lösungsmittel eignen, die mit Wasser zweiphasige Systeme bilden können, haben mit Wasser unbeschränkt mischbare Lösungsmittel in vielen Fällen sehr gute Trenneffekte ergeben. Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt man an, daß sich das System Cellulose-Wasser in bezug auf das Lösungsvermögen anders als reines Wasser verhält und die Bildung einer zweiten Phase ermöglicht.

Phenol gibt oft eine braune Lösungsmittelfront, die das Chromatogramm stören kann. Wenn es über einigen Aluminiumspänen destilliert und mit einer Spur Kaliumcyanid zur Bindung von Schwermetallen im Papier versetzt wird, tritt die Verfärbung weniger stark auf. Die Verwendung von reinstem Papier trägt wesentlich zur Vermeidung dieser Störung bei.

Kollidin muß stets lutidinhaltig sein. Die Mischung ist im Handel erhältlich, muß aber mit Brom, dann mit Natriumhydroxyd und durch Destillation gereinigt werden.

In neuerer Zeit werden Alkohole und Mischungen von verschiedenen Lösungsmitteln, wie Ketone und Ester, statt Phenol oder Kollidin empfohlen^{5,6}.

Diese Lösungsmittel eignen sich nicht nur zur Trennung von Aminosäuren, sondern auch für die Zerlegung von Mischungen von Zuckern, Zuckerderivaten, anorganischen Ionen, Carboxylverbindungen und vielen andern Stoffen.

Der pH

Der pH des Entwicklungsmittels kann die Trennung von ionisierbaren Substanzen beeinflussen. Die Vertei-

lungskoeffizienten der undissoziierten Verbindung sind von denen des Ions verschieden und bedingen unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten beim Entwickeln. Befinden sich beide Formen im Gleichgewicht, so erhält man statt der scharfen Flecken verwaschene Streifen längs des zurückgelegten Weges. Der pH des Lösungsmittels muß deshalb so gewählt werden, daß die Verbindungen praktisch vollständig oder gar nicht dissoziiert sind.

Die Carboxylionen der Monoaminodicarbonsäuren, z. B. der Glutaminsäure oder Asparaginsäure, sind in Phenol weniger löslich als die Säuren selbst und wandern deshalb im Chromatogramm langsamer. Durch Zusatz von Ammoniak zum Phenol werden diese Säuren in die langsameren Carboxylionen übergeführt und lassen sich von den Monoaminomonocarbonsäuren, die als innermolekulare Salze wenig pH-abhängig sind, besser abtrennen. Umgekehrt werden die basischen Aminosäuren durch saure Zusätze, z. B. Essigsäure zu Butanol, verzögert.

Neutralsalze

Größere Mengen von Neutralsalzen stören die Entwicklung von Chromatogrammen zur Trennung von Aminosäuren und Zuckern. Nicht völlig geklärte Aus-salzvorgänge verursachen unscharfe, langgezogene Flecken. Die Gemische müssen daher vor der Trennung von größeren Mengen Neutralsalzen gereinigt werden (z. B. mit Ionenaustauschern).

Die Lokalisierung und Identifizierung der getrennten Verbindungen

Um die getrennten Stoffe auf dem Papier nachzuweisen, bedient man sich geeigneter Farbreaktionen. Bei Aminosäuren z. B. besprengt man den Bogen mit 0,1% Ninhydrinlösung in Butanol. Nach dem Trocknen und Erhitzen auf 100° geben sich Aminosäuren und primäre Amine durch blaue bis violette Flecken zu erkennen, außer Prolin und Oxyprolin, die eine gelbe Färbung bilden. Die Reaktion ist sehr empfindlich und ermöglicht noch $1 \mu\text{g}$ Aminosäure zu erfassen.

Substanzen, die im Ultraviolettlicht fluoreszieren, z. B. Aminosäuren nach kurzem Erhitzen, können unter der Quarzlampe lokalisiert werden. Purine und Pyrimidine, die ultraviolettes Licht stark absorbieren, lassen sich im Chromatogramm nachweisen, indem man eine photographische Kontaktkopie des Chromatogramms im Ultraviolettlicht herstellt. Auf der Kopie erzeugen die Verbindungen weiße Flecken auf dunklem Grund⁷.

Wenn die Komponenten nicht durch spezielle Farbreaktionen identifiziert werden können, entwickelt man Markiersubstanzen neben der Mischung auf demselben Blatt oder auf einem zweiten Chromatogramm unter gleichen Bedingungen. Unbekannte Stoffe können allenfalls durch Vergleich der Lage ihrer Flecken mit derjenigen der Markiersubstanzen identifiziert werden.

⁵ R. A. BOISSONNAS, Helv. Chim. Acta 33, 1966 (1950).

⁶ H. R. BENTLEY und J. K. WHITEHEAD, Biochem. J. 46, 341 (1950).

⁷ R. MARKHAM und J. D. SMITH, Biochem. J. 45, 294 (1949).

Quantitative Papierchromatographie

Papierchromatogramme kann man quantitativ auswerten, indem man die Größe der Farbflecken mit solchen bekannter Proben vergleicht. Die Methode gestattet jedoch die Menge bestenfalls auf $\pm 15\%$ abzuschätzen. Meistens werden die getrennten Komponenten ausgeschnitten, einzeln abgewaschen und in Lösung analysiert. Um die Lage der Flecken festzustellen, ohne die Substanzmenge zu vermindern, verwendet man Fluoreszenz oder Absorption im Ultraviolett. Wo das nicht geht, müssen die Chromatogramme im Doppel erstellt werden. Ein Blatt dient zum Lokalisieren der Flecken, das andere für die quantitative Bestimmung. Eine größere Genauigkeit als $\pm 5\%$ läßt sich in der Regel nicht erreichen.

Neuerdings hat WIELAND⁸ die sogenannte Retentionsanalyse entwickelt. Das eindimensionale Chromatogramm eines Aminosäuregemisches wird nach dem Trocknen mit einer Längs- in eine Reagenslösung von Kupferacetat gestellt, die im Papier quer zur Entwicklungsrichtung hochsteigt. Aminosäuren binden die Kupferionen der aufsteigenden Lösung komplex und halten sie zurück. Nachdem die Reagenslösung bis nahe an die obere Kante gestiegen ist, wird getrocknet und das Kupfer durch die Braunfärbung mit Rhubeanwasserstoff sichtbar gemacht. Über den Aminosäuren, die das Kupfer gebunden haben, zeigt die Front des Reagens Einbuchtungen, deren Fläche proportional der Aminosäuremenge ist (Abb. 4). KAUFMANN⁹ hat diese Analyse-methode zur mikroanalytischen Untersuchung von Fetten herangezogen.

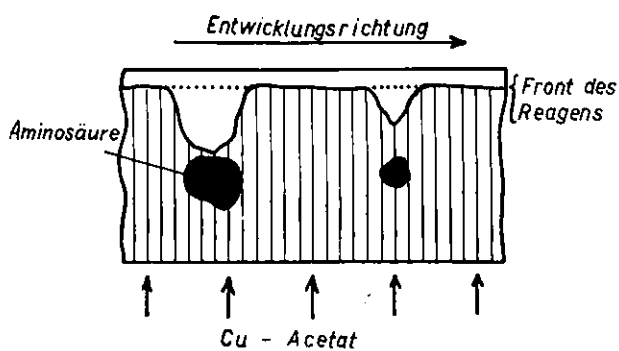


Abb. 4. Retentionsanalyse

Trennung von Zuckern und Derivaten

PARTRIDGE⁴ hat erstmals das Verfahren von CONDEN zur Trennung von Zuckern erfolgreich angewandt. Als Lösungsmittel erwiesen sich Phenol-Wasser, Kollidin-Wasser, n-Butanol-Essigsäure u. a. als zweckmäßig. Später¹⁰ sind auch Mischungen von Äthylacetat-Essig-

säure-Wasser und Äthylacetat-Pyridin-Wasser empfohlen worden. Besonders bei Zuckern hat die Erfahrung gelehrt, daß unbekannte Mischungen mit mindestens drei verschiedenen Lösungsmitteln getrennt werden müssen, weil sonst Beimischungen anderer Verbindungen durch ihre Lage leicht Zucker vortäuschen können.

Um reduzierende Zucker auf dem Papier sichtbar zu machen, besprengt man den Bogen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung. Die Lage der einzelnen Verbindung gibt sich durch braune Flecken nach dem Trocknen und Erhitzen zu erkennen. Die Silbernitratreaktion ist aber keineswegs spezifisch für Zucker; so geben Polyphenole und zahlreiche andere reduzierende Verbindungen ebenfalls eine positive Reaktion. Zum Nachweis einzelner Gruppen von Zuckern und ihren Derivaten gibt es eine große Zahl spezifischer Farbreaktionen¹¹. Die wichtigste beruht auf der Spaltung mit starken Säuren, wobei Furfurol und andere Abbauprodukte entstehen, die mit aromatischen Aminen und Phenolen Farbreaktionen zeigen, welche für die Zucker charakteristisch sind. Bei der Anwendung dieser Reaktion auf dem Chromatogramm verwendet man an Stelle der sonst üblichen Salzsäure besser Trichloressigsäure, um einen Abbau der Cellulose des Papiers zu vermeiden. Die aromatische Komponente wird zusammen mit der Säure aufgetragen, getrocknet und kurz erhitzt. Naphtoresorcin liefert z. B. eine spezifische Reaktion auf Keto-hexosen, Rohrzucker und Raffinose. m-Phenylendiamin gibt Flecken, die im Ultraviolett Fluoreszenzerscheinungen zeigen, welche durch ihre Farbnuance eine weitere Differenzierung der Zucker gestatten. Mit saurem Anilinoxalat können Aldosen neben Ketosen, die nicht reagieren, erkannt werden.

Für quantitative Bestimmungen werden die Komponenten einzeln vom Papier gewaschen und die Lösung nach SOMOGYI mit Kupfer¹² oder mit Kaliumjodid bei gewissen pH¹³ bestimmt. Die Lokalisierung der Flecken nimmt man anhand eines Doppels des Chromatogramms vor, das unter gleichen Bedingungen entwickelt und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung behandelt worden ist.

Optische Isomeren lassen sich durch Verteilungschromatographie zerlegen. Dagegen bietet die Trennung optischer Antipoden Schwierigkeiten. BONINO und CARASSITI¹⁴ gelang die Trennung der racemischen Mischung von d- und l- α -Naphtholbenzylamin mit Phenol als stationäre und l-Weinsäurelösung als mobile Phase.

¹¹ E. L. HIRST und J. K. N. JONES, Disc. Faraday Soc. Nr. 7, 269 (1949); S. M. PARTRIDGE, Biochem. Soc. Symposia Nr. 3 (1949); L. HOUGH, J. K. N. JONES und W. H. WADMAN, J. Chem. Soc. 1950, 1702; J. G. BUCHMAN, C. A. DEKKER und A. G. LONG, J. Chem. Soc. 1950, 3162.

¹² A. E. FLOOD, E. L. HIRST und J. K. N. JONES, Nature 160, 86 (1947).

¹³ J. R. HAWTHORNE, Nature 160, 714 (1947).

¹⁴ G. B. BONINO und V. CARASSITI, Nature 167, 569 (1951).

⁸ TH. WIELAND, Z. angew. Chem. 60 A, 313 (1948).

⁹ H. P. KAUFMANN, Fette u. Seifen 52, 713 (1950).

¹⁰ A. JEANES, G. S. WISE und R. J. DIMLER, Anal. Chem. 23, 415 (1951).

Trennung von organischen Säuren

Die Trennung von Mono- und Dicarbonsäuren, die oft bei der Untersuchung von Pflanzen und Fruchtsäften erforderlich ist, läßt sich mit Papierchromatographie ausführen. Hier ist es wesentlich, entweder die Dissoziation der Säuren beim Entwickeln durch Zugabe anderer Säuren zum Lösungsmittel ganz zu unterbinden¹⁵ oder die Säuren als Carboxylionen zu trennen. BROWN¹⁶ hat die Natriumsalze von Monocarbonsäuren mit Butanol, das mit 1,5-n-Ammoniak gesättigt worden war, getrennt. Die Dicarbonsäuren sind in Wasser besser löslich und wandern im Chromatogramm zu langsam, wenn nicht das Butanol durch Äthylalkohol ersetzt wird¹⁷. Zum Nachweis der Säuren auf dem Papier besprengt man den Bogen mit einem Indikator, z. B. Bromkresolgrün (40 mg in 100 cm³ 95prozentigem Alkohol). Die Säureflecken erscheinen gelb auf blauem Grund.

KAUFMANN¹⁸ hat die höheren Fettsäuren (Stearin-, Öl- und Linolsäure) getrennt. Zum Entwickeln verwendet er Methylalkohol mit 1% Wasser. Die Säuren lassen sich mit Kaliumpermanganat nachweisen.

Trennung anorganischer Ionen

Die Papierchromatographie ist nicht auf organische Verbindungen beschränkt, sondern eignet sich vorzüglich zur Zerlegung von anorganischen Kationengemischen. POLLARD und Mitarbeiter¹⁹ haben einen chromatographischen Analysengang ausgearbeitet, mit welchem 22 der häufigsten Metalle getrennt und nachgewiesen werden können. Zum Entwickeln dient eine Mischung von Butanol und Benzoylacetone. Letzteres bildet mit vielen Metallen Komplexe, die sich im Papierchromatogramm besser trennen lassen als die Kationen selbst. Mit vier verschiedenen Nachweisreaktionen werden die Metalle auf parallelen Chromatogrammen gruppenweise nachgewiesen. Dieselben Autoren haben Halogen- und Cyanidionen chromatographisch getrennt. Trennungen einzelner Kationengruppen sind schon früher von LEDERER²⁰ sowie von BURSTALL und Mitarbeitern²¹ beschrieben worden.

Weiterentwicklung der Papierchromatographie

Die Papierchromatographie wird hauptsächlich in drei Richtungen weiterentwickelt:

1. Die Methode wird für quantitative Analyse verfeinert.
2. Man versucht, das Papier durch flächenförmige

¹⁵ J. W. H. LUGG und B. T. OVERELL, *Nature* 160, 87 (1947); J. B. STARK, A. E. GOODBAN und H. S. OWENS, *Anal. Chem.* 23, 413 (1951).

¹⁶ F. BROWN, *Nature* 167, 441 (1951).

¹⁷ F. BROWN und L. P. HALL, *Nature* 166, 66 (1950).

¹⁸ H. P. KAUFMANN, *Fette u. Seifen* 52, 331 (1950).

¹⁹ F. H. POLLARD und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1951, 466-74, 771-4.

²⁰ M. LEDERER, *Nature* 163, 598 (1949), 162, 776 (1948).

²¹ BURSTALL und Mitarbeiter, *Nature* 162, 692 (1948); *J. Chem. Soc.* 1949, 311, 1950, 516.

Träger für die stationäre Phase zu ersetzen, die ermöglichen, statt Wasser organische Lösungsmittel zu verwenden, und hofft, auch Stoffe trennen zu können, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind. KIRCHNER, MILLER und KELLER²² ist es so gelungen, mit einer neuen Technik eine große Zahl von Terpenen zu trennen.

3. Die Papierchromatographie wird mehr und mehr zur Untersuchung biologischer Systeme herangezogen und zur Trennung von Peptiden, Proteinen, Hormonen und andern biologisch wichtigen Verbindungen verwendet.

Eine interessante Untersuchung, welche die Möglichkeiten und die Leistungsfähigkeit der Papierchromatographie zeigt, haben ROBERT und KAY FINK²³ durchgeführt. Sie belichteten 1 mg der Alge *Chlorella* in Gegenwart von Kohlendioxyd, das radioaktives Isotop C¹⁴ enthielt. Im alkoholischen Extrakt der Alge wurden diejenigen Verbindungen mittels Papierchromatographie isoliert, in die das assimilierte Kohlendioxyd übergeführt worden war. Im zweidimensionalen Phenol-Kollidin-Chromatogramm wurden einige nichtaktive Aminosäuren als Markiersubstanzen in Mengen mitentwickelt, die sich mit Ninhydrin nachweisen ließen. Die in kleinsten Spuren vorhandenen β -strahlenden aktiven Verbindungen wurden an der Schwärzung eines Films erkannt, der drei Tage lang auf das Chromatogramm gepreßt worden war. Durch Vergleich mit den Flecken der Markiersubstanzen wiesen die Autoren Glutaminsäure, Glycin, Alanin, Arginin, Valin und Prolin als Assimilationsprodukte nach. Daneben waren im Chromatogramm eine Anzahl Verbindungen sichtbar, vermutlich Zucker und Peptide, die nicht sicher identifiziert werden konnten.

Zusammenfassung

Aus der kurzen Skizzierung der Trennungsmethode der Papierchromatographie und einiger ihrer Anwendungen ergibt sich, daß das Verfahren zur Trennung von Mischungen löslicher, niedermolekularer, nichtflüchtiger organischer und anorganischer Stoffe angewendet werden kann. Das geeignetste Lösungsmittel zum Entwickeln des Chromatogramms muß von Fall zu Fall empirisch ermittelt werden, sofern nicht die nötigen Angaben in der umfangreichen Literatur zu finden sind. Um die farblosen getrennten Komponenten sichtbar zu machen, ist eine Farbreaktion erforderlich, die auf dem Papier ausgeführt werden kann, wenn sich die Substanzen nicht im Ultraviolettlicht erkennen lassen.

Die Papierchromatographie ist zur Trennung von Aminosäuren, Zuckern, anorganischen Kationen und organischen Säuren sowie zahlreichen andern Verbindungen erfolgreich verwendet worden. Sie eignet sich besonders zur Untersuchung biologischer Probleme, weil sie kleinste Gemischmengen schonend und verhältnismäßig schnell zu trennen gestattet.

²² J. G. KIRCHNER, J. M. MILLER und G. J. KELLER, *Anal. Chem.* 23, 420 (1951).

²³ R. M. FINK und K. FINK, *Science* 107, 253 (1948).

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. ARTHUR STOLL, Arlesheim, ist in Würdigung seiner erfolgreichen Forschungen auf dem Gebiete des Chlorophylls, der herzwirksamen Glykoside und der Mutterkornalkaloide zum Ehrendoktor der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Würzburg ernannt worden.

Prof. Dr. HERMANN MOHLER, Zürich, wurde von der Fachgruppe Lebensmittelchemie der Gesellschaft deutscher Chemiker zu ihrem korrespondierenden Mitglied ernannt, in Anbetracht seiner Verdienste um die Entwicklung der lebensmittelchemischen wie der allgemeinen chemischen wissenschaftlichen Untersuchungsmethodik.

Dr. A. EBERT, Basel, wurde am 10. November siebzigjährig.

Prof. Dr. OTTO HÖGL, Bern, wurde von der Fachgruppe Lebensmittelchemie der Gesellschaft deutscher Chemiker zum korrespondierenden Mitglied ernannt, in Würdigung seiner Verdienste um die Entwicklung der wissenschaftlichen Lebensmittelchemie sowie der Entwicklung des Lebensmittelrechtes.

Prof. Dr. VLADIMIR PRELOG, Zürich, wird an der Columbia University of New York Gastvorlesungen halten, welche die ersten im Rahmen der FALK-PLAUT-Stiftung sein werden.

Die *Generalversammlung 1952 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes* findet am 23. Februar in Fribourg statt.

Die *Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* wird am 24. Februar 1952 in Fribourg abgehalten. Gemäß § 3 des Reglements für den WERNER-Preis teilt der Vorstand den Mitgliedern der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit, daß dieser jetzt Fr. 400.- betragende Preis an der nächsten Winterversammlung verliehen werden kann. Bewerbungen um diesen Preis sowie die dazu nötigen Belegstücke müssen dem Vorstand bis 31. Dezember 1951 eingereicht werden (siehe Artikel 22–26 der Statuten der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft). Adresse des Präsidenten: Prof. L. CHARDONNENS, Institut de chimie de l'Université, Fribourg.

Société de Chimie Industrielle. Du 22 novembre au 2 décembre 1951 vont se tenir, à Paris, le XXIV^e Congrès International de Chimie Industrielle, le 1^{er} Salon de la Chimie et la VII^e Exposition de Matériel de Laboratoire et d'Appareils de Contrôle Industriel. Ces trois manifestations se dérouleront d'une part au Palais des Congrès, à la Porte de Versailles, et d'autre part à la Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, Paris 7^e.

Deuxième Congrès International de Biochimie. Ce congrès aura lieu à Paris, du 21 au 27 juillet 1952. Les formulaires d'ins-

cription peuvent être demandés à M. le Professeur J. E. COURTOIS, 4, av. de l'Observatoire, Paris 6^e, et doivent être retournés avant le 1^{er} mars 1952.

Die *ACHEMA X, Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen*, findet vom 18.–25. Mai 1952 in Frankfurt a.M. statt. Anlässlich der ACHEMA X wird ein europäisches Treffen der chemischen Technik stattfinden. In diesem Rahmen wird die «Société de Chimie Industrielle» den «XXV^e Congrès International de Chimie Industrielle» durchführen. Gleichzeitig werden die DECHEMA und der VDI-Fachausschuß für Verfahrenstechnik ihre Jahrestagung und die Gesellschaft Deutscher Chemiker sowie der Verein Deutscher Eisenhüttenleute Sondertagungen abhalten. Es steht zu erwarten, daß noch weitere wissenschaftlich-technische Gesellschaften sich mit Tagungen anschließen werden. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat beschlossen, bei dieser Gelegenheit eine Auslandstagung in Frankfurt durchzuführen.

Ein Berufsregister für Ingenieure, Architekten und Techniker. Die maßgebenden schweizerischen Verbände der Ingenieure, Architekten und Techniker unterzeichneten kürzlich ein Abkommen über die Einführung eines Schweizerischen Registers für Ingenieure, Architekten und Techniker, das auch in Zusammenarbeit mit den technischen Hochschulen und den kantonalen Technikumschulen aufgesetzt worden ist. Zweck dieses Registers ist die Schaffung einer allgemeinen Berufsordnung zur Förderung der beruflichen Interessen der schweizerischen technischen und baukünstlerischen Berufsstände.

Das Register wird unterteilt in getrennte Register für Ingenieure, Architekten und Techniker. In diesen werden die Fachleute eingetragen, die berechtigt sind, die Berufsbezeichnung Ingenieur, Architekt und Techniker zu führen. Für die Eintragung in die Register gelten besondere Grundsätze, die einen integrierenden Bestandteil des Abkommens bilden. Die Führung der akademischen Titel Dipl. Ing. und Dipl. Arch. bleibt weiterhin vom Hochschulstudium abhängig. Für die Beurteilung der Qualifikation der Bewerber zur Eintragung in die Register sind Fachausschüsse eingesetzt worden für die verschiedenen Fachrichtungen und Landesteile. Die Fachausschüsse werden zusammengesetzt aus Vertretern der technischen Hochschulen, der kantonalen Technikumschulen und der Praxis. Die praktische Einführung der Register, die kantonsweise nachgeführt werden, wird unmittelbar erfolgen, und die Register werden allen interessierten Stellen übergeben.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Aus der Tätigkeit des Vorstandes

Der Vorstand hat im laufenden Jahre bereits vier ausgedehnte *Sitzungen* abgehalten, das engere Büro und eine Spezialkommission des Vorstandes je eine weitere Sitzung. Über die zahlreichen Traktanden, welche an diesen Sitzungen behandelt wurden, kann vorläufig folgendes mitgeteilt werden:

Der für den Herbst 1951 vorgesehene *Fachkurs* über Spektralphotometrie mußte wegen der Abwesenheit des Hauptreferenten, Herrn Prof. Dr. H. MOHLER, verschoben werden. Der Vorstand hat versucht, statt dessen einen anderen Fachkurs zu organisieren, doch war es innert der kurzen, zur Verfügung stehenden Zeit leider nicht möglich, einen geeigneten, anderen Referenten zu gewinnen. Dagegen ist für die Generalversammlung 1952, welche voraussichtlich Samstag, den 23. Februar

1952, in Fribourg, d. h. am Vortage der Jahresversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, stattfinden wird, ein Fachvortrag vorgesehen und spätestens für den Herbst 1952 ein weiterer Fachkurs.

Im weiteren hat der Vorstand beschlossen, an der *ACHEMA X* (Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen), welche in der Zeit vom 18. bis 25. Mai 1952 in Frankfurt a. M. stattfindet, eine *Auslandstagung* des SchV durchzuführen und zu diesem Zwecke für die Mitglieder des SchV eine *Kollektivreise* nach Frankfurt a. M. zu organisieren (mit etwa 50 % Fahrpreisreduktion von der Schweizergrenze an). Die Mitglieder des SchV erhalten von der ACHEMA X im Laufe des Monats November 1951 einen Einladungsprospekt zugestellt. Mitglieder, welche an der Kollektivreise des SchV nach Frankfurt a. M. teilnehmen wollen, sind ersucht, die vorläufige, un-

verbindliche *Anmeldung* baldmöglichst an die *Geschäftsstelle des SChV*, Seefeldstraße 8, Zürich 8, einzusenden, damit wir einen Überblick über die voraussichtliche Teilnehmerzahl erhalten. Im Januar 1952 folgt das genaue Tagungsprogramm mit der Einladung zur definitiven Anmeldung. Die ACHEMA bietet ihren Besuchern sowohl als Ausstellung wie durch die zahlreichen fachlichen Tagungen, welche dort abgehalten werden, wertvolle Anregungen für die in der Industrie tätigen Chemiker. Wir empfehlen daher unseren Mitgliedern, soweit sie sich in einem Anstellungsverhältnis befinden, ihre Arbeitgeber einzuladen, ihnen den Besuch der ACHEMA X und die Teilnahme an unserer Auslandstagung 1952 zu ermöglichen.

Das kürzlich in der Tages- und Fachpresse bekannt gegebene Abkommen zwischen SIA, STV, BSA und ASIC über die Schaffung von *Berufsregistern für Ingenieure, Architekten und Techniker*, hat den Vorstand veranlaßt, diese Angelegenheit der Schweizerischen Chemiker-Kammer zu unterbreiten.

Eine vom Vorstand eingesetzte *Spezialkommission* bearbeitet Entwürfe für Richtlinien für die *Anstellungsverhältnisse* und *Minimalgehälter*, für ein *Dienstvertragsformular* und für eine angemessene Normierung der *Erfinderschädigung* der Schweizer Chemiker.

Ferner hat der Vorstand den Entwurf zu einem *Honorartarif des SChV* für Expertisen und Beratungen (analytische Untersuchungen ausgenommen) behandelt, welcher speziell für selbständig erwerbende Chemiker von Interesse sein wird und in nächster Zeit zur Beschlußfassung reif sein dürfte.

Bezüglich der *Sterbekasse des SChV* wird auf den separaten Bericht über deren Gründung verwiesen.

Im September 1951 wurde auf breiter Basis eine neue *Mitgliederwerbung* durchgeführt. Die Mitglieder des SChV werden eingeladen, die *Mitgliederwerbung* des Verbandes bei ihren Kollegen und Kolleginnen nachhaltig zu unterstützen. Werbezirkulare, Statuten und Beitrittserklärungen können bei der Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, bezogen werden.

Die *Statuten* des SChV sind neu gedruckt worden und werden den Mitgliedern des SChV als Beilage zu dieser Ausgabe der *Chimia* zugestellt.

Dr. A. FERRERO
Vizepräsident, Genf

E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt
Geschäftsstelle des SChV, Zürich

Die Sterbekasse SChV gegründet

In Ausführung eines Beschlusses vom 21. April 1951, über den in *Chimia* 5, 129 (1951) bereits kurz berichtet wurde, haben sich die Mitglieder des Vorstandes des SChV anlässlich einer Sitzung vom 23. September 1951 in Bern unter dem Vorsitz von Herrn Vizepräsident Dr. A. FERRERO als Gründungsversammlung der Sterbekasse SChV konstituiert, deren Statuten beraten und mit ihrer Annahme die Gründung der Kasse in Vereinsform vollzogen.

Entsprechend den Statuten amtiert als erster Vorstand der Sterbekasse SChV der derzeitige Vorstand des SChV mit Ausnahme von Herrn Dr. CIL. SCHWEIZER, welcher eine Wahl ablehnte.

Die Gründungsversammlung faßte sodann ihre ersten Beschlüsse. Sie beschloß u. a. in den vom SChV mit der «*Helvetia-Leben*» bereits abgeschlossenen Gruppenversicherungsvertrag an Stelle des SChV mit allen Rechten und Pflichten einzutreten und als Beitrag an die Verwaltungskosten von den in die Kasse eintretenden Mitgliedern ein Eintrittsgeld in der Höhe von fünf Promille der gewählten Versicherungssumme zu erheben.

Im Anschluß an die Gründungsversammlung hielt der Vorstand der Sterbekasse SChV eine erste Sitzung ab, an welcher u. a. die Schaffung einer Geschäftsstelle beschlossen und als deren Leiter Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG gewählt wurde. Den Herren Vizepräsident Dr. A. FERRERO, Kassier W. BURRI,

dipl. Chem., und Rechtsanwalt DÜNKELBERG wurde für ihre Ressorts die Einzelunterschrift eingeräumt.

Die Sterbekasse SChV steht, wie aus ihren Statuten ersichtlich ist, mit dem SChV in enger Verbindung, ist jedoch als eigene juristische Person von diesem rechtlich unabhängig. Die Sterbekasse SChV hat also auch eine eigene Vereinsrechnung; sie haftet nur für ihre eigenen Verbindlichkeiten, nicht aber für diejenigen des SChV, und kann somit auch im Falle einer eventuellen Auflösung des Verbandes ihre Aufgabe fortsetzen.

Mit der Gründung der Sterbekasse hat der SChV einen weiteren Schritt auf dem Wege der Sozialversicherung seiner Mitglieder unternommen. Ihre Bedeutung liegt darin, daß sie allen Mitgliedern des SChV die Möglichkeit bietet, *zugunsten ihrer Angehörigen* eine Sterbegeldversicherung abzuschließen, die sich normalerweise jeder Chemiker leisten kann, und zwar entweder im Sinne einer minimalen Vorsorge für seine Familie oder aber als zusätzliche Vorsorge zu bereits bestehenden Versicherungen.

Die Vorteile der Sterbegeldversicherung der Sterbekasse SChV liegen dabei einerseits im Gruppenversicherungstarif, bei welchem die *Prämien* nicht unwesentlich niedriger sind als bei der Einzelversicherung, sowie andererseits darin, daß die Sterbegeldversicherung in der Gruppenversicherung nach dreijähriger Dauer und nach Bezahlung von drei Jahresprämien einen *Rückkaufswert* hat und zurückgekauft werden kann, was bei der reinen Todesfallversicherung sonst nicht möglich ist.

Weil die Sterbegeldversicherung der Sterbekasse SChV nur als Gruppenversicherung die vorerwähnten Vorteile bietet und darum in dieser Weise organisiert worden ist, kann das Sterbegeld auch nicht höher gewählt werden, als dies bei der Gruppenversicherung zulässig ist, d. h. nicht höher als Fr. 3000.—.

Einen besonderen Vorteil bietet die Sterbekasse SChV ihren Mitgliedern dadurch, daß sie ihnen auf Wunsch während der Dauer der Mitgliedschaft die Möglichkeit bietet, von einer der drei Versicherungskategorien in eine andere überzutreten. Wer sich also z. B. zuerst nur mit einem niedrigeren Sterbegeld versichert hat, kann später, wenn er immer noch gesund ist, sich für eines der höheren Sterbegelder versichern lassen, oder umgekehrt.

Der SChV hofft, seinen Mitgliedern durch die Gründung der Sterbekasse SChV behilflich zu sein, aus eigener Kraft und unabhängig von ihren jeweiligen Arbeitgebern eine *Familienvorsorge* zu treffen, welche bei ihrem Tode für die Hinterlassenen eine *sofort greifbare Hilfe* darstellt und denjenigen Angehörigen ausbezahlt wird, welche das versicherte Mitglied bezeichnet hat.

Wir empfehlen allen Mitgliedern, welche sich für die Mitgliedschaft in der Sterbekasse SChV interessieren, ihren *Reitritt schon jetzt mit Wirkung ab 1. Januar 1952* zu erklären, mit welchem Datum das erste Versicherungsjahr der Kasse beginnt. Durch frühzeitige Anmeldung an die Geschäftsstelle erleichtern Sie der Kassenleitung die Erledigung der erforderlichen Formalitäten. Die Mitglieder des SChV erhalten als Beilage zu dieser Ausgabe der *Chimia* die Statuten der Sterbekasse SChV mit Prämientabelle, eine Beitrittserklärung mit Versicherungsantrag sowie die «*Allgemeinen Bedingungen*» der «*Helvetia-Leben*», Gruppenversicherung, zugestellt.

E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt
Geschäftsstelle der Sterbekasse SChV
Seefeldstraße 8, Zürich 8

Auswanderungsmöglichkeiten

Westdeutschland. Um in die Frage der Berufstätigkeit von Ausländern in Westdeutschland endlich Ordnung zu bringen, ist die «*Verordnung über ausländische Arbeitnehmer*» vom 23. Januar 1933 wieder in Wirkung gesetzt worden. Danach dürfen ausländische Arbeitnehmer nur dann beschäftigt werden, wenn der Arbeitgeber eine Beschäftigungsgenehmigung und der Arbeitnehmer eine Arbeitserlaubnis hat. Beide werden

von Landesarbeitsämtern jeweils für höchstens zwölf Monate erteilt. Der Arbeitnehmer beantragt die Arbeitserlaubnis bei der für den Wohnort des Arbeitgebers zuständigen örtlichen Polizeibehörde.

II. SCHÜRMANN

Neue Mitglieder

Baumgartner Erich Dr., Laubeggstraße 30, Bern
 Berger Karl, dipl. Chemiker, Löchligutweg 22, Worblaufen BE
 Brunner Rudolf, dipl. Chemiker, Claragraben 101, Basel
 Chatelan Justin-Emile Dr., 44, av. Marc-Dufour, Lausanne
 Delachaux Louis Dr., St.-Alban-Anlage 37, Basel
 Fisch Willi Dr., Stelzenackerstraße 11, Binningen
 Frick Heinrich Dr., Bäumlhofstraße 179, Basel
 Gubser-Knoch Alois Dr., Schweizerhaus, Glarus
 Hofer Walter Dr., Tramstraße 7, Pratteln
 Jenny Walter Dr., In den Nußbäumen 1, Reinach BL
 Kleiber Anton Dr., Arlesheimerstraße 20, Basel
 Meyer Gottlieb Fritz, dipl. Ing.-Chem., Nidelbadstraße 13, Rüslikon ZH

Neuweiler Christian Dr., Unteres Quai 8, Biel
 Oetiker Alfred Dr., 36, route de Villars, Fribourg
 Peter Max, cand. Ing.-Chem., Ed.-Steiner-Straße 7, Winterthur
 Roulet Jean-Jacques, dipl. Ing.-Chem., Bahnhofstraße 354, Aarburg

Schnell Albert, dipl. Chemiker, Nordstraße 15, Zürich
 Schweizer H., dipl. Chemiker, Künzlistraße 45, Zürich 57
 Sieber Hans Peter, dipl. Ing.-Chem., Bärenstraße, Visp VS
 Stark Walter Dr., Freiestraße 80, Zürich
 Wehrli Siegfried Dr., Pestalozzistraße 30, Zürich 32
 Weidmann Heinz Dr., Tüllingerstraße 54, Basel
 Wening Frieda Frl., dipl. Chemikerin, St.-Leonhard-Straße 12, St. Gallen
 Wermelinger Camillo Dr., via G. B. Morgagni 1, Milano
 Wieland Werner Dr., Burgstraße 116, Riehen

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Physikalische Chemie. Ein Vorlesungskurs. Von KL. SCHÄFER. 294 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951. Gebunden DM 19.50.

Das vorliegende Buch ist aus der einführenden Vorlesung über physikalische Chemie, die an der Heidelberger Universität im Rahmen der normalen Ausbildung der Chemiker vom Verfasser regelmäßig gehalten wird, entstanden. Die Anlage des Buches folgt im wesentlichen der EUCKENSCHEN Schule. Die Darstellung ist leicht verständlich, klar und auf das Wesentliche beschränkt.

H. MOHLER

Lumineszenz von Flüssigkeiten und festen Körpern. Wissenschaftliche Grundlage und praktische Anwendung. Von P. PRINGSHEIM und M. VOGEL. Berichtete und auf den neuesten Stand ergänzte deutsche Ausgabe. 240 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden DM 18.60.

Die praktische Anwendung der Lumineszenz hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen, und zwar auf den verschiedensten Gebieten, wie Vitaminanalyse, Fernsehen, Beleuchtung bei Verdunkelung, Petroleumprospektierung. Das vorliegende Buch behandelt das Thema vor allem im Hinblick auf die Möglichkeiten in der Praxis unter Besprechung der theoretischen Grundlagen und der Herstellungstechnik. Zahlreiche Abbildungen erläutern den Text. Das Buch erschien 1943 in New York in englischer Sprache.

Geschichte der Ammoniaksynthese. Von A. MITTASCH. 196 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden DM 13.20.

In diesem Buch des bekannten Forschers auf dem Gebiete der Ammoniaksynthese, A. MITTASCH, wird die Entwicklung vom ersten Erfassen der chemischen Zusammensetzung des Ammoniaks durch J. PRIESTLEY bis zur großindustriellen Auswertung dieser bedeutungsvollen Erfindung mit wissenschaftlicher Gründlichkeit aufgezeigt. Die Darstellung berücksichtigt sowohl die wissenschaftlich-chemische als auch die technische Seite der Ammoniaksynthese mit ihren vielseitigen Anforderungen an Material und Apparatur. Das sehr anregend geschriebene Buch gliedert sich in folgende vier Teile: Von den Anfängen bis zu FRITZ HABER; Begründung und Entwicklung der technischen Ammoniaksynthese; Wissenschaftliche und technische Arbeiten außerhalb der BASF, Abschließendes.

Quantum Mechanics of Particles and Wave Fields. Von A. MARCHI. 292 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1951. Gebunden \$ 5.50.

Der Verfasser, A. MARCHI, Professor für theoretische Physik der Universität Innsbruck, entwickelt in seinem neuen Werk die Prinzipien der Quantenmechanik schrittweise von ihren Anfängen bis zu ihrem heutigen Stand.

Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen. Von W. REPPE. 131 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden DM 9.50.

Der Verfasser vermittelt einen Überblick über die Lösung der chemischen und technischen Probleme, die sich bei der Durchführung der von ihm entwickelten neuen Acetylen-Druck-Chemie ergeben haben. Zunächst werden die Resultate der Versuche über den Zerfall unter Druck stehenden Acetylen behandelt und die Maßnahmen besprochen, die zur Sicherheit des Arbeitens mit Acetylen für das Laboratorium, für den halbertechnischen und den großtechnischen Betrieb getroffen wurden. Es folgt eine kurze Abhandlung der unter der Bezeichnung «REPPE-Chemie» bekannt gewordenen großen neuen Arbeitsgebiete der Chemie der Acetylen- und Kohlenoxyd-Druck-Reaktionen und eine Beschreibung der verfahrenstechnisch neuartigen Wege (vgl. auch *Chimia* 5, 66, 1951).

Einführung in die Röntgenphotographie. Von J. EGGERT und H. R. SCHINZ. 7. Auflage. 236 Seiten. S. Hirzel Verlag, Zürich 1951. Gebunden Fr. 20.—.

Die Schweiz. Chemische Industrie 1951. Spezial- und Export-Adreßbuch. 22. Ausgabe. 220 Seiten. Verlag Aktien-Buchdruckerei, Zürich 1951. Schweiz Fr. 13.—, Ausland sFr. 15.—.

The Chemistry and Technology of Food and Food Products. Herausgegeben von M. B. JACOBS. 2. Auflage. Band I. 832 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York und London 1951. Gebunden \$ 12.—.

Die erste Auflage dieses drei Bände umfassenden, von 39 Autoren bearbeiteten Werkes erschien 1944. Der vorliegende erste Band der revidierten und erweiterten Neuauflage gliedert sich in folgende Hauptabschnitte: «Fundamentals», «Unit Operations and Processes» und «Sanitary and Quality Control».

Einführung in die Physik. Von P. FRAUENFELDER und P. HUBER. I. Band: Mechanik, Hydrodynamik, Thermodynamik. 492 Seiten. Ernst Reinhardt Verlag, Basel 1951. Gebunden Fr. 18.50.

Die Prof. Dr. P. SCHERRER, ETH Zürich, gewidmete «Einführung in die Physik» ist für Studierende an Universitäten

und an höheren technischen Lehranstalten bestimmt. Höhere mathematische Kenntnisse wurden nach Möglichkeit nicht vorausgesetzt. Neben dem Grundsätzlichen sind zahlreiche Beispiele durchgerechnet.

Medicinal Chemistry, 1. Band. Von A. BURGER. 577 Seiten. Interscience Publishers, New York und London 1951. Gebunden \$ 10.00.

Aus dem vorliegenden Buch geht sehr schön die Zusammenarbeit von Chemiker, Pharmakologe und Kliniker beim Zustandekommen neuer Arzneimittel hervor. Nach einer Einleitung, einer historischen Übersicht über die Entwicklung der therapeutischen Chemie und allgemeinen Betrachtungen über die Wirksamkeit der Arzneimittel werden die einzelnen Klassen nach ihrer medizinischen Wirksamkeit angeordnet besprochen, wie Betäubungsmittel, Schlaf- und Beruhigungsmittel, krampflösende Mittel, schmerzstillende Mittel usw. Die Vollständigkeit eines Nachschlagewerkes wurde nicht angestrebt, dagegen ist das erstrebte Ziel eines Lehrbuches für Fortgeschrittene in ausgezeichneter Weise erreicht worden. Die Aufmachung ist erstklassig. Die Verteilung auf zwei Bände,

von denen der bisher vorliegende 577 Seiten umfaßt, trägt in vorbildlicher Weise zur Handlichkeit bei. CH. SCHWEIZER

Moderne Allgemeine Mineralogie. Von W. NOWACKI. VIII + 64 Seiten. Verlag Friedr. Vieweg, Braunschweig 1951. Kartiert DM 5.80.

Das Büchlein trägt seinen Titel zu Unrecht und erweckt beim Leser falsche Erwartungen. Kristallographie kurzweg mit allgemeiner Mineralogie gleichzusetzen, wie es der Verfasser tut, ist keineswegs zulässig und widerspricht jeglicher Übung. Es handelt sich vielmehr um eine recht lesenswerte, elementar gehaltene Übersicht über Probleme und Resultate der neuern Kristallstrukturforschung mit einigen interessanten Hinweisen auf die historische Entwicklung der Kristallographie. Da der Verfasser im Vorwort die Hoffnung ausspricht, daß seine Schrift der Mineralogie neue Freunde gewinnen möge, so sollte in einer eventuellen Neuauflage das Literaturverzeichnis durch Werke ergänzt werden, welche ein tieferes Eindringen in die zum Teil nur gestreiften Probleme ermöglichen, wie z. B. diejenigen von BRANDENBERGER, BUNN, EVANS, WELLS, WINKLER, WOOSTER usw. C. BURRI

Extraits Referate Relazioni

(Dr. CH. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C.S.)

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.0... *Dispersionen in Gasen*. 17th Annual Chemical Engineering Symposium, Ind. Eng. Chem. 43, 1311-80 (1951). – Die ersten fünf Arbeiten befassen sich mit den Grundlagen für die Herstellung von Aerosolen. Das Zertrümmern von Tropfen in schnellen Gasströmen und die Verteilung der Teilchengröße von Tröpfchen aus Versprühdüsen sind Beispiele dafür. Weitere Beiträge behandeln die Herstellung von Fest-Luft- und Flüssig-Luft-Suspensionen für experimentelle Zwecke sowie die Beurteilung der Verfahren zur Steigerung der Teilchengröße eines gegebenen Aerosols zwecks leichter Abscheidung. Diese Abscheidung der dispersen Phase wird noch in einigen weiteren Beiträgen behandelt. Die letzten zwei sind der Messung und mathematischen Analyse gewidmet. Sonderdrucke dieses Symposiums zusammen mit zwei in der Zeitschrift «Analytical Chemistry» erschienenen Arbeiten können vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street, N. W., Washington 6, D. C. zum Preise von 50 Cents bezogen werden. C.S.

66.0... *Verwendung des xylolsulfosauren Natriums als hydrotrophe Verbindung in der chemischen Industrie*. R. DERESER, Angew. Chem. 63, 327-8 (1951). – Als «Hydrotropie» wurde von NEUBERG der Effekt bezeichnet, wonach zahlreiche, in destilliertem Wasser schwer oder praktisch unlösliche Verbindungen verschiedener Konstitution (z. B. Eiweiße, Kohlehydrate, Anilin, Nitrobenzol, Phenole, höhermolekulare Alkohole, Metalleisen usw.) in den Alkalisalzen bestimmter organischer Säuren stärker löslich sind, sofern die Konzentration der wässrigen Salzlösung genügend hoch ist. Die technischen Vorteile solcher hydrotropher wässriger Lösungen gegenüber bisher für Extraktionszwecke benutzten organischen Lösungsmitteln beruhen auf ihrer Unbrennbarkeit, Nichtflüchtigkeit, physiologischen Harmlosigkeit, leichten Regenerierbarkeit, ihrer vom pH-Wert unabhängigen Lösekraft sowie ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit. Von allen hydrotropen Salzen steht, von den Textilhilfsmitteln abgesehen, das xylolsaure Natrium auf Grund seiner billigen und bequemen Herstellungsweise und seines guten Lösungsvermögens für gewisse organische Stoffe mit an der

Spitze. Sein optimales Lösungsvermögen liegt bei einer Konzentration von etwa 30-40 %. C.S.

66.002.68... *Unschädlichmachen radioaktiver Abwässer im Oak Ridge National Laboratory*. F. N. BROWDER, Ind. Eng. Chem. 43, 1502-5 (1951). – Besondere Schwierigkeiten bietet das Unschädlichmachen radioaktiver Abwässer, da die Zerstörung der Radioaktivität weder durch Kälte oder Wärme, noch durch chemische Reaktionen beschleunigt werden kann. Die Radioaktivität kann durch weitgehende Verdünnung für tierische Gewebe unschädlich gemacht werden. Ein anderer Weg beruht auf der Konzentration der radioaktiven Komponenten, die man dann dem mit der Zeit eintretenden natürlichen Zerfall überläßt. C.S.

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.47 + 661.97... *Die Wetterbeeinflussung in Amerika*. R. SÄNGER, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1850, 29. 8. 1951. – Kürzlich wurde entdeckt, daß Silberjodid sich ganz besonders gut als Eiskernbildner zur künstlichen Erzeugung von Regen eignet. Dies ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, daß seine Kristallstruktur sehr ähnlich der des Eises ist. Beim Trockeneis aus Kohlendioxyd, das sich ebenfalls als vorzüglicher Eiskernbildner eignet, liegt eine solche Strukturähnlichkeit nicht vor; es dürfte seine eiskernbildende Eigenschaft allein seiner tiefen Temperatur verdanken. C.S.

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

662.71... *Katalytische Hydrogenolyse von Holz*. E. G. HALLONQUIST, Ind. Eng. Chem. 43, 1427-30 (1951). – In den letzten Jahren sind zahlreiche Versuche zur katalytischen Druckhydrierung von Holz unternommen worden. Einige von diesen hatten die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und flüssigen Brennstoffen zum Ziel, wie dies bei der katalytischen Druckhydrierung von Kohle der Fall ist. In anderen Fällen wurde die katalytische Wasserstoffanlagerung in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Alkohol, Dioxan oder verdünntem wässrigem Alkali vorgenommen, wobei Hydroxylverbindungen entstehen, wie Äthylenglykol, Glycerin und verschiedene Cyclohexanole. Destillierbare Produkte können auch erhalten

werden durch Hydrogenolyse von Holz, einer Kombination von Hydrierung und Hydrolyse, unter Verwendung von RANEY-Nickel als Katalysator. C.S.

665.54... *Wasserstoffanlagerung an Petroleum-Stickstoff-Basen.* R. J. MILLER, Ind. Eng. Chem. 43, 1410-4 (1951). - Der Gewinnung und Verarbeitung der in manchen Erdölen vorkommenden Stickstoffverbindungen wurde bisher kaum Interesse entgegengebracht. Es wurde nun aber gezeigt, wie die in thermisch gekracktem kalifornischem Petroleum vorkommenden tertiären Amine durch Reduktion in sekundäre übergeführt werden können. Diese ergeben Zwischenprodukte und Derivate, welche als Vulkanisationsbeschleuniger, Schmiermittelzusätze, Dieselölzusätze, Flotationsreagenzien, Fungizide, Insektizide, wachsauswaschende Lösungsmittel und für die Entfernung von Schwefel aus Kohlenwasserstoffen dienen können. C.S.

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

667.12... *Fortschritte auf dem Gebiet der Textilwaschmittel.* SHELL, Textil-Rdsch. 6, 368-70 (1951). - Durch sorgfältige Auswahl der als Ausgangsprodukte dienenden Olefine und eine entsprechend ausgearbeitete Verfahrenstechnik gelangte man zum Teepol 610, das gegenüber dem ursprünglichen Teepol (vgl. Chimia 4, 257, 1950) noch höhere Netz-, Wasch- und Emulgiervermögen bei gleichbleibenden wirtschaftlichen Vorteilen aufweist. C.S.

667.2... *Das Färben von Wolle/Nylon.* R. WITWER, Ciba-Rdsch. Nr. 98, 3611-3 (1951). - Beim Färben von Wolle-Nylon-Mischungen kann man im allgemeinen feststellen, daß in hellen Tönen meist die Nylonfaser, in vollen Tönen hingegen die Wollfaser tiefer angefärbt wird. Bei hellen und mittleren Tönen kann oft ein Tonausgleich durch Zusatz eines faseraffinen, farblosen Hilfsproduktes erzielt werden. Wie für reine Wolle, so bieten auch für die Wolle-Nylon-Mischgewebe die Neolanfarbstoffe die einfachste und sicherste Möglichkeit, besonders in der Stückfärberei Modetöne in ausgezeichneter Egalität, von allgemein hohen Echtheitseigenschaften und genau nach Muster zu färben. Allerdings sind nicht alle Typen von Neolanfarbstoffen gleich gut geeignet. Wesentlich beschränkter ist das Anwendungsgebiet der Säurefarbstoffe. Aus neutralem Glaubersalzbad oder bei Gegenwart von 2-3% Ammoniumacetat lassen sich eine Anzahl Säure-, Tucheht- und Alizarinfarbstoffe tongleich auf Wolle-Nylon-Mischungen färben. Das Chromieren von Färbungen auf Nylon verläuft nicht so leicht wie auf Wolle. Praktisch kommt nur das Nachchromierungsverfahren in Betracht. Dabei ist es zweckmäßig, die Typen der Chromfarbstoffe auszuwählen, welche in relativ kurzer Zeit und leicht chromiert werden können. C.S.

667.2... *Färben von Orlon-Fasern.* DU PONT, Rayon & Synth. Text. 31, 63 (1950); nach Textil-Rdsch. 6, 379 (1951). - Beim Färben von Orlon erzielt man mit den gewöhnlichen Färbemethoden nur Pastelltöne; sogar bei 1000°C ist die Farbstoffaufnahme nur gering. Tiefe Töne erzielt man mit dem Druckdämpfverfahren bei 135-145°C, bei welchen Temperaturen gewisse Farbstoffe ziemlich rasch in die Faser hincindiffundieren. Daneben dürften natürlich auch Fixierung von Pigmenten mit Kunstharzen für das Färben und Bedrucken von Orlon Bedeutung erlangen. C.S.

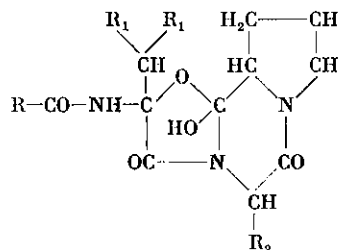
667.2 + 667.3... *Das Färben und Bedrucken von Glasgeweben.* H. ROESTI, Ciba-Rdsch. Nr. 98, 3617-8 (1951). - Das Färben und Bedrucken von Glasgeweben kann durch Fixieren der Farbstoffe mit Kunststoffen vorgenommen werden. C.S.

667.3... *Neueste Fortschritte im Druck mit Coprantin-Farbstoffen.* A. WOLFF, Ciba-Rdsch. Nr. 98, 3614-5 (1951). - Im Direktdruck gibt es eine Lücke zwischen den echten Artikeln, die mit Küpenfarbstoffen sowie gewissen unlöslichen Azofarbstoffen hergestellt werden und den landläufigen Artikeln,

die mit substantiven Farbstoffen gedruckt werden, welche durch die Chromfarbstoffe nur mangelhaft ausgefüllt wird. Systematische Untersuchungen und eine mehrjährige industrielle Erfahrung haben gezeigt, daß der Drucker in den Coprantinfarbstoffen eine wertvolle Ergänzung seiner koloristischen und fabrikatorischen Möglichkeiten gefunden hat, und zwar sowohl im Direktdruck als auch im Ätzdruck. C.S.

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

615.32... *Die Konstitution der Mutterkornalkaloide. Struktur des Peptidteils. III.* A. STOLL et al., Helv. Chim. Acta 34, 1544-76 (1951). - Dem Peptidrest der Mutterkornalkaloide kommt folgende Cyclol-Struktur zu:



R bedeutet den Lyserg-Rest C₁₅H₁₆N₂ bzw. Dihydro-lyserg-Rest C₁₅H₁₇N₂. Auf dieser Grundformel lassen sich die Konstitutionsformeln aufstellen von:

Ergotamin bzw. Dihydro-ergotamin	R ₁ H	R ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅
Ergosin bzw. Dihydro-ergosin	H	CH ₂ -CH $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$
Ergoeristin bzw. Dihydro-ergoeristin	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Ergokryptin bzw. Dihydro-ergokryptin	CH ₃	CH ₂ -CH $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$
Ergocornin bzw. Dihydro-ergocornin	CH ₃	CH $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$

C.S.

615.32... *Biosynthese von Riboflavin, Lactobacillus-bulgaricus-Faktor und anderen Wachstumsfaktoren.* K. L. SMILEY et al., Ind. Eng. Chem. 43, 1380-4 (1951). - Es ist bekannt, daß Riboflavin durch die Hefearten *Candida guilliermondia* und *Candida flareri* in billiger Weise aus einfachen, synthetischen Nährböden aufgebaut werden kann. Es wird nun mitgeteilt, daß *Ashbya gossypii* ganz besonders reichlich Riboflavin erzeugt, wobei auch noch andere wichtige Ernährungsfaktoren, einschließlich Vitamin B₁₂ und ein nicht näher identifizierter Hühnerwachstumsfaktor, gebildet werden. C.S.

615.36... *Behandlung der Polyarthrits rheumatica chronica.* G. BICKEL, Presse Méd. 4, 59 (1951); nach Schweiz. med. Wechr. 81, 708 (1951). - Trotz den erstaunlichen Erfolgen der Corticosteroide bei Polyarthrits rheumatica chronica scheint aber diese hormonale Behandlung nur rein symptomatisch zu wirken. Es sollten deshalb die übrigen wirksamen Behandlungsarten nicht vernachlässigt werden, wie Ruhe in Verbindung mit maßvoller Bewegungstherapie, physikalische Therapie (vor allem in der Form lokaler Wärmeanwendung), verschiedene orthopädische Handgriffe, Analgetika (speziell Aspirin in großen Dosen), Bluttransfusionen, eine an Eiweiß, Mineralien und Vitaminen reiche Ernährung und endlich die Goldtherapie, welche das einzig spezifische Behandlungsverfahren für die chronisch rheumatische Arthritis darstellt. Sie sollte möglichst frühzeitig, wenn möglich in den ersten sechs Monaten der Krankheit eingeleitet werden. Es ist zu hoffen, daß

die Kombination der hormonalen Behandlung mit Corticosteroiden mit Goldtherapie in einem weit höheren Prozentsatz als bisher zur definitiven Heilung der chronischen Arthritis führen wird. C. S.

615.37... *Über das Auftreten allergischer Reaktionen bei der Therapie mit Penicillin und Streptomycin.* R. SCHUPPLI, Schweiz. med. Wschr. 81, 589-92 (1951). - Die große Verbreitung, die die Therapie mit den Antibiotika gefunden hat, ist nicht nur der großen Wirksamkeit dieser Mittel zuzuschreiben, sondern dürfte auch darin begründet sein, daß diese Mittel sehr gut verträglich sind. Wohl können Streptomycin und Aureomycin einmal schwerere Schädigungen hervorrufen, doch scheinen diese mehr durch Verunreinigungen der Präparate bedingt zu sein. Bei der Anwendung von Penicillin hingegen sind direkte Organschädigungen, wie sie bei anderen Medikamenten auftreten können (z. B. Nierenschädigung durch Sulfonamide, Leberschädigung durch Arsenpräparate) noch nie beobachtet worden. Dagegen können bei der Penicillintherapie Hautaffektionen allergischer Natur auftreten. C. S.

615.77... *Extraktion von Alkaloiden aus dem Tabakbaum (Nicotiana glauca).* L. FEINSTEIN et al., Ind. Eng. Chem. 43, 1402-3 (1951). - Anabasin ist ein Alkaloid, das in seinen physikalischen, chemischen, toxikologischen und insektiziden Eigenschaften dem Nicotin sehr ähnlich ist. Seine toxische Wirkung auf gewisse Blattläuse ist aber vier- bis fünfmal stärker. Die einzige natürliche Quelle für Anabasin ist in den USA der Tabakbaum (Nicotiana glauca), welcher in Texas, Arizona und Kalifornien wild vorkommt. Er zeichnet sich durch schnelles Wachstum aus. Die Extraktion des Anabasins kann mit ammoniakalischem Äthylendichlorid vorgenommen werden. C. S.

615.77 : 676.2 + 677... *Schutz von Papier- und Textilprodukten gegen Insektenfraß.* S. S. BLOCK, Ind. Eng. Chem. 43,

1558-63 (1951). - Im Gegensatz zu den Termiten, welche die Cellulose angreifen und verdauen, ernähren sich die Küchenschaben von den Produkten, die zum Leimen von Papier oder Textilien verwendet werden, oder sie durchbohren die Behälter auf der Suche nach Futter. Stärkeleimungen erwiesen sich als viel schwerer schützbar als solche aus Gelatine oder arabischem Gummi. Inerte, wasserunlösliche Überzüge von genügender Dicke verhindern den Angriff geleimter Oberflächen. Von sechzehn untersuchten insektenabhaltenden Mitteln ergaben nur Quecksilberchlorid und Alkalithiocyanate einen vollkommenen Schutz gegen den Fraß durch amerikanische Küchenschaben. Bei Papierpackungen für Lebensmittel, bei denen die Giftigkeit vermieden werden muß, wurde das Eindringen hungernder Schaben durch Behandeln mit gesättigten Lösungen von Ammoniumthiocyanat, Ammoniumnitrat oder Magnesiumchlorid verhindert. C. S.

615.78... *Klinische Erfahrungen mit dem Schlafmittel Plexanal (Sandoz).* H. BINSWANGER, Schweiz. med. Wschr. 81, 707-8 (1951). - Plexanal ist ein kombiniertes Schlafmittel aus drei Barbitursäuren (Natrium-diäthylbarbituricum, -phenyläthylbarbituricum und -allylisobutylbarbituricum), Scopolamin und Dihydroergotamin, welches einen großen Wirkungsbereich besitzt, keine Neben- und Nachwirkungen aufweist und weder zu einer deutlichen Gewöhnung noch zu einer Sucht führt. C. S.

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

661.73... *Thermophile Gärung von Cellulose- und Lignocellulosematerialien.* G. J. HAJNY et al., Ind. Eng. Chem. 43, 1384-9 (1951). - Ein Gemisch von Essig-, Butter- und Milchsäure kann aus Holzabfällen direkt erhalten werden, wenn man eine Kultur von aus Gartenerde isolierten thermophilen Cellulosebakterien verwendet. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Ausfuhrwerte der chemischen Industrie in den Monaten August und September 1951 zeigen folgendes Bild:

Warengruppe	August 1951	September 1951
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	28134	29691
b) Chemikalien*	11826	12864
c) Farbwaren	24826	23002
d) Technische Fette, Öle usw.	2170	2135
Total	66956	67692
Zum Vergleich 1950	51153	55240

* ohne Zollpositionen 1084-7

In der Berichtsperiode haben wiederum mit einigen Ländern Handelsvertragsbesprechungen stattgefunden, die zum Abschlusse neuer oder zur Anpassung noch nicht abgelaufener Abkommen an die sich ständig ändernden Verhältnisse führten.

Am 20. September 1951 wurde mit Holland ein Zusatzprotokoll über den Warenverkehr zu den weiterhin geltenden Vereinbarungen vom 30. Oktober 1950 unterzeichnet. Obwohl der bilaterale Zahlungsverkehr zwischen der Schweiz und Holland unter dem Regime der Europäischen Zahlungsunion bisher annähernd ausgeglichen war, konnte an eine wesentliche Verbesserung der Kontingentsliste nicht gedacht werden. Dies

deshalb nicht, weil sich der Zahlungsverkehr mit andern Mitgliedern der Europäischen Zahlungsunion ungünstig entwickelt hatte. Die holländischen Behörden mußten daher wieder zu vermehrten Einfuhrbeschränkungen greifen und unter anderem auch die Liberalisierung von 65 auf 60 % reduzieren. Von dieser Maßnahme werden die liberalisierten chemischen Erzeugnisse allerdings nur in geringem Umfange betroffen. Die Kontingente für die schon bis anhin nicht liberalisierten chemischen Produkte wurden im Zusatzprotokoll auf der bisherigen Höhe festgesetzt, so daß unsere Industrie hier mit holländischen Importlizenzen im gleichen Umfange rechnen kann wie bis anhin. Sie wird somit von den neuen Schwierigkeiten Hollands nur insofern direkt berührt, als es bedauerlicherweise nicht möglich war, der auf verschiedenen Gebieten erhöhten Nachfrage durch Vergrößerung einzelner Kontingente Rechnung zu tragen.

Die Entwicklung des Exportes nach Dänemark stieß in den letzten Monaten deshalb auf Schwierigkeiten, weil die schweizerische Einfuhr landwirtschaftlicher Produkte - insbesondere von Butter - aus diesem Lande ständig zurückging. Stünden Dänemark für die Bezahlung der Warenbezüge aus der Schweiz lediglich die Eingänge aus seinen Lieferungen zur Verfügung, so müßte es die Einfuhr schweizerischer Erzeugnisse sehr stark drosseln. Dank des multilateralen Ausgleichs über die Zahlungsunion, die sich hier vorteilhaft für die Schweiz auswirkt, konnte aber anlässlich der Verhandlungen, die im September stattfanden, zum Teil auf eine Herabsetzung der Kontingente für nicht liberalisierte Waren verzichtet werden. Einzelne Kontingente, so dasjenige für Medizinalwaren, wurden sogar etwas erhöht, während für andere chemische Erzeugnisse, wie z. B.

für die Riechstoffe, nun das System der sogenannten globalen Einfuhrbewilligungen gilt, d. h. die für solche Waren ausgestellten dänischen Importlizenzen können im Rahmen eines Globalkontingentes für Bezüge aus allen OECE-Ländern verwendet werden. Andere wichtige Exportprodukte der chemischen Industrie, u. a. auch die Anilinfarbstoffe, stehen weiterhin auf der dänischen Freiliste.

Mit einem weiteren skandinavischen Staate, nämlich mit *Finnland*, wurde im August der Waren- und Zahlungsverkehr neu geregelt. Da in den letzten Monaten die schweizerischen Importe finnischer Erzeugnisse, vor allem von Papier und Kunstseide, in beträchtlichem Umfange zugenommen hatten, war es möglich, im neuen Vertrag für schweizerische Produkte höhere Kontingente festzusetzen und die Konsumgüter besser zu berücksichtigen. Die Quoten für Anilinfarben und für pharmazeutische Erzeugnisse konnten verdoppelt werden. Ferner wurde für die übrigen Chemikalien, unter namentlicher Aufzählung der wichtigsten, ein neues Kontingent geschaffen.

Am 24. September haben mit einem unserer wichtigsten Handelspartner, nämlich mit der *Bundesrepublik Deutschland*, Zollverhandlungen begonnen. Unser nördliches Nachbarland hat einen neuen Zolltarif ausgearbeitet und am 1. Oktober 1951 bereits in Kraft gesetzt, der ausgesprochen Schutz Zollcharakter hat. Die Deutsche Bundesrepublik ist damit leider dem Beispiel Frankreichs und Italiens gefolgt. Die neuen deutschen Zölle werden gerade auch für die schweizerische chemische Industrie von schwerwiegenden Folgen sein. Es ist zu hoffen, daß die Bundesrepublik Deutschland den berechtigten schweizerischen Forderungen auf Herabsetzung zahlreicher Zollansätze entgegenkommt und daß in den Verhandlungen Lösungen gefunden werden, die den Bedürfnissen der Schweiz, die einer der besten Kunden Westdeutschlands ist, angemessen Rechnung tragen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

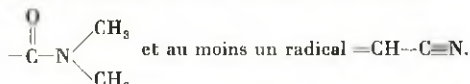
Matières plastiques artificielles

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA):

271373 (P 42, 44). Composition contenant un polyacrylonitrile. Elle renferme comme solvant ou plastifiant au moins un composé cyclique dont le noyau comprend de 3 à 8 atomes, et qui contient le groupement =N-C- dont au moins l'atome d'azote fait partie dudit noyau.



274527 (P 44). Composition contenant un polyacrylonitrile. Elle renferme comme solvant ou plastifiant au moins un composé présent dans sa molécule au moins un radical



Polyplast Gesellschaft für Kautschukchemie mbH., Hannover (Deutschland):

271657 (48). Gélification de polymérisats vinyliques. On emploie comme agent de gélification une résine de dérivé butadiénique qui renferme en position 1 un groupe cyano et un groupe carboxyle estérifié.

British Resin Products Limited, Londres (Grande-Bretagne):

272837 (P 46, 47). Préparation d'une résine par action de formaldéhyde sur un composé aminé, déshydratation du produit de réaction et éthérisation. On opère en présence d'une quantité déterminée de l'alcool et en présence d'un solvant inerte, on distille celui-ci, sépare l'eau du distillat et renvoie le reste de ce dernier dans le mélange réactionnel.

275161 (P 47). Composition résineuse. Elle comprend un polymère de chlorure de vinyle ou de vinylidène et, en tant qu'agent de stabilisation, un sel de bismuth d'un acide organique (0,5-10 %).

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Bâle (Suisse):

273079 (49). Préparation d'une solution résineuse. On dissout dans un solvant organique un polymérisat mixte obtenu par copolymérisation d'un composé monomère avec une petite quantité d'un

composé de formule $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{R} \end{array}$ où R est de l'hydrogène ou un radical organique.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):

273407 (46). Coagulation de dispersions obtenues par polymérisation en émulsion de composés non saturés. On ajoute à la dispersion une substance organique oxygénée, partiellement miscible à l'eau et non solvante du polymère, de façon à former une phase liquide séparée.

273408 (48). Polymérisation de composés non saturés en émulsion aqueuse. On opère en présence d'une quantité d'un émulsifiant telle

qu'il se forme une masse gélatineuse que l'on dilue dans des conditions déterminées.

Rhein-Chemie GmbH., Heidelberg (Deutschland):

273958 (49). Dégradation de caoutchouc naturel ou synthétique, par traitement thermique. On utilise comme agent favorisant la dégradation, un ou plusieurs sels d'acides organiques de cations polyvalents.

Lewis Berger & Sons Limited, Leslie Ernest Wakeford et Richard Robertson Davidson, Londres (Grande-Bretagne):

274854 (P 44, 45). Préparation d'interpolymères de styrène avec des huiles siccatives formant une pellicule givrée. On effectue au moins une partie de la réaction entre le styrène et l'huile en présence d'un solvant formé au moins en partie par un terpène monocyclique.

Solvay & Cie., Bruxelles (Belgique):

274855 (P 47). Polymérisation continue en présence d'un liquide dans lequel le polymère est insoluble. On répartit ce liquide en une nappe qui s'écoule en entraînant le polymère au fur et à mesure de sa formation.

Austenal Laboratories, Incorporated, New-York (USA):

274856 (P 44). Composition thermoplastique. Elle comprend un mélange de cire et d'huile végétale polymérisée miscible avec la cire.

Utilisation des matières plastiques

Gummi-Werke Richterswil AG., Richterswil (Suisse):

272264 (48). Fabrication d'articles en caoutchouc spongieux. On forme une écume, à l'aide d'air, avec un latex de caoutchouc naturel ou synthétique et, après adjonction d'une substance coagulante à action retardée, on fait agir une dépression jusqu'à coagulation et solidification puis on vulcanise.

Wingfoot Corporation, Akron (USA):

272576 (P 46). Fabrication d'un film transparent en matière plastique. On incorpore à la masse de matière plastique un agent hydrophile pour permettre à l'eau de condensation de se déposer sur le film en une couche continue.

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA):

272836 (46). Fabrication d'articles moulés à partir d'un copolymère de l'acrylonitrile et d'un ester vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}'$, où $-\text{OCR}'$ est un radical acyle, et comprenant une transformation chimique dudit copolymère. Cette transformation consiste au moins en partie en une hydrolyse partielle réalisée de façon à obtenir un interpolymère de composition déterminée.

Sandoz AG., Bâle (Suisse):

273702 (49). Coloration d'articles en dérivés polyvinyliques. On traite avec une émulsion contenant une matière colorante insoluble, un agent de dispersion et deux solvants organiques, dont l'un a une

action gonflante et l'autre une action durcissante sur le dérivé polyvinyle.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem (Pays-Bas):

274860 (P 48). Fabrication continue d'articles en viscose. Après coagulation et décomposition de la viscose et élimination des résidus de bains, les articles sont soumis à nouveau à l'action d'un agent de décomposition agissant rapidement.

Composés organo-siliciques

Corning Glass Works, Corning (USA)

265834 (P 42). Mélange de diméthylsiloxanes cycliques. Par chauffage d'un méthylsiloxane polymère, contenant des unités diméthylsiloxyle.

265835 (43). Fabrication d'un organo-siloxane polymère. Par réaction, en présence d'un sel soluble, entre un diméthylsiloxane complètement condensé et de l'oxyde de bis-(triméthylsilyle).

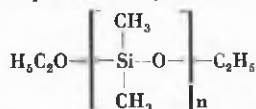
267384 (43). Fabrication d'un copolymère d'organo-siloxanes. Par réaction, en présence d'un catalyseur acide, entre un diméthylsiloxane liquide polymérisé avec un méthylsiloxane contenant des radicaux triméthylsilyle.

267683 (42). Préparation d'un mélange liquide de polymères silico-organiques. On soumet à l'hydrolyse, avec condensation simultanée des produits de l'hydrolyse, du diméthyl-diéthoxysilane.

268160 (P 43). Fabrication d'un mélange de copolymères de méthylsiloxanes. On cohydrolyse un diméthylsiloxane hydrolysable et un monométhylsiloxane hydrolysable, mélangés dans la proportion de 80 à 95 moles du premier pour 100 moles des deux et intercondense les produits de l'hydrolyse.

The Dow Chemical Company, Midland (USA):

266887 (46). Préparation d'un mélange d'organo-siloxanes. On hydrolyse partiellement du diéthoxy-diméthylsilane, de façon à obtenir un mélange liquide d'éthoxy-siloxanes de formule:



Shell Development Company, San Francisco (USA):

267383 (P 44). Préparation d'un poly-diallyl-siloxane. Par hydrolyse d'un diallyl-dihalogéno-silane et coudeuse le produit de cette hydrolyse.

Dow Corning Corporation, Midland (USA):

267385 (P 50). Fabrication d'un organohalosilane. Par réaction entre du benzène et du méthyl-dichlorosilane.

268526 (P 46). Fabrication d'organohalosilanes, par réaction entre une combinaison oléfinique et un halosilane. La réaction est effectuée sous pression élevée et à une température inférieure à 400 °C.

Union Chimique Belge, Société Anonyme, Bruxelles (Belgique):

267684 (P 46, 47). Mélange de diéthylpolysiloxanes. Par chauffage à reflux en milieu anhydre, d'un dihalogéno-diéthylsilane avec un oxyde de basicité moyenne d'un métal du premier ou du deuxième groupe du système périodique.

273388 (P 44, 45). Compositions liquides contenant des silicates organiques. Par mélange à un silicate organique d'une petite quantité de pipéridine.

274837 (P 45, 46). Préparation de composés organo-siliciques, par réaction d'un halogénure organo-métallique avec un composé de silicium. On utilise un halogénure organo-zincique, préparé *in situ* à partir d'un halogénure organique et de zinc allié à du cuivre.

275156 (P 46, 47). Préparation d'une composition renfermant un ester silicique. On mélange à un ester silicique une petite quantité d'une base organique de pH supérieur à 7 mais inférieur à celui de la pipéridine.

International General Electric Company, Inc., New-York (USA):

268528 (P 47). Préparation de dialcyl-dihalogénosilanes, par réaction entre un halogénure d'alcoyle et du silicium. On opère en présence d'un catalyseur consistant en cuivre ou composés du cuivre, et d'un activateur consistant en zinc ou composés du zinc.

271111 (P 42). Préparation d'un mélange d'organo-polysiloxanes. On traite un mélange d'un organodisiloxane de formule $(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2$ et d'un polysiloxane de formule $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ avec une petite quantité d'une acide forte.

272826 (P 41). Préparation d'un mélange riche en trichlorure de méthylsilicium et dichlorure de diméthylsilicium. Par réaction entre du silicium et du chlorure de méthyle.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):

271112 (P 46). Préparation d'un nouveau dérivé organosilicique. Par action de l'anhydride acétique sur du monométhyltrichlorosilane.

Chimie minérale

Solvay & Cie., Bruxelles (Belgique):

267382 (P 46). Fabrication de chlorites alcalins, par action de bioxyde de chlore sur un hydroxyde alcalin. On introduit un excès de bioxyde de chlore à proximité d'une électrode polarisée cathodiquement.

267682 (P 44). Fabrication de chlorate basique de calcium cristallisé à partir de solutions de chlorate et de chlorure de calcium. On règle dans les limites précises la teneur totale en calcium et le rapport $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ et l'on ajoute une quantité déterminée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

275158 (P 46, 47). Préparation de chlorure de calcium solide, par concentration entre 120 et 200 °C d'une solution aqueuse de CaCl_2 à 60-75 %. On effectue cette concentration de façon que la superficie de la solution soit exposée à des conditions thermiques définies.

Dr. Werner Amrein, Zurich (Suisse):

268529 (48). Préparation de peroxyde d'hydrogène. De l'amalgame de cadmium obtenu par voie électrolytique est traité avec de l'oxygène gazeux et de l'eau et le composé de cadmium résultant est reconverti en amalgame de cadmium.

Wisconsin Alumin Research Foundation, Madison (USA):

269501 (P 42, 44). Préparation d'oxyde d'azote, par chauffage à haute température d'un mélange gazeux à base d'azote et d'oxygène. Le refroidissement du mélange réactionnel est effectué dans des conditions particulières.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Deutschland):

270819 (48). Fabrication simultanée de sulfamide et d'acide amidosulfonique, par action de chlorure de sulfuryle sur de l'ammoniaque liquide. On fait intervenir un solvant non miscible au chlorure de sulfuryle et l'on prend diverses mesures pour contrôler la réaction.

Eastman Kodak Company, Rochester (USA):

271925 (P 46, 47). Préparation de l'ortho-phosphate triéthylrique. On fait réagir du pentoxyde de phosphore avec de l'éther diéthylrique à 45-180 °C.

Prof. Dr. Wilhelm Klemm, Kiel (Deutschland):

271927 (48). Préparation d'une combinaison fluorée du nickel. On chauffe du chlorure de nickel avec du chlorure de calcium dans un courant de fluor, pour obtenir le composé K_2NiF_6 .

Giovanni Battistoni, Milan (Italia):

271926 (P 47). Préparation de solutions de sulfure de sodium de concentration prédéterminée, à partir de sels de sodium réductibles par le carbone. Le produit de réduction fondu obtenu au four électrique est coulé directement dans la quantité voulue d'eau.

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik - Verein für chemische und metallurgische Produktion, Nationalunternehmen, Prag (Tchécoslovaquie):

272247 (P 47). Préparation de sels d'ammoniaque d'acides ammoniacquesulfoniques, par action de trioxyde de soufre sur l'ammoniaque. On fait réagir un gaz de contact contenant 5-15 % de SO_3 , à 80-400 °C.

273389 (P 47). Préparation d'acide amidosulfonique $(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{II})$, par hydrolyse d'ammoniumimidodisulfonate. Ce sel est introduit dans de l'acide sulfurique à 50-70 %, chauffé à 50-70 °C.

Société Le Carbone-Lorraine, Paris (France):

272827 (P 41). Préparation de solutions solides de carbures réfractaires de métaux des 4^e, 5^e et 6^e groupes. On fait se former au moins un desdits carbures au contact d'un moins un carbure d'un autre de ces métaux, formé préalablement.

Noranda Mines, Limited, Toronto (Canada):

274838 (P 47). Récupération du soufre des fines de pyrite, par combustion d'une partie de la pyrite d'une masse de pyrite et refroidissement des produits gazeux. On transforme les fines en nodules et on effectue la combustion dans des conditions déterminées.

M. MARMIER

Steinzeug in der chemischen Industrie und angrenzenden Arbeitsgebieten

Von Dr. A. EBERT, Ing.-Chem., Basel

Die Verwendung von keramischen Baustoffen für chemische Apparaturen läßt sich bis in die Arbeitsräume der Alchimisten zurückverfolgen. So sieht man auf den erhalten gebliebenen bildlichen Darstellungen der damaligen Zeit vielfach Tiegel, Retorten, Schalen u. dgl. mehr aus Steinzeug, dessen Beständigkeit gegenüber Chemikalien ebenso bekannt war wie die Tatsache, daß das Steinzeug weder die Farbe, noch den Geruch oder den Geschmack der verarbeiteten Produkte veränderte. Von diesen Erkenntnissen ausgehend, darf festgestellt werden, daß sowohl die chemische Industrie wie zahlreiche weitere angrenzende Gebiete ihre seitherige ausgedehnte Entwicklung zu einem großen Teile dem Steinzeug als Werkstoff für Apparaturen und Einrichtungen zu verdanken haben, zumal es der Steinzeugindustrie in Fortentwicklung der gewonnenen praktischen Erfahrungen gelungen ist, flüssigkeits- und gasdichte Apparate zu bauen, welche sehr hohen Ansprüchen Genüge leisten.

Die Ausgangsmaterialien und ihre Eigenschaften

Grundstoffe für die Fabrikation von Steinzeugwaren sind die *Tone*, d. h. Verwitterungsprodukte ortsfremder Gesteine, welche, sich in stillen Gewässern absetzend, hier mehr oder weniger mächtige Schichten gebildet haben. Ein gemeinsames Merkmal aller Tone ist ihr Gehalt an Tonerde, Kieselsäure und chemisch gebundenem Wasser. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Tone wird nicht nur durch das Ursprungsgestein bedingt. Sie enthalten noch in wechselnden Mengen Beimischungen, die dem Urgestein entstammen, und ferner Fremdkörper verschiedener Art, welche unter dem Einflusse der Transportwege oder auch während der Ablagerung in die Tonmasse gelangt sind.

Die Tone besitzen die wertvolle Eigenschaft der *Plastizität*, d. h. das Vermögen, mit Wasser formbare Massen zu bilden, welche ihre Gestalt auch nach dem Entzuge des Wassers behalten. Ohne hier auf Einzelheiten einzutreten, läßt sich festhalten, daß die Plastizität hauptsächlich auf die Anwesenheit von Stoffen in kolloidaler Form zurückzuführen ist. Sie bildet einen Maßstab für die Verformbarkeit der Tone. Als *fette Tone* werden die besonders bildsamen Ausgangsprodukte bezeichnet. Den Gegensatz hierzu stellen die *mageren Tone* dar mit nur geringen plastischen Eigenschaften.

Es gibt wohl kaum einen Naturton, der in jeder Hinsicht den mannigfaltigen Ansprüchen genügen würde. Aus diesem Grunde werden verschiedene Roh-tone mit

unterschiedlichen Eigenschaften miteinander gemischt und zudem der Masse noch weitere Zusätze beigefügt.

Für die Qualitätswaren, welche die chemische Industrie und die an dieses Arbeitsgebiet angrenzenden Betriebe verlangen, werden im allgemeinen fette Tone benutzt, deren relativ hoher Kieselsäure- und Alkaligehalt beim Brennen einen dichtgesinterten Scherben liefert. Darüber hinaus soll der zu verwendende Ton feuerfest sein, d. h. sein Schmelzpunkt soll möglichst weit vom Sinterungspunkte entfernt liegen, weil andernfalls leicht Formveränderungen eintreten würden, welche die Ware unbrauchbar machen. Der Zusatz von gewissen Flußmitteln, wie Feldspat u. dgl., sowie die Beimischung von Magerungsmitteln, wie Quarzsand, Schamotte usw., erweisen sich nicht selten als wertvoll, um dem Ton die gewünschte Konsistenz zu erteilen. Die Zusammensetzung solcher Mischungen ist ein streng gehütetes Geheimnis der Steinzeugfabrikanten, und es braucht langjährige praktische Erfahrungen, eine ständige Kontrolle des Rohmaterials und endlich eine sorgsame Betriebsüberwachung, um ein durchwegs gleichmäßiges Fertigprodukt zu erzeugen. Mit Genugtuung darf festgestellt werden, daß auch in diesem Arbeitsbereiche die schweizerischen Erzeugnisse auf den nationalen und internationalen Märkten zu den Spitzenprodukten gezählt werden.

Aufbereitung der Steinzeugmasse

Grundlegend für die Gewinnung eines einwandfreien Rohmaterials ist die Abwesenheit von gröberem Sand- und Kiesteilchen. Diese würden beim Brennen durch Zersplitterung oder durch die Vergrößerung des Volumens die Gleichmäßigkeit des Scherbens zerstören. Ebenso schädlich wirken Eisenverbindungen von der Art der Schwefelkiese, ferner Carbonate, insbesondere kohlensaurer Kalk, und endlich organische Verunreinigungen in der Tonmasse. Zur Beseitigung der störenden Bestandteile wird der Roh-ton durch Sortierung, nasses Mahlen in Kugelmühlen, Feinsieben und Schlämmen aufbereitet bzw. homogenisiert. Mit Filterpressen wird überschüssiges Wasser entfernt, und endlich unterwirft man die Masse dem «Maukprozeß», d. h. man läßt sie während geraumer Zeit in preßfeuchtem Zustande lagern. Über die Vorgänge beim Mauken herrschen verschiedene Ansichten; soviel steht jedoch fest, daß die gelagerte Ware eine weitaus größere Bildsamkeit und Gleichmäßigkeit aufweist als solche, die nicht gemaukt wurde. Aller Wahrscheinlichkeit nach treten beim Mauk-

prozeß innere Umsetzungen auf, welche auf kolloidem Gebiete liegen.

Die Formgebung

Die gesteigerte Bildsamkeit der aufbereiteten Steinzeugmasse erleichtert deren Verformung. In altbewährter Weise können die gewünschten Steinzeugkörper auf der Töpferscheibe von Hand aufgedreht werden. Da aber diese Handarbeit nicht immer den unerlässlich gleichmäßigen Ausfall der Arbeitsstücke sicherstellt, wird die Töpferscheibe vielfach durch die maschinell angetriebene Drehscheibe ersetzt. Hier wird die Formgebung nicht mehr allein durch die menschliche Hand bedingt, sondern es wird mit Schablonen die erforderliche Gleichförmigkeit der Erzeugnisse gesichert. Endlich wird die Tonmasse in auswechselbare Gipsformen «eingeschlickert». Die hierfür erforderliche Schlickermasse besteht aus einem Tonbrei, der durch Zusätze von wäßrigen Alkalien gießfähig gemacht worden ist. Die Gipsformen nehmen das überschüssige Wasser auf, und es gelingt dergestalt die erforderliche dichte und gleichmäßige Gefäßwandung zu erzielen, welche besonders für die chemischen Apparaturen verlangt wird.

Zylindrische Gebilde, wie Röhren u. dgl., werden in der Regel mit Pressen geformt. Demgegenüber stellt man große, dickwandige und komplizierte Formkörper hauptsächlich durch «Einstreichen» von dickflüssigem Tonbrei in die Formen her, die gegebenenfalls aus mehreren Stücken zusammengesetzt werden müssen. Die Formgebung gehört somit zu den Arbeitsgängen bei der Steinzeugfabrikation, welche äußerste Sorgfalt mit weitgehender Materialkenntnis und Erfahrung verbinden.

Der Trocknungsprozeß

Die Steinzeugformlinge sind zwar standfest, sie enthalten aber noch mechanisch gebundenes Anmachewasser, das nun im anschließenden Trocknungsprozesse entfernt wird, der sich über Wochen und Monate erstrecken kann. Hierbei schwindet die Masse, da sich die Tonteilchen mehrheitlich in dem Raum ausbreiten, welchen das Wasser eingenommen hatte. Mit dieser Schwindung ist sowohl eine Gewichtsverminderung verbunden wie auch eine Abnahme des Volumens der geformten Stücke. Die mittlere Trockenschwindung von 5–6 % linear, entsprechend 14–17 Volumprozenten, muß selbstredend schon bei der Formgebung berücksichtigt werden, wenn die fertigen Erzeugnisse maßhaltig sein sollen. Unsere Steinzeugindustrie ist denn auch in der Lage, durch Vervollkommnung ihrer Arbeitsmethoden und ganz besonders durch Nachschleifen Präzisionsstücke herzustellen, welche – aus mehreren Teilen zusammengesetzt – sowohl flüssigkeitsdicht wie gasundurchlässig sind. Es ist dies ein bemerkenswerter Vorzug des Steinzeugs als Baustoff für die chemische Industrie wie für die angrenzenden Gebiete, der von vielen anderen Konstruktionsmaterialien nicht so leicht erreicht wird.

Das Trocknen der Formkörper geht von außen nach innen mit abnehmender Geschwindigkeit vor sich, daher

muß der Trocknungsprozeß bei einer sorgfältigen Temperaturkontrolle und erforderlichenfalls durch Wärmezufuhr (Abwärme der Brennöfen, Dampfheizung usw.) sowie Regelung der Luftbewegung mit Ventilatoren unter gleichzeitiger Überwachung der Raumfeuchtigkeit mit dem Hygrometer geführt werden.

Die Behandlung im Brennofen

Die lufttrockenen Formlinge werden nunmehr in den Brennofen gebracht. Hierbei dürfen die – oft groß dimensionierten – Stücke beim Transporte keine Beschädigungen erleiden. Im Ofen müssen sie völlig horizontal aufgestellt werden, um ein mögliches Verziehen zu verhindern. Durch untergelegte Schamotteplatten vom gleichen Schwindungsgrade wie derjenige der Formlinge wird die ebene Lagerung gesichert.

Der gefüllte Ofen wird zugemauert, unter Aussparung von Schaulöchern, und angefeuert. Um die Wärme der Heizgase tunlichst auszunützen und um eine gleichmäßige Durchwärmung des Einsatzes sicherzustellen, werden die Gase zunächst um die äußeren Ofenteile herumgeführt und von oben her über die eingesetzten Steinzeugkörper geleitet. Der Fachmann nennt diese Art des Brennens «mit überschlagender Flamme». Diese Ofenführung bietet den Vorteil, daß die Ware im ganzen Raume gleichmäßig erhitzt wird, was wesentlich für den einwandfreien Ausfall des Fertigproduktes ist. Durch zahlreiche Schlitze im Boden des Ofens werden die Abgase mit Ventilatoren oder durch Kaminzug abgesaugt.

Um zu vermeiden, daß sich Ruß und Asche auf dem Einsatz im Ofen ablagern, wird zunächst bis zu einer Temperatur von etwa 1000° mit einem starken Luftüberschuß geheizt. Der Temperaturanstieg muß anhand der bekannten Segerkegel sorgsam überwacht werden, denn wenn die Temperatur zu rasch in die Höhe getrieben wird, so schließen sich die äußeren Poren der Steinzeugformlinge vorzeitig und verwehren dergestalt dem noch im Inneren der Masse befindlichen Wasser, das chemisch gebunden ist, den Abzug. Verformungen, Risse in den Steinzeugwandungen und möglicherweise Zersprengungen der Stücke wären unausbleiblich.

Unter Steigerung der Temperatur auf rund 1300° kommt der Ofeneinsatz zur Weißglut. Das Steinzeug verringert sein Volumen im gleichen Ausmaße wie bei der Trockenschwindung. Diese Abnahme des Volumens ist aber nicht nur auf den Verlust des chemisch gebundenen Wassers zurückzuführen, sondern auch auf chemische Umlagerungen in der Masse, welche zum völligen Verschuß der Poren, d. h. zur Sinterung, führen. Der Scherben weist demzufolge die gewünschte gleichmäßige Dichte auf.

Im Brennofen wird den Formstücken eine gefällige, leicht genarbte Oberfläche verliehen, indem eine Salzglasur aufgebrannt wird. Zu diesem Zwecke wird Kochsalz in den Ofen eingestreut, das bei der hohen Temperatur verdampft und in Gegenwart der Feuchtigkeit der Ofengase Salzsäure abspaltet. Gleichzeitig bilden sich

Tab.1. Physikalische Mittelwerte

	Steinzeug	Eisen	Kupfer	Blei	
Spezifisches Gewicht	kg/dm ³	2,5	7,88	8,5-8,9	11,34
Wasseraufnahme	Gew. %	0,0-ca. 4			
Druckfestigkeit	kg/cm ²	2000-5000	2500-6000	6000	500
Zugfestigkeit	kg/cm ²	80-200	2800-3600	1600-2000	180-200
Biegefestigkeit	kg/cm ²	260-440	3000		
Linearer Ausdehnungskoeffizient	mal 10 ⁻⁶	4-5	11,0	17	29
Wärmeleitfähigkeit	keal h·m·°C	ca. 1,0	170	260-340	30

mit der im Steinzeug vorhandenen Kieselsäure und der Tonerde Natrium-Aluminium-Silikate, welche den Formkörpern eine bessere Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen wie chemischen Einwirkungen verleihen. Zudem bildet die Glasur eine zusätzliche porendichtende Decke auf dem Steinzeuge. Je länger die Temperatur nach dem Salzen aufrechterhalten wird, desto ebenmäßiger ist der Überzug, der durch den Eisenoxyd-gehalt des Tons eine rotbraune Färbung besitzt.

Man überzeugt sich an Proben, die dem Ofen entnommen wurden, vom befriedigenden Ausfall der Ware, dichtet dann die Feuerungen ab und läßt den Ofen allmählich auskühlen, wobei sich die Spannungen, welche im Steinzeug noch vorhanden sein können, auszugleichen vermögen. Die Dauer des Brenn- und Kühlprozesses kann von vierzehn Tagen bis zu einem Monat währen. Bei ungünstiger Witterung und beim Brennen von dickwandigem Steinzeug, wie solches für chemische Zwecke manchmal Anwendung findet, wird diese Zeitspanne vielfach wesentlich überschritten.

Nachbearbeitung des Steinzeugs

Bei Apparaten und anderen Bauteilen aus Steinzeug, welche aus mehreren Stücken zusammengesetzt werden müssen, ist häufig eine so genaue Passung der Verbindungsstellen notwendig, daß diese durch die Formung allein nicht erreichbar ist. Die Stücke können aber durch maschinelles Schleifen nachbearbeitet werden, wodurch die erforderliche Paßgenauigkeit erreicht wird. Als Schleifmittel dienen Aluminiumoxyde und Siliciumcarbide von verschiedenen Härtegraden, welche sowohl naß wie trocken als Pulver oder auch in Form von Schleifscheiben anwendbar sind.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Steinzeugs

Auf den chemischen Gebieten und den angrenzenden Industrien wird von den Baustoffen für die Apparate und Einrichtungen im allgemeinen nicht nur eine weitgehende Korrosionsbeständigkeit, sondern auch ein genügender Widerstand gegenüber Temperaturschwankungen sowie eine hinreichende mechanische Festigkeit verlangt.

Das Steinzeug vermag diesen vielseitigen Ansprüchen in bedeutendem Maße gerecht zu werden unter der Vor-

aussetzung, daß dem Steinzeugfabrikanten die Arbeitsbedingungen bekanntgegeben werden, denen das Material unterworfen werden soll. Er kann durch die entsprechende Mischung des Ausgangsmaterials und durch die Art seiner Verarbeitung die Eigenschaften des fertigen Erzeugnisses in tragbaren Grenzen zweckentsprechend gestalten.

In Tab.1 sind die wichtigsten physikalischen Mittelwerte des Steinzeugs denjenigen einiger gebräuchlicher metallischer Werkstoffe gegenübergestellt.

Aus den Angaben der Tabelle interessiert hier insbesondere die *Druckfestigkeit* des Steinzeugs. Sie wurde in einem Falle durch die EMPA zu 3890 kg/cm² ermittelt und entspricht den üblichen Anforderungen an die Baustoffe für chemische Apparate. Demgegenüber dürfen die geringe Zug- und Biegefestigkeit des Steinzeugs hinsichtlich übermäßiger Beanspruchungen nicht außer acht gelassen werden.

Auch der geringe *lineare Ausdehnungskoeffizient* des Steinzeugs verdient Beachtung. In einer Größenordnung von nur 4-5mal 10⁻⁶ tritt er bei Temperaturschwankungen bedeutend weniger in Erscheinung, als es bei den vergleichsweise angeführten Metallen beobachtet wurde.

Einer der wesentlichsten Vorzüge des Steinzeugs ist jedoch seine *Unempfindlichkeit* gegenüber den Angriffen durch Säuren. Wie die Dechema-Werkstofftabelle 1948 darlegt, ist das Steinzeug korrosionsbeständig gegen alle gasförmigen und flüssigen Säuren mit Ausnahme der Flußsäure (Fluorwasserstoffsäure) und der Kieselflußsäure (Siliciumfluorwasserstoffsäure), welche bekanntlich die Silikate angreifen.

Von *Laugen* und anderen alkalischen Flüssigkeiten wird das Steinzeug überhaupt nicht angegriffen, sofern nicht gewisse Temperaturen überschritten werden. Für besonders hochkonzentrierte Laugen stellt übrigens unsere schweizerische Steinzeugindustrie Apparate und Einrichtungen aus Spezialsteinzeug her.

Einrichtungen und Apparate aus Steinzeug

Eine Anzahl von Beispielen soll die vielfachen Anwendungsmöglichkeiten des Steinzeugs dartun, ohne daß damit das Gebiet völlig erschöpft würde¹. Es erscheint

¹ Wir verdanken die Abbildungen 1-15 der Schweizerischen Steinzeug-Fabrik AG. in Schaffhausen, die Abbildungen 16-18 der Firma Krebs & Co. AG. in Zürich.

uns zugleich im Interesse der Benutzer von Steinzeug zu liegen, wenn einige Fingerzeige über dessen Behandlung hier folgen.

Im *Laboratorium* und in ähnlichen Arbeitsräumen dient das Steinzeug mit Vorteil für Boden- und Wandbeläge, zu Tür- und Fenstereinfassungen sowie als Treppenverkleidungen. Alle diese Flächen sind ja in besonderem Maße der schädlichen Einwirkung aggressiver Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten ausgesetzt. Die Beständigkeit des Steinzeugs gegen die Angriffe von Chemikalien bewährt sich hier in der nämlichen Weise wie bei seiner Verwendung für Tische, Kapellen, Dunstabzüge, Ventilationsleitungen, Spül- und Ausgußbecken (Abb. 1).

Zahlreiche *Betriebe* der verschiedensten Arbeitsgebiete wären heutzutage geradezu undenkbar ohne Steinzeug-einrichtungen. Erwähnt sein mögen hier die Apparate für die Chlorentwicklung, Nutsch- und Druckfilter, Perkolatoren, Schmelztiigel, Gießtöpfe, Trichter, Beize-reien, Kugelmühlen (Abb. 2) usw., d. h. die vielen Vorrichtungen, welche entweder chemisch angegriffen werden oder deren Baustoffe auf die zu verarbeitenden Materialien schädliche Einflüsse ausüben.

Die *Rohrleitungen* zählen zu den Sorgenkindern von Ingenieur und Techniker, weil sie ständig überwacht werden müssen, soll ihre Beschädigung nicht Betriebsstörungen verursachen. Die korrosionsfesten Steinzeugröhren verdienen daher besondere Beachtung. Je nach der Anordnung der Leitungen wird man Rohre mit Muffen, Flanschrohre oder solche mit Schlauchtüllen vorziehen. Sie werden in Baulängen von 20-100 cm hergestellt mit einem Innendurchmesser von 60-600 mm.

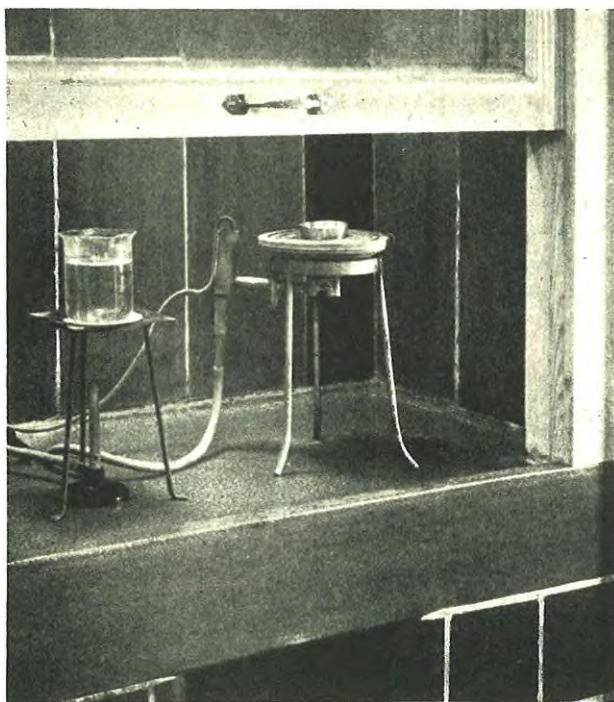


Abb. 1. Die Kapelle aus Steinzeug ist unempfindlich gegen die Angriffe von Chemikalien und zudem weitgehend feuersicher

Die *Muffenrohre* mit ein- oder beidseitiger Muffe werden sowohl glattwandig wie gerillt geformt, wobei die Rillen dazu dienen, den Dichtungen zwischen den Einzelstücken einen zuverlässigen Halt zu gewähren. Zur Abdichtung eines freien Rohrendes in der sorgfältig gesäuberten Muffe der nachfolgenden Röhre wird ein paßgenauer, mit Paraffin oder Chlorkautschuk getränkter

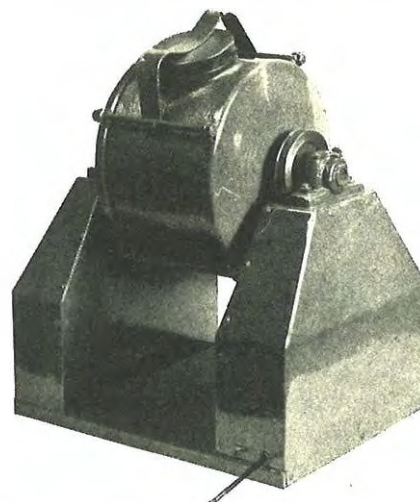


Abb. 2. Naßkugelmühle aus Steinzeug, Bauart P. ABEND

Asbestring in die Muffe eingelegt, auf den einige Windungen von ebenso behandelter Asbestschnur bis zu etwa einem Drittel der Muffenhöhe folgen, die mit einem Holzstemmer (Eisenstemmer könnten die Steinzeugwandungen beschädigen!) in die mit der Lötlampe vorgewärmte Muffe eingedrückt werden. Auf diese Unterlage folgt eine Schicht von höchstens 10 mm Dicke eines Breies aus säurefestem Kitt mit Wasserglas. Wird diese Schicht zu hoch aufgetragen, so besteht die Gefahr des Reißens für das Steinzeug. Nach erfolgtem Erhärten des Kittes streicht man die überstehende Innenwandung der Muffe mit einem Spezialasphallack aus und füllt sie mit einem elastischen Kitt oder einem Spezialzement auf.

Flanschrohre dienen vorzüglich für den Bau von Leitungen, welche unter Druck gesetzt werden sollen. Die Steinzeugflanschrohre sind daher beidseitig mit plangeschliffenen Kegelflanschen versehen, welche man mit verschraubbaren Eisenschellen gegeneinanderpreßt (Abb. 3).

Mit gerillten *Schlauchtüllen* versehene Steinzeugrohre bewähren sich sowohl für Druck- wie für Vakuumleitungen und erlauben es, die Leitungsteile elastisch miteinander zu verbinden. Der zulässige Betriebsdruck wird durch die Widerstandsfähigkeit der verwendeten Gummimanschette bestimmt.

Richtungsänderungen im Verlaufe der Leitungen ermöglichen Bogen- und Kniestücke aus Steinzeug. Soll eine Leitung in verschiedene Zweige verteilt werden oder will man andererseits diese zu einer Sammelleitung vereinigen, so verwendet man Abzweigungsstücke, welche

in Winkelmaßen von 45 oder von 90 Graden geliefert werden. Ihren besonderen Vorzug besitzen die in Abb. 4 dargestellten Abzweigungsstücke, die eine Putzöffnung besitzen. Durch diese Öffnung können Verunreinigungen entfernt werden, welche die Leitungen zu verstopfen drohen. Die Vereinigung von Leitungen mit unterschiedlichen Querschnitten bewerkstelligt man unter Zuhilfenahme von entsprechend dimensionierten Übergangsstücken.

Die Verlegung der Steinzeugröhren verlangt einige Vorsichtsmaßnahmen. Die Leitungen können sowohl über Flur wie unterirdisch verlegt werden.

Oberirdische Steinzeugleitungen müssen insbesondere vor Erschütterungen sowie vor mechanischen Beschädigungen bewahrt werden. Man verlegt daher in der Regel horizontal verlaufende Leitungen an festen Wandungen, welche einen entsprechenden Schutz bieten. Werden die Rohrleitungen höher als der Erdboden geführt, so unterstützt man die Schüsse der einzelnen Rohre unterhalb der Muffen mit sattelförmigen Unterlagen aus Holz, sofern man es nicht vorzieht, die ganze Leitung auf einem gemauerten Wandsockel unterzubringen. Müssen die horizontalen Leitungen von einem Bau zum anderen geführt werden, wobei z. B. die Fahrbahn zwischen zwei Gebäuden zu überbrücken ist, so werden entsprechend hohe Traggestelle in solider Bauart errichtet.

Senkrecht aufsteigende Steinzeugleitungen befestigt man mit Rohrschellen an den Gebäudewandungen (Abb. 5) oder an den Gerüsten von Apparaturen. Durch elastische Einlagen in den Rohrschellen lassen sich

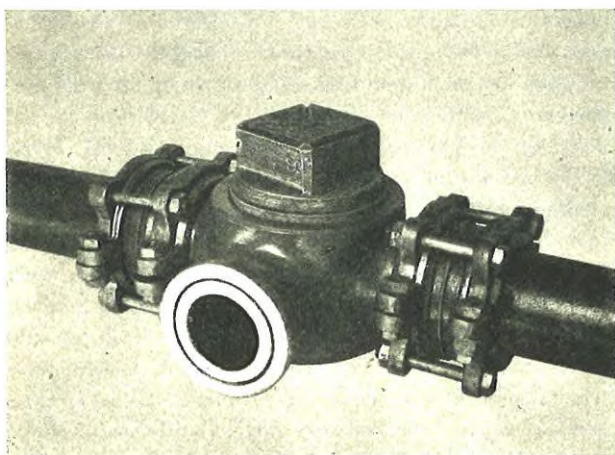


Abb. 3. Steinzeugflanschenrohre mit Hahn und geschliffenen Enden für Druckleitungen

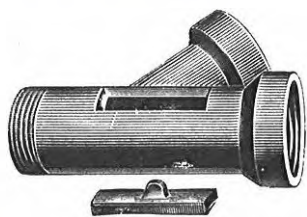


Abb. 4. Steinzeugröhren mit Putzöffnungen erlauben es, Verunreinigungen aus den Leitungen zu entfernen

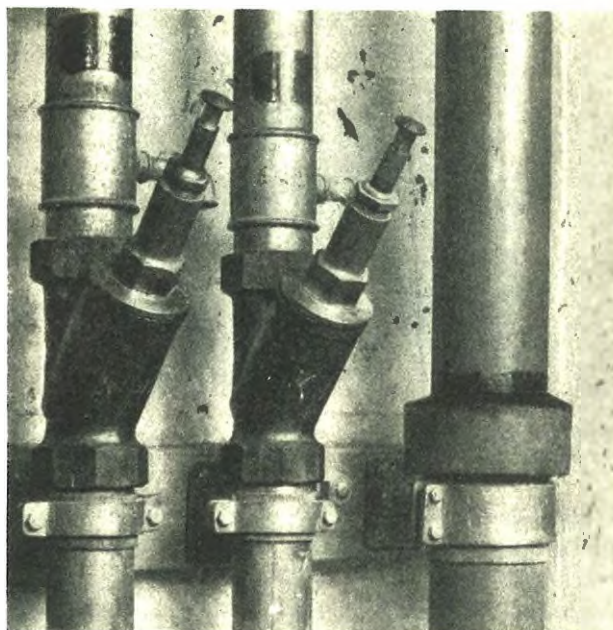


Abb. 5. Aufsteigende Steinzeugröhren werden mit Rohrschellen unter Verwendung von elastischen Zwischenlagen befestigt

Spannungsunterschiede zwischen dem Metall und dem Steinzeug ausgleichen. Gegen das Eindringen von atmosphärischen Niederschlägen versieht man die aufsteigenden Leitungsmündungen mit einem Dunstthut oder einem Kaminaufsatz.

Die Steinzeugleitungen, welche unter Flur verlaufen, bringt man vorteilhafterweise in begehbaren Kanälen unter, was eine ständige Kontrollmöglichkeit bietet. Sollen die Rohre unmittelbar in den Erdboden gelegt werden, so empfiehlt sich die Schaffung einer festen Unterlage, um der möglichen Bruchgefahr der Steinzeugrohre zu begegnen. In der Praxis haben sich auch die Sohle einlagen aus Steinzeug vorteilhaft erwiesen, welche in Kanäle mit Eiformprofilen eingebaut werden können (Abb. 6). Je nach dem zu erwartenden Niveaustand der durchlaufenden Flüssigkeit können die Sohle einlagen im Ablaufrohr entsprechend seitlich in die Höhe gezogen werden. Man erreicht auf diesem Wege, daß der Beton der Rohrleitung nicht durch aggressive Flüssigkeiten angegriffen und zerstört wird. In der Mehrzahl der Fälle dürfte es sich wohl empfehlen, das ganze Rohrsystem aus Steinzeug zu erstellen.

In den Glasgefäßen des chemischen Laboratoriums läßt sich der Verlauf einer Reaktion durch die durchsichtigen Wandungen der Behälter verfolgen. Diese Annehmlichkeit muß man im Betriebe entbehren, trotzdem gerade hier eine unablässige sorgsame Überwachung notwendig ist, da mit größeren Ansätzen gearbeitet wird. Gute Dienste leisten immerhin die Steinzeuglaternen, durch deren Fenster der Strom von Flüssigkeiten beobachtet werden kann, welche in die Reaktion eintreten. Durch einen Hahn, welcher zunächst der Laterne angebracht ist, läßt sich der Flüssigkeitslauf regulieren. Dieselbe Anordnung wird man auch treffen, wenn es sich



Abb. 6. Sohle einlagen aus Steinzeug schützen die Betonröhren vor der Zerstörung durch aggressive Flüssigkeiten (Bauaufnahme)

darum handelt, zwei spezifisch unterschiedliche Flüssigkeiten voneinander zu trennen oder, wenn es notwendig ist, einen Bodensatz von der darüberstehenden Flüssigkeit abzuziehen. Mit Schaugläsern, die in die Steinzeugleitungen eingebaut werden, kann die Zuggeschwindigkeit in den letzteren beobachtet und ein Gasstrom durch Drosselklappen reguliert werden.

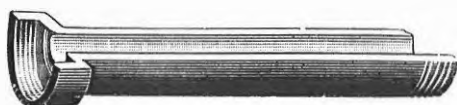


Abb. 7. Ablaufrinnen aus Steinzeug werden bündig mit dem Fußboden verlegt und sicherheits halber zugedeckt

Einen Übergang von den oberirdischen Leitungen zu denjenigen unter Flur bilden die *Steinzeugrinnen* (Abb. 7). Sie werden bündig zur Bodenfläche verlegt und in der

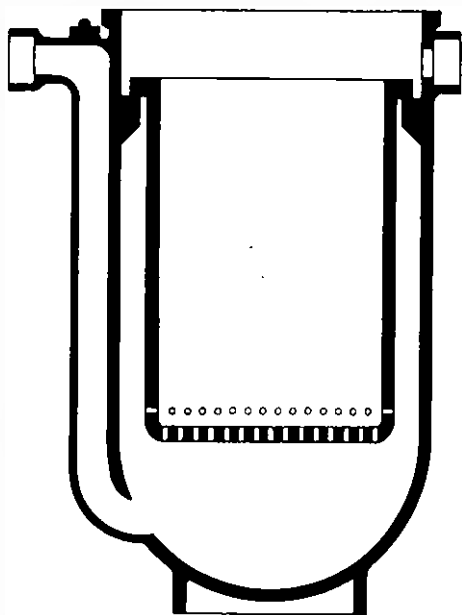


Abb. 8. Steinzeugsinkkästen dienen zur Neutralisierung von sauren Abwässern. Sie können zudem als Sammler für feste Stoffe in den Abläufen dienen

Regel bedeckt. Solche heidseitig salzglasierte Rinnen ermöglichen es, Flüssigkeiten fortzuführen, deren chemische, physikalische oder physiologische Natur es verbietet, sie ohne Vorbehandlung in das allgemeine Kanalisationsnetz zu leiten. Die Rinnen sind sowohl druck- wie auch korrosionsfest und gewähren dank der glatten Innenseite einen stockungsfreien Ablauf der Flüssigkeiten. Die offene Bauweise ermöglicht es zudem, diese Rinnen erforderlichenfalls von mitgeschwemmten oder hineingefallenen festen Anteilen zu reinigen.

Zur Neutralisation saurer Abwässer baut man an die Rinnen *Steinzeugsinkkästen* (Abb. 8) an, deren Siebeinsatz mit säurebindenden Mitteln gefüllt ist. In ähnlicher Weise werden mit Schlammfängern aus Steinzeug größere Mengen von festen Anteilen oder von Sinkstoffen beseitigt.

Für die Fortbewegung von aggressiven Flüssigkeiten leisten *Steinzeuggumpen* vortreffliche Dienste. Sie haben sich gleich gut bewährt wie die *Ventilatoren* aus demselben Material, die zur Fortleitung von störenden Dämpfen oder von gesundheitsschädlichen Gasen unentbehrlich sind.

Es geht nun nicht immer an, solche Gase und Dämpfe einfach in die Atmosphäre austreten zu lassen, da sie eine Belästigung der Umwelt verursachen würden. Man leitet daher solche Dämpfe und Gase in *Steinzeuggtürme*, welche mit Füllkörpern aus Steinzeug beschießt wurden (Abb. 9). Die Türme werden aus mehreren Teilen zusammengesetzt, wobei die normale Bauhöhe eines jeden Teilstückes 1 m beträgt. Durch seitliche Stützen im Unterteil des Turmes werden die anfallenden Gase bzw. Dämpfe eingeführt, während Verteiler von zweckentsprechender Form eine geeignete Absorptionsflüssigkeit von oben her nach dem Gegenstromprinzip über die eingelagerten Füllkörper (Abb. 10/11) rieseln lassen. Je nach der zu bewältigenden Leistung wird die Höhe der Türme festgelegt, und ebenso muß die Menge der einzulagernden Füllkörper dementsprechend bemessen werden. Die Steinzeuggtürme dienen aber nicht nur für die Beseitigung von Abfallprodukten, sie werden auch benötigt bei der Herstellung von verschiedenen Säuren, ferner zum Trocknen von korrodierenden Gasen und endlich zur Kondensation von Dämpfen, welche man nicht ungenutzt entweichen lassen will. Es ist selbstverständlich, daß die Leitungsrohre, Turille usw., welche zum Betriebe der Türme gehören, aus Steinzeug bestehen.

Besonderes Augenmerk darf den *Steinzeughähnen* geschenkt werden, da vielerorts noch zu wenig bekannt ist, daß diese Hähne in der verschiedensten Formen fabriziert werden. Man kann Kegelflanschhähne mit glattem oder gebogenen Auslauf bzw. mit Unterlauf als Einsteckhähnen oder auch als Dreiweghähnen verwenden. Die eingeschliffenen Hahnkükten dichten gut ab. Sie lassen sich trotzdem ohne Schwierigkeit bewegen, wenn man erforderlichenfalls ein geeignetes Schmiermittel verwendet. Die Hähne werden mit Drahtverbindungen bzw.



Abb. 9. Die Steinzeigtürme werden aus mehreren Teilen zusammengesetzt



Abb. 10. Die lose geschichteten Füllkörper aus Steinzeug in den Steinzeigtürmen dienen der intensiven Durchmischung von Gasen und Flüssigkeiten

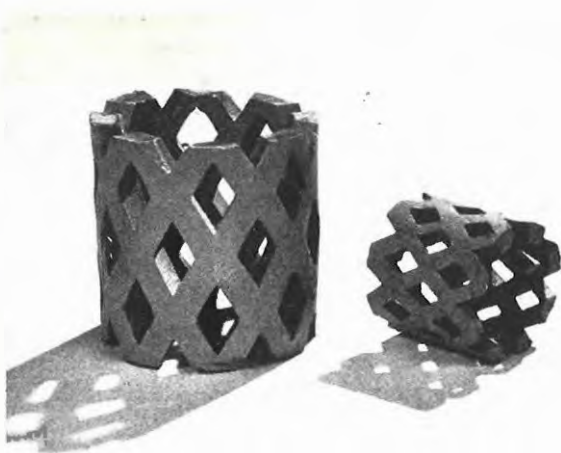


Abb. 11. Eine besonders große und wirksame Oberfläche bietet der netzartige Aufbau der «Intos-Ringe»

mit Rohrschellen gegen eine mögliche Lockerung und gegen mechanische Beschädigungen geschützt, wie die Abb. 12 zeigt.

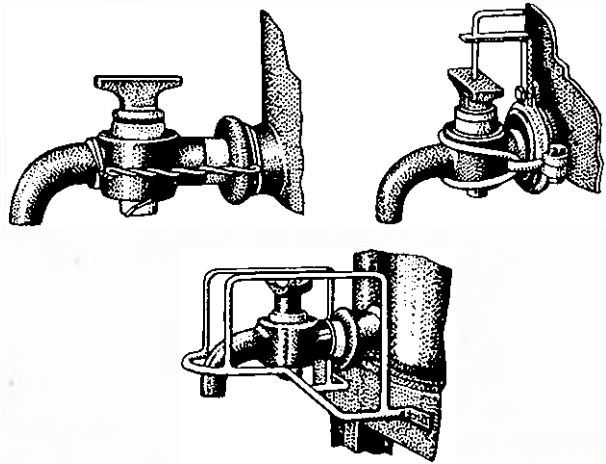


Abb. 12. Verschiedene Sicherungsvorrichtungen für Steinzeughähne gegen unbeabsichtigte Lockerung und gegen Beschädigungen

Zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten aller Art bedient man sich der Behälter und Gefäße der verschiedensten Bauarten, so der zylindrischen, konischen und flaschenförmigen Standgefäße, welche mit einem Fassungsvermögen von 10–2000 Liter erhältlich sind. Je nach dem Verwendungszwecke werden diese Behälter mit Deckeln und mit Hahntüllen versehen. Vortrefflich haben sich die Säuretransportgefäße aus Steinzeug bewährt, die einen Nenninhalt von 900–1200 Liter aufweisen. Durch die Anordnung von gewölbten Böden und von Versteifungsrippen wird die mechanische Festigkeit dieser Transportgefäße ganz wesentlich gesteigert. Gegenüber 5000 kg Säure in gläsernen Korbflaschen können auf einem Eisenbahnwagen in solchen Steinzeugbehältern etwa 15000 kg Säure untergebracht werden (Abb. 13). Die geringe Gefahr des Bruches – verbunden mit möglichen daherigen Schäden durch ausfließende Säure –, die niedrigen Transportkosten und die sauberere Handhabung rechtfertigen die Verwendung von Steinzeugbehältern, deren Füllung und Entleerung unter Zuhilfenahme von Steinzeugpumpen zudem nur wenige Arbeitskräfte heanspruchen.

Steinzeugwannen und -tröge werden in zahlreichen industriellen Klein- und Großbetrieben verwendet, so z. B. zum Wässern oder zum Spülen in Beizereien, Metallätzereien, als Phototanks, für die elektrolytische Chlordarstellung, als Akkumulatorenbehälter usw. Sie werden gemäß den gestellten Erfordernissen mit oder ohne Ablauf bzw. Überlauf gebaut. Die Tröge bzw. Wannan können bei Horizontallagerung unter günstigen Umständen durch Einfügen von mehreren Zwischenstücken nach Belieben verlängert werden. Man verlegt die Teilstücke dicht aneinander stoßend in Betonwannen und verstreicht die Fugen mit einem säurefesten Kitt.

Hinsichtlich der Wärmefestigkeit des Steinzeugs darf als allgemeine Wegleitung gelten, daß das übliche Ma-

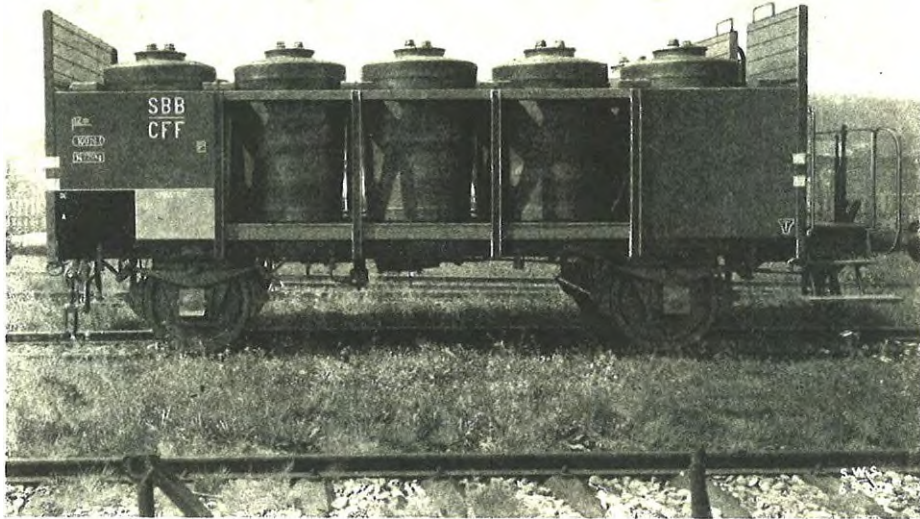


Abb. 13. In den Steinzeugbehältern können auf einem Eisenbahnwagen bis zu 15000 kg Säure befördert werden

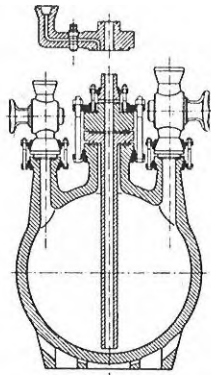


Abb. 14. Schnitt durch eine Druckbirne aus Steinzeug

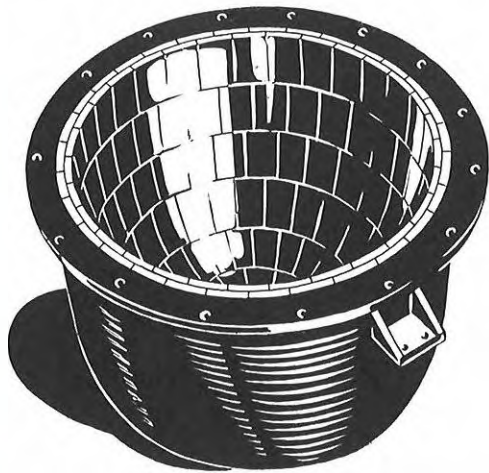


Abb. 15. Metallkessel werden gegen die korrosiven Angriffe mit Steinzeugplatten geschützt und gas- und flüssigkeitsdicht verkleidet

terial Temperaturen von höchstens 40–50° ohne Schaden ausgesetzt werden kann. Durch die Verwendung von Heizbädern, welche die Hitzewirkung zeitlich und örtlich ausgleichen, läßt sich die Gebrauchsfähigkeit des Steinzeugs noch weiter steigern. Schließlich ist unsere schweizerische Steinzeugindustrie in der Lage, Spezialsteinzeuge zu liefern, welche Temperaturen von 120–130° ertragen. Außerdem sind Entwicklungsarbeiten im Gange, die es erlauben, Apparate aus Steinzeug herzustellen, welche eine Temperaturbeständigkeit von mehreren Hunderten von Graden aufweisen.

Druckgefäße (Druckbirnen, Abb. 14) zum Heben von Flüssigkeiten mit Druckluft werden vorzugsweise in einen sandgefüllten Behälter eingebaut, um möglichen Temperaturbeanspruchungen zu begegnen, oder man versieht sie mit einem Netzwerk aus Stahldraht bzw. einem Gußeisenmantel, um die Gefahr des Zerspringens bei Überdrücken zu bannen. Dieselben Vorsichtsmaßnahmen sind bei den *Vakuumpfäßen* aus Steinzeug ratsam, welche dank den sorgfältig ausgeführten Anschlußschliffen einem Unterdruck von 680 mm Hg standzuhalten vermögen.

Eine weitere Steigerung der mechanischen Festigkeit des Steinzeugs läßt sich durch die Umkleidung mit *metallischen Armaturen* erreichen. Hierbei hat das Metallgerippe die statischen Beanspruchungen aufzunehmen, währenddem das Steinzeug den chemischen Einflüssen widersteht. Sollen jedoch die Apparate aus Steinzeug besonders hohen Zugspannungen ausgesetzt werden, denen sie nicht gewachsen sein könnten, so bringt man eine «Vorspannungspanzerung» an, welche mit dem Steinzeug verkittet wird. Die Kittschicht gleicht die

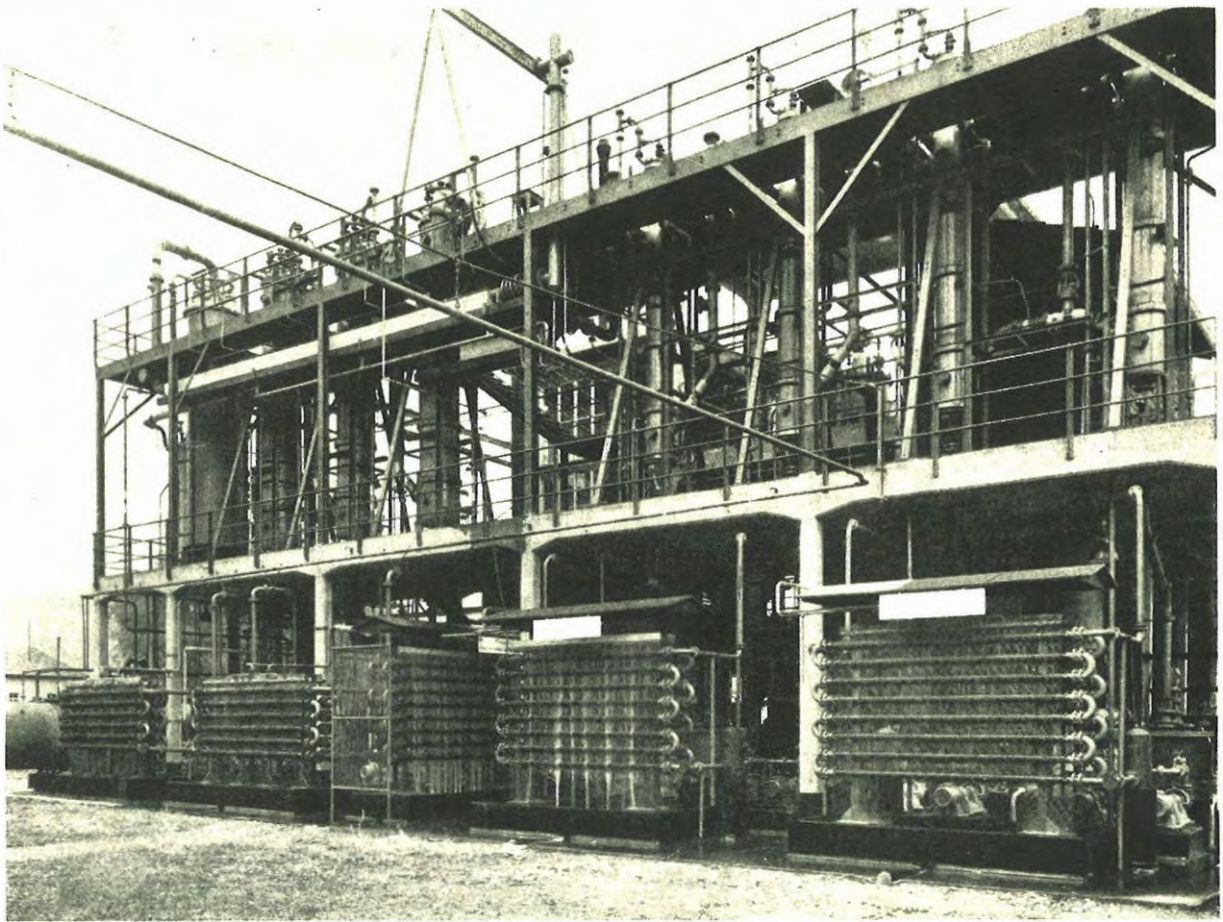


Abb. 16. Neuzeitliche Anlage zur Herstellung von Schwefelsäure unter Verwendung von zahlreichen Steinzeugelementen

voneinander abweichenden Spannungen der beiden Baustoffe aus. Solche Vorspannungspanzerung wird insbesondere bei umlaufenden Apparaturen, wie z. B. bei Steinzeugzentrifugen verwendet, wo die Flichkraft eine übermäßige Beanspruchung des Steinzeugs verursachen könnte.

Bei Behältern und Apparaten, deren ungewöhnliche Formen oder deren bedeutende Ausmaße die Anwendung eines einzigen Steinzeugkörpers verunmöglichen, werden Metallapparate mit den entsprechend geformten

Steinzeugplatten ausgelegt und diese mit der Hülle flüssigkeits- und gasdicht vereinigt (Abb. 15).

Wir zeigen in den drei letzten Abbildungen noch je

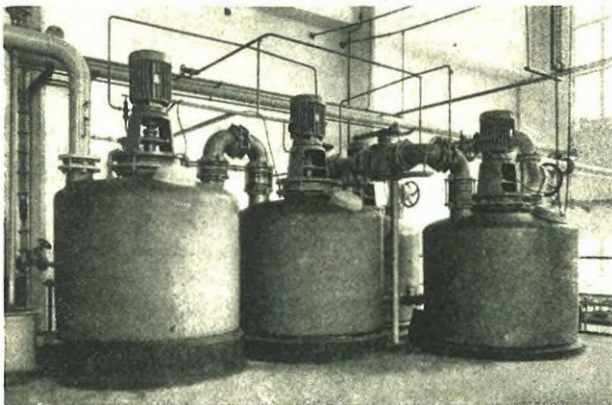


Abb. 17. Steinzeugapparate für die Trocknung von Chlorgas

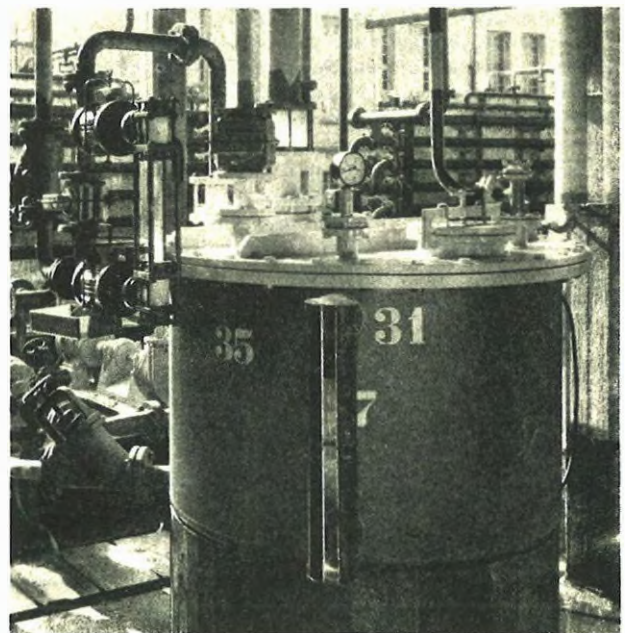


Abb. 18. Steinzeugarmaturen in einer chemischen Großanlage

eine neuzeitliche Anlage zur Herstellung von Schwefelsäure unter Verwendung von Steinzeugelementen sowie eine kürzlich aufgestellte Großanlage für die Trocknung von Chlorgas, schließlich verschiedene Armaturen, wie Hähne, Pumpen und Kühler, aus Steinzeug in einer chemischen Anlage. Die Bilder geben einen anschauli-

chen Begriff von der vielfachen Anwendungsmöglichkeit dieses Baustoffes. Es ist aber den wertvollen praktischen Erfahrungen unserer Steinzeugfabrikanten zu verdanken, daß sie im Zusammenarbeiten mit den Verbrauchern ständig neuauftretende Fragen erfolgreich zu lösen vermögen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Deuxièmes Journées Biochimiques Franco-Suisses

Genève, 11-13 mai 1951

A. Symposium sur la Biochimie des Lipides

I. CONFÉRENCES

P. DESNUELLE (Marseille), *L'hydrolyse enzymatique des triglycérides*

On sait que les graisses naturelles sont des triesters du glycérol et des acides gras supérieurs. Dans les organismes végétaux et animaux, ce sont des triglycérides mixtes qui ont une importance capitale. Il semble que les triglycérides alimentaires doivent subir une hydrolyse totale ou partielle dans le tube digestif des animaux supérieurs avant de pénétrer dans la muqueuse intestinale. De plus, la dégradation oxydative, génératrice de calories, porte, selon toute vraisemblance, sur les acides gras libres. Il est donc nécessaires que les triglycérides de réserve subissent également une hydrolyse. Cette hydrolyse enzymatique des triglycérides se fait sous l'action de lipases. Avant d'entamer l'étude de ces enzymes, il convient de chercher à définir ce terme. Il semble que l'on soit actuellement d'accord pour distinguer :

a) *Des «estérases»* qui hydrolysent très bien les esters des acides gras inférieurs (propionique, butyrique) avec les monoalcools simples. Quand la chaîne acyle devient plus longue, ou (et) quand le monoalcool est remplacé par le glycérol, l'activité de ces «estérases» décroît.

b) *Des «lipases» proprement dites* qui hydrolysent très bien les triglycérides supérieurs mais dont l'activité décroît quand la longueur des chaînes acyle diminue ou (et) quand le glycérol est remplacé par un monoalcool simple.

La situation est donc assez claire quand on considère les cas extrêmes, mais dès que l'on considère les cas intermédiaires, et ils sont fort nombreux, la confusion devient grande. La tendance actuelle semble être de baser la distinction entre estérases et lipases sur la longueur de la chaîne acyle du substrat. On négligerait ainsi la nature de l'acool et l'on rangerait tous les esters des acides gras inférieurs (butyrate d'éthyle, tributyrine, etc.) dans le rayon d'action des estérases et tous les esters des acides gras supérieurs (oléate d'éthyle et trioléine) dans le domaine des lipases. Mais, ici, une complication supplémentaire apparaît. Quelques auteurs ont utilisé comme substrat des lipases le «Tween 20», mélange commercial d'esters des acides gras supérieurs avec la sorbite. Ces esters subissent-ils l'action des estérases ou des lipases? On répondra des lipases si l'on s'en tient au principe précédent. Leur utilisation, toutefois, conduit à conférer une activité lipasique à de très nombreux tissus dont l'activité estérasique est bien connue. Cinq tissus seulement semblent pourtant capables d'hydrolyser l'huile d'olive à une vitesse notable. Ce «Tween 20», bien qu'il soit un ester d'acides gras supérieurs, est soluble dans l'eau. N'est-ce pas ce caractère qui le rend sensible à l'action des estérases? Et ne faudrait-il pas simplement baser la distinction entre substrat estérasique et substrat lipasique sur la solubilité dans l'eau? Seules des études ultérieures pourront nous renseigner sur ce point.

Le fait que la définition même du terme lipase soit encore imprécise, nous oblige à traiter avec beaucoup de circonspection la plupart des travaux signalant une activité «lipasique» dans tel organe ou telle plante. C'est l'enzyme sécrété par le pancréas qui est, sinon le plus important, du moins le mieux connu. Cette glande sécrète à la fois une estérase et une lipase. Le pancréas de porc est la source la plus abondante de lipase.

La purification de la lipase pancréatique est difficile. Les cristaux obtenus par BAMANN ne sont très probablement pas de lipase pure mais une substance quelconque qui, au moment de sa cristallisation, absorbe la lipase.

En ce qui concerne les activateurs et les inhibiteurs, la plupart d'entre eux semblent agir, non sur la lipase elle-même, mais sur son aptitude à entrer en contact avec le substrat; on ne trouve pas leurs effets quand le substrat est soluble. En outre, un effet très important, celui des acides gras formés au cours de la lipolyse, sera étudié plus loin.

Deux faits méritent cependant de retenir l'attention. a) La lipase pancréatique et la lipase du germe de blé sont inhibées par les réactifs des thiols, comme le p-chloromercurobenzoate. Il semble donc qu'il faille ranger ces enzymes dans la grande famille des «enzymes à sulfhydryle» dont l'activité dépend de l'intégrité d'une ou plusieurs fonctions SH. b) Quand on dilue avec de l'eau des extraits pancréatiques, il précipite une «prolipase», inactive par elle-même mais susceptible d'être activée par un «coenzyme» thermostable. Tout semble se passer comme si la lipase pancréatique était susceptible de se décomposer spontanément en un apoenzyme et un coenzyme. S'il est vrai que cette lipase se scinde si aisément en deux parties inactives, on comprendrait pourquoi il est si difficile de la purifier.

En ce qui concerne la résorption intestinale des lipides, deux hypothèses, qui semblent irréconciliables, ont été formulées à cet égard. D'après l'hypothèse lipolytique de VERZAR les triglycérides subiraient une hydrolyse totale et quitteraient par conséquent l'intestin sous forme de glycérol et d'acides gras. L'hypothèse de FRAZER consiste à supposer que l'hydrolyse intestinale des lipides n'est pas totale (voir plus loin le résumé de la communication FRAZER).

On sait d'ailleurs depuis longtemps que la lipolyse «in vitro», elle aussi, est incomplète. En l'absence «d'activateurs», elle atteint rarement 30%. Les «activateurs» permettent de dépasser ce chiffre mais sont généralement incapables de provoquer une lipolyse totale. Ce fait est quelquefois interprété comme signifiant l'existence d'un équilibre. Quand on sait combien il est difficile de mettre en évidence l'action synthétisante de la lipase, cette interprétation ne semble pas convenir à un milieu très aqueux. Il est plus vraisemblable de penser avec SCHULMAN que les acides gras libérés viennent progressivement envahir l'interface glycérides-eau, y former une couche orientée de plus en plus cohérente et interdire enfin à l'enzyme l'accès de son substrat. En fait, la lipolyse de la tributyrine, qui libère un acide soluble dans l'eau, est beaucoup plus complète que celle de la trioléine. Par ailleurs, le cétylsulfate de sodium, autre longue chaîne capable de venir s'orienter à l'interface, inhibe considérablement la lipolyse.

L'ensemble de ces considérations, d'ailleurs, ne signifie pas forcément que la lipolyse intestinale soit incomplète car, disent les défenseurs de l'hypothèse lipolytique, les acides gras sont continuellement résorbés dans l'intestin. Il quittent donc l'interface et la lipolyse peut aller plus loin que «*in vitro*». Il paraît toutefois douteux qu'au sein d'un milieu hétérogène, les choses se passent aussi simplement et surtout aussi rapidement que dans un milieu homogène régi par la loi d'action de masse. Pour que les acides gras quittent l'interface, il faut que quelque chose les y oblige. En outre, ce départ ne paraît pas provoquer une lipolyse complète.

L'auteur cite des expériences faites à son laboratoire et qui peuvent recevoir plusieurs interprétations. L'une d'entre elles consiste à supposer que les sels de calcium, formant des savons insolubles, éliminent les acides gras de l'interface. Ils permettent ainsi l'attaque des diglycérides tandis que les monoglycérides, toujours rigidement orientés à cette même interface, ne peuvent être touchés par l'enzyme. Sous l'influence hydrotrope des sels biliaires, enfin, les monoglycérides basculent sur cette interface ou sont entraînés partiellement dans la phase aqueuse où ils sont hydrolysés.

De toutes façons et indépendamment de cette interprétation, un fait fondamental demeure: la lipase pancréatique semble rencontrer «*in vitro*» de vives difficultés pour hydrolyser les triglycérides de façon totale. Laisée à elle-même, cette lipase forme des diglycérides. Quand des dispositions sont prises pour que l'interface soit débarrassée des acides qui l'encombrent, la lipolyse ne dépasse pas, ou dépasse à peine, le stade monoglycéride. Et ce n'est enfin qu'en se plaçant dans des conditions peu physiologiques, que l'on arrive à trouver des quantités notables de glycérol libre dans les milieux de lipolyse.

Les diglycérides et, dans une moindre mesure, les monoglycérides constituent également une fraction considérable des lipides intestinaux du chien et du rat. Il semble donc bien que la lipolyse intestinale possède les mêmes caractères que la lipolyse «*in vitro*». Dans l'un et l'autre cas, la lipase paraît avoir de la peine à assurer l'hydrolyse totale de son substrat.

P. FAVARGER (Genève), *Les réactions d'hydrolyse et d'estérification dans le métabolisme lipidique*

Les réactions d'hydrolyse et d'estérification du métabolisme lipidique représentent la plupart des transformations des lipides dans l'organisme jusqu'à leur combustion. En comparant l'état actuel de nos connaissances dans ce domaine et les acquisitions récentes au sujet de l'anabolisme glucidique, la grandeur et le nombre des lacunes nous effraient. Beaucoup de biochimistes se sont détournés de ces questions vu les difficultés techniques, l'imprécision des dosages, la longueur des analyses et, ne craignons pas d'invoquer une raison psychologique, la faiblesse du rendement-papier. Cependant, la cause principale de cette défaveur relative est certainement la difficulté d'interprétation des résultats. L'étude de la lipémie donne rarement des renseignements aussi précieux que celle de la glycémie par exemple. La grande variété des lipides, leurs transformations constantes et les rôles multiples qu'ils assument compliquent le problème. Tous les principaux acides gras introduits dans l'organisme peuvent jouer, à un moment donné de leur courte existence dans le milieu intérieur, soit un rôle purement structural, soit un rôle fonctionnel, soit un rôle énergétique, soit encore les trois fonctions successivement. Ils peuvent passer de l'intestin aux réserves ou au foie, du tissu adipeux au foie ou aux autres organes d'utilisation, ils peuvent devenir des constituants structuraux de n'importe quel tissu, et toujours ils sont transportés par le sang, où ils apparaissent sous diverses formes. Comment donc interpréter les valeurs données par un dosage clinique? On en est réduit à l'empirisme dans la plupart des cas, à moins que l'on n'élabore des théories inconsistantes et mal fondées. L'observation clinique est donc incapable de nous faire comprendre le mécanisme des réactions, et l'expérimentation elle-même donne des résultats beaucoup

moins sûrs que dans d'autres domaines. Ce n'est que depuis l'emploi des indicateurs biologiques que certains aspects de l'anabolisme lipidique s'éclaircissent un peu. Les recherches enzymologiques classiques sont ici encore plus ingrates que pour les glucides et les protides, si le but principal reste l'explication des phénomènes vitaux.

Toutes les réactions d'hydrolyse et d'estérification auxquelles participent les lipides se déroulent soit dans des systèmes hétérogènes, soit à la limite de l'hétérogène, c'est-à-dire en faisant intervenir des molécules très grosses. Il s'agit probablement toujours de cénapses lipoprotéidiques, et le facteur qui jouera le rôle essentiel sera la solvation réciproque des groupements hydrophiles et hydrophobes. Tout dépendra des groupements disponibles dans le milieu comme accepteurs des produits de réaction. La nature des substances présentes conditionnera non seulement la vitesse, mais même le sens de la réaction. Le caractère particulier des substrats et des produits terminaux rend les études *in vitro* difficiles et moins utiles à la compréhension du métabolisme. L'énergie mise en jeu étant très minime, la plupart des réactions sont facilement réversibles. Les hormones qui interviennent dans le transport des lipides d'un point de l'organisme à l'autre, doivent avoir une action définie sur les hydrolyses et les estérifications qui accompagnent ce transfert. Cependant, on a trop rarement pu déterminer avec précision le point d'attaque de l'action hormonale. Les quelques théories qui ont été avancées à ce sujet ne reposent sur aucune base suffisante et l'auteur se limite aux questions enzymatiques.

Les nombreux enzymes qui catalysent le métabolisme lipidique ont rarement été isolés et encore moins purifiés. Même pour le plus important d'entre eux, la lipase pancréatique, le degré de pureté atteint est faible comparativement à ce qu'on a réalisé dans d'autres domaines. Ainsi les propriétés exactes de ces ferments, leurs conditions d'action optimum, leurs activateurs et leurs inhibiteurs sont mal connus. Par exemple les activateurs les plus caractéristiques de la lipase, les sels biliaires, agissent surtout, semble-t-il, d'une façon non spécifique sur la tension superficielle. Les connaissances que nous avons acquises au sujet des réactions d'hydrolyse et d'estérification dans le métabolisme lipidique proviennent principalement d'essais effectués *in vivo*, et les résultats des expériences *in vitro* sont difficiles à interpréter. Les travaux dont l'auteur s'est occupé permettent néanmoins de comprendre que les réactions d'hydrolyse et d'estérification sont probablement nécessaires chaque fois qu'un lipide traverse une membrane cellulaire. Il serait encore hasardeux de fixer par une théorie générale le sort des lipides dans l'organisme à partir du moment de leur résorption jusqu'à celui de leur combustion. Cette destinée est certainement très variable selon les conditions physio- et pathologiques. Les chemins suivis par les lipides dépendent d'une foule de facteurs.

En faisant une esquisse rapide résumant le sort possible des acides gras, les faits suivants se présentent: Après une hydrolyse incomplète sous l'influence de la lipase pancréatique, les acides gras libres, les glycérides partiels et les triglycérides intacts franchissent la membrane externe des cellules épithéliales de l'intestin à l'état de dispersion très avancée ou même moléculaire. Cette opération leur est facilitée par la formation de système hydrotropes complexes, comprenant des esters du cholestérol, des phospholipides, des protéines et des sels biliaires. Des estérifications doivent permettre aussi à la glycérilphosphoryl-choline ou au cholestérol de transporter des acides gras de part et d'autre de la membrane. Dans les cellules de l'intestin se produit la resynthèse des graisses neutres ainsi qu'un ajustement des proportions de cholestérol libre et d'esters.

Après avoir pénétré dans la circulation par les chylifères, une partie des graisses neutres ingérées pourrait se déposer directement dans le tissu adipeux, ce passage s'accompagnant ou non d'une hydrolyse et d'une resynthèse ou encore d'une transformation en phospholipides. Il est vraisemblable pourtant que

la majeure partie des graisses est convertie en phospholipides dans le foie avant de poursuivre sa route. Sous cette forme se produisent les premières étapes de la combustion pour un certain nombre de molécules d'acides gras. Le reste des phospholipides, et principalement les lécithines, quittent le foie pour transporter les acides gras à d'autres tissus.

L'organisme s'efforce certainement d'éviter autant que possible la présence dans la circulation de gouttelettes ou de particules génératrices d'artério-sclérose. Pour cette raison, les acides gras seront transportés sous forme de phospholipides ou d'esters du cholestérol, qui s'unissent plus facilement que les graisses neutres aux protéines. La lécithinase et la cholestérol estérase plasmatiques interviennent, et le voyage des acides gras continue sous forme d'esters du cholestérol. La pénétration dans le tissu adipeux pourrait se faire sous cette forme. Il est vraisemblable aussi que la mobilisation des graisses de dépôt se produise grâce à l'intervention des esters du cholestérol et des phospholipides. Enfin, les acides gras destinés à être brûlés, sont tout d'abord transformés en phospholipides dans le foie, et subissent sous cette forme l'attaque des enzymes oxydatifs. Les travaux de ZATHURECZKY et coll. montrent que les acides gras sont plus facilement oxydés s'ils se trouvent dans une molécule de lécithine ou de céphaline, et surtout lorsque ces composés sont unis aux protéines. Ainsi, nous voyons que d'un bout à l'autre de leur existence dans l'organisme, de leur résorption à leur oxydation finale, les acides gras ne peuvent ni se déplacer, ni se transformer s'ils ne sont sous forme de lipoprotéines. C'est essentiellement pour cette raison que leur transformation en phospholipides et en esters du cholestérol a une si grande importance. Les lipides plus complexes ne participent pas directement au transport des acides gras et sont synthétisés *in situ* pour remplir une fonction particulière dans le métabolisme (rein), ou surtout en vue de leur rôle structural.

Les données sûres ou seulement probables du domaine de la biochimie des lipides sont donc encore peu nombreuses. Seuls le problème de la résorption des acides gras et celui du rôle du foie dans la synthèse et la dégradation des lipides commencent à s'éclaircir.

II. COMMUNICATIONS

A. C. FRAZER (Birmingham), *The Mechanism of Fat Absorption from the Small Intestine*

Des expériences faites *in vitro* et *in vivo* semblent permettre la conclusion que l'hydrolyse intestinale est normalement que partielle et non pas totale. Dans la partie supérieure de la lumière de l'intestin se formeraient des émulsions fines de glycérides par un système ternaire monoglycérides + acides gras + sels biliaires. Le bord extérieur de l'intestin est percé de canaux fins arrangés perpendiculairement à la surface. Pendant l'absorption, les lipides pénètrent par ces canaux. Une émulsion très fine y joue un grand rôle. Un délai dans l'absorption de glycérides peut résulter en une absorption augmentée d'acides gras. La formation des phospholipides favorise le passage des glycérides par la paroi intestinale. Les particules de graisse seraient conduites par la lymphe dans les dépôts, et les produits solubles à l'eau passeraient dans le sang pour aller directement au foie.

A. C. FRAZER (Birmingham), *The Relationship Between Vitamins and the Fat Absorption Mechanism*

On avait supposé autrefois que les vitamines A et B auraient une certaine influence sur l'absorption intestinale de lipides, mais il n'existent pas des faits concluants qui confirmeraient une telle influence.

P. MANDEL et R. BIETH (Strasbourg), *La répartition des diverses fractions lipidiques au cours du développement du cerveau chez le rat*

L'étude des diverses fractions lipidiques du cerveau de rat au cours de son développement post-natal montre un accrois-

sement régulier du P et des acides gras des phosphatides. Il n'en est pas de même des bases azotées dont la valeur exprimée en unités équimoléculaires est toujours supérieure à celle des acides gras phosphatidiques. L'apparition des sphingomyélines entre le 8^e et le 16^e jour après la naissance coïncide avec un accroissement important du phosphagène. Les cérébrosides existent dès le 2^e jour et s'accroissent régulièrement. On note une augmentation très importante des phosphatides après le terme de la multiplication nucléaire.

A. PITTONI et C. R. ROSSI (Padoue), *Les oscillations rythmiques lipémiques et quelques facteurs qui les influencent*

On a pu démontrer que la lipémie chez le chien à jeun de 24-48 heures présente des oscillations rythmiques de l'intensité de 150-200 mg. %.

E. KAHANE et J. LÉVY (Paris), *La choline hydrosoluble de la souris dans les régimes carencés*

Le taux de la choline hydrosoluble, libre et combinée est remarquablement stable chez la souris normale, et il est perturbé dans l' inanition. Il est également perturbé chez la souris soumise à des régimes déséquilibrés, dépourvus de choline. L'addition de chlorure de choline tend parfois à le ramener à son niveau normal.

E. NEUZIL et R. CANIVENC (Bordeaux), *Coloration vitale des graisses par le noir soudan*

Le noir soudan peut être solubilisé dans des conditions physiologiques par des dérivés polyoxyéthyléniques d'esters gras d'anhydride de sorbitol (*tweens*). Injectées dans la cavité péritonéale du rat, elles subissent une résorption partielle par la voie lymphatique mais surtout colorent électivement en bleu foncé les territoires riches en cellules graisseuses.

F. GROS, M. MACHEBŒUF, F. GRUMBACH et F. BOYER (Paris), *Les combinaisons de la streptomycine et des acides gras*

Une combinaison définie formée par quatre molécules d'acide oléique et une molécule de streptomycine est beaucoup moins toxique pour l'animal que la streptomycine qu'elle contient. Son pouvoir antibiotique *in vitro* est cependant égal à celui de doses équimoléculaires de streptomycine. L'oléostreptomycine s'élimine beaucoup moins rapidement de l'organisme animal que la streptomycine elle-même (il s'agit donc d'une «streptomycine retard»).

M. MACHEBŒUF et P. REBEYROTTE (Paris), *Dénaturation de lipoprotéines du sérum sanguin par les phosphates à fortes concentrations*

Les mélanges de phosphates souvent utilisés pour le relargage fractionné des protéines provoquent des modifications irréversibles de certaines lipoprotéines et font apparaître des fractions qui sont des artefacts dont les mobilités électrophorétiques diffèrent considérablement de celles observées dans le sérum originel.

E. LEDERER et J. PUDLES (Paris), *Sur l'isolement et la constitution chimique d'un hydroxy-acide du Bacille Diphtérique*

CHARGAFF et GOUBAREV ont décrit différents acides isolés des lipides du Bacille Diphtérique (*Corynebacterium diphtheriae*) et contenant 30, 35 ou 50 atomes de carbone. Les auteurs ont isolé un autre acide, C₃₁H₆₈O₃ · CH₂, dont l'analogie avec les acides mycoliques des Mycobactéries est frappante.

J. LEGAULT-DEMARE et M. FAURE (Paris), *Etat des sels des acides phosphatidiques dans les solvants organiques*

Dans les solvants organiques apolaires, les sels minéraux des acides phosphatidiques sont à l'état micellaire: ils ne dialysent pas à travers les membranes semi-perméables et leur poids moléculaire apparent est très élevé. Dans ces mêmes solvants, les sels organiques de ces acides sont à l'état moléculaire: ils dialysent à travers les membranes semi-permé-

ables et leur poids moléculaire apparent est faible. Dans les solvants organiques polaires, les sels minéraux et les sels organiques des acides phosphatidiques sont à l'état moléculaire.

J. ENSELME, R. CREYSSEL et S. PARRAUD (Lyon), *Préparation d'une vitelline pure; la liaison lipides-protides des lecitho-vitellines.*

A. FONNESU (Perugia), *L'acide acétique dans le sang et les organes*

Le sang ainsi que les organes employés contiennent tous une certaine quantité d'acide acétique, variant notablement selon la source. Les épreuves conduites sur des animaux maintenus à jeun ont mis en évidence que la teneur en acide acétique du foie diminue rapidement dans ces conditions jusqu'à disparaître complètement.

A. PITTONI et C. R. ROSSI (Padoue), *La production d'acide acétyl-acétique dans le tissu hépatique et le quotient respiratoire sous l'action d'extraits préhypophysaires*

Sous l'action d'extraits préhypophysaires, le quotient respiratoire hépatique descend à des valeurs de 0,30; cette diminution est causée par une production diminuée de CO₂; la consommation de O₂ au contraire ne subit aucune variation. En même temps que la diminution de quotient respiratoire on a une production augmentée d'acide acétyl-acétique.

H. AEBI (Berne), *Utilisation des acides gras libres par des coupes de tissus*

Employant la méthode de WARBURG, on a étudié sur des coupes de foie de cobaye l'action de différents acides gras homologues. Il est apparu, pour tous les acides gras étudiés, que la consommation en oxygène augmente avec la concentration de l'acide jusqu'à ce que celle-ci atteigne une valeur très précise, et diminue brusquement dès que ce seuil est dépassé; l'osmorégulation cellulaire est alors si gravement perturbée que la coupe gonfle et se désintègre.

L. CHEVILLARD et N. VAN THOAI (Paris), *Phosphorylation de la thiamine et de la pyridoxine (synthèse biochimique de la cocarboxylase et de la tyrosine-codécaboxylase)*

Le mécanisme de synthèse de la cocarboxylase et celui de la tyrosine codécaboxylase semblent être les mêmes. Il ne semble pas qu'il y ait transport d'un groupe pyrophosphorique de l'acide adénosine triphosphorique (A.T.P.) sur la thiamine, mais fixations successives sur la vitamine de deux groupements orthophosphoriques. L'acide adénosine diphosphorique comme l'A.T.P. peut donc servir à la synthèse de la cocarboxylase et de la codécaboxylase.

H. ROUX et M. DENANS (Marseille et Paris), *Sur un puissant effet physiologique de composés polyphosphoriques*

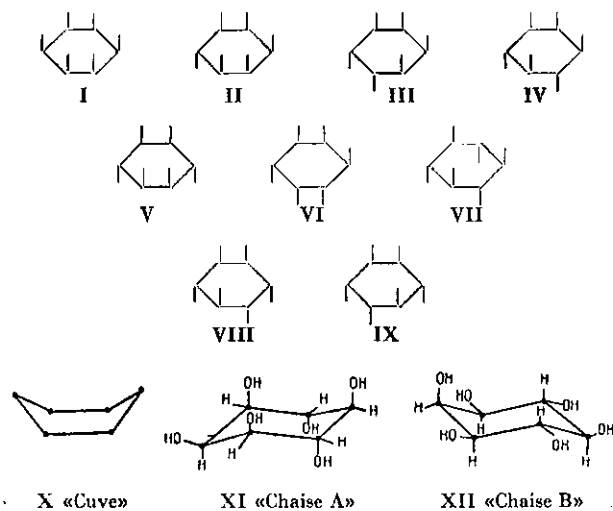
En étudiant l'influence des esters amides polyphosphoriques de l'aneurine et des polyphosphates de sodium sur la glycémie, la lactacimédisie et la pyruvicémie chez le chien, les auteurs ont observé un effet neuro-musculaire extrêmement puissant de ces composés: injectés à des chiens, ils déclenchent immédiatement une crise convulsive très violente.

B. Symposium consacré aux Vitamines et Facteurs de croissance

I. CONFÉRENCES

Th. POSTERNAK (Bâle), *Structure chimique des cyclitols*

On entend d'une manière générale par cyclitols les polyalcools de structure alicyclique. L'auteur se borne aux alcools de la série du cyclohexane; il ne parle pas des acides de cette série (acides quinique et shikimique). On a pris l'habitude de désigner sous le nom d'inositols tous les hexa-oxy-cyclohexanes. Dans les formules suivantes, les traits verticaux représentent des groupes hydroxyles.



Modèles des formes «cuve» et «chaise» vus en perspective

Etudiés depuis longtemps par les chimistes de sucres, les cyclitols retiennent de plus en plus l'attention des biochimistes en raison des propriétés vitaminiques de leur représentant naturel le plus répandu, le méso-inositol (IV).

Les cyclitols donnent lieu à des problèmes stéréochimiques devenus classiques. Si l'on attribue au noyau cyclohexanique une structure plane, la théorie prévoit pour un cyclohexane-hexol 9 formes (I-IX) stéréoisomères. Deux d'entre elles (VIII et IX), dépourvues de plan et de centre de symétrie, sont énantiomorphes et représentent par conséquent les deux inositols optiquement actifs, les 7 autres contiennent toutes au moins un plan de symétrie et correspondent à des substances inactives par compensation interne. De même, un cyclohexane-pentol peut exister sous 16 formes stéréoisomères, dont 4 sont symétriques; les 12 autres se laissent grouper en 6 paires d'énantiomorphes.

Il y a fort longtemps qu'on a montré que le noyau cyclohexanique peut exister sous deux formes dépourvues de tension, la forme «chaise» et la forme «cuve». Durant ces dernières années, la forme réelle du noyau du cyclohexane et de certains de ses dérivés a été étudiée par divers procédés physiques: diffraction électronique (cyclohexane, hexachlorocyclohexane); diffraction de rayons X (1,3,5-trioxycyclohexane, hexachlorocyclohexanes); propriétés spectroscopiques (cyclohexane); propriétés thermodynamiques (cyclohexane, mono- et diméthylcyclohexanes). Ces recherches ont conduit à la conclusion que le cycle se trouve essentiellement sous la forme «chaise». Dans cette forme, 3 carbones en méta sont contenus dans un plan, les 3 autres se trouvent dans un deuxième plan parallèle au premier. Si l'on considère une telle molécule, on s'aperçoit que chaque carbone peut porter deux sortes de substituants différant par la direction de leur liaison: a) substituant polaire dont la liaison est approximativement perpendiculaire aux plans des carbones; b) substituant équatorial à liaison approximativement parallèle à ces plans. D'après les idées en cours, une forme «chaise» n'est pas fixe, mais se modifie sous l'effet de l'agitation thermique. Considérons par exemple la formule IV qui représente le méso-inositol. En passant intermédiairement par une disposition coplanaire tendue, la forme «chaise» XI correspondant à cette formule IV peut se convertir en une autre forme «chaise» XII, ce qui a pour résultat de transformer tous les substituants polaires en substituants équatoriaux et inversement. Des arrangements tels que XI et XII ont reçu le nom de «constellations». A première vue, on pourrait prévoir des stéréoisomères supplémentaires des cyclitols, en raison de la double nature, polaire ou équatoriale, sous laquelle les groupes hydroxyles peuvent se présenter, mais la facilité d'interconversion des constellations

rendrait illusoire toute tentative de les isoler. Le nombre d'espèces moléculaires différentes susceptibles d'être saisies par le chimiste organicien est donc celui qu'indique le tableau des formules I-IX.

La synthèse classique du méso-inositol a été réalisée par hydrogénation catalytique de l'hexa-oxybenzène correspondant. On a émis l'hypothèse que, dans la nature, les cyclitols se formeraient aux dépens des aldohexoses, mais cette hypothèse n'a pas été vérifiée expérimentalement avec toute la rigueur désirable. On a cherché sans succès dans le monde végétal des ferments susceptibles de convertir le glucose en méso-inositol. On a rapporté par contre diverses expériences d'après lesquelles l'organisme animal serait capable d'effectuer cette transformation, mais elles ont été contestées en partie. Le problème des relations génétiques entre oses et cyclitols se laisserait résoudre le plus commodément par des essais effectués *in vivo* au moyen de substances marquées par des isotopes. STETTEN et STETTEN ont déjà décrit des expériences qui démontreraient la conversion, dans l'organisme du rat phlorhidzine, du méso-inositol deutérié en glucose deutérié. La méthode de préparation du deutéro-inositol employée par ces auteurs prête malheureusement le flanc à diverses critiques et ces expériences mériteraient d'être reprises.

P. FLEURY (Paris), *Quelques considérations sur la recherche et le dosage des inositols*

Contrairement au glucose, les inositols n'ont aucun pouvoir rotatoire, ne réduisent pas la liqueur cuivrique alcaline, ne brunissent pas avec les alcalis et ne fermentent pas. Ils sont en somme remarquable par leurs caractères négatifs. Ni par la réaction colorée qualitative de SCHENEN, ni par le dosage par oxydation à l'acide periodique et mesure de la courbe de dégagement de CO_2 , on ne peut affirmer qu'il s'agit du méso-inositol. Par contre, la méthode biologique de SCHOPFER permet de différencier le méso-inositol de ces isomères naturels et des corps voisins. Mais si après avoir reconnu la présence d'un des isomères de l'inositol, on écarte, grâce à la méthode biologique, son identification avec le méso-inositol, il reste un problème à résoudre, c'est la nature exacte de cet isomère qui, à l'heure actuelle, ne peut être obtenue que grâce à son isolement à l'état pur et cristallisé. L'auteur suppose que l'on pourrait arriver au même but par chromatographie de partage sur papier, mais cette question n'est pas encore suffisamment étudiée. Par mutuel appui des méthodes chimique et biologique, on a pu reconnaître dans l'urine la présence simultanée de deux inositols isomères, le méso-inositol et le seyllitol.

J. COURTOIS (Paris), *Les esters phosphoriques de l'inositol*

L'accumulation progressive de radicaux phosphorés sur le noyau cyclohexanique de l'inositol permet de prévoir six catégories.

Nos connaissances sur les esters où une molécule d'inositol est liée avec une à cinq molécules d'acide phosphorique sont encore peu approfondies. Ceci résulte en grande partie des difficultés que l'on éprouve à séparer et à fractionner ces esters dans leurs mélanges. Ils donnent en effet des sels le plus souvent très insolubles, presque toujours amorphes dont les propriétés physiques sont si voisines que les tentatives de fractionnement échouent presque régulièrement.

L'ester monophosphorique a été obtenu soit après hydrolyse partielle de l'acide phytique, dont nous parlerons tout à l'heure, soit séparé des produits de saponification des phospholipides. Il est avec l'ester diphosphorique seul d'avoir été décelé en dehors des végétaux supérieurs. Les esters tri-, tetra- et pentaphosphoriques paraissent tous dériver de l'hydrolyse partielle de l'acide phytique.

L'acide phytique ou acide inositolhexaphosphorique est sans doute le plus important des dérivés phosphorés de l'inositol. L'accumulation de radicaux phosphoriques sur une petite molécule lui confère des propriétés dont dérive son rôle direct

dans le métabolisme végétal et d'une façon plus indirecte son intervention dans la nutrition animale.

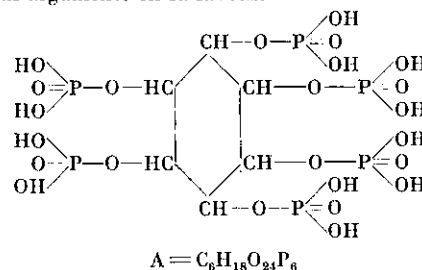
Le problème des structures proposées pour l'acide phytique présente une grande importance:

a) *Au point de vue purement chimique:* L'acide phytique est l'un des rares dérivés naturels où toutes les fonctions alcooliques estérifiables sont liées à l'acide phosphorique. C'est même le seul composé naturel renfermant un atome de phosphore pour un atome de carbone.

b) *Au point de vue rôle dans le métabolisme intermédiaire:* Les travaux de LIPMAN ont montré que les esters phosphoriques à liaison riche jouent un rôle bien plus actif dans le métabolisme intermédiaire que les esters à liaison pauvre. Si l'acide phytique n'est qu'un simple ester orthophosphorique d'alcool il rentrera dans la catégorie à liaison pauvre. Tout au contraire si l'acide phytique est un dérivé pyrophosphorique il faudra le classer dans le groupe à liaison riche; en effet, selon OESPER « tous les composés contenant la liaison pyrophosphorique sont des composés riches en énergie, car ils possèdent une opposition de résonance ».

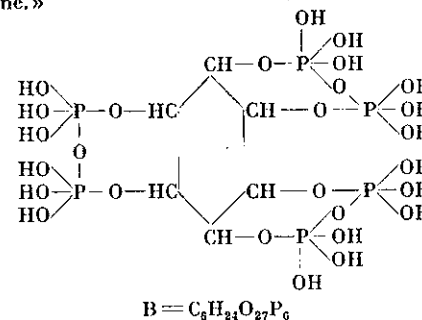
L'acide phytique est déjà considéré comme une substance de réserve, il pourrait être ainsi une sorte de réservoir à triple effet: réserve d'acide orthophosphorique bloqué dans sa molécule, réserve d'éléments métalliques insolubilisés ou complexés et enfin réserve d'énergie dans ses liaisons phosphorées.

Il apparaissait des plus logiques d'envisager pour l'acide phytique la structure d'un ester hexamonoorthophosphorique de l'inositol, c'est ce qu'admirent, de façon un peu intuitive assez souvent, la plupart des auteurs. Pour la commodité de l'exposé l'auteur propose de désigner cette formule A sous le nom de formule d'ANDERSON. C'est en effet ce chimiste qui, après un ensemble considérable de recherches, a fourni les principaux arguments en sa faveur.



Les déterminations analytiques ont cependant indiqué que de nombreux sels définis de l'acide phytique semblaient correspondre à un acide renfermant trois molécules d'eau de plus que ne le prévoit la formule d'ANDERSON.

Ces faits ont attiré l'attention sur une formule B proposée dès 1907 par NEUBERG. Cet auteur a plutôt suggéré ce mode d'écriture qu'il ne l'a défendu par des arguments, que d'ailleurs il ne pouvait posséder à cette époque. NEUBERG estime en effet cette structure B comme assez vraisemblable. « En premier lieu on peut envisager la formule de constitution suivante ou une voisine. »



La formule de NEUBERG représente l'acide phytique comme un ester de l'inositol avec trois molécules de l'acide que

SANFOURCHE devait proposer par la suite de dénommer acide hydroxyphosphorique.

Le choix entre les deux formules apparaît encore prématuré. Il convient cependant de remarquer que les formules A et B ne s'opposent pas fondamentalement. Ne peut-on envisager un passage de l'une à l'autre des deux structures comme on l'observe en chimie minérale de l'acide orthophosphorique à l'acide hydroxyphosphorique, cette transformation s'effectuerait assez aisément, d'ailleurs l'on hésite pour les sels trimétalliques entre les formules orthophosphorique et hydroxyphosphorique, comme l'on hésite entre ces deux structures pour l'acide phytique.

Le passage des orthophosphates en hydroxyphosphates ne paraît pas exiger une notable somme d'énergie. Est-il possible d'en déduire que l'acide phytique avec la formule de NEUBERG ne représente pas une combinaison beaucoup plus riche en énergie que la formule d'ANDERSON? C'est possible, mais ce n'est pas confirmé.

En résumé, il ne paraît pas contradictoire d'envisager que l'acide phytique se comporte le plus souvent comme s'il présentait la structure hydroxyphosphorique de NEUBERG, mais que dans certains cas, il se déshydrate réversiblement et présente la structure orthophosphorique d'ANDERSON.

Malgré un ensemble de recherches étendues, dans des domaines fort distincts, la chimie et la biologie des esters phosphoriques de l'inositol comportent encore de multiples inconnues nécessitant des recherches nouvelles.

W. H. SCHOPFER (Berne), *L'inositol, facteur de croissance et vitamine*

Le méso-inositol est le premier né des facteurs de croissance microbiens (« Bios I ») et l'une des dernières venues parmi les vitamines hydrosolubles du groupe B.

Il est largement répandu dans le règne végétal et dans les divers organes de certaines plantes supérieures. On ne peut affirmer que sa distribution soit aussi universelle que celle d'autres vitamines. Le mécanisme de la biosynthèse ainsi que la fonction du méso-inositol sont inconnus. La formation de méso-inositol à partir du glucose n'est pas démontrée. Il n'y a d'ailleurs aucune obligation à l'admettre.

Un nombre limité de Champignons ont besoin de méso-inositol comme facteur de croissance complémentaire (exovitamine). Dans la règle il agit synergiquement avec l'aneurine et la biotine, à des taux de 100 à 1000 fois supérieurs à ceux de ces dernières. Nous ne savons que très peu de chose au sujet de sa biosynthèse par les microorganismes; chez ces derniers, il ne semble pas être universellement répandu comme endovitamine ou généralement requis comme exovitamine. La spécificité d'action du méso-inositol est nette: 3OH voisins en cis sont nécessaires, joints à une configuration déterminée, pour que l'activité vitaminique se manifeste.

Aucune expérience ne démontre définitivement que les quelques animaux supérieurs étudiés à cet égard ont le pouvoir de synthétiser le méso-inositol. Jusqu'à plus ample information nous admettons donc que l'animal a besoin de méso-inositol comme exovitamine à des taux jusqu'à 100 fois supérieurs à ceux d'autres vitamines.

Une carence en inositol produit les effets suivants: chez la souris: retard de la croissance, alopecie; chez le rat: retard de la croissance, alopecie avec «spectacled eye», stéatose hépatique; chez le «cotton rat», le cobaye, le lapin: retard de la croissance; chez le hamster: retard de la croissance, perturbation de la reproduction; chez le poussin: retard de la croissance; chez le chien: pas de symptômes de carence observés.

WOOLLEY, ayant constaté que l'adjonction de méso-inositol au régime déficient permet la guérison des animaux, admettait que ce produit agit comme facteur anti-alopécique. Cependant, MARTIN relève en 1941 que l'acide pantothenique seul est apte à guérir l'alopécie de la souris. Il semble qu'en l'absence d'acide pantothenique, l'alopécie se développe, même si le régime est

riche en méso-inositol. Il paraît donc que le méso-inositol agisse comme facteur complémentaire, comme chez les microorganismes, favorable, mais non indispensable. La relation physiologique entre l'acide pantothenique et le méso-inositol semble indiscutable.

Les recherches effectuées avec le rat mettent également en évidence une relation entre l'acide p-aminobenzoïque (A. P. A. B.) et le méso-inositol (MARTIN, 1942). Six vitamines du groupe B (aneurine, lactoflavine, pyridoxine, choline, acide nicotinique et acide pantothenique) permettent une croissance normale du rat; l'adjonction de méso-inositol détermine un ralentissement de la croissance, corrigé par l'addition d'A. P. A. B. Le même phénomène s'observe si l'on ajoute au régime de l'A. P. A. B. seul, dont l'effet sera corrigé par l'addition de méso-inositol. L'adjonction au régime de méso-inositol et d'A. P. A. B. assure une croissance normale du rat.

Des rapports ont été également admis entre la vitamine E, (α -tocophérol) et le méso-inositol, chez le poulet. H. DAM et J. GLAVIND (1942) montrent en effet que le méso-inositol exerce une action préventive sur les symptômes d'avitaminose E chez le poulet. Les phosphatides du soja étant également actifs, WOOLLEY (1944) suppose que le facteur responsable pourrait être le lipositol, phosphatide à base de méso-inositol. L'hypothèse de A. T. MILHORAT et W. E. BARTELS (1945), selon laquelle la forme active de la vitamine E serait une combinaison d' α -tocophérol et de méso-inositol, retient l'attention; elle demande confirmation.

La fonction antialopécique du méso-inositol n'est pas entièrement confirmée; E. NIELSEN et ELVEJHEM (1941) montrent que le symptôme dit «yeux à lunettes» («spectacled eye») est le résultat d'une déficience en biotine et non en méso-inositol qui n'est pas apte à faire disparaître ce symptôme.

La fonction lipotropique du méso-inositol est également sujette à discussion. G. GAVIN et E. W. MCHENRY montrent en 1941 que le méso-inositol prévient l'accumulation d'acides gras et de cholestérol dans le foie d'animaux (rats) recevant un excès de biotine. DRAGSTEDT, en 1940, extrait du pancréas une substance insoluble dans l'éther, ne contenant pas plus de 1 à 2 p. 100 de choline, à laquelle il donne le nom de «lipocaïne» (hormone lipocaïque) dont l'action lipotropique ressemble à celle du méso-inositol. Il n'est cependant pas prouvé qu'il y ait un rapport entre les deux substances; H. DAM montre en 1944 que chez le poulet dont le régime est additionné de cholestérol, le méso-inositol réduit et l'hormone lipocaïque augmente le dépôt de cholestérol dans le foie. On sait que la choline agit également comme facteur lipotropique; ce fait n'est pas en contradiction avec ce que nous avons appris de l'effet de l'inositol. Il est certain que nous avons affaire à des stéatoses de type et d'origine différents: la choline a un effet plus marqué comme facteur correctif des foies du type gras, alors que le méso-inositol agirait surtout sur les foies du type cholestérol. Un exposé de R. LECOQ (1950) donne à ce sujet tous les détails nécessaires. De ce bref exposé, l'auteur retient simplement l'action très probable du méso-inositol comme facteur lipotropique, intervenant pour régler la répartition des dépôts lipidiques et susceptible de corriger les effets d'une stéatose d'un type spécial, résistant à l'action de la choline. Il cite pour terminer l'intéressante hypothèse de BOVET et SANTENOISE admettant que l'hormone lipocaïque intervient en protégeant la choline par inhibition de la cholinestérase.

Le mécanisme d'action de l'inositol, facteur lipotropique, est complètement inconnu.

II. COMMUNICATIONS

J. VIÑAS-ESPIN (Toulouse), *Le test de ROTTER dans la détermination de l'avitaminose C-B₁ chez l'homme*

Le pouvoir réducteur cellulaire, mis en évidence par le test de ROTTER est fonction du métabolisme synergique et antagoniste des vitamines C et B₁. La vitamine B₁ conditionne les processus de phosphorylation. Si ceux-ci s'épuisent - dans

les œdèmes de carence, p. ex. — le test de ROTTER montre l'abaissement des oxydo-réductions cellulaires. La vitamine B₁ permet, par accélération des oxydo-réductions dans les tissus, l'action métabolique de l'acide ascorbique. La vitamine C agit en s'oxydant si préalablement l'aneurine agit comme facteur de phosphorylation. L'acide ascorbique à son tour est facteur d'utilisation métabolique de l'aneurine. Le test de ROTTER montre l'accroissement du pouvoir réducteur en administrant B₁ après saturation ascorbique.

R. CROKAERT, S. MOORE et F. J. BIGWOOD (Bruxelles), *Etude chromatographique concernant l'acide pantothénique de l'urine*

L'urine est filtrée sur une première colonne de résine synthétique («Dowex 50» — forme acide) qui retient les pigments, les produits à fonction amine libre (sauf la taurine) et les cations métalliques. Le filtrat est hydrolysé et évaporé à sec. Le résidu, remis en solution, est passé sur une seconde colonne de «Dowex 50» (forme sodique), développée à pH 4,9; la β-alanine, libérée par hydrolyse de l'acide pantothénique, est séparée et dosée par la ninhydrine. Les rendements en acide pantothénique ajouté à l'urine sont de 93 à 94 %; les résultats obtenus concordent avec des dosages microbiologiques effectués simultanément.

A. GIROUD, G. LÉVY, J. LEFEBVRES-BOISSELOT et J. ETTORI (Paris), *Variations du taux de la riboflavine chez la mère et le fœtus, et leurs répercussions*

Chez des animaux à des régimes comprenant la vitamine B₂ le taux en riboflavine du foie maternel, du foie fœtal et du placenta sont différents et fonction de l'apport vitaminique. C'est ce que confirme une étude de la carence où les taux maternels et fœtaux s'abaissent simultanément. On a étudié le taux maternel (foie et muscle) lorsque la déficience entraîne soit l'avortement soit l'apparition des malformations du fœtus. Le taux est abaissé de près de moitié dans le premier cas, mais seulement d'un tiers dans le second. Des abaissements peu importants du taux entraînent des troubles graves du développement du fœtus alors qu'ils restent asymptotiques chez la mère.

Y. RAOUL, J. CHOPIN, P. MEUNIER, N. LE BOULCH et A. GUÉRILLOT-VINET (Paris, Lyon et Grignon), *Isolement d'un nouveau produit antirachitique obtenu à partir du cholestérol sans irradiation*

Trois procédés ne comportant pas d'irradiation peuvent conduire du cholestérol à des produits fortement antirachitiques: 1. Traitement du cholestérol par le dichloréthane additionné de traces de chlorure d'acétyle. 2. Action du dichloréthane et de l'acide acétique sur un bi-cholestadiène extrait de la réaction de SALKOWSKI sur le cholestérol. 3. Action du réactif de LIEBERMANN sur le cholestérol.

P. MEUNIER, J. JOUANNEAU et G. ZWINGELSTEIN (Lyon), *Sur l'isomérisation cis, trans des caroténoïdes en C₄₀ provoquée par adsorption sur des oxydes métalliques*

La coupure oxydante du carotène en rétinène, aisément réalisée par action du bioxyde de manganèse, est en réalité précédée d'une véritable duplication de la molécule de β-carotène au niveau de sa double liaison centrale. Ce phénomène se reproduit par adsorption du β-carotène primitivement entièrement trans sur d'autres oxydes métalliques tels que Fe₂O₃, TiO₂, et même Al₂O₃.

E. GROB et W. H. SCHOPFER (Berne), *Recherches sur les conditions de la biosynthèse des caroténoïdes chez quelques microorganismes*

Quelques microorganismes utilisent l'acétate de sodium comme précurseur des caroténoïdes.

H. SIMONNET et J. STERNBERG (Paris), *Recherches sur la biochimie des composés phosphorés du lait*

L'étude des composés phosphorés de la glande mammaire a été faite chez la rate et chez la chienne en lactation au moyen

du radio-phosphore. Les résultats montrent que l'isotope s'intègre moins rapidement dans l'acide désoxy-ribonucléique que dans l'acide ribo-nucléique comme si les constituants nucléo-protéiques du noyau étaient plus stables que ceux du cytoplasme. D'autre part, dans le cas de la chienne, la mamelle contient une protéine phosphorée plus riche en phosphore et en sérine qui pourrait constituer un précurseur de la caséine.

V. BISCEGLIE (Catane), *L'action des antivitaminés K sur Deuterothoma tracheiphila*

Deuterothoma tracheiphila cultivé dans un milieu très simple synthétise largement de la niacine et en moindre quantité d'autres vitamines B. Les antivitaminés K: 2-chloro-1,4-naphthoquinone et 2,3-dichloronaphthoquinone inhibent entièrement le développement de Deuterothoma tracheiphila respectivement à la dose de 0,4 γ et 0,1 γ par ml. L'action d'inhibition du développement de la part des antivitaminés K est néanmoins remarquablement réduite ou annulée par certains acides aminés.

W. H. SCHOPFER (Berne), *Les besoins en facteurs de croissance des formes vertes et blanches d'Euglena gracilis var. bacillaris*

La streptomycine détermine chez E. gracilis var. bacillaris l'apparition de formes blanches, dépourvues de chlorophylle (PROVASOLI, HUTNER et SCHATZ). Les besoins en facteurs de croissance (autre que la vitamine B₁₂) des deux formes sont différents.

E. J. BIGWOOD (Bruxelles), *L'acide phytique du grain de blé.*

J. GOVAERTS, M. A. GERBERTZOFF et M. J. DALLEMAGNE (Liège), *Influence de l'hexachlorocyclohexane sur les composés lipidiques et glucidiques du foie de la souris, étudiée à l'aide du phosphore radio-actif*

L'hexachlorocyclohexane peut être considéré comme un inhibiteur compétitif du méso-inositol.

P. PRATESI (Pavie), *Sur la signification biochimique possible de l'acide oxyméthyl-phosphorique dans le processus d'assimilation chlorophyllienne.*

F. CEDRANGOLO et V. SCARDI (Naples), *Sur l'acide quinolinique comme précurseur de l'acide nicotinique*

On avait attribué un rôle obligatoire à l'acide quinolinique dans la genèse de l'acide nicotinique à partir du tryptophane, ce que les auteurs n'ont pas pu confirmer. Des résultats très semblables ont récemment (1950) été obtenus par CEDRANGOLO et JANNELLE.

L. MUSAJO, F. M. CHIANCONE, D. COPPINI et E. GINOULIAC (Padoue et Milan), *L'influenza della vitamina B₆ sulla eliminazione dell'acido chinurenico confrontata con quella dell'acido xanturenico*

Nel 1942-1943 LEPKOWSKY e collaboratori riferivano sull'influenza della vitamina B₆ sulla eliminazione dell'acido xanturenico. Questa influenza non è stata finora studiata per l'acido chinurenico poiché non si conosceva un procedimento per determinare piccole quantità di questa sostanza.

Gli autori hanno applicato per tale ricerca il metodo di dosaggio degli acidi xanturenico e chinurenico di MUSAJO e COPPINI recentemente apparso (Experientia 7, 20, 1951).

CH. MENTZER (Lyon), *Sur un procédé permettant de dégrader certains indols en acide hydroxy-3-anthranilique*

Au cours de recherches antérieures, l'auteur a pu montrer que l'indol traité par l'oxygène ozonisé se laisse dégrader en acide anthranilique. Un procédé analogue a pu être appliqué avec succès à plusieurs indols méthoxylés en position 5. Il en résulte une nouvelle méthode de synthèse de l'acide méthoxy-3-anthranilique et de ses dérivés (damascénine, acide hydroxy-3-anthranilique, etc.).

CH. MARNAY (Paris), *Recherches sur l'action de l'acide p-hydroxybenzoïque sur le Colibacille*

L'acide p-hydroxybenzoïque a été considéré récemment comme pouvant jouer un rôle vitaminique chez certains mutants de *E. coli* en particulier pour les souches ayant un pouvoir de synthèse limitée pour la tyrosine, phénylalanine, tryptophane et acide p-aminobenzoïque.

L'auteur a étudié l'action de l'acide p-hydroxybenzoïque et de l'acide p-aminobenzoïque sur le Colibacille dont la croissance est bloquée par des inhibiteurs qui interviennent à des titres divers dans la biosynthèse du groupe tryptophane, phénylalanine, acide nicotinique, en particulier l'acide indolacrylique, la coumarine, la 2-méthyl-naphtoquinone et la phénylsérine.

A. DE BARBIERI et L. CAVALLI (Milan), *Actions différentes d'hydrolysats de diverses protéines sur la croissance des microorganismes*

On a étudié au point de vue quantitatif l'action que des hydrolysats de diverses protéines, obtenus et purifiés par différentes méthodes, sont capables d'exercer sur la croissance de divers microorganismes. On a employé *E. coli* (une souche qui croît aussi dans un milieu complètement synthétique), *Proteus vulgaris* (une souche qui nécessite l'acide nicotinique,

mais qui croît très lentement sans amino-acides), *Staphylococcus aureus* (une souche qui nécessite des amino-acides et qui croît très peu en l'absence des amino-acides et même en présence des facteurs de croissance autres que les amino-acides dont cette souche a besoin). Les hydrolysats soit acides soit enzymatiques de diverses protéines ont été adjoints au milieu de cultures dans des proportions variables de 1 : 100 à 1 : 1 000 000. Les plus actifs révèlent un effet démontrable à cette dilution.

A. BADINAND et R. MALLEIN (Lyon), *Identification d'acides aminés dans les extraits tissulaires*

La recherche des acides aminés dans les extraits tissulaires préparés selon la technique de FILATOV a permis de caractériser l'arginine, l'histidine et le tryptophane; la présence de ces deux derniers acides aminés ayant été confirmée par une étude spectrophotométrique. L'étude chromatographique sur papier en une dimension permet de repérer après révélation par la ninhydrine, sept aminoacides très régulièrement répartis sur les divers chromatogrammes. L'étude dans les deux dimensions avec les mêmes solvants a confirmé cette constance de répartition et de composition. On a ainsi identifié cinq acides aminés: acide aspartique, acide glutamique, arginine, histidine et tryptophane.

CH. SCHWEIZER

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Chemische Optik. Von H. MOHLER. 296 Seiten, Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1951. Gebunden Fr. 23.—.

Das Büchlein «Optische Methoden des Chemikers» von H. MOHLER hatte sich gut eingeführt; bei Studierenden, die sich rasch einen Überblick über das betreffende Gebiet verschaffen wollten, war es recht beliebt. Da es seit einiger Zeit vergriffen ist, hat MOHLER unter dem anspruchsvolleren Titel «Chemische Optik» eine neue Bearbeitung des Stoffes gegeben. Die Seitenzahl ist mehr als verdoppelt, viele Kapitel sind ergänzt und erweitert, mehrere Kapitel sind neu dazu gekommen, so eines über künstliche Doppelbrechung, über Fluorometrie, über Röntgen- und Elektroneninterferenzen.

Auch in seiner neuen Gestalt gibt das Buch eine knapp gefasste Einführung in Theorie und Praxis optischer Untersuchungen. Die anschauliche Darstellung zeugt von der reichen Erfahrung des Verfassers auf vielen Gebieten. Immerhin seien ein paar Einwendungen zur Art der Darstellung und Stoffauswahl nicht unterdrückt.

Einige Abschnitte mehr theoretischen Inhaltes (§ 4: Mathematische Behandlung von Schwingungen und Wellenvorgängen; § 5: Theorie der elektromagnetischen Felder; § 8: Wellenmechanik; § 10: Theorie der Dispersion) werden in der vorliegenden Fassung vom Nichtphysiker — und für ihn ist das Buch, wie im Vorwort zu lesen, in erster Linie geschrieben — wohl kaum ganz assimiliert werden; sie sind aber geeignet, den Leser auf gewisse Wissenszweige aufmerksam zu machen. Kapitel XVIII: Röntgen- und Elektroneninterferenzen, erscheint eher als Fremdkörper. Man wird sich fragen, ob es nicht besser gewesen wäre, es zugunsten des Umfanges anderer Kapitel ganz wegzulassen, zumal es bei der durch den Rahmen gebotenen Kürze ohnehin unmöglich ist, der Bedeutung und den Anwendungsmöglichkeiten gerecht zu werden. Dasselbe gilt für die Elektronenmikroskopie, die ebenfalls wegbleiben könnte, wie ja auch die Untersuchung im gewöhnlichen Mikroskop nicht behandelt wird. An anderen Stellen hätte das Buch noch mehr der neueren Entwicklung Rechnung tragen dürfen. So wird beispielsweise bei der Besprechung der Streulichtanalyse (Kapitel IX: Nephelometrie) nur die RALEIGHsche Gleichung, nicht aber die moderne Entwicklung nach DEBYE

und anderen erwähnt; und als Anwendungsbeispiel könnte man sich eines denken, das dem Titel des Buches mehr entspricht, als die Untersuchung von Badewässern.

Trotz der Wünsche, die da und dort noch unerfüllt bleiben, darf man wohl voraussagen, daß der «Chemischen Optik» Erfolg beschieden sein wird, da zweifelsohne ein Bedürfnis nach einer solchen übersichtlichen Einführung besteht.

K. HUBER

Textbook of Electrochemistry. Von G. KORTÜM und J. O'M. BOCKRIS. 351 Seiten. Elsevier Publishing Company, New York, Amsterdam, London, Brussels 1951. Gebunden Fr. 23.75.

Wie man auch das Lehrbuch der Elektrochemie von KORTÜM beurteilt, ein großes Verdienst kann man ihm nicht absprechen: In deutscher Sprache war es nicht nur das erste Lehrbuch seit GRUBES *Grundzügen der Elektrochemie* (2. Auflage 1930), sondern zugleich auch das erste, das die Elektrochemie nach moderneren Gesichtspunkten darstellte. In der angelsächsischen Literatur bestand eine Lücke in diesem Ausmaße nicht. Es sei nur auf die trefflichen *Principles of Electrochemistry* von MAC-INNES hingewiesen. Wenn nun trotzdem das Lehrbuch KORTÜMS ins Englische übertragen wird, bedeutet dies zweifelsohne eine Anerkennung seiner Stoffauswahl und Darstellungsweise.

Der vorliegende Band I der von BOCKRIS besorgten englischen Bearbeitung umfaßt die ersten neun der zwölf Kapitel des Buches von KORTÜM. Große Teile des Textes sind getreu übersetzt, andere sind neu geschrieben. So wird in Kapitel I (Definition and Fundamental Laws) in Abschnitt 6 auf eine andere Weise versucht, dem Leser die für die DEBYE-HÜCKELsche Theorie wichtige POISSONSche Gleichung nahezubringen. Großenteils überarbeitet ist sodann Kapitel II (The Essentials of Chemical Thermodynamics). Im Gegensatz zur deutschen Ausgabe wird darin die vom System abgegebene Arbeit positiv gerechnet. Die wichtigsten Zustandsfunktionen werden mit *U*, *H*, *S*, *A*, *G* bezeichnet, während etwa gleichzeitig (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1677) das «Symbols committee» der «Royal Society» das zugleich die «Chemical Society», die «Faraday Society» und die «Physical Society» repräsentiert, die

Buchstaben *U, H, S, F, G* vorschlägt, die auch in der deutschen Literatur weitgehend Verwendung finden. Wie soll man von den Politikern erwarten, daß sie sich verständigen, wenn es den Chemikern nicht gelingt, sich über ein Vorzeichen und fünf Buchstaben zu einigen! Die Kapitel III (The Solvation of Ions), IV (Weak and Strong Electrolytes), V (The Theory of Interionic Attraction), VI (Results and Applications of Conductance Measurements) sind wenig verändert. Z. B. ist in III, 6 eine Tabelle über Ionenhydratation bei unendlicher Verdünnung angefügt, in V, 3 ist die Ableitung der Grenzwerte etwas ausführlicher. VI, 1 bringt Hinweise auf neuere Arbeiten über die Leitfähigkeit von Alkoholen und schwachen Säuren und Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstanten und von Lösungen in flüssigem SO_2 . Kapitel VII (Electromotive Force) ist wiederum zum Teil neu geschrieben. Gegenüber der deutschen Ausgabe werden die Beziehungen der elektrischen Arbeit zu freier Energie und freier Enthalpie deutlicher hervorgehoben. Von weiteren Ergänzungen sei erwähnt der Hinweis auf die Verschiedenheit der europäischen und amerikanischen Konvention über die Vorzeichengebung bei den sogenannten Normalpotentialen, ferner ein Abschnitt über die Abschätzung des «absoluten Nullpotentials». Kapitel VIII (Practical Applications of Potentiometric Measurements) und IX (Equilibria in Solutions of Weak Electrolytes) sind wenig verändert.

In seinem Grundcharakter entspricht der vorliegende Band I der Übertragung durchaus dem deutschen Original. Ergänzungen und Verbesserungen haben nicht einen solchen Umfang, daß man demjenigen, der die deutsche Ausgabe besitzt, empfehlen müßte, die englische anzuschaffen. Um so gespannter ist man wohl auf den angekündigten Band II der Bearbeitung, insbesondere auf Kapitel XI (Irreversible Electrode Processes), da Bockris auf diesem Gebiet als aktiver Forscher tätig ist.

K. HÜBER

Die chemische Affinität. Eine Einführung in die Lehre von der Triebkraft chemischer Reaktionen. Von E. WIBERG. 254 Seiten. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1951. Gebunden DM 24.—.

Der Grund für die abwehrende Einstellung vieler Chemiker gegenüber der thermodynamischen Rechenmethodik liegt unter anderem in der vielfach zu abstrakten und detaillierten Darstellung des Stoffes. Der Verfasser machte daher im Sommersemester 1950 den Versuch, in einer Vorlesung an der Universität München einem zahlreichen, heterogen zusammengesetzten Hörerkreis die Probleme der chemischen Affinität in einer Form nahezubringen, die sich auf das Wesentliche beschränkt und die Anschaulichkeit an die Stelle des Abstrakten setzt. Diese Vorlesungen liegen nun in erweiterter Form als Buch vor. Es benützt ein einfaches Symbolsystem, das es ermöglicht, mit ganz wenigen Zeichen auszukommen. Es werden ausschließlich die international vereinbarten Vorzeichen verwendet. Sämtliche Zahlenbeispiele werden in aller Ausführlichkeit durchgerechnet und durch übersichtliche Diagramme und schematische Zeichnungen veranschaulicht. In Analogie zum Begriff des elektrochemischen Potentials ϵ wird ein — von der GIBBSschen Konzeption etwas abweichendes anschaulicheres und leichter zugängliches — chemisches Potential μ definiert und abgeleitet, das eine Einordnung chemischer Systeme in chemische Spannungsreihen und damit eine einfache qualitative wie quantitative Voraussage von Reaktionsrichtung und Triebkraft chemischer Umsetzungen ermöglicht. An Stelle des von VAN'T HOFF als Maß der Affinität vorgeschlagenen Begriffs der chemischen Reaktionsarbeit wird dabei der zweckmäßigere, weil von der Größe des molaren Umsatzes unabhängige Begriff des chemischen Reaktionspotentials eingeführt. Der dem Chemiestudierenden schwer zugängliche Begriff der Entropie wird analog dem Begriff der Elektrizitätsmenge in der Elektrostatik und -dynamik oder der Wassermenge in der Hydrostatik und -dynamik als Kapazitätsfaktor der thermischen Energie behandelt. Das Buch

weicht somit in mancherlei Hinsicht von den Werken gleicher Themenstellung ab. Entsprechend seinem Untertitel soll es nur eine Einführung in das Gebiet der chemischen Affinität sein. Diese neuartige Darstellung der Materie erleichtert zweifellos das Verständnis, doch liegt kein «leichtes» Buch vor, was auch vom Verfasser nicht beabsichtigt war.

H. MOHLER

Physical Biochemistry. Von H. B. BULL. 2. Auflage. IX + 355 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1951. \$ 5.75.

Der Zweck dieses Werkes ist, wie der Verfasser im Vorwort zur sechsten erschienenen zweiten umgearbeiteten Auflage schreibt, dem Studenten der biologischen Wissenschaften einen Einblick in die physikalische Chemie, die für ihn von Bedeutung ist, zu geben. Dabei wird eher der experimentellen als der theoretischen Seite mehr Wichtigkeit beigemessen. Über die Reichhaltigkeit des Buches geben die Titel der 16 Kapitel Aufschluß: Atoms and molecules; Energetics; Reaction kinetics; Ions in solution; Electrical conductance; Electromotive force cells; Acids and bases; Oxidation-reduction; Electrokinetics; Surface activity; Biopolymers; Osmotic pressure and related properties; Viscosity and the flow of liquids; Diffusion; The ultracentrifuge; High polymeric structures. Der Verfasser ist Amerikaner. Er lehrt seit 1936 als Professor für Chemie an der Northwestern University Medical School. Langjährige Erfahrungen als Lehrer und Forscher sind in diesem Buche ausgewertet.

Theory of Electrons. Von L. ROSENFELD. XV + 119 Seiten. North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1951. f 7.50.

Der Verfasser, Professor für theoretische Physik an der Universität Manchester, hielt an den Universitäten Lüttich, Utrecht und Manchester Vorlesungen, die nun in überarbeiteter und erweiterter Form als erster Band einer Serie «Selected Topics in Modern Physics» erscheinen.

Anorganische Chemie. Von U. HOFMANN und W. RÜDORFF. 14. Auflage. 864 Seiten. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1951. Gebunden DM 25.—.

Das bekannte und bewährte Lehrbuch erscheint in einer völlig Neubearbeiteten und erweiterten Auflage, wobei neben U. HOFMANN auch W. RÜDORFF als Autor zeichnet. Ein Vergleich dieser 14. Neuauflage mit der im Jahre 1917 erschienenen 1. Auflage des Buches von K. A. HOFMANN zeigt mit aller Deutlichkeit das gewaltige Tiefenwachstum der anorganischen Chemie in der dazwischenliegenden Periode. Obschon der hergebrachte Rahmen des Buches im großen und ganzen beibehalten wurde, ist kein Abschnitt zu finden, der sich seither nicht stark verändert hätte. Die Autoren waren bestrebt, auf der ganzen Linie die neuesten Forschungsergebnisse zu verwerten. Gegenüber den früheren Auflagen sind neu eingefügt worden Abschnitte über «Basische Salze», «Übergangselemente», «Wasserähnliche Lösungsmittel», «Polysäuren», «Carbonyl- und Nitrosyle». Zu begrüßen ist die Vorverlegung des Abschnittes über das Periodische System ziemlich an den Anfang des Buches. Dadurch wird auch dem Anfänger die gruppenweise Gliederung der anorganischen Stoffwelt verständlich, was ihm die Erarbeitung eines Überblickes zweifellos erleichtert. Bei der Bedeutung, die den Festkörperverbindungen in der anorganischen Chemie zukommt, kann man sich fragen, ob nicht auch das Kapitel über den festen Zustand besser aus dem Anhang weggenommen und weiter vorne im Text eingebaut würde. Die Gleichberechtigung des festen Zustandes mit den beiden andern Aggregatzuständen würde damit deutlicher hervortreten.

Es ist erstaunlich, welche Fülle an Tatsachenmaterial hier auf engem Raume Platz gefunden hat. Sehr instruktiv sind auch die 116 Abbildungen sowie die fünf farbigen Spektraltafeln. Der «Hofmann-Rüdorff» wird nicht nur dem Studierenden als Lehrbuch, sondern auch dem ausgebildeten Chemiker als kleines Nachschlagewerk wertvolle Dienste leisten.

W. BUSER

Wasser

Die Aufbereitung der Industrie- und Gebrauchs-Wässer, unter besonderer Berücksichtigung der Dampfkessel-Speisewasserpflege. Von R. KLEIN. 487 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1948. Gebunden DM 28.60.

In diesem Buche behandelt Oberingenieur R. KLEIN die Grundlagen der Wasseraufbereitung und der Speisewasserpflege. Das Buch bietet sowohl dem Techniker und Ingenieur als auch dem Chemiker eine Zusammenfassung aller technologischen und chemischen Vorgänge, die eine Kontrolle der wasser- und wärmetechnischen Betriebsanlagen und die Behebung vorhandener Mängel ermöglicht.

Während im ersten Teil die Wasseraufbereitung von ihrer chemischen und thermischen Seite her behandelt wird, bringt der zweite Teil einen Überblick über die mannigfachen Apparate und Nebeneinrichtungen sowie Berechnungen zu deren Größenbestimmung und Konstruktion.

Zahlreiche Abbildungen, Berechnungsbeispiele, graphische Darstellungen und Tabellen erläutern und ergänzen den Text. Das Buch ist ein wertvoller Leitfaden und Ratgeber.

Richtlinien für die Aufbereitung von Kesselspeisewasser und Kühlwasser. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer. 4. Auflage. 304 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1950. Gebunden DM 20.—

Diese Richtlinien stellen eine Zusammenfassung der Regeln für den Bau, die Instandhaltung, Pflege und Überwachung von Wasseraufbereitungsanlagen dar. Sie bringen auf Grund der neuesten praktischen und theoretischen Erkenntnisse alle erforderlichen Angaben, mit Einschluß der Untersuchungsverfahren.

Ausführliche Fußnoten und zahlreiche Literaturhinweise ergänzen und erläutern den übersichtlich und klar abgefaßten Text.

Die amerikanischen Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser (Standard Methods for the Examination of Water and Sewage). Vorbereitet, gebilligt und veröffentlicht durch «The American Public Health Association» und «The American Water Works Association». Mit Genehmigung vortretender Vereinigungen ins Deutsche übersetzt von Dr. FRIEDRICH SIERP, Ruhrverbände Essen. Geleitwort von Dr.-Ing. Dr.-Ing. e. h. Dr.-Ing. e. h. KARL IMHOFF. 9. Ausgabe. 328 Seiten. Verlag von R. Oldenbourg, München 1951. Gebunden DM 33.—

In den USA wurden seit 1904 die wichtigsten Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser in einem Sammelwerk veröffentlicht und in den bisher vorliegenden neun Ausgaben – die letzte ist in 2. Auflage 1947 erschienen – jeweils nach den neuesten Forschungsergebnissen auf den Gebieten der Analytischen Chemie, der Bakteriologie und Biologie erweitert und verbessert. Demgegenüber erschien eine Sammlung der deutschen Einheitsmethoden bisher nur in einer einzigen Auflage, die infolge des letzten Krieges nicht mehr den neuesten Errungenschaften auf dem Gebiete der Wasser- und Abwasseruntersuchung gerecht wird. Es ist daher zu begrüßen, daß mit der vorliegenden Übersetzung die letzten amerikanischen Einheitsverfahren zugänglich gemacht werden, die auch den modernsten Anforderungen dieses wichtigen Spezialgebietes vollauf Rechnung tragen.

Water Treatment for Industrial and other Uses. Von E. NORDELL. 526 Seiten. Reinhold Publishing Corp., New York 1951. Gebunden \$ 10.—

Der Verfasser, der auf eine 32jährige Praxis zurückblicken kann, behandelt in seinem umfassenden, mit 126 Abbildungen und 163 Tabellen versehenen Werk die Wasseraufbereitung für industrielle und häusliche Zwecke. Eingehend wird auch das Aggressivitätsproblem, mit Einschluß des Eisen- und Mangankomplexes, behandelt, doch sind die Hinweise auf die grundlegenden Untersuchungen von TILLMANS und seiner Schule sehr spärlich. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

H. MOHLER

Vom Wasser. Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. Herausgegeben von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker von Dr. Ing. W. HUSMANN. XVIII. Band 1950/51. 430 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden.

Dieses Jahrbuch, das – wie im Vorwort bemerkt wird – in Zukunft wieder regelmäßig jedes Jahr erscheinen soll, enthält die wichtigsten Erkenntnisse und Forschungsergebnisse der letzten Jahre auf dem Gebiet des Wassers. Neben den Vorträgen, die auf den Jahresversammlungen der Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München 1949 und Frankfurt am Main 1950 gehalten wurden, sind weitere Arbeiten aufgenommen, die für das gesamte Wasserfach Bedeutung haben.

Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik». Verlag Chemie, Weinheim 1951:

Nr. 61. *Organische Peroxyde*. Chromatographie, Reaktionen, Verteilungskoeffizienten, mikrogasanalytische Bestimmung und Darstellung. Von W. EGGERSGLÜSS. 86 Seiten. Kartoniert DM 9.60.

Organische Peroxyde haben in den letzten Jahren eine immer größere Bedeutung in Wissenschaft und Technik erlangt. Dennoch sind ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften wenig bekannt. Die vorliegende Arbeit untersucht systematisch 37 der bekanntesten organischen Peroxyde.

Nr. 62. *Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen*. Von G. SCHRADER. 62 Seiten. Kartoniert DM 7.50.

Es wird erstmals zusammenfassend die Entwicklung organischer fluor- und phosphorhaltiger Verbindungen als Schädlingsbekämpfungsmittel dargestellt. Ihre bekanntesten Vertreter sind Bladane, Parathion (E 605), Potasan (E 838) und Mintacol (E 600), deren Entwicklung, Herstellung, Eigenschaften, Analyse und Anwendung ausführlich beschrieben werden.

Nr. 63. *Teilchengewichtsbestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode*. Ein Beitrag zur Frage der Solvation organischer Substanzen. Von H. SPANAU. 86 Seiten. Kartoniert DM 12.20.

Die Technologie der Seifenpulver und pulverförmigen Waschmittel. Von TH. KLUG. 60 Seiten. Technischer Verlag H. Cram, Berlin 1951. Kartoniert DM 4.80.

The Chemistry and Technology of Food and Food Products. Herausgegeben von M. B. JACOBS. 2. Auflage. Band II. XXIV + 937 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York und London 1951. Gebunden \$ 15.—

Der erste Band der zweiten Auflage dieses Werkes wurde in *Chimia* 5, 263 (1951) besprochen. Der vorliegende zweite Band behandelt den 4. Hauptabschnitt: «Foods».

Styrene. Von A. L. WARD und W. J. ROBERTS. V + 126 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York 1951. Geheftet 3.50.

Der in der Sammlung «Monomers» (*Chimia* 3, 195, 1949) erschienene Abschnitt über Styrol liegt in stark erweiterter und auf den neuesten Stand gebrachten Form vor und soll im Selbsthinder den ursprünglichen Artikel ersetzen. Ganz besonders beachtenswert ist die vergleichende Behandlung der in Amerika und in Deutschland üblichen Verfahren zur technischen Gewinnung des Styrols. CH. SCHWEIZER

Laboratory Design. Herausgegeben von H. S. COLEMAN. IX + 393 Seiten, mit 269 Abbildungen und Planzeichnungen. Bericht des «National Research Council» über Planung, Konstruktion und Einrichtung von Laboratorien. Reinhold Publishing Corporation, New York 1951. \$ 12.00.

Das reich illustrierte und sorgfältig ausgestattete Buch zerfällt in vier Hauptabschnitte. Im ersten Abschnitt werden die

allgemeinen Innenausstattungen, im zweiten Abschnitt die Laboratoriumseinrichtungen für Lehrzwecke und im dritten Abschnitt die Einrichtungen für Industrielaboratorien behandelt. Der vierte Abschnitt gibt ausführliche Angaben mit sehr instruktiven Photographien über verschiedene Laboratoriumstypen. Das Buch vermittelt eine Fülle wertvoller Erfahrungen.

Einleitung in das Studium der Chemie. Begründet von I. REMSEN. Neu herausgegeben von H. REIHLEN †. 15. Auflage. 344 Seiten. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1950.

Die Beliebtheit, der sich der «Remsen-Reihlen» erfreut, ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß das Buch nicht in erster Linie vom Stoff, sondern vom Leser ausgeht. Für ein Fachbuch, das sich an Leser ohne Vorkenntnisse wendet, ist das sicher ein großer Vorzug. Wer sich erstmals näher mit der Chemie auseinandersetzt, findet hier in einfacher, voraussetzungsloser Darstellung die Grundbegriffe und wichtigsten Tatsachen der anorganischen Chemie dargestellt. Auf einigen Seiten am Schluß des Buches ist ein ganz knapper Überblick über die Grundbegriffe der organischen Chemie angefügt. Das Hauptgewicht ist auf die Anschaulichkeit gelegt. Diesem Zweck dienen auch die 60 im Text eingestreuten Abbildungen.

In der völlig neu bearbeiteten 15. Auflage wurde die neue Nomenklatur durchwegs eingeführt. Gegenüber den früheren Auflagen haben einige Abschnitte eine weitgehende Umgestaltung erfahren. So die Abschnitte über Strukturformeln, den osmotischen Druck, Elektrolyse und Ionentheorie, das periodische System, die Kernchemie, die Elektronentheorie der Valenz und die Metallurgie.

Der «Remsen-Reihlen» kann allen Nichtchemikern, die sich einige Kenntnisse auf dem Gebiete der Chemie erwerben wollen, empfohlen werden. Auch angehenden Chemiestudenten kann das Buch als erste Einführung recht nützliche Dienste leisten.

W. BUSER

Radioactivity Applied to Chemistry. Herausgegeben von A. C. WAHL und N. A. BONNER. 604 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1951. Gebunden \$ 7.50.

Von zwölf Autoren wurden folgende Gebiete bearbeitet: «Isotopic Exchange Reactions», «Radioactivity Applied to Chemical Kinetics», «Radioactivity Applied to Structural Chemistry», «Radioactivity Applied to Self-Diffusion Studies», «Radioactivity Applied to Analytical Chemistry», «Behavior of Carrier-Free Tracers», «Radioactivity Applied to the Discovery and Investigation of the Newer Elements», «Chemical Phenomena Accompanying Nuclear Reactions (Hot-Atom Chemistry)», «Emanation Methods», «Radioactivity Applied to Surface Determinations».

Technique of Organic Chemistry. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. Volume V: Adsorption and Chromatography. Von H. G. CASSIDY. 360 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York und London 1951. Gebunden \$ 7.00.

Agrikulturchemisches Praktikum. Quantitative Analyse zur Untersuchung von Düng- und Futtermitteln, der Milch und des Bodens, zum Gebrauch für Studierende der Agrikulturchemie, Land- und Forstwirtschaft sowie Naturwissenschaften. Von H. WIESSMANN † und K. NEHRING. Zweite völlig neu bearbeitete Auflage. 271 Seiten. Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg 1951. Kartoniert DM 21.—, gebunden DM 24.—.

Seit der ersten Auflage dieses Werkes sind nahezu 25 Jahre vergangen und gerade in dieser Zeit sind auf dem Gebiet der agrikulturchemischen Untersuchungsverfahren große Fortschritte gemacht worden, so daß zum Teil wesentliche Umänderungen und Erweiterungen notwendig geworden sind. Es ist dabei versucht worden, den notwendigen Raum durch straffere Gliederung des Stoffes und zum Teil durch Weglassen

doppelter Beispiele zu gewinnen, so daß der Umfang des Buches trotz erheblicher Erweiterung des Stoffes sogar vermindert werden konnte.

Fluoreszenz organischer Verbindungen. Von TH. FÖRSTER. 312 Seiten. Vandenhoeck & Ruprecht, Verlagsbuchhandlung, Göttingen 1951. Broschiert DM 29.50, gebunden DM 32.50.

Die Fluoreszenz organischer Verbindungen ist heute ein selbständiges Forschungsgebiet. Bei der großen Reihe der aromatischen Verbindungen werden Fluoreszenzuntersuchungen häufig dazu herangezogen, um neue Blicke in die Elektronenstruktur der Moleküle zu gewinnen und deren gegenseitige Wechselwirkung aufzuklären. Zur quantitativen Behandlung dieser Probleme ist eine grundlegende Kenntnis der modernen physikalischen Valenztheorie und des Mechanismus der Lichtabsorptions- und -emissionsprozesse unerlässlich. Alle speziellen Grundlagen für die Forschung sind in den Kapiteln II–IV zusammengefaßt, während Kapitel V–XI die Fluoreszenzerscheinungen selbst behandeln. In XII wird die Phosphoreszenz aufgeführt. 800 Zitate von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet werden berücksichtigt.

Der Ingenieur im Chemiebetrieb. Von FR. JÄHNE. 204 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden DM 14.80.

Der Verfasser dieses Buches stützt sich auf seine langjährigen Erfahrungen als ehemaliger Direktor eines IG.-Werkes. Es ist kein Lehrbuch des Chemie-Ingenieurfaches, sondern schildert die Besonderheiten der Ingenieur Tätigkeit innerhalb einer chemischen Fabrik in Ausbildung und Weiterbildung des Ingenieurs wie in seinen allgemeinen und speziellen Arbeitsbereichen: Verfahrenstechnik, Apparatur, Energetik, Transport. Einige Kapitel über Fragen der Organisation, der Kostenberechnung, der Unfallverhütung, der zweckmäßigen Einteilung des Tagesablaufes geben wichtige, aus der Praxis gewonnene Hinweise und Unterlagen. Der Chemiker interessiert sich im speziellen auch für den Abschnitt über «Einzelbau für den Betrieb» (Farbstoffbau [Azo-Farben], Bau für Fabrikation von Pharmazeutika, Serum- und Impfstoffherstellung, Tablettierung und Verpackung pharmazeutischer Produkte, Laboratorien, Chloreelektrolyse, Lösungsmittel- und Kunststoffbetriebe, Destillationsbau).

H. MOHLER

Verzeichnis der in der Bibliothek der ETH vorhandenen Zeitschriften aus den Gebieten der Technik und Architektur sowie der Mathematik, Physik und Chemie, nach dem Stand vom 1. April 1951. 57 Seiten. Bibliothek der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich 1951. Geftet Fr. 9.—.

Da die Bibliothek der ETH in Zürich nicht nur Hochschulbibliothek ist, sondern gegen Bezahlung einer Gebühr von jedermann benützt werden kann, ist es sehr erfreulich, daß von den dort aufliegenden Zeitschriften ein neues Verzeichnis angefertigt worden ist und auch käuflich erworben werden kann. Der Oberbibliothekar macht uns allerdings darauf aufmerksam, daß gerade auf dem Gebiete der Chemie einige Zeitschriften fehlen, die bereits an der sehr umfangreich und gut dotierten chemischen Studienabteilung vorhanden sind. Für die Zeit vom 1. April bis 1. August 1951 ist bereits ein sechs Seiten umfassender Nachtrag erschienen.

CH. SCHWEIZER

Die Dissertationen der Eidgenössischen Technischen Hochschule 1947–1950, Systematische Bibliographie. Zusammenge stellt von O. FRANK. 53 Seiten. Bibliothek der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich 1951.

Fortsetzung der 1948 unter dem gleichen Titel über den Zeitraum von 1909 bis 1946 erschienenen Bibliographie. Es ist beabsichtigt, diese Bibliographie in Abständen von je fünf Jahren weiterzuführen. Die in den Zwischenzeiten erscheinenden Dissertationen werden jedes Semester im Programm der ETH (Vorlesungsverzeichnis usw.) aufgeführt.

CH. SCHWEIZER

Extraits Referate Relazioni

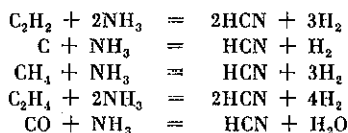
(Dr. Ch. SCHWEIZER zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

**Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale**

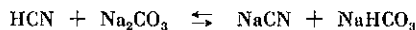
66.0... *Grundprozesse der chemischen Industrie*. Ind. Eng. Chem. 43, 1893-2052 (1951). – Fortsetzung der Fortschrittsberichte (Chimia 5, 19, 1951), von denen Sonderabzüge jeweils zum Preise von 50 Cents vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Sixteenth St., N. W., Washington 6, C. C., U.S.A., bezogen werden können. C. S.

**Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales**

661.54... *Cyanide aus Koksofengasen*. M. L. KASTENS und R. B. BARRAGLOUGH, Ind. Eng. Chem. 43, 1882-92 (1951). – Cyanide wurden lange Zeit nur in geringen Mengen in der Gold- und Silberlaugerei, Stahlhärtung, Galvanoplastik und Schädlingsbekämpfung verwendet. Seit Cyanwasserstoff Ausgangsprodukt für Acrylnitrilfasern und für ein neues Nylongewinnungsverfahren geworden ist, ist die Produktion sprunghaft angestiegen; während die Produktionsmöglichkeit im Jahre 1949 nur 19000 Tonnen betrug, ist sie im Jahre 1951 auf 47000 Tonnen gestiegen und dürfte im Jahre 1952 95000 Tonnen erreichen. Es ist seit langem bekannt, daß Cyanwasserstoff aus Methan und Ammoniak gewonnen werden kann. Die Vorgänge bei der Bildung aus Kohlenwasserstoffen der Koksofengase und Ammoniak sind noch nicht vollständig abgeklärt. Auf jeden Fall scheinen aber hohe Temperaturen und wahrscheinlich eine oder mehrere der folgenden Reaktionen in Betracht zu kommen:

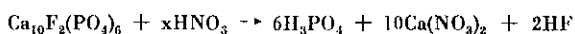


Die Gase werden mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausgewaschen:

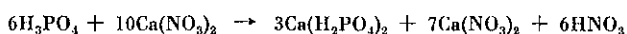


Dabei werden gleichzeitig auch Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff entfernt. C. S.

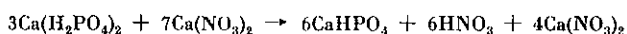
661.63... *Phosphataufschluß ohne Schwefelsäure*. J. W. TURRENTINE, Chem. Eng. News 29, 3454-6 (1951). – Der Mangel an Schwefelsäure, die zum größten Teil von der Superphosphatindustrie verbraucht wird, machte es wünschenswert, nach einem Ersatz zu suchen. Dieser scheint in der Salpetersäure gefunden zu sein. Bekanntlich zersetzt ein Überschuß von Salpetersäure das Rohphosphat unter Bildung von Phosphorsäure und Calciumnitrat:



Diese beiden Reaktionsprodukte streben der Bildung von Monocalciumphosphat zu:



Die so entstandenen Reaktionsprodukte Monocalciumphosphat und Calciumnitrat bilden immer noch ein instabiles Gemisch. Die Reaktion kann bei 150°C folgendermaßen zum Abschluß gebracht werden:



Die Säure kann mit Ammoniak zu Ammoniumnitrat neutralisiert werden. Es ist aber auch gelungen, etwa 40% der Säure wieder in den Betrieb zurückzuführen. C. S.

666.8/9... *Wirkung von kupferenthaltendem Zement auf Schimmelpilze*. R. F. ROBINSON und CH. R. AUSTIN, Ind. Eng. Chem. 43, 2077-82 (1951). – Zemente mit Kupferzusätzen, von denen sich ein solcher von 10% Kupferacetarsenit am wirksamsten erwiesen hat, hindern das Wachstum von pathogenen und gewöhnlichen Schimmelpilzen. Die Kupferzusätze erniedrigen allerdings etwas die Festigkeit der Zemente, aber nicht so stark, daß diese nicht als ein Überzug auf gewöhnlichem Zement dienen könnten. Die Farbe des zugesetzten Kupfers erübrigt das Anstreichen mit Farbe. Solche Zemente kommen namentlich dort in Betracht, wo auf möglichste Keimfreiheit Wert gelegt wird. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Grundlagen der elektrischen Schutzgaslichtbogenschweißung*. H. E. ROCKEFELLEN, Welding J. 30, 711-6 (1951). – Im ersten Teil der Arbeit wird die Entwicklung der Schutzgaslichtbogenschweißung und der zugehörigen Elektrodenhalter geschildert. Anfänglich wurde mit Wolframelektroden in Helium gearbeitet. Später wurde das He in vielen Fällen mit Vorteil durch Argon ersetzt, das mit W-Elektroden einen stabileren Lichtbogen ergibt. Mit der Anwendung höherer Stromstärken (bis gegen 500 A) wurde die Wasserkühlung der Elektrode eingeführt. In neuerer Zeit wird für zahlreiche Schweißarbeiten die leistungsfähigere Sigma-Schweißung, wo der automatisch nachgeführte Schweißdraht selber die Elektrode bildet, bevorzugt. Die Schutzgaslichtbogenschweißung hat innert kurzer Frist große Bedeutung erlangt, vor allem zum Schweißen von Al-Werkstoffen ohne Anwendung von Flußmittel. Das Verfahren ist aber auch auf andere metallische Werkstoffe anwendbar, u. a. auf Kupfer, nichtrostenden Stahl, C-Stahl.

A. KOLLER

669.0... *Schutzgaslichtbogenschweißung von Aluminium- und Kupferlegierungen sowie von legierten Stählen*. H. T. HERBST, Welding J. 30, 618-31 (1951). – Die Schutzgaslichtbogenschweißung mit Schweißdraht als Elektrode (Shielded Inert Gas Metal Arc, abgekürzt Sigma) hat zufolge ihrer besonderen Vorzüge (z. B. hohe Qualität der Schweißung, große Schweißleistung, keine Flußmittel, Eignung für Handgeräte und für automatische Schweißmaschinen) innert kurzer Zeit große Verbreitung gefunden, u. a. im Behälterbau zum Verbinden von Al-Platten, ferner zum Schweißen von Cu oder Cu-Legierungen und von legierten Stählen sowie auch für Auftragschweißung, z. B. zum Ausbessern großer Dieselmotorkolben aus Leichtmetall. – Grundlagen, Besonderheiten und Anwendung der Schutzgaslichtbogenschweißung, die erforderlichen Einrichtungen und weitere Fragen werden eingehend erörtert.

A. KOLLER

669.7.0... *Ein wirksamer Hitzeschutzanzug*. -RR-, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1902, 5. 9. 1951. – Einen gegen Hitze wirksamen Schutzstoff erhält man durch Kaschieren eines strapazierfähigen Grundgewebes mit einem silberglänzenden Leichtmetall. Dieses «Tempex» genannte Produkt weist eine außerordentlich innige Verbindung der Metallhaut mit dem Gewebe auf. Die Oberfläche reflektiert volle 95% der Strahlung. Ein in «Tempex» gekleideter Feuerwehrmann kann ohne Gefahr Personen aus total vom Feuer abgeriegelten Räumen retten, besonders wenn er für das Opfer eine «Tempex»-Blache mitführt, in die er es zum Rücktransport einwickeln kann.

C. S.

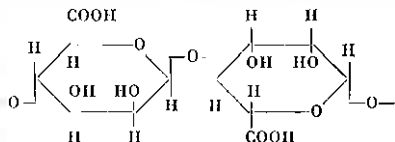
669.71... *Das Färben von Aluminium*. W. W. G. HÜBNER, Ciba-Rdsch. Nr. 99, 3647 (1951). – Das Färben der Aluminiumoxydschicht kann mit Hilfe anorganischer Salze vorgenommen werden, indem man das Metall nacheinander in zwei Lösungen

taucht, die miteinander einen farbigen Komplex bilden (z. B. Berlinerblau). Es sind aber auch Salze bekannt, die direkt mit der Oxydschicht reagieren. Wesentlich einfacher als diese Verfahren ist aber die Anwendung organischer Farbstoffe. Mit ihrer porigen Struktur gleicht die anodische Oxydschicht in verschiedener Hinsicht den Textilfasern und läßt sich wie diese mit Anilinfarbstoffen anfärben. Auf das Färben folgt die Nachverdichtung (Sealing), welche, wie bei der Oberflächenbehandlung des Aluminiums überhaupt, die Poren schließt und der Schicht die endgültige Glätte und Widerstandsfähigkeit gibt. Diese Operation erfolgt bekanntlich in kochendem Wasser oder in Metallsalzlösungen, auch kann in gewissen Fällen ein Lack-Sealing vorgenommen werden. C.S.

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

615.31... *Über Föhn, Föhnbeschwerden und deren therapeutische Beeinflussung mit «Sano-Föhn» (Schweizerhall)*. E. STANGL, Praxis 40, 473-5 (1951). – Die Wetterempfindlichkeit der Menschen ist durch eine Erregung oder Reizung in ihrem neurovegetativen System bedingt. In 35 von 53 Fällen konnte eine Besserung der unter Wettereinfluß eingetretenen Beschwerden mit dem Kombinationspräparat «Sano-Föhn» festgestellt werden. Das darin enthaltene Theobromin-Ca salicyl. berücksichtigt die bei Föhnwirkung oft beobachtete Oligurie mit den verschiedenen Quellungssymptomen und fördert daher die «befreiende Diuresis». Atropin löst die bei Migräne und anderen vagotonischen Symptomen vorhandenen Krämpfe und Gefäßwandspannungen und wirkt auf diese Weise schmerzstillend. C.S.

615.32... *Organische Derivate der Alginsäure*. A. B. STEINER und W. H. MCNEELY, Ind. Eng. Chem. 43, 2073-7 (1951). – Die aus Algen durch Sodalösung extrahierbare und aus D-Mannuronsäureresten aufgebaute Alginsäure (C₉H₈O₆)_n

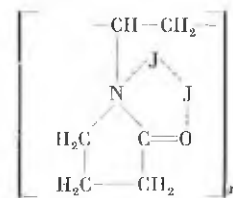


findet wegen ihrer kolloiden Eigenschaften in der Technik Verwendung. Im Gegensatz zum Natriumsalz sind Ester, wie das im großen hergestellte Propylen glykolalginat, auch in saurer Lösung löslich. Außer für pharmazeutische Zwecke wird dieses Produkt auch in der Lebensmittelindustrie und zur Schaumstabilisierung verwendet. C.S.

615.36... *Unsere Erfahrungen mit der Cortison- und ACTH-Therapie der primär chronischen Polyarthritiden*. A. BÖNI und A. JUNG, Schweiz. med. Wschr. 81, 937-42 (1951). – Die anfängliche Begeisterung über die Therapie der primär chronischen Polyarthritiden mit Cortison und mit Adrenocorticotropin hat einer großen Skepsis weichen müssen. Sehr schönen Erfolgen mit diesen Hormonen stehen schwere Rückfälle und Verschlimmerungen entgegen, auch einige Todesfälle durch eine Abwehrlosigkeit des Organismus gegen Infektionen gegenüber. Enttäuschend sind auch schwere Depressionszustände, die bei einer zweiten Cortisonkur gerne auftreten. Die Hormontherapie, die sowohl teuer als auch nicht ungefährlich ist, sollte für solche Patienten reserviert werden, bei denen die anderen therapeutischen Maßnahmen versagen. Diese bestehen vor allem in sorgfältig durchgeführten und kontrollierten Goldkuren mit guten Präparaten, physikalischer Therapie und Klimakuren. C.S.

615.77... *Jodpolyvinylpyrrolidon, ein jodhaltiger Komplex mit antiseptischer Wirkung*. H. A. SHELANSKI, Chem. Eng. News 29, 664 (1951). – Das durch Lösen von Jod in Polyvinylpyrrolidon

entstehende Jodpolyvinylpyrrolidon hat wahrscheinlich folgende Zusammensetzung:



Es gibt keine Stärkereaktion mehr, doch ist die normale bakterizide, viruzide und fungizide Eigenschaft des elementaren Jods erhalten. Gegenüber diesem hat es aber auf Haut und Schleimhäute keine reizende Wirkung und soll in beträchtlichen Mengen innerlich verabreicht werden können. Das Jod scheint im Blutkreislauf langsam abgespalten zu werden und so auf Bakterien, Viren und Pilze wirksam zu werden. Zur Bekämpfung von Infektionskrankheiten kann das Mittel oral verabreicht werden. C.S.

Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

678.11... *Quelques données économiques et financières sur l'industrie du latex*. G. F. ROTGANS, Le Latex, Communication No. 125 de la Fondation du Caoutchouc, 42-52 (1950). – La consommation mondiale de latex s'élève actuellement à 80.000 tonnes par an (en poids de caoutchouc sec). Il trouve, dès à présent, de nombreuses possibilités pratiques dans les domaines suivants: caoutchouc spongieux, objets au trempé, feuille en continue, objets moulés, fils et adhésifs. En alliance avec d'autres matériaux, le latex offre également de très larges possibilités, comme l'incorporation au bitume pour les revêtements routiers (soit liquide ou sous forme de poudre), son alliance avec le ciment pour la confection de revêtements de sol avec les textiles, etc. C.S.

678.11... *La fabrication d'objets moulés à partir du latex*. F. LEPEYR, Le Latex, Communication No. 125 de la Fondation du Caoutchouc, 16 (1950). – Pour le moulage au latex, un mélange vulcanisable à base de latex est rendu thermosensible, c'est-à-dire capable de coaguler en masse rapidement par élévation de température. Cette thermosensibilisation était d'abord obtenue en éliminant les matières protéiques du latex en additionnant de quantités élevées de sels ammoniacaux en présence d'oxyde de zinc ou par chauffage du latex à l'autoclave. Aujourd'hui on préfère l'emploi de ferments protéolytiques, dont la trypsine, ferment contenu dans la poudre de pancréas de porc, est la plus désignée puisqu'elle est efficace dans le milieu alcalin que présente le latex ajouté d'ammoniac. C.S.

678.11... *L'emploi des charges avec le latex thermosensible*. R. BELMAS, Le Latex, Communication No. 125 de la Fondation du Caoutchouc, 20 (1950). – Pour diminuer le prix de revient des objets faits à partir de latex thermosensible (v. extrait précédent), on recommande l'adjonction de charges appropriées, telles que la craie et la silice quartzeuse. C.S.

678.11... *Le renforcement du latex*. I. PICCINI, Le Latex, Communication No. 125 de la Fondation du Caoutchouc, 23 (1950). – Les charges renforçantes habituelles du caoutchouc solide, telles que les noirs de carbone, sont inutilisables avec le latex. Des propriétés mécaniques tout à fait remarquables et nettement supérieures à tout ce qui est obtenu actuellement, même avec les meilleurs caoutchouc chargés au noir de carbone, sont obtenues en ajoutant au latex, préalablement thermosensibilisé par la trypsine, une résine résorcinol-formaldéhyde. Après adjonction des ingrédients de vulcanisation sous forme de dispersions stabilisées, le latex est gélifié dans l'eau chaude à 70°. La vulcanisation peut se faire en 60 minutes à 100° en air chaud. C.S.

667.16... *L'emploi des latex naturels ou synthétiques en mélange avec des émulsions, dispersions ou solutions de produits vinyliques dans l'imprégnation des textiles.* J.-CH. BONGRAND, Le Latex, Communication No. 125 de la Fondation du Caoutchouc, 52-3 (1950). – En mélangeant, dans des proportions convenables, un latex de caoutchouc naturel ou synthétique avec une émulsion, une dispersion ou une solution de produit vinylique, on obtient une amélioration à certaines propriétés des fils textiles imprégnés jusqu'alors uniquement à l'aide du latex de caoutchouc naturel. On confère ainsi au textile les propriétés dues à la présence de la résine polyvinylique, sans que les qualités apportées par le caoutchouc naturel ou synthétique disparaissent. C. S.

667.16... *Le Positex.* M. A. B. MAY, Le Latex, Communication No. 125 de la Fondation du Caoutchouc, 39-40 (1950). – Dans le «Positex», la charge négative des parcelles de caoutchouc est renversée à l'aide de savons cationiques et les parcelles de caoutchouc se trouvent maintenant chargées positivement. Les matières textiles, d'autre part, ont une charge négative dans des solutions alcalines. Si donc on les met en contact avec le «Positex», le caoutchouc se dépose sur les fibres en petites parcelles qui ne rendent pas la matière imperméable, mais qui agissent comme une sorte de ciment souple, maintenant les fibres et réduisant leur mouvement. Le textile devient ainsi plus résistant. C. S.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

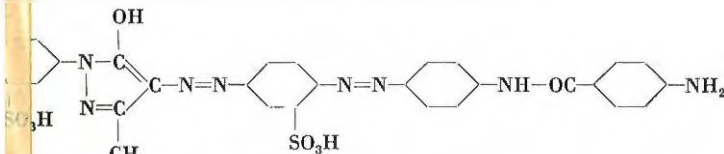
A. Azofarbstoffe

1. Disazo- und Polyazofarbstoffe

a) Sekundäre Dis- und Polyazofarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

273078 (49). Trisazofarbstoff aus diazotiertem



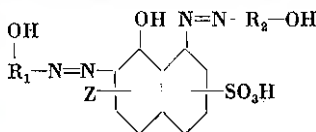
und 1-(3'-Amino)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Orange Töne auf Baumwolle. Kann auf der Faser diazotiert und weitergekuppelt werden.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

274241 (P 48). Aus diazotierter 4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure und 2-(3'-Amino-4'-methylbenzoyl)-amino-5-naphtol-7-sulfonsäure. Auf Baumwolle diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt echte Bordeauxtöne.

Sandoz AG., Basel:

274242 (49). Kobaltkomplexe von Disazofarbstoffen der Formel



worin HO-R₁ den Rest einer α -Oxydiazoverbindung der Benzol- oder Naphtalinreihe, HO-R₂ den Rest eines in *o*-Stellung zur HO-Gruppe kuppelnden Naphtols, Z Wasserstoff oder -SO₃H bedeuten und R₁ und R₂ zusammen mindestens eine Sulfogruppe enthalten sollen. Lichtechte Farbstoffe für Leder.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

275437 (49). Herstellung von Azofarbstoffen unter Durchführung der Kupplung in alkalischem Medium, und zwar in Gegenwart alkylierter Amide niedriger Carbonsäuren.

b) Harnstoffderivate

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

274243 (49). Durch Verknüpfen von 2 Mol des Aminoazofarbstoffes aus 3-Diazopyren-disulfonsäure und 1-Amino-2,5-dimethylbenzol mit Phosgen. Auf Baumwolle lichtechte rotorange Töne.

c) Stilbenfarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

274240 (49). Durch Kondensation von 1 Mol 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure mit 1 Mol des Aminomonoozofarbstoffes aus 1-Diazo-4-nitronaphtalin-5-sulfonsäure und 1,5-Diaminonaphtalin. Auf Chromleder satte braungelbe Töne.

2. Beizenfarbstoffe

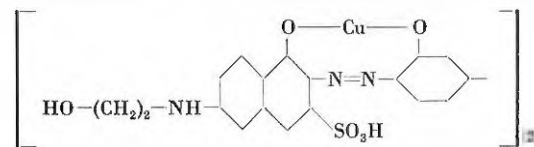
a) Für Baumwolle

Imperial Chemical Industries Limited, London:

273700 (P 48). Aus 1 Mol tetrazotiertem 4-Amino-3-carboxy-1-(4'-methoxy-3'-amino-benzoyl)-anilid und 2 Mol 1-(4'-Sulphophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und Einführen von 2 Atomen Cu in das Molekül. Lichtechte gelborange Töne.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

273955 (48). Wässrige Lösung einer komplexen Metallverbindung. Durch Umsetzen der komplexen Kupferverbindung der Formel



in wässrigem Medium mit Monoöthanolamin. Gibt kräftige blaue Töne.

b) Für Wolle

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

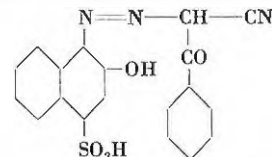
273404 (48). Aus 2-Oxynaphtalin-6-sulfonsäureamid und diazotiertem 5-Nitro-4-chlor-2-amino-1-oxybenzol. Nach dem Einbadverfahren chromiert schwarze bis marineblaue Töne.

274848 (49). Aus diazotierten Halogen-2-amino-1-oxybenzol-sulfonsäuren und 4-Alkyl-1-oxybenzolen, deren Alkylgruppen 3-6 C-Atome aufweisen. Nachchromiert lichtechte Töne.

274849 (49). Aus 2-Diazo-5-nitro-4-chlor-1-oxybenzol und 1-Oxynaphtyl-(4)- γ -ketobuttersäure. Nachchromiert blaue, nachgekuppelt blauviolette Töne.

American Cyanamid Company, New York:

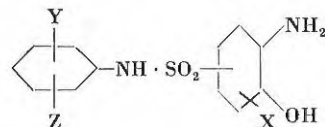
274239 (P 42). Durch Chromieren des Farbstoffes der Formel



Aus saurem Bade bordeaux Töne.

Sandoz AG., Basel:

275801 (49). Aus diazotierten 2-Aminophenol-sulfonsäureamiden der Formel



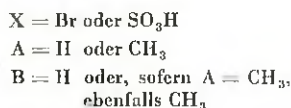
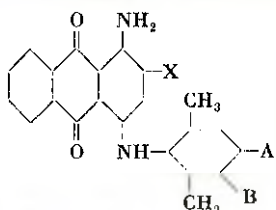
worin X Wasserstoff oder Halogen und Y und Z Wasserstoff, Alkyl, Halogen, -COOH, -SO₂NH₂, -SO₂NH-Alkyl oder -SO₂N(alkyl)₂ bedeuten, und einem I-Acylamino-7-naphtol. Nachchromierfarbstoffe, graue bis blaue echte Töne. Auch für das neutrale Einbadchromverfahren geeignet.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

274524 (49). Farbstoffe aus Verbindungen der Formel



mit Phenolen, die durch einen Kohlenwasserstoffrest mit 4-8 C-Atomen substituiert sind, und nachfolgende Sulfurierung der Farbbasen. Reine violette Töne und sehr gute Walk- und Lichtechtheit.

2. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

275439 (48). Aus 1 Mol 1,5-Diaminoanthrachinon und 2 Mol eines den o-Fluorbenzoylrest abgehenden Mittels. Echte Gelbtöne auf Baumwolle.

b) Andere Ringsysteme

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

273956 (48). Aus 4-Halogen-6,7-phthaloylchinazolinen, die in 2-Stellung durch einen mindestens einen heterozyklischen Ring aufweisenden Rest substituiert sind, und verknüpbaren Aminen, insbesondere Anthrachinon-2,1-(N)-benzylacridonen. Geben sonst nicht leicht erhältliche echte reine gelbstichig grüne Töne. Sind mit andern Küpenfarbstoffen kombinierbar.

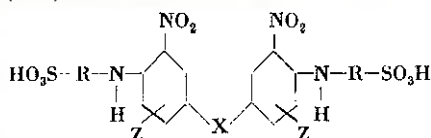
275438 (48). Aus 1 Mol eines funktionellen Derivates von Thianthrendicarbonsäure und 2 Mol 1-Amino-6-chloranthrachinon. Lichtechte gelbe Töne auf Baumwolle.

C. Andere Farbstoffe

1. Nitrofarbstoffe

Dr. M. Erlenbach und Dr. A. Sieglitz, Frankfurt a. M.:

274851 (P 48). Farbstoffe der Formel



worin X = CO oder SO_2 , Z = Halogen oder H, und R = Phenyl oder Naphtyl bedeuten. Auf Wolle aus neutralem Bad licht-, wasser- und alkaliechte Töne.

2. Phthalocyanine

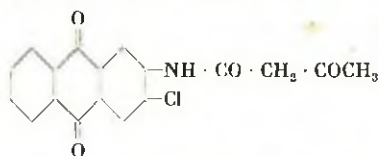
American Cyanamid Company, New York:

276145 (P 41). Durch Umsetzung von Phthalonitril mit Kupfersulfat in wasserfreiem Medium und in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels, das bei der Reaktionstemperatur flüssig ist, und in Gegenwart von Ammoniak, zwecks Bindung der freierwerdenden Schwefelsäureradikale.

3. Leukoester

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

275436 (49). Aus dem Leukoschwefelsäureester der Verbindung der Formel



und diazotiertem 5-Chlor-2-methoxy-1-aminobenzol. Auf Baumwolle gedruckt und mit Nitrit und Säure entwickelt reine koch- und chlor-echte gelbe Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

276419 (P 48). Herstellung von Leukoschwefelsäureestern von verknüpbaren Verbindungen, durch Reduktion mit einem Metall und Sulfatierung des erhaltenen Salzes. Die Reduktion erfolgt in einer neutralen Flüssigkeit in Gegenwart eines organischen quaternären Ammoniumhalogenids.

4. Pigmente, Luminophore usw.

Carbonisation et Exploitations Forestières S. A., Genève:

274244 (48). Weißes Zinkoxyd aus ammoniakalischem Zinkcarbonat, durch Niederschlagen der Verunreinigungen mit Hilfe eines unlöslichen Carbonates, Abscheiden von Zinkhydroxyd aus der Mutterlauge und Entwässerung desselben.

International General Electric Company, Inc., New York:

274525 (P 41). Lumineszierendes Material mit Strahlung im kurzwelligigen Blau und langwelligem Ultraviolett, insbesondere für elektrische Entladungslampen. Es enthält ein mit Cer aktiviertes Erdalkalimetallphosphat, wobei das Cer wenigstens teilweise in Form einer Ceroverbindung vorliegt.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

274850 (49). Umsetzung von 2,5-Bis-(4'-diphenylamino)-3,6-dichlor-1,4-benzochinon durch Erhitzen in einem organischen flüssigen Medium zum 2,9-Diphenyl-6,13-dichlor-triphendioxazin. Bronzeviolett Pigment.

Lumalampan Aktiebolag, Stockholm:

276146 (49). Luminophor, enthaltend ein Grundmaterial der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MeF}(2,3)$, worin x eine zwischen 2 und 3 liegende Zahl und Me ein 2- oder 3wertiges Metall bedeuten.

Kunstseide

Imperial Chemical Industries Limited, London:

273679 (P 47). Herstellung haltbarer wässriger Massen von gereinigten Proteinen, die darin in praktisch ungelöstem Zustand vorliegen, durch Versetzen der gereinigten Proteine mit der wässrigen Lösung eines Alkalisulfits oder -disulfits, deren Normalität nicht unter n/25 liegt und deren pH-Wert praktisch gleich dem isoelektrischen Punkt des Proteins ist.

276371 (P 46). Herstellung von gezwirnte Stapelfasern enthaltenen Garnen. Durch Erhitzen eines Glykols der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, worin n = 2-10, mit Terephthalsäure, Verspinnen der Schmelze, Strecken und Überführen der Fäden in Stapelfasern, Verzwirnen letzterer zu Garnen und Strecken der Garne bei erhöhter Temperatur.

276372 (P 47). Herstellung von Kunstseide durch Verspinnen von wässrigen Lösungen pflanzlicher Samenglobuline in saure, salzhaltige Koagulierbäder. Das Koagulat wird zuerst mit einer an Kochsalz gesättigten, natriumsulfathaltigen Formaldehydlösung und hierauf mit einer an Natriumsulfat gesättigten, stark sauren und warmen Formaldehydlösung behandelt.

Société Rhodiaceta, Paris:

273680 (48). Herstellung von Kunstseide durch Verspinnen synthetischer Superpolyamide aus der Schmelze, bei einem Wasserdampfdruck von 0,5 bis 2,11 kg/cm². Dadurch wird eine Depolymerisation verhindert.

Courtaulds Limited, London:

273914 (P 47). Herstellung von Viscosefäden. Der koagulierte Faden wird in noch saurem Zustand mit einer wässrigen Lösung eines Oxydationsmittels behandelt, gewaschen und getrocknet.

274193 (P 48). Herstellung von Viscosefäden. Das Koagulierbad enthält Schwefelsäure, Metallsalz und eine kationenkative organische Verbindung sowie einen Fettalkohol mit einer Kohlenstoffkette von mindestens 10 C-Atomen, zwecks Verhinderung der Bildung harter Krusten.

275382 (P 48). Herstellung von Fäden durch Koagulation von Viscose, Weiterbehandeln des Koagulates mit einer Flüssigkeit, welche eine das Gespinnst bleichende Substanz enthält, welche letztere durch die Verunreinigungen und unter Einwirkung der Trocknungstemperatur zerstört wird, bevor die Cellulose einen merklichen Abbau erleidet.

276373 (P 48). Herstellung von Viscosefäden, unter Verwendung von Schwefelsäure, Metallsalz und Öl enthaltenden Flüssigkeiten. Zur Verhinderung von harten Ablagerungen fügt man eine öllösliche kationenkative Verbindung zu.

American Bemberg Corp., New York:

274800 (P 46). Herstellung von Fäden durch Verspinnen einer Weinsäureionen enthaltenden Kupferoxydammoniakcelluloselösung, unter Regeneration des Kupfers und des Ammoniaks.

Süddeutsche Zellwolle AG., Kelheim a. d. Donau:

274801 (P 49). Abbau von Alkalicellulose für die Viscosefabrikation mit Hilfe eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes.

Institut International Financier, Eschen:

275381 (46). Herstellung von Viscosefasern mit niedriger Quellung durch Koagulation der Viscose in einem Salzbad vom pH-Wert 6-9 und nachfolgender Regenerierung zu Cellulose. Das Salzbad wird auf mindestens 80°C gehalten.

E. MEYER